

UNTERSUCHUNGEN ZUR SYNTHESE VON SILBER-
ÜBERGANGSMETALL-PHOSPHATEN IN DEN SYSTEMEN
 $AgO_{0,5} / MO_x / PO_{2,5}$
(M = MN, FE, CO, NI, CU, ZN, CD)
UND ZUR OXIDATIVEN KOPPLUNG VON
PHOSPHATGRUPPEN IM FESTKÖRPER

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

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Jan-Peter Häbel

aus Koblenz

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. Werner Mader
Tag der mündlichen Prüfung: 19.05.2020
Erscheinungsjahr: 2020

Meiner Familie

*„Der Mensch muss bei dem Glauben verharren,
dass das Unbegreifliche begreiflich sei; er würde sonst nicht forschen.“*

JOHANN WOLFGANG VON GOETHE

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Apparaturen und präparative Methoden	13
2.1	Kieselglasampullen.....	13
2.2	Öfen	13
2.3	Festkörperreaktionen	13
3	Analysemethoden.....	15
3.1	Röntgenographische Untersuchung nach der Guiniermethode	15
3.2	Einkristallstrukturanalyse	16
3.3	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie	16
3.4	³¹ P-MAS-NMR-Spektroskopie.....	17
4	Das quasi-ternäre System AgO_{0,5} / CdO / PO_{2,5}.....	19
4.1	Einführung	19
4.2	Synthese polynärer Silber-cadmium-phosphate	19
4.3	Charakterisierung der Silber-cadmium-phosphate	21
4.3.1	AgCdPO ₄	21
4.3.2	„Ag ₃ Cd ₆ (PO ₄) ₅ “	22
4.3.3	AgCd(PO ₃) ₃	24
4.3.4	Ag ₂ Cd ₃ (P ₂ O ₇) ₂	24
4.4	Die Deinterkalation von Ag ₂ Cd ₃ (P ₂ O ₇) ₂ und weiteren Silber-cadmium-phosphaten ..	26
4.4.1	Experimentelles	26
4.4.2	Charakterisierung der Deinterkalationsprodukte von Ag ₂ Cd ₃ (P ₂ O ₇) ₂	29
4.4.3	Bildung weiterer metastabiler Formen von Cd ₂ P ₂ O ₇	32
4.4.4	Untersuchung der neuen Cadmoimphosphate mittels ³¹ P-MAS-NMR-Spektroskopie	37
4.4.5	Deinterkalation von AgCdPO ₄	39
4.4.6	Diskussion	41
5	Silber-zink-pyrophosphat	46
5.1	Synthese und Charakterisierung von Ag ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂	46
5.2	Deinterkalation von Ag ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂	49
5.3	Diskussion	50
6	Polynäre Silber-kupfer(II)-phosphate.....	51

6.1	Einführung	51
6.2	Synthese von Silber-kupfer(II)-orthophosphat	52
6.3	Deinterkalation von Silber-kupfer(II)-orthophosphat	53
6.4	Diskussion	54
7	Das quasi-ternäre System $\text{AgO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$	56
7.1	Einführung	56
7.2	Synthese und Gleichgewichtuntersuchungen	56
8	Polynäre Silber-nickel(II)-phosphate	61
8.1	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$	61
8.2	AgNiPO_4	62
8.3	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	64
8.3.1	Synthese und Indizierung von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	64
8.3.2	Einkristallstrukturverfeinerung von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	66
8.3.3	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	69
8.4	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$	72
8.5	$\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	74
8.5.1	Synthese und kristallographische Charakterisierung von $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	74
8.5.2	Einkristallstrukturverfeinerung von $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	76
8.5.3	Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	79
8.6	Deinterkalationsexperimente im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$	81
9	Silber-cobalt(II)-pyrophosphat	82
9.1	Synthese und Charakterisierung	82
9.2	Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	83
9.3	Diskussion	84
10	Das quasi-ternäre System $\text{AgO}_{0,5} / \text{FeO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$	85
10.1	Einführung	85
10.2	Synthese polynärer Silber-eisen(III)-phosphate	86
10.3	Deinterkalation polynärer Silber-eisen(III)-phosphate	88
10.4	Ergebnisse und Diskussion	89
11	Polynäre Silber-mangan-phosphate	98
11.1	Einleitung	98
11.2	$\text{Ag}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$	99
11.3	Deinterkalation von polynären Silber-mangan-phosphaten	102
12	Zusammenfassung	104

13	Anhang	109
13.1	Ausgangsmaterialien	109
13.2	Guinieraufnahmen	110
13.3	Indizierungstabellen und Reflexlisten	111
13.4	Anisotrope Auslenkungsparameter	123
14	Verzeichnisse	124
14.1	Abbildungsverzeichnis	124
14.2	Tabellenverzeichnis	127
14.3	Literaturverzeichnis	129

Anmerkung:

Wann immer in der vorliegenden Arbeit Einwaagen betrachtet werden, die keine tatsächlich nachgewiesenen Verbindungen repräsentieren, werden die zugehörigen Summenformeln in Anführungszeichen „“ gesetzt. Gleiches gilt für Summenformeln ohne ausgeglichene Ladungsbilanz die für nichtstöchiometrische Verbindungen verwendet werden, deren genaue Zusammensetzung unklar ist.

1 Einleitung

Seit einigen Jahrzehnten sind wasserfreie Phosphate der Übergangsmetalle Thema intensiver Forschung^[1,2,3]. Dies führte dazu, dass inzwischen eine große Zahl von Verbindungen dieser Substanzklasse bekannt ist und umfangreich charakterisiert wurde^[4]. In der *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD)^[5] (stand 04/2019) sind rund 200 unterschiedliche quasi-binäre Übergangsmetallphosphate gelistet. Die Datenbank *Powder Diffraction File*^[6] listet 1287 Einträge zu Verbindungen die ausschließlich aus Übergangsmetallen, Phosphor und Sauerstoff bestehen. Von allen Übergangsmetallen mit Ausnahme von Technetium sind inzwischen wasserfreie Phosphate bekannt und kristallographisch charakterisiert^[4,7]. Die Variabilität der Oxidationsstufen der Übergangsmetalle und die unterschiedlichen Kondensationsgrade der Phosphatgruppen führen zu einer enormen Breite in der Zusammensetzung der Übergangsmetallphosphate. Hieraus ergeben sich zahlreiche industrielle Anwendungen.

Im Jahre 2008 lag die Menge an Maleinsäureanhydrid, welches über selektive Gasphasenoxidation von *n*-Butan mittels eines Katalysators aus Vanadyl(IV)-pyrophosphat $(VO)_2P_2O_7$ ^[8] hergestellt wurde, in den USA und Westeuropa bei insgesamt rund 650000 Tonnen^[9].

Einige quaternäre Übergangsmetallphosphate finden inzwischen Anwendung als Kathodenmaterialien in Lithiumionen-Akkumulatoren^[10-13]. Diese haben gegenüber den ebenfalls eingesetzten Schichtoxiden ($LiCoO_2$ ^[14], $LiNi_{1-x}Co_x$ ^[15], $LiMn_2O_4$ ^[16]) den großen Vorteil, dass die Phosphatgruppen zu einer Stabilisierung der Verbindungen führen und somit eine Oxidation von Oxidionen und die irreversible Freisetzung von Sauerstoff während des Aufladens verhindert wird^[17]. Insbesondere Phosphate mit Olivinstruktur wie $LiFePO_4$ ^[18] und $LiMnPO_4$ ^[19] machen trotz ihrer etwas geringeren Energiedichte den oxidischen Materialien Konkurrenz. Weiter werden Vertreter des LISICON-Strukturtyps, wie $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ^[20] und $Li_3V_2(PO_4)_3$ ^[21], als vielversprechende Kandidaten für Kathodenmaterialien im Bereich der Batterieforschung angesehen.

Damit ein Phosphat als Kathodenmaterial geeignet ist, müssen Lithiumionen von diesem reversibel aus- bzw. eingebaut werden können. Dies stellt bestimmte Anforderungen an die Kristallstruktur dieser Verbindungen. Alle enthaltenen Sauerstoffatome sollten Bestandteil des Übergangsmetallphosphatnetzwerks sein, so dass beim oxidativen Ausbau von Lithium die Entstehung terminaler Sauerstoffatome vermieden wird, was zu einer Destabilisierung der Struktur führen würde. Häufig eignen sich für solche topotaktischen Deinterkalationen Strukturen wie die von $LiFePO_4$ (Abbildung 1.1), in denen dreidimensionale Netzwerke aus

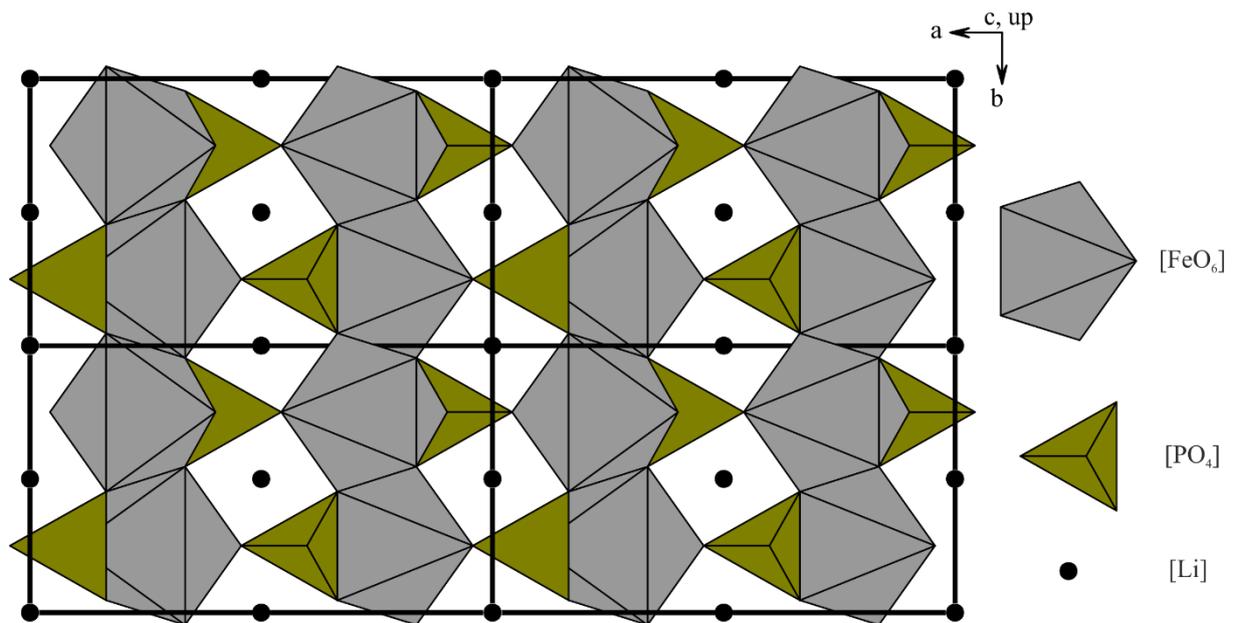


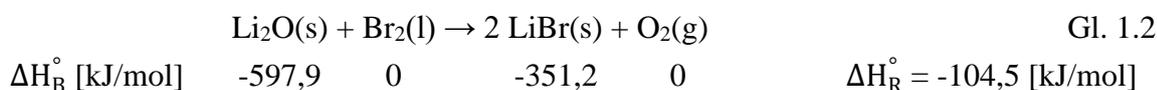
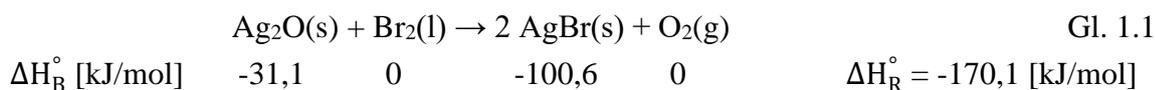
Abbildung 1.1: Projektion der Kristallstruktur von LiFePO_4 ^[18].

Phosphatgruppen und Metal-Sauerstoffpolyedern $[\text{MO}_n]$ Tunnel ausbilden, welche die Lithiumionen enthalten.

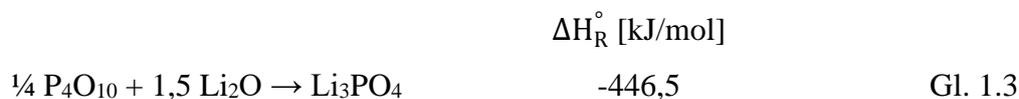
Bei diesen Phosphaten können Lithiumionen aus der Struktur entfernt werden ohne das übrige Netzwerk zu verändern. Auf diese Weise wurden bereits in der Vergangenheit durch Oxidation des Übergangsmetalls ungewöhnliche metastabile Phasen durch Deinterkalation hergestellt. So gelang zum Beispiel durch Delithiierung von $\text{Li}_3\text{V}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ die Synthese des thermisch wenig stabilen, gemischtvalenten Phosphats $\square_3\text{V}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$ ^[22]. Ebenso ist $\square\text{V}^{\text{IV}}\text{P}_2\text{O}_7$, ein echtes Pyrophosphat im Unterschied zu $(\text{VO})(\text{PO}_3)_2$, ausgehend von $\text{LiV}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ zugänglich^[23]. Die Delithiierung des oben erwähnten LiFePO_4 führt zu einer metastabilen Form von Eisen(III)-orthophosphat. Die Struktur des auf diesem Wege hergestellten FePO_4 unterscheidet sich sowohl von der quarzähnlichen Struktur von α - und β - FePO_4 ^[24] wie auch von der, durch Entwässerung von $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[25] hergestellten ebenfalls metastabilen Form. Die Phasenbestände der quarternären Systeme $\text{Li} / M / \text{P} / \text{O}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) wurden in den Arbeiten von K. SNYDER^[26] und E. MOSYMOV^[27] ausführlich untersucht. In dieser Arbeit soll das Spektrum der für Deinterkalationsversuche zur Verfügung stehenden Phosphate um Silber-übergangsmetall-phosphate erweitert werden. Erste Arbeiten auf diesem Gebiet durch A. WOLFSHOHL^[28] und E. MOSYMOV^[27] beschränkten sich auf die Systeme $\text{Ag} / M / \text{P} / \text{O}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mn}$). Hier sollen die quarternären Systeme $\text{Ag} / M / \text{P} / \text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$) untersucht und durch neue Verbindungen erweitert werden, um diese im nächsten Schritt in Deinterkalationsexperimenten umzusetzen. Dabei soll die Möglichkeit der Bildung

von metastabilen Verbindungen untersucht werden, bei denen ungewöhnliche Oxidationsstufen des Metalls (z.B. Fe^{IV}, Co^{III}, Co^{IV}, Ni^{III}) durch das Phosphatnetzwerk stabilisiert werden.

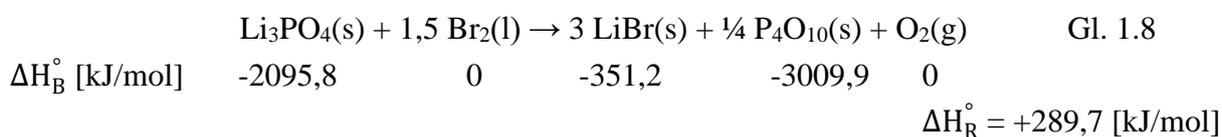
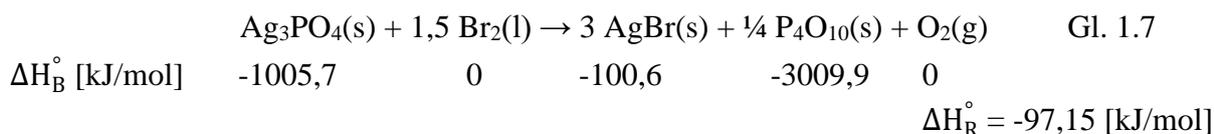
Deinterkalationsexperimente sollen unter anderem mit Brom durchgeführt werden. Aus der Verwendung von Silber- statt Alkalimetall-übergangsmetall-phosphaten ergibt sich eine erhöhte Triebkraft durch die Bildung von Silberbromid anstelle von MBr ($M = Li, Na, K$). Zwar ist die Standardreaktionsenthalpie für die Bildung von $AgBr$ mit Br_2 aus den Oxiden (Gl. 1.1 und 1.2 am Beispiel $LiBr$) für die Alkalimetalle noch exotherm, für $NaBr$ und KBr sogar stärker als für $AgBr$, bei Betrachtung der Phosphate dreht sich diese Beobachtung allerdings um.



Die Bildung von Phosphaten aus Metalloxiden kann als Säure-Base-Reaktion nach LUX^[29] und FLOOD^[30] zwischen MO_x und P_4O_{10} aufgefasst werden. Die innerhalb einer Hauptgruppe von oben nach unten zunehmende Basizität der Oxide spiegelt sich im Trend der Standardreaktionsenthalpien wieder (Gl. 1.3 bis 1.6).



Aus der, bei dieser Reaktion freiwerdenden Neutralisationswärme resultiert eine Stabilisierung der Metalloxidkomponente im Phosphat. Wegen der höheren Basizität von M_2O ($M = Li, Na, K$) im Vergleich zu Ag_2O ist dieser Betrag für Alkalimetallphosphate deutlich höher. Daher ist die Reaktion von M_3PO_4 ($M = Li, Na, K$) mit Brom zu $AgBr$, P_4O_{10} und O_2 endothermen, wohingegen die analoge Reaktion mit Ag_3PO_4 exotherm verläuft (Gl. 1.7 und 1.8).



In Tabelle 1-1 und Tabelle 1-2 sind die hier verwendeten thermodynamischen Daten zusammengestellt.

Tabelle 1-1: Standardbildungsenthalpien für M_2O , M_3PO_4 , MBr ($M = Li, Na, K, Ag$) und P_4O_{10} .

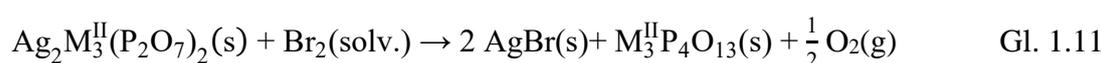
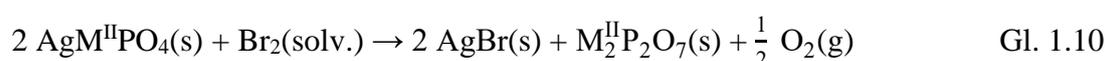
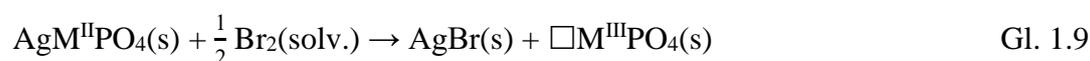
Oxid	ΔH_B° [kJ/mol]	Lit.	Phosphat	ΔH_B° [kJ/mol]	Lit.	Bromid	ΔH_B° [kJ/mol]	Lit.
Li_2O	-597,9	[31]	Li_3PO_4	-2095,8	[32]	$LiBr$	-351,2	[32]
Na_2O	-414,2	[31]	Na_3PO_4	-1917,4	[32]	$NaBr$	-361,1	[32]
K_2O	-361,5	[31]	K_3PO_4	-1950,2	[32]	KBr	-393,8	[32]
Ag_2O	-31,1	[31]	Ag_3PO_4	-1005,7	[32]	$AgBr$	-100,6	[32]
P_4O_{10}	-3009,9	[32]						

Tabelle 1-2: Berechnete Standardreaktionsenthalpien für die Bildung von $AgBr$ aus den Oxiden M_2O nach Gl. 1.1 und Orthophosphaten M_3PO_4 nach Gl. 1.7 ($M = Li, Na, K, Ag$).

$AgBr$ aus M_2O	ΔH_R° [kJ/mol]	$AgBr$ aus M_3PO_4	ΔH_R° [kJ/mol]
$M = Li$	-104,5	$M = Li$	289,7
$M = Na$	-308,0	$M = Na$	81,63
$M = K$	-426,1	$M = K$	16,33
$M = Ag$	-170,1	$M = Ag$	-97,15

Eine Konkurrenzreaktion zur Oxidation des Übergangsmetalls, welche bisher noch überhaupt keine Beachtung in der Forschung fand, könnte die oxidative Kopplung von Phosphatgruppen im Festkörper sein. Bei einem solchen Reaktionsweg würden Oxidionen zu Sauerstoff oxidiert, wie es bei einigen oxidischen Kathodenmaterialien als unerwünschte Nebenreaktion beim Aufladeprozess beobachtet wird^[33]. Diese Reaktion sollte vorzugsweise bei solchen Verbindungen auftreten, bei denen durch Deinterkalation sogenannte *dangling bonds*, also freie Bindungsstellen an Sauerstoffatomen (von Phosphatgruppen) auftreten. Dadurch wird die Stabilität des Phosphatnetzwerkes beeinträchtigt und es kann zu kleineren Strukturanpassungen kommen. Dies macht solche Verbindungen als Kathodenmaterialien zwar uninteressant, dafür würde sich aber ein vollkommen neuer Syntheseweg zu kondensierten Phosphaten wie Pyro- oder Oligophosphaten ergeben, welche über eine thermodynamisch kontrollierte Reaktionsführung kaum zugänglich wären.

Die beiden konkurrierenden Reaktionswege (Oxidation des Metalls; Oxidation der Phosphatgruppe) können anhand der folgenden Gleichungen 1.9 bis 1.11 verdeutlicht werden.



2 Apparaturen und präparative Methoden

2.1 Kieselglasampullen

Die meisten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Temperexperimente wurden in Ampullen aus Kieselglas durchgeführt. Diese bestehen aus nahezu reinem Siliziumdioxid. Mit einem sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = 4 - 6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ und einer sehr hohen Erweichungstemperatur von $1400 \text{ °C}^{[34]}$ eignet sich dieses Material besonders gut für die beschriebenen Hochtemperaturesperimente. Die Kieselglasampullen wurden aus Kieselglasrohren (Innendurchmesser 15 mm, Wandstärke 1,2 mm) durch Bearbeitung mittels Knallgasbrenner hergestellt. Zur Fertigung von evakuierten Ampullen wurde zusätzlich eine multifunktionelle Vakuumanlage mit Drehschieberpumpe (BS5000, Firma Edwards) verwendet.

2.2 Öfen

Die isothermen Temperversuche wurden in Laborkammeröfen der Firma Nabertherm des Typs L5/12–B170 und L5/12–B180 durchgeführt. Bei diesen können Temperaturen von 1200 °C erreicht werden. Die Temperatur lässt sich über eine integrierte Regelung mit einer Genauigkeit von $\pm 3 \text{ °C}$ einstellen. Die tatsächliche Temperatur in der Ofenkammer kann aufgrund der Position und der Regelgenauigkeit des Thermoelements und der Heizwendel um $\pm 30 \text{ °C}$ von der Nenntemperatur des Reglers abweichen. Weiter wurden Öfen des Typs L5/12–B330 von Nabertherm verwendet. Diese ermöglichen ein kontrolliertes Abkühlen und wurden daher unter anderem für Experimente zur Kristallisation aus Schmelzen verwendet.

Das Ausheizen der Ampullen erfolgte über Einzohnrohröfen. Diese ermöglichen Temperaturen bis 1200 °C .

2.3 Festkörperreaktionen

Einen Nachteil gängiger Festkörperreaktionen stellen die langen, durch die langsame Festkörperdiffusion bedingten Reaktionszeiten dar. Ein bewährtes Mittel zur Beschleunigung von Festkörperreaktionen ist daher die Umsetzung der Edukte in Presslingen. Dazu wird das zuvor im Achatmörser innig verriebene Ausgangsmaterial in die Pressform einer hydraulischen Presse gefüllt und mit einer Kraft von 20 bis 25 kN etwa 15 Minuten lang zusammengepresst. Auf diese Weise lassen sich aus 150 bis 250 mg Substanz etwa $12 \times 2 \times 2 \text{ mm}$ große Stäbchen herstellen. Ein weiterer positiver Effekt dieser Technik ist, neben der verkürzten Reaktionszeit,

eine geringere Kontaktfläche des Ausgangsmaterials mit der Kieselglaswand. Dadurch werden unerwünschte Nebenreaktionen mit der Wand minimiert.

Viele in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden nach einer nasschemischen Syntheseroute durchgeführt. Dabei werden die Edukte in der Regel stöchiometrisch eingesetzt und in einem Becherglas in etwa 150 mL 65%iger Salpetersäure gelöst. Diese Lösung wird bei etwa 180 °C bis zur Trockne eingeeengt. Das anschließend vorliegende Gemenge unterschiedlicher Vorläuferverbindungen wird fein zerrieben und in einer offenen Kieselglashalbampulle langsam bei niedrigeren Temperaturen (9 ~ 180 °C) etwa einen halben Tag vorgetempert um Gase kontrolliert entweichen zu lassen. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass die Edukte möglichst homogen verteilt sind und reaktionsträge Stoffe wie Oxide in reaktivere Vorläuferverbindungen überführt werden.

In wenigen Experimenten fand zudem die sogenannte *Solution Combustion Synthesis*^[35,36] Anwendung. Hierbei wird dem Reaktionsgemisch zusätzlich ein organischer Komplexbildner wie Harnstoff, Glycin oder Zitronensäure zugesetzt. Durch Einkochen wird ein gelartiges Ausgangsmaterial erhalten. Dieses wird bei ca. 500 °C im Kammerofen gezündet. Dabei findet eine exotherme Reaktion statt, bei der kurzzeitig Temperaturen $\vartheta > 1000$ °C erreicht werden. Gleichzeitig wird durch die Zersetzung eine große Menge gasförmiger Teilchen freigesetzt wodurch die Oberfläche des Reaktionsgemischs erhöht wird. Mit der *Solution Combustion Synthesis* können Festkörperreaktionen, die nach den klassischen Methoden oft Tage dauern in wenigen Stunden erreicht werden. Ein Problem ist allerdings, dass bei Reaktionen mit Silber, wie sie in dieser Arbeit häufig vorkommen die thermische Reduktion von diesem eine ungewollte Nebenreaktion darstellt.

3 Analysemethoden

3.1 Röntgenographische Untersuchung nach der Guiniermethode

Die Pulverdiffraktometrie stellt die während dieser Arbeit verwendete Standardmethode zur Identifizierung mikrokristalliner Pulver da. Aus dem Zusammenhang der Intensität und dem Winkel eines Röntgenstrahls in dem dieser an der Probe gebeugt lässt sich ein Diffraktogramm erstellen, welches sich anschließend mit Datenbanken wie der *ICSD*^[5] oder der *Powder Diffraction File*^[6] abgeglichen werden.

Während dieser Arbeit wurde ein Pulverdiffraktometer der Firma Huber vom Typ G670 verwendet, welches nach der Guiniermethode arbeitet. Die Trennung der verwendeten Cu-K α 1-Strahlung ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ^[37]) von anderen Wellenlängen gelingt dabei durch einen gebogenen Germaniumeinkristall. Dafür steht die (100)-Ebene des Kristalls so, dass nur für diesen Winkel und die Wellenlänge von Cu-K α 1-Strahlung ist die BRAGG'SCHE Gleichung^[38] erfüllt ist. Gleichzeitig wird dabei der Strahl durch die Krümmung des Monochromators fokussiert. Der Röntgenstrahl trifft auf die Probe und wird innerhalb der Kristalle an den Netzebenen gebeugt. Um möglichst viele Kristallite in Reflexionsstellung zu bringen, wird der Probenhalter während der Messung im Strahlengang hin und her bewegt. Durch die gewählte Anordnung von Kamera, Monochromator und Röhre wird ein direkter Zusammenhang zwischen Beugungswinkel 4θ und dem Abstand eines Beugungsreflexes vom Primärstrahl auf dem abgerollten Film festgelegt (Abbildung 3.1). Als Detektor wurde eine „*imaging plate*“ verwendet, welche nach dem Phänomen der *photostimulated luminescence*^[39] an den Stellen, an den der gebeugte Röntgenstrahl auftrifft Farbzentren bildet.

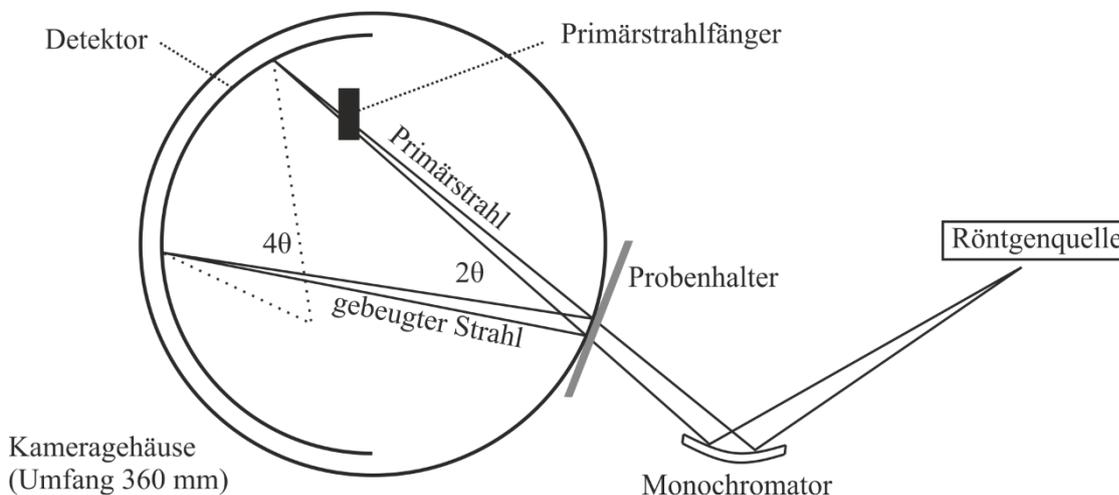


Abbildung 3.1: Allgemeiner Strahlengang einer Guinierkamera.

Die erhaltenen Messwerte werden als Datenpaare (4 θ -Wert / Intensität) in den Formaten *.asc oder *.gdf ausgegeben. Mit dem Programm MATCH!^[40] können diese als Diffraktogramm dargestellt und mit Datenbanken abgeglichen werden. Simulationen von Diffraktogrammen wurden mittels LAZY-PULVERIX^[41] erstellt und mit dem Programm GINA^[42] graphisch dargestellt.

3.2 Einkristallstrukturanalyse

Die klassische Methode zur Strukturaufklärung ist die Röntgenbeugung am Einkristall. Dabei kann aus der Intensität und dem Winkel, in dem ein Röntgenstrahl an einem Kristall gebeugt wird, dessen Struktur bestimmt werden.

Der Kristall wird dazu unter dem Lichtmikroskop auf einen dünnen Glasfaden geklebt. Dieser wird anschließend auf einen Goniometerkopf montiert. Mit diesem kann der Kristall im euzentrischen Punkt des Diffraktometers gedreht werden. Das für Messungen in dieser Arbeit verwendete Vierkreisdiffraktometer der Firma Nonius verfügt über eine κ -Geometrie und einen CCD-Flächendetektor. Die Röntgenstrahlung wird durch eine Röntgenröhre mit Molybdänanode (Mo-K α -Strahlung; $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}^{[37]}$) erzeugt und über einen Graphitmonochromator auf die Probe gerichtet.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Strukturbestimmungen wurden zunächst die Startpunktlagen mit dem Programm SHELXS-97^[43] über *direkte Methoden*^[44,45] bestimmt. Die anschließende Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELXL-97^[46] durchgeführt. Beide Programme sind im verwendeten Programmpaket WinGX^[47] enthalten.

3.3 Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie

Zur Bestimmung der qualitativen und quantitativen Elementzusammensetzung von Proben wurde im Zuge dieser Arbeit die Methode der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (kurz EDX) angewendet. Dabei wird die Probe an einem Rasterelektronenmikroskop mit einem fokussierten Elektronenstrahl beschossen. Hierbei werden kernnahe Elektronen herausgeschlagen. Die dabei hinterlassenen Lücken werden mit Elektronen aus den darüber liegenden Schalen aufgefüllt. Damit wird für jedes Element ein spezifisches Röntgenspektrum erhalten mit dem sich die Zusammensetzung der Probe ermitteln lässt.

Für gewöhnlich wird die Probe dazu zunächst mit einem dünnen Goldfilm beschichtet (gesputtert), um eine elektrische Aufladung dieser durch den Elektronenstrahl zu verhindern. Problematisch ist, dass ein Teil der von Gold emittierten Röntgenstrahlung mit der von Phosphor sehr ähnlich ist ($M\alpha_1(\text{Au}) = 2,123 \text{ keV}$; $K\alpha_1(\text{P}) = 2,010 \text{ keV}^{[48]}$). Phosphorhaltige Proben, wie sie in dieser Arbeit vorkommen, werden daher mit Graphit überzogen. Ein weiteres

Problem stellt die Simultanbestimmung des Silber- und Cadmiumgehalts da. Da auch hier die Energien ähnlich sind ($L\alpha_1(\text{Ag}) = 2,983 \text{ keV}$; $L\alpha_1(\text{Cd}) = 3,133 \text{ keV}$ ^[48]), kann das Vorhandensein von sehr geringen Mengen Silber (< 3 %) neben Cadmium nie völlig ausgeschlossen werden (vgl. Abbildung 3.2).

Die in dieser Arbeit enthaltenen EDX-Messungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop an einem DSM 940 (Fa. CARL ZEISS) durchgeführt. Als Detektor wurde ein EDAX PV 9800 verwendet.

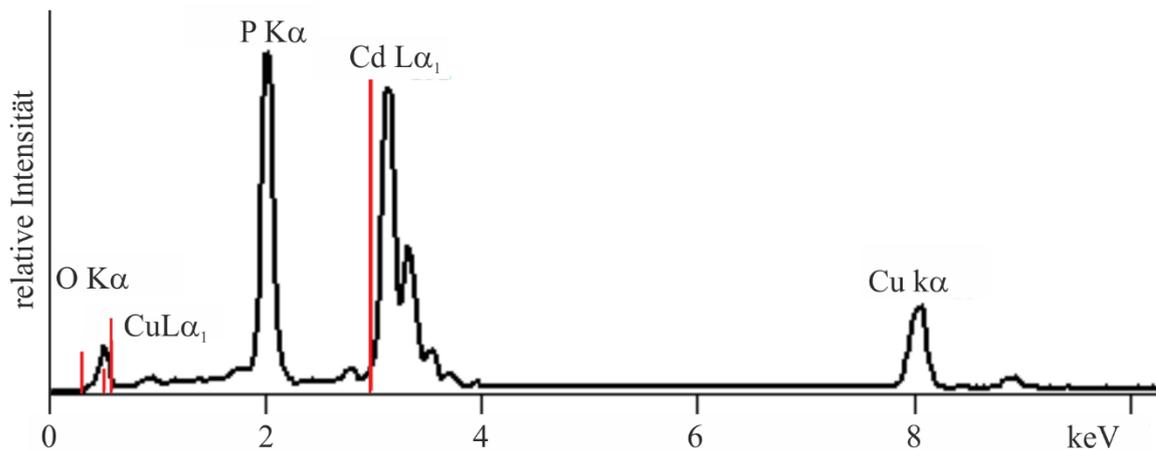


Abbildung 3.2: EDX-Aufnahme von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m1 mit von Silber emittierter Röntgenstrahlung (rote Linien). Die von Kupfer hervorgerufenen Signale stammen vom Probenträger.

3.4 ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie

Da die unterschiedliche Verknüpfung von Phosphatgruppen zu Oligo- und Polyphosphat nicht direkt mit den Diffraktogrammen der Verbindungen korrelierten, wurde zur Identifizierung unterschiedlich stark kondensierter Phosphatgruppen in den hergestellten Silber-cadmium-phosphaten die ^{31}P -magic angle spinning-nuclear magnetic resonance-Spektroskopie, kurz ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie angewandt.

Ein Atomkern, der über eine gerade Anzahl von Protonen und Neutronen verfügt wird als gg-Kern bezeichnet. Der Gesamtkernspin, der sich aus den Eigendrehimpulsen der Nukleonen zusammensetzt, beträgt für diese Kerne null. Für alle anderen Fälle (uu-, gu-, ug-Kerne) resultiert ein Gesamtkernspin $I \neq 0$. Ähnlich einer sich bewegenden Ladung in einem geschlossenen Stromkreis induzieren solche Kerne ein magnetisches Dipolmoment μ . Tritt dieses mit einem extern angelegten Magnetfeld B_0 in Interferenz wird ein Magnetfeld B_{ind} induziert. Diese stehen, nach unten gezeigter Gleichung 3.1 im Zusammenhang, der Proportionalitätsfaktor wird als chemische Verschiebung bezeichnet^[49,50].

$$B_{ind} = -\delta \cdot B_0 \quad \text{Gl. 3.1}$$

Die in ppm (parts per million) angegebene chemische Verschiebung ist dimensionslos und abhängig von der chemischen Umgebung des betrachteten Kerns. Ein elektronisch abgeschirmter Kern, also einer mit hoher Elektronendichte in der Umgebung, führt zu einer chemischen Verschiebung mit niedrigeren bzw. stärker negativen ppm-Werten. Die Signale erscheinen im NMR-Spektrum weiter rechts, im sogenannten Hochfeld. Umgekehrt liegen Resonanzen eines entschirmten Kerns im Tieffeld. So können den unterschiedlich kondensierten Phosphatgruppen jeweils typische Bereiche der chemischen Verschiebung zugewiesen werden. Isolierte Phosphatgruppen (Q^0) erscheinen tendenziell eher im Tieffeld, Metaphosphatgruppen (Q^2) eher im Hochfeld. Dazwischen liegen Pyrophosphate (Q^1). Da die chemische Umgebung der Kerne allerdings auch von anderen Faktoren als deren Verknüpfungsgrad abhängt, ergeben sich relativ große Bereiche, die auch überlappen können. Tabelle 3-1 zeigt die chemischen Verschiebungen einiger Ortho-, Pyro- und Metaphosphate.

Tabelle 3-1: Chemische Verschiebung δ_{iso} von Phosphatgruppen mit unterschiedlichem Kondensationsgrad (Q^0 bis Q^2) im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Phosphat	δ_{iso} (ppm) ^{a)}	Lit.	Phosphat	δ_{iso} (ppm)	Lit.
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	0,9	[51]	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$	7,6	[7]
Li_3PO_4	10,8	[52]	$\alpha\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-5,9	[53]
Na_3PO_4	14,0	[52]	$\alpha\text{-Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-9,8; -7,5	[54]
RbPO_4	0,5; -0,2; -0,9	[52]	$\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	-21,2; -19,1; -15,9	[7]
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3,0	[51]	$\text{Pd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	28,3	[55]
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	7,9; 10,6; 2,0; 19,5; 21,5; 22,0	[56]	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	-17,7	[57]
AlPO_4	-24,5	[51]	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	-32,8; -31,0; -29,8; -27,7; -24,1; -19,1	[58]
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2,9; 1,3	[59]	$\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$	-27,8; -28,7; -30,5; -31,5	[60]

^{a)} Relativ zu $\delta_{iso}(\text{H}_3\text{PO}_4, \text{ konz.}) = 0$ ppm.

4 Das quasi-ternäre System $\text{AgO}_{0,5} / \text{CdO} / \text{PO}_{2,5}$

4.1 Einführung

Zu Beginn dieser Arbeit waren innerhalb des Dreistoffsystems $\text{AgO}_{0,5} / \text{CdO} / \text{PO}_{2,5}$ die Orthophosphate AgCdPO_4 und „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “ in der Literatur bekannt^[61]. Es existierte jeweils eine Reflexliste zu einer Röntgenpulveraufnahme, welche der jeweiligen Verbindung anhand der Einwaagen zugeordnet wurde. Zusätzlich wurde für das Metaphosphat $\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$ eine hexagonale Elementarzelle angegeben^[62]. Eine Indizierung für die Pulverdiffraktogramme der Orthophosphate oder andere Informationen zu deren Strukturen lagen nicht vor. Ziel dieser Arbeit war es, die beschriebenen Verbindungen zu bestätigen und das Dreistoffsystem um weitere quasi-ternäre Phasen zu ergänzen. Diese sollten dann hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber Oxidationsmitteln wie Brom oder Nitroniumtetrafluoroborat untersucht werden.

4.2 Synthese polynärer Silber-cadmium-phosphate

Zur Synthese von AgCdPO_4 , $\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$, „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “ und $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurde der Syntheseweg über nasschemisch hergestellte Vorläuferverbindungen gewählt (vgl. Abschnitt 2.3). Diese wurden aus stöchiometrisch verwendetem Silbernitrat, Diammoniumhydrogenphosphat bzw. Phosphorsäure und elementarem Cadmium oder Cadmiumnitrat aus salpetersaurer Lösung gewonnen. Zusätzlich wurde die direkte Synthese über Festkörperreaktionen aus Silber- und Cadmiumphosphaten durchgeführt.

Die Phosphate AgCdPO_4 , $\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ konnten phasenrein (nach Guinieraufnahme) dargestellt werden. Zur Synthese von $\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$ musste die nasschemisch hergestellte Vorläuferverbindung langsam mit ca. 20 °C/h von Raumtemperatur auf 300 °C erhitzt werden, damit sich die Komponenten zur ternären Phase umsetzten und sich nicht stattdessen eine Schmelze bildete. Die Experimente zur Synthese von „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “ legen nahe, dass diese publizierte Zusammensetzung falsch ist. Die tatsächliche Zusammensetzung liegt nahe $\text{Ag}_4\text{Cd}_7(\text{PO}_4)_6$ (siehe Abschnitt 4.3.2). Das neue Phosphat $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bildet sich ab $\vartheta = 500$ °C. Oberhalb von $\vartheta = 700$ °C schmilzt die Verbindung. In der erstarrten Schmelze liegen die Randphasen $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ^[63] und $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[64] vor. Die Einwaagen und Temperschritte der Experimente zur Synthese der Silber-cadmium-phosphate sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt.

Tabelle 4-1: Experimente zur Synthese von AgCdPO_4 , „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “, $\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Nr.	Zielverbindung	Edukte	Einwaage (mg) ^{d)} (mmol)		ϑ (°C)	t ^{a)} (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
JN3	AgCdPO_4	AgNO_3	542,30	3,19	80→300	1	b)
		Cd	358,85	3,19	500	7	AgCdPO_4
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	421,50	3,19			
352	AgCdPO_4	AgNO_3	657,44	3,87	80→300	1	b)
		Cd	435,09	3,87	500	7	AgCdPO_4
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	511,08	3,87			
JN1	„ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “	AgNO_3	414,74	2,44	80→300	1	b)
		Cd	549,55	4,89	650	7	AgCdPO_4 , $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	537,65	4,07	800	7	„ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$
386	„ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “ c)	Ag_3PO_4	104,64	0,25	750	3	„ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$
		$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	263,59	0,50	750	10	„ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “, $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$
					850	2	Schmelze ^{b)}
350	„ $\text{Ag}_4\text{Cd}_7(\text{PO}_4)_6$ “	AgNO_3	228,75	1,35	RT→300	1	b)
		Cd	265,11	2,36	500	7	AgCdPO_4 , $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	266,92	2,02	600	8	„ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$
				750	7	„ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
				775	7	„ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
				800	4	„ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
351	„ $\text{Ag}_4\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_{5,3}$ “	AgNO_3	191,68	1,13	RT→300	1	b)
		Cd	190,19	1,69	500	7	AgCdPO_4 , $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	198,53	1,50	600	5	AgCdPO_4 , $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$
				750	7	„ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
				775	7	„ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	
				800	7	Schmelze ^{b)}	
358	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$	AgNO_3	398,02	2,34	RT→400	1	b)
		Cd	263,46	2,34	400	1	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	928,55	7,03			
JN2	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$	AgNO_3	373,24	2,20	80→300	1	
		Cd	246,95	2,20	300	7	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$ ^{f)}
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	870,34	6,59	400	7	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$ ^{f)}
358	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$	AgNO_3	398,02	2,34	RT→400	1	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$
		Cd	263,46	2,34			
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	928,55	7,03			
389	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$	AgNO_3	285,14	1,68	RT→300	1	
		$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ^{e)}	518,29	1,68	300	10	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$
					400	3	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$
		0,1M H_3PO_4	50,0	5,04	450	3	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$
314	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	AgNO_3	355,76	2,09	RT→300	1	b)
		Cd	352,80	3,14	500	30	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	552,08	4,18	600	2	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
				650	2	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	
				700	4	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	
				750	3	Farblose Schmelze	

Fortsetzung von Tabelle 4-1.

323 A	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	AgNO_3	526,63	3,10	RT→225	1	b)
		Cd	523,10	4,65	400	2	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	818,75	6,20	500	7	
323 B	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	AgNO_3	584,41	3,44	RT→225	1	b)
		Cd	579,97	5,16	400	2	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$
		$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	908,64	6,88	500	7	
331	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	AgNO_3	506,70	2,98	RT→225	1	b)
		Cd	502,94	4,47	400	1	b)
		$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	787,80	5,97	700	3	Schmelze: $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$
335	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	AgNO_3	577,56	3,40	RT→320	1	b)
		Cd	573,17	5,10	400	5	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
		$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	897,92	6,80			

^{a)} Jeweils Tempern an Luft in Kieselglasampullen, zwischen den angegebenen Temperzeiten wurde das Pulver jeweils erneut verrieben

^{b)} Es wurde keine Guinieraufnahme angefertigt.

^{c)} Die Edukte wurden direkt miteinander verrieben.

^{d)} Angaben für H_3PO_4 in mL, restliche Angaben in mg, $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,007$.

^{e)} Die Zusammensetzung des Hydrats wurde gravimetrisch zu $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4,005 \text{ H}_2\text{O}$ bestimmt.

^{f)} Nicht zuzuordnende Reflexe: $4\theta / I_{\text{rel}} = 58,4^\circ / 100$; $71,8^\circ / 30$. Der intensivere Reflex weist eine Intensität von $I_{\text{rel}}^{\text{max}} \approx 17\%$ bezogen auf die Hauptphase auf.

4.3 Charakterisierung der Silber-cadmium-phosphate

4.3.1 AgCdPO_4

Auf Grundlage der Kristallstruktur von AgCoPO_4 ^[65] wurde mithilfe des Programms SOS^[66] das Pulverdiffraktogramm von AgCdPO_4 indiziert. Dessen Gitterparameter wurden erstmals bestimmt (Indizierungstabelle im Anhang, Tabelle 13-3). Eine mit diesen Werten und den Lageparametern von AgCoPO_4 angefertigte Simulation des Beugungsdiagramms zeigt gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Beugungsmuster (vgl. Abbildung 4.1). Es wurden 16 Reflexe im Bereich $37,19^\circ \leq 4\theta \leq 75,57^\circ$ indiziert. Für die triklinen Struktur wurden damit die Gitterparameter $a = 5,893(3) \text{ \AA}$, $b = 6,828(5) \text{ \AA}$, $c = 9,919(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 73,14(6)^\circ$, $\beta = 80,98(6)^\circ$, $\gamma = 77,19(5)^\circ$ erhalten. Wie erwartet, ist durch das größere Cd^{2+} -Ion (95 pm) im Vergleich zu Co^{2+} (75 pm) das Zellvolumen mit $V = 370,6(4) \text{ \AA}^3$ um etwa 14% größer als das des isotypen Cobaltphosphats mit $V = 323,0(4) \text{ \AA}^3$ ^[65].

AgCdPO_4 und AgCoPO_4 kristallisieren im Cu_2PO_4 -Strukturtyp^[67]. Die Struktur ist aus verzerrten CdO_6 -Oktaedern aufgebaut, welche über Spitzen und Kanten so verknüpft sind, dass sich in der kristallographischen b -Richtung verlaufende Bänder ergeben. Diese Bänder sind untereinander wiederum in a - und c -Richtung von $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern über Spitzen verknüpft. Daraus ergibt sich ein dreidimensionales Netzwerk, welches in b -Richtung von Kanälen durchzogen ist, in denen sich Silberatome befinden (vgl. Abbildung 4.2).

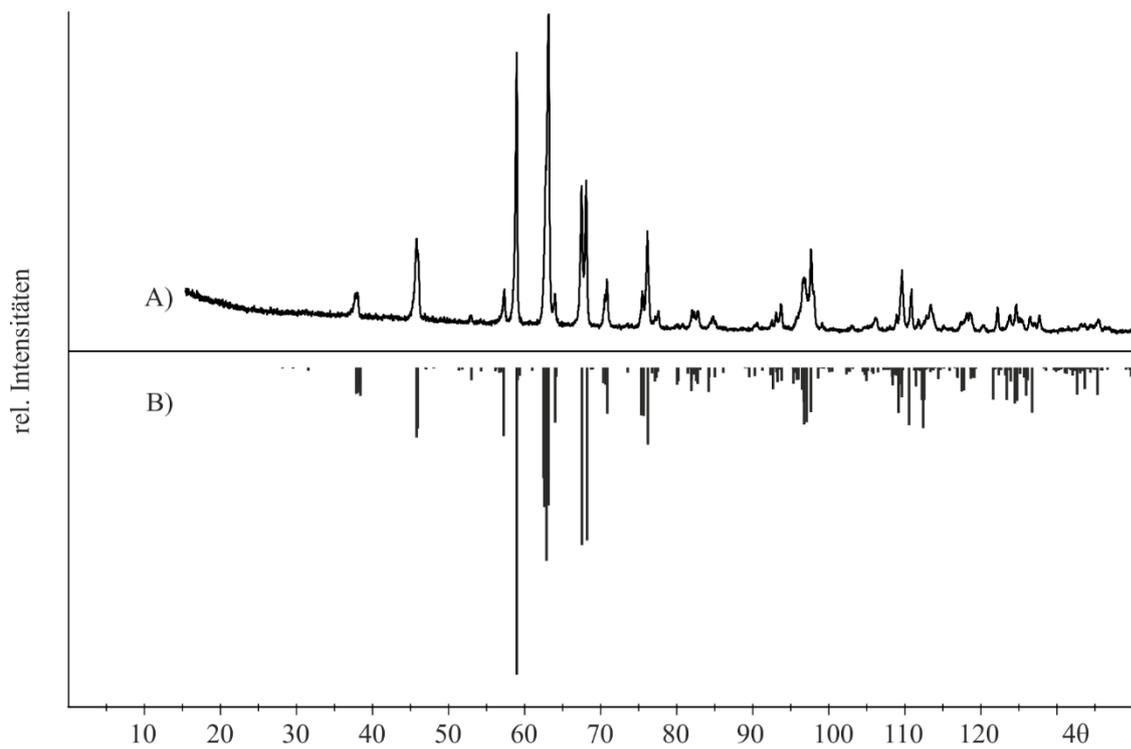


Abbildung 4.1: AgCdPO_4 . Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment JN3 (A) und Simulation von AgCdPO_4 nach AgCoPO_4 ^[65] mit verfeinerten Gitterparametern (B).

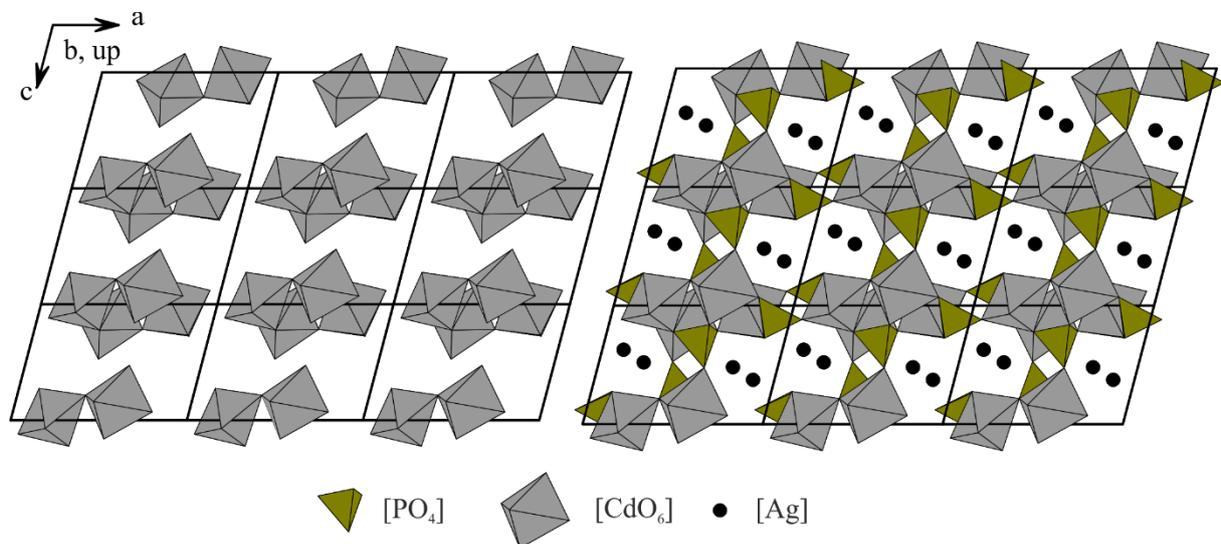


Abbildung 4.2: AgCdPO_4 . Projektion der Kristallstruktur entlang $[010]$; links: Stränge aus $[\text{CdO}_6]$ -Oktaedern; rechts: mit verbrückenden $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern und Silberatomen.

4.3.2 „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “

Die Experimente (Tabelle 4-1) zeigen, dass die publizierte Zusammensetzung „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “ falsch ist. Die Tatsache, dass bei Einwaagen mit dieser Zusammensetzung im thermodynamischen Gleichgewicht neben „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “ auch $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ vorliegt, deutet darauf hin, dass die tatsächliche Zusammensetzung auf dem quasibinären Schnitt $\text{Ag}_3\text{PO}_4 / \text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ in Richtung eines höheren Gehalts an Ag_3PO_4 verschoben ist. Werden die

Einwaagen dementsprechend verändert, tritt kein $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ auf. Stattdessen bilden sich neben der Zielverbindung geringe Mengen $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Einige sehr schwache Reflexe lassen sich weder mit den Ergebnissen von QUARTON noch mit einer anderen bekannten Phase erklären. Da hier jedoch mit 12 Reflexen nur eine geringe Anzahl angegeben wurde und die zugehörige Abbildung des Beugungsdiagramms fehlt, ist es wahrscheinlich, dass diese ebenfalls durch die Zielverbindung erzeugt werden. Die Experimente zeigen, dass die Zusammensetzung des von QUARTON beschriebenen Phosphats im Bereich der Einwaagen 350 und 351 (Tabelle 4-1) liegen muss („ $\text{Ag}_4\text{Cd}_7(\text{PO}_4)_6$ “, „ $\text{Ag}_4\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_{5,3}$ “). Im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Indizierungsversuche für das Diffraktogramm führten zu keiner Lösung. Abbildung 4.3 zeigt die Guinieraufnahme von „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “ mit dem geringsten Anteil von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Der intensivste Reflex von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ liegt bei etwa 10% der Intensität des intensivsten Reflexes von „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “. Die experimentell beobachteten Reflexlagen stimmen nicht genau mit denen aus ^[61] überein. Dort sind d-Werte angegeben, aus denen das Strichdiagramm berechnet wurde. Möglicherweise sind diese d-Werte ungenau. Die zugehörige Reflexliste für „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “ ist im Anhang hinterlegt (Tabelle 13-4).

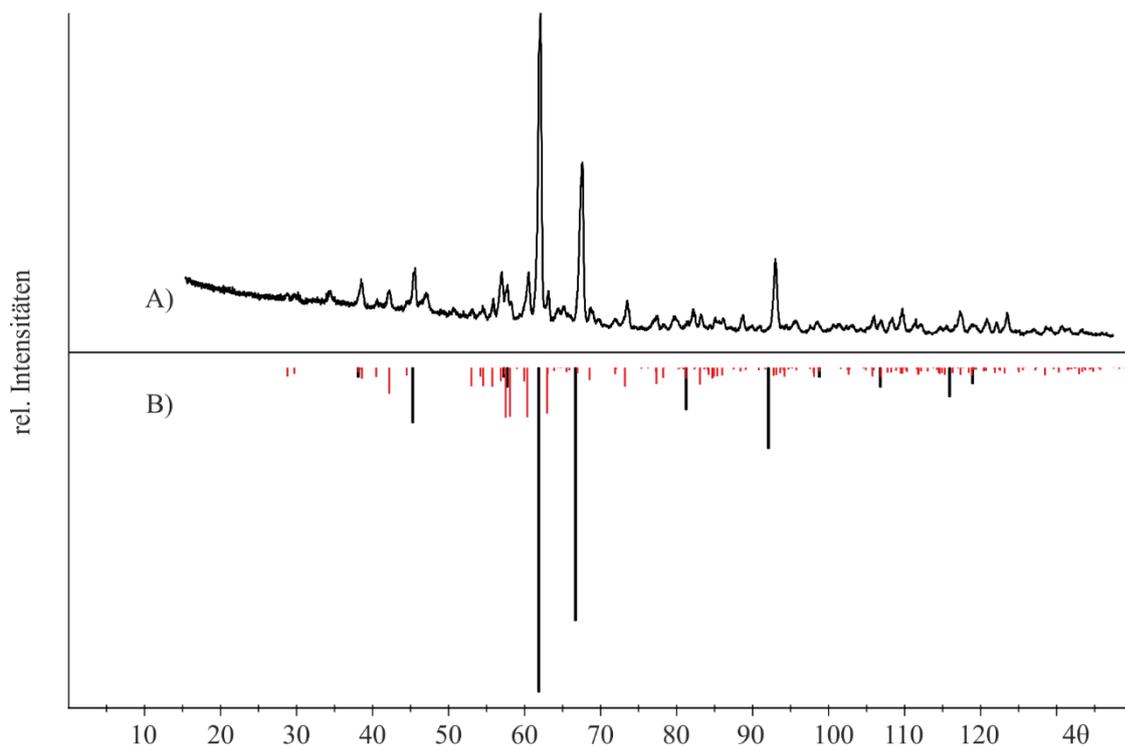


Abbildung 4.3: „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “. Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment 350 (A); experimentelle Daten von QUARTON als Strichdiagramm (schwarz)^[61], Simulation von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[64](rot) (B).

4.3.3 $\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$

Im Rahmen dieser Arbeit konnte für $\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$ eine Isotypie zu $\text{BaSn}_{0,77}\text{Ti}_{0,23}(\text{SiO}_3)_3$ ^[68] festgestellt werden. Die Bariumpositionen werden dabei durch Silber, die vierwertigen Kationen Zinn und Titan durch Cd^{2+} ersetzt. Die Indizierung der hexagonalen Struktur ergab die Gitterparameter $a = 6,615(1) \text{ \AA}$, $c = 9,915(1) \text{ \AA}$. Es wurden 19 Reflexe im Bereich $30,93^\circ \leq 4\theta \leq 117,63^\circ$ zugeordnet (Indizierungstabelle im Anhang Tabelle 13-5). Die Werte decken sich mit den Ergebnissen von TORDJMAN ($a = 6,622 \text{ \AA}$, $c = 9,921 \text{ \AA}$).

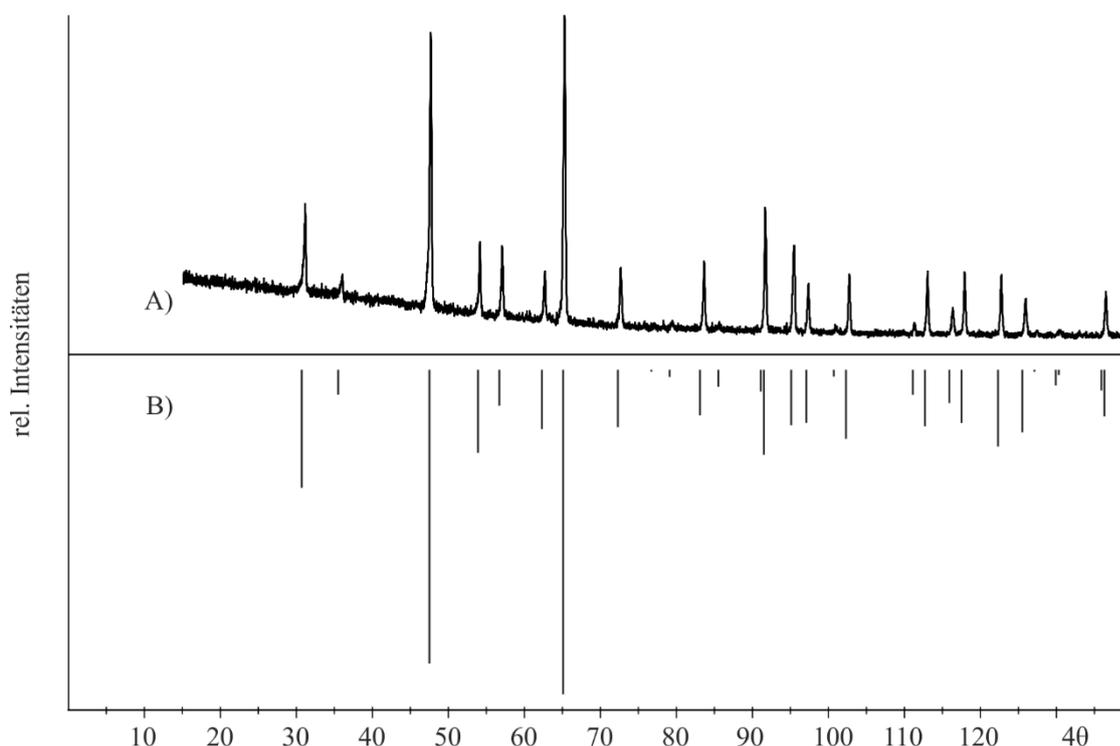


Abbildung 4.4: $\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$. Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment 389 (A); Simulation nach $\text{BaSn}_{0,77}\text{Ti}_{0,23}(\text{SiO}_3)_3$ ^[68] mit verfeinerten Gitterparametern (B).

4.3.4 $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Das hier erstmals synthetisierte Pyrophosphat $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ist isotyp zu $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[69]. Eine Indizierung von 27 Reflexen im Bereich $10,79^\circ \leq 4\theta \leq 102,22^\circ$ ergab für die triklinische Struktur die Gitterparameter $a = 5,487(1) \text{ \AA}$, $b = 6,774(1) \text{ \AA}$, $c = 16,490(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 81,52(1)^\circ$, $\beta = 82,65(2)^\circ$, $\gamma = 72,69(2)^\circ$ (Indizierungstabelle im Anhang, Tabelle 13-6).

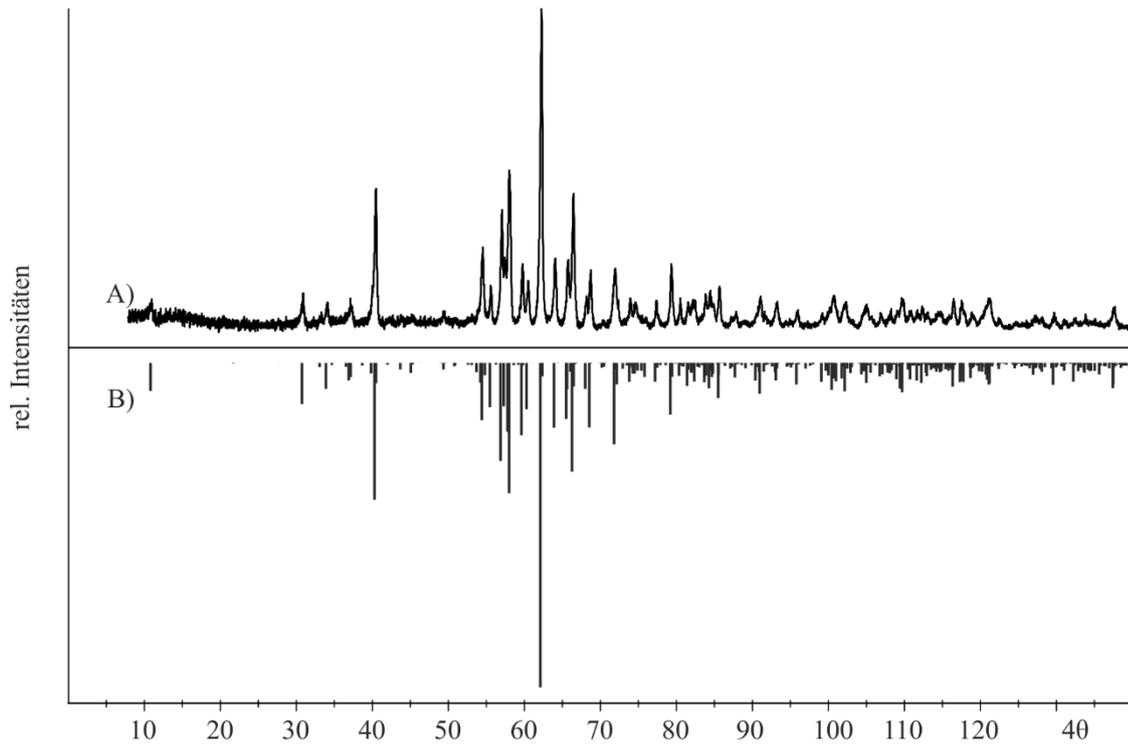


Abbildung 4.5: $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment 335 (A); Simulation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ nach $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[69] mit verfeinerten Gitterparametern (B).

In der Struktur der Pyrophosphate des Typs $\text{Ag}_2M_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($M = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) sind die Metallatome M verzerrt oktaedrisch von Oxidionen koordiniert und untereinander zu Oktaederschichten verknüpft, die entlang der kristallographischen a -Achse verlaufen. Diese werden untereinander von Pyrophosphatgruppen über Ecken verknüpft. Das auf diese Weise gebildete Netzwerk wird in c -Richtung von Silberatomen unterbrochen, wodurch eine Schichtstruktur entsteht. Die einzelnen Schichten entsprechen Ausschnitten aus der Thortveititstruktur. Namensgeber dieses Strukturtyps ist $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ^[70]. Einige Übergangsmetalle bilden thermodynamisch stabile Pyrophosphate $M_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ^[71–75]) in diesem Strukturtyp. Auch hier sind Schichten aus kantenverknüpften $[\text{MO}_6]$ -Polyedern untereinander über Pyrophosphatgruppen verknüpft. Die Verknüpfung erfolgt in diesem Fall allerdings ausschließlich über die Ecken der $[\text{MO}_6]$ - und $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Polyeder (vgl. Abbildung 4.6).

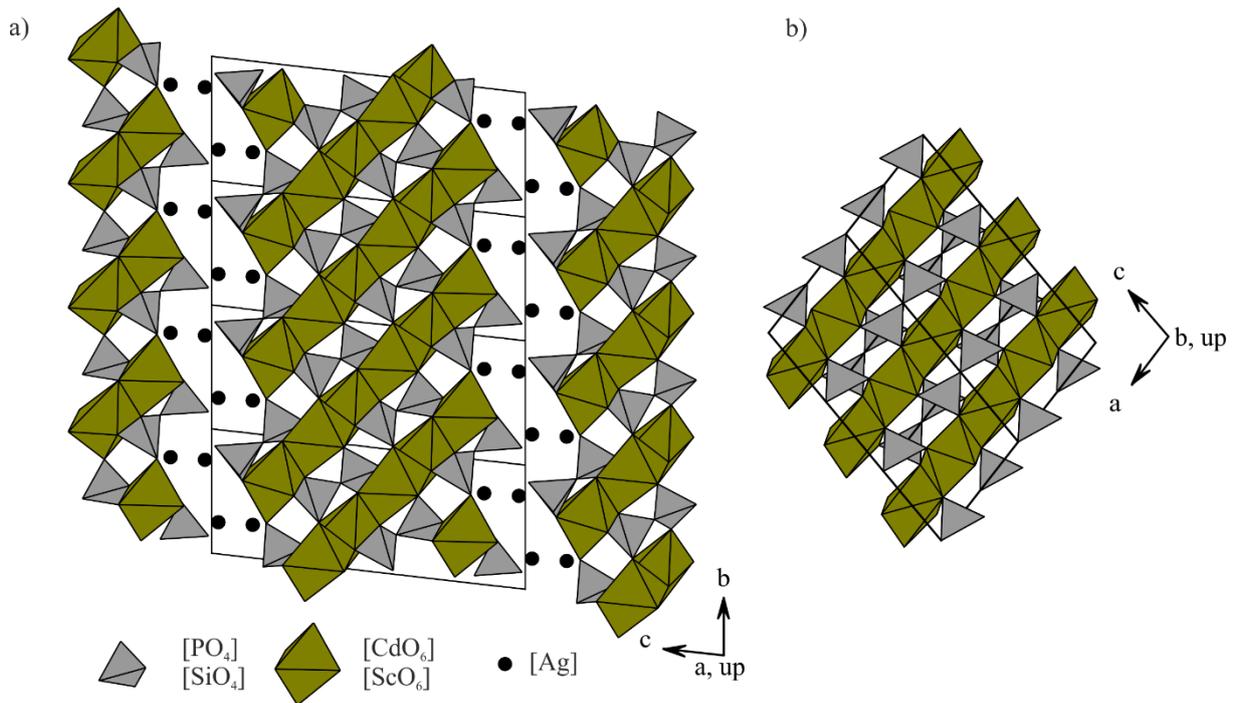


Abbildung 4.6: Projektionen der Kristallstrukturen von $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ entlang [100] (a) und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[70] entlang [010] (b).

4.4 Die Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und weiteren Silber-cadmium-phosphaten

4.4.1 Experimentelles

Alle Experimente zur Deinterkalation von Silber-cadmium-phosphaten wurden in Acetonitril durchgeführt. Die Phosphate (jeweils ca. 200 bis 1500 mg) wurden dazu mit einem Überschuss Oxidationsmittel (Br_2 oder NO_2BF_4) im Dispersionsmittel (ca. 1 bis 10 mL) suspendiert und bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss ein bis vier Tage gerührt. Kommt es während der Reaktion mit Brom zum Ausbau von Silber, ist dieses in der Röntgenpulveraufnahme des Reaktionsproduktes als Silberbromid zu beobachten. Die Abtrennung des Silberbromids von den anderen Reaktionsprodukten gelang meist zufriedenstellend durch Flotation. Dabei wurde das Produktgemisch mit Acetonitril und Aceton aufgeschlämmt. Anschließend konnte das farblose Deinterkalationsprodukt von dem sich rasch absetzenden gelben Silberbromid abpipettiert werden. Durch mehrfache Wiederholung dieses Vorgangs konnte das Hauptprodukt der Reaktion meist guinierrein erhalten werden (vgl. Abbildung 4.5).

Die Experimente mit zugehörigen Einwaagen und Reaktionszeiten sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Eine Erklärung zur Bezeichnung der entstandenen Produkte folgt weiter unten.

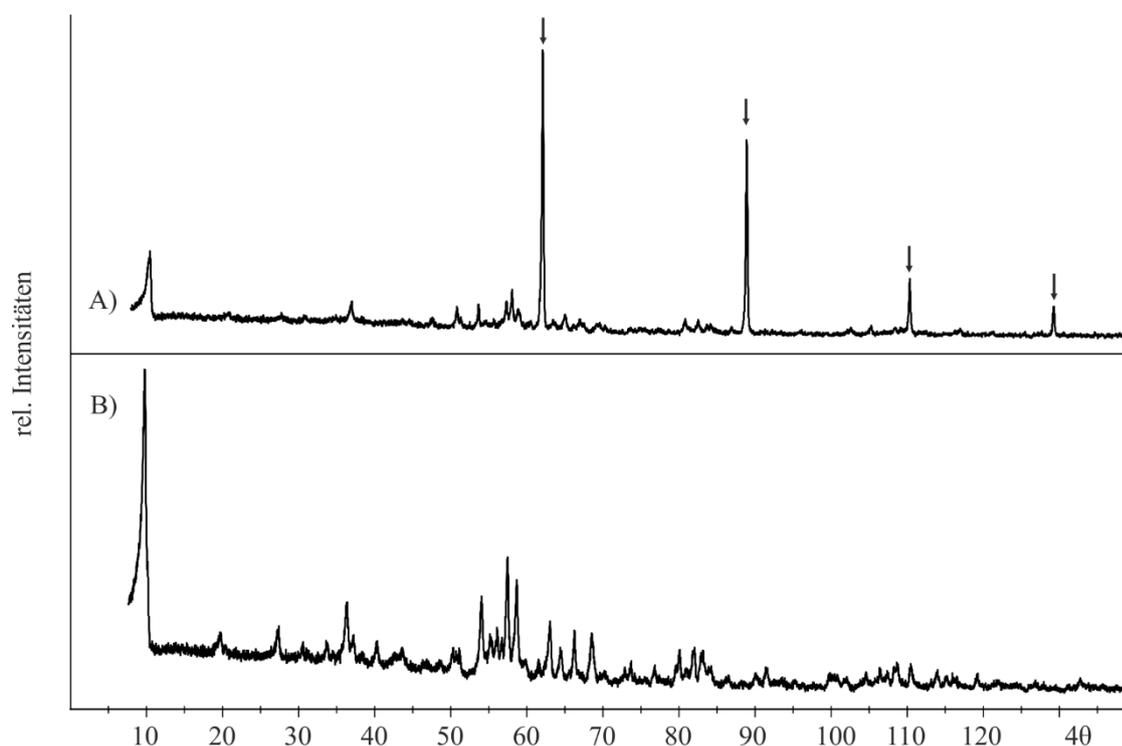


Abbildung 4.7: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Produktgemenges direkt nach der Deinterkalation (A) und nach anschließender Flotation (B). Pfeile: AgBr.

Tabelle 4-2: Experimente zur Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und weiteren Silber-cadmiumphosphaten.

Nr.	Edukte Lösemittel	Einwaage (mg) ^{a)}	(mmol)	ϑ (°C)	t (h)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
330	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ NO_2BF_4 Acetonitril	462,80 1081,1 3,0	0,51 8,14	RT	24	vollständig gelöst
BA 013	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ NO_2BF_4 Acetonitril	502,54 1160,0 10,0	0,56 8,73	0	0,25	unbekanntes Produkt ^{b)}
336	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Br_2 Acetonitril	1294,5 2,0 2,0	1,44 39,05	82 ^{d)}	96	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}^{\text{c)}$, AgBr
BA 009	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Br_2 Acetonitril	1341,7 0,8 9,0	1,49 15,62	82 ^{d)}	96	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}^{\text{c)}$, AgBr
BA 011	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Br_2 Acetonitril	1577,1 0,9 9,0	1,75 17,57	82 ^{d)}	96	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}^{\text{c)}$, AgBr
BA 014	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Br_2 Acetonitril	985,65 0,6 6,0	1,09 11,71	82 ^{d)}	96	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}^{\text{c)}$, AgBr
329	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Br_2 Acetonitril	372,68 0,5 3,0	0,41 9,76	RT	24	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, AgBr

Fortsetzung von Tabelle 4-2.

332	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Br_2 Acetonitril	292,63 0,5 3,0	0,32 9,76	RT	72	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}^{\text{c)}$, AgBr
BA 006	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Br_2 Acetonitril	684,17 1,0 9,0	0,76 19,52	RT	96	„ $\square_{1,5}\text{Ag}_{0,5}\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,5}(\text{P}_4\text{O}_{13})_{0,75}$ “, AgBr
BA 007	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Br_2 Acetonitril	587,90 1,0 9,0	0,64 19,52	RT	96	„ $\square_{1,8}\text{Ag}_{0,2}\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,2}(\text{P}_4\text{O}_{13})_{0,9}$ “, AgBr
366	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Br_2 Acetonitril	703,65 0,02 2,0	0,78 0,39	82 ^{d)}	72	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, wenig AgBr
380	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Br_2 Acetonitril	349,39 0,05 2,0	0,39 0,98	82 ^{d)}	72	„ $\square\text{AgCd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})_{0,5}$ “, AgBr
381	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ Br_2 Acetonitril	321,24 0,03 2,0	0,36 0,59	82 ^{d)}	72	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, wenig AgBr
348	AgCdPO_4 Br_2 Acetonitril	396,44 1,0 1,0	0,87 19,5	82 ^{d)}	24	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m4}^{\text{c)}$, AgBr
349	AgCdPO_4 Br_2	200,15 1,5	0,63 29,3	RT	48	AgCdPO_4 , wenig AgBr
362	AgCdPO_4 NO_2BF_4 Acetonitril	181,55 685,58 1,0	0,58 2,47	RT	24	Vollständig gelöst
361	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$ Br_2	567,69 1,0	1,24	82 ^{d)}	72	$\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$, wenig AgBr

a) Angaben für Acetonitril und Brom in mL, restliche Angaben in mg.

b) Erklärung weiter unten, siehe Abbildung 13.1 im Anhang.

c) Die Möglichkeit der Bildung einer metastabilen Form von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wird in 4.4.6 erläutert.

d) 82 °C entspricht dem Siedepunkt von Acetonitril.

Die Umsetzung von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Nitroniumtetrafluoroborat bei Raumtemperatur führte bereits nach 24 Stunden zur vollständigen Zersetzung des Phosphats (Exp. 330). Bei Durchführung dieses Experiments unter Eiskühlung war bereits nach 15 Minuten eine Verfärbung der flüssigen Phase von farblos nach hellblau zu beobachten (Exp. BA_013). Die Röntgenpulveraufnahme des Reaktionsprodukts zeigt ein unbekanntes Muster (Anhang Abbildung 13.1). Durch das Programm TREOR90^[76] konnten dafür die Gitterparameter zu $a = 11,4804(5) \text{ \AA}$, $b = 9,3669(3) \text{ \AA}$, $c = 6,5745(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93,764(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ bestimmt werden (Indizierungstabelle im Anhang Tabelle 13-7). Mittels EDX-Analyse wurde der Silbergehalt dieser Probe zu einem maximalen Stoffmengenanteil von 4% bestimmt. Außerdem

wurden rund 16% Fluor nachgewiesen. Daher wurde auf den Versuch verzichtet, diese Phase näher zu charakterisieren. Möglicherweise wurde hier ein Cadmium-fluoro-phosphat gebildet. Silber-cadmium-metaphosphat konnte nicht deinterkaliert werden. Im zugehörigen Beugungsdiffraktogramm sind lediglich sehr geringe Mengen Silberbromid zu erkennen. Gleiches gilt für die Deinterkation von AgCdPO_4 mit Brom bei Raumtemperatur (Anhang Abbildung 13.3 und Abbildung 13.2). Unter Rückfluss konnte sowohl $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ als auch AgCdPO_4 deinterkaliert werden. Diese Reaktionen sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

4.4.2 Charakterisierung der Deinterkalationsprodukte von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Der auffälligste Unterschied zwischen der Röntgenpulveraufnahme von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und von dessen Deinterkalationsprodukt $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ ist die sehr starke Intensitätszunahme des Reflexes (001) bei $4\theta \approx 10^\circ$. Diese Beobachtung lässt sich dadurch erklären, dass die relativ gleichmäßige Verteilung der Elektronendichte in der Elementarzelle von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ durch die Deinterkation gestört wird. Die Silberatome befinden sich zwischen thortveitartigen Schichten aus $[\text{CdO}_6]$ - und $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten, die in der kristallographischen c -Richtung periodisch auftreten. Durch das Entfernen der Silberatome kommt es demnach zu einer Modulation der Elektronendichte entlang der c -Achse. Die hohe Intensität des Reflexes (001) lässt sich durch eine Simulation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (nach $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$) bei der die Silberatome entfernt wurden („ $\square_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “) gut nachvollziehen (Abbildung 4.8). Die EDX-Analyse zeigt ebenfalls, dass der Silbergehalt der erhaltenen Verbindung unterhalb der Nachweisgrenze von Silber neben Cadmium liegt (vgl. Abschnitt 3.3). Außerdem wurde im Waschwasser der Reaktion Phosphat nachgewiesen. In Summe wurde demnach formal $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ausgebaut, was zur Bildung von metastabilem $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ führt (Gl. 4.1).



Mithilfe des Programms DICVOL^[77] wurden Gitterparameter für $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ bestimmt, wobei 44 Reflexe indiziert wurden und ein Figure of merit von 18,1 erhalten wurde. Die Gitterparameter wurden mittels SOS verfeinert. Es ergaben sich die Werte $a = 5,466(1) \text{ \AA}$, $b = 6,853(1) \text{ \AA}$, $c = 17,849(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 81,57(1)^\circ$, $\beta = 90,35(2)^\circ$, $\gamma = 71,98(2)^\circ$ mit 57 indizierten Reflexen im Bereich $10,00^\circ \leq 4\theta \leq 120^\circ$ (Indizierungstabelle im Anhang Tabelle 13-8). Die Elementarzelle weist noch immer Ähnlichkeit zu der des Ausgangsmaterials $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ auf ($a = 5,487(1) \text{ \AA}$, $b = 6,774(1) \text{ \AA}$, $c = 16,490(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 81,65(2)^\circ$, $\beta = 82,65(2)^\circ$, $\gamma = 72,69(2)^\circ$). Dadurch, dass die Silberatome in Schichten parallel zur c -Achse lokalisiert sind, ist der Effekt, den die Reaktion auf die Gitterparameter hat hier größer, als bei der a - und b -Achse.

Wird das Deinterkalationsprodukt bei $\vartheta = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ nachgetempert bildet sich phasenrein die thermodynamisch stabile Form von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Beim Deinterkalationsprodukt könnte es sich demnach um eine metastabile Form des Pyrophosphats handeln. Das durch Umsetzen von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Brom unter Rückfluss erhaltene Produkt wird daher mit $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ bezeichnet.

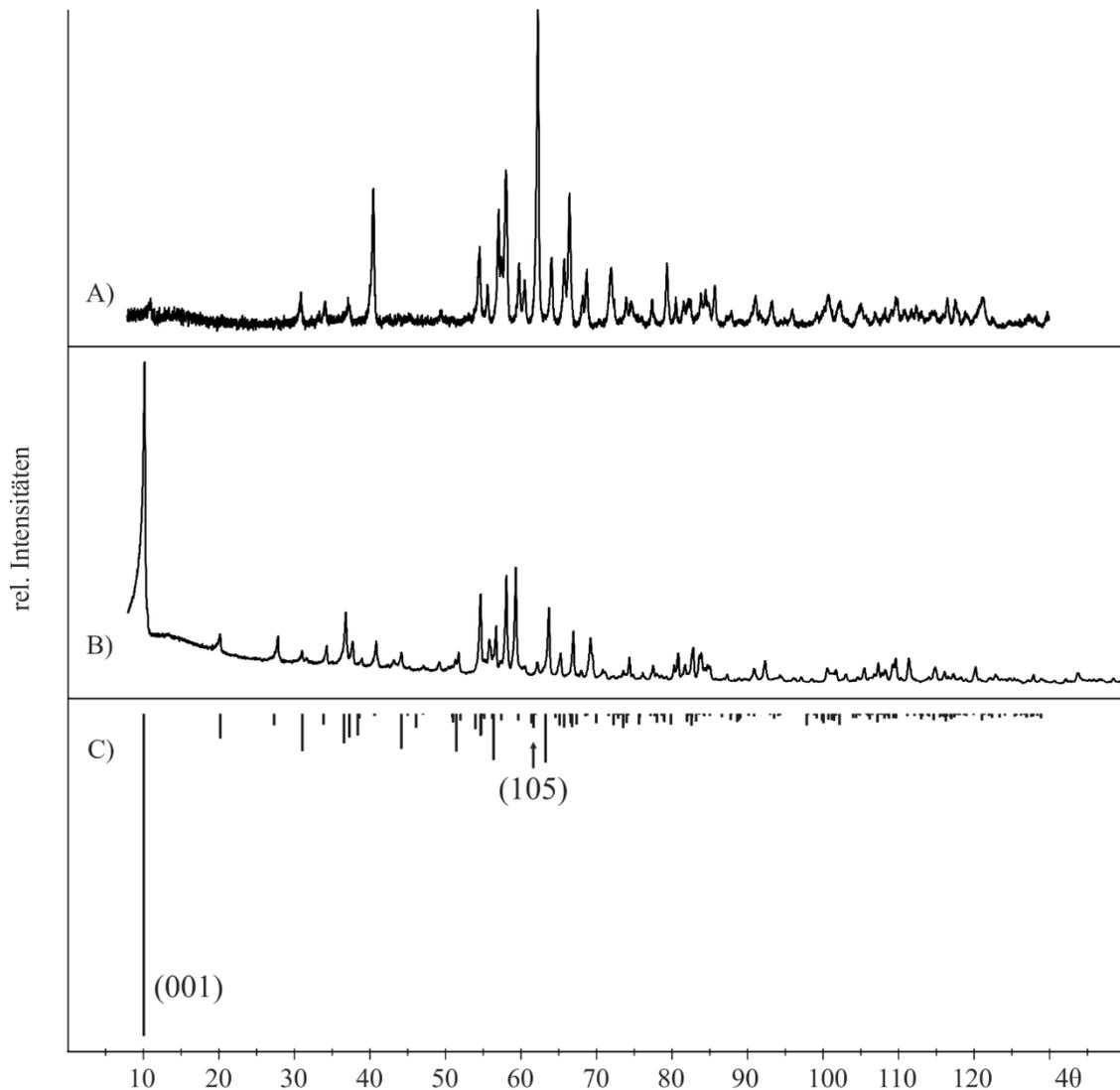


Abbildung 4.8: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials (A) und des Produkts aus Experiment 336 (B); C) Simulation von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ nach $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[69] mit verfeinerten Gitterparametern.

In mehreren Versuchen wurde $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ **unvollständig deinterkaliert**. Als Maß für den Grad der Deinterkalation dient die Intensität des Reflexes (001). Dieser wird mit fortschreitendem Ausbau von Silber intensiver (vgl. Abschnitt 4.4.2). In Abbildung 4.9 ist die Silbermenge pro Elementarzelle gegen die Intensität des Reflexes (001) normiert auf den in $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ intensivsten Reflex (105) dargestellt. Die Intensitäten wurden durch das Programm LAZY-PULVERIX^[41] berechnet.

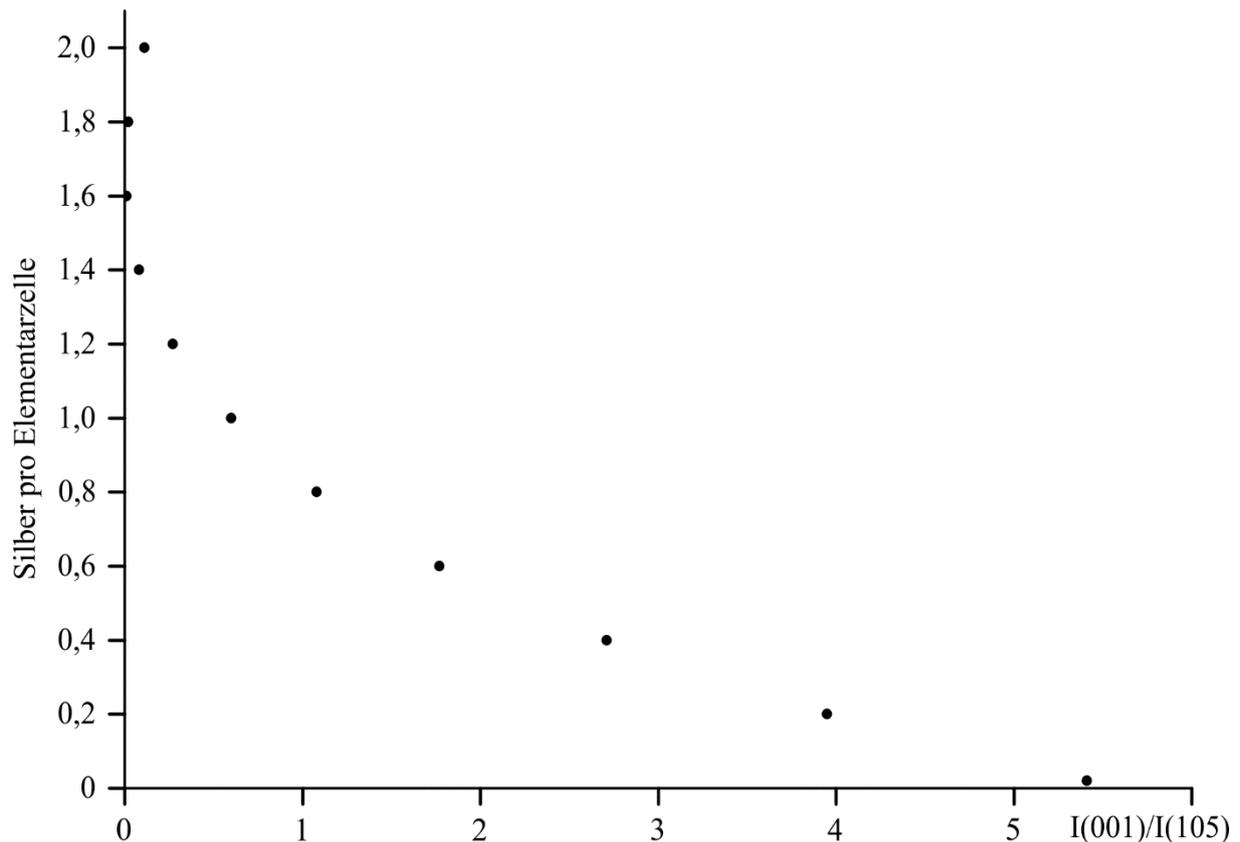


Abbildung 4.9: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Berechnete Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $I(001) / I(105)$ von in der Elementarzelle enthaltenem Silber.

Die Faktoren dafür, wieviel Silber ausgebaut wird, sind neben der Reaktionstemperatur auch das Verhältnis $\text{Br} : \text{Ag}$ bzw. die Konzentration von Br_2 . Bereits beim Einsatz von unterstöchiometrischen Mengen Br_2 kam es zur Bildung von sehr wenig Silberbromid. Der Ausbau war allerdings so gering, dass sich keine Veränderung im Diffraktogramm zeigte. Eine vollständige Deinterkalation war nur unter Rückfluss und dem Einsatz eines großen Bromüberschusses möglich. Die Tabelle 4-3 zeigt eine Zusammenstellung der Experimente.

Tabelle 4-3: Experimente zum unvollständigen Ausbau von $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ aus $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Nr.	$c_{\text{Br}_2} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$	$\text{Br} : \text{Ag}$	\mathfrak{S}	t (d)	Ergebnis nach Guinieraufnahme
332	20	30 : 1	RT	3	$\text{Cd}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{-ml}$
BA006	20	26 : 1	RT	4	„ $\square_{1,5}\text{Ag}_{0,5}\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,5}(\text{P}_4\text{O}_{13})_{0,75}$ “
BA007	20	30 : 1	RT	4	„ $\square_{1,8}\text{Ag}_{0,2}\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_{0,2}(\text{P}_4\text{O}_{13})_{0,9}$ “
336	0,2	0,5 : 1	Reflux	3	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{\text{a)}$
380	0,5	2,5 : 1	Reflux	3	„ $\square_{\text{Ag}}\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{P}_4\text{O}_{13})_{0,5}$ “
381	0,3	1,6 : 1	Reflux	3	$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{\text{a)}$

^{a)} Es wurden geringe Mengen AgBr gebildet.

Abbildung 4.10 zeigt das Diffraktogramm von teilweise deinterkaliertem $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Nicht umgesetztes Edukt sowie ein Großteil des entstandenen Silberbromids wurden vor der

Aufnahme per Flotation abgetrennt. Aufgrund der sehr breiten Reflexe konnten die Gitterparameter des teilweise deinterkalierten Produkts nur näherungsweise bestimmt werden. Hierbei ergab sich keine signifikante Abweichung von denen der vollständig deinterkalierten Verbindung $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$.

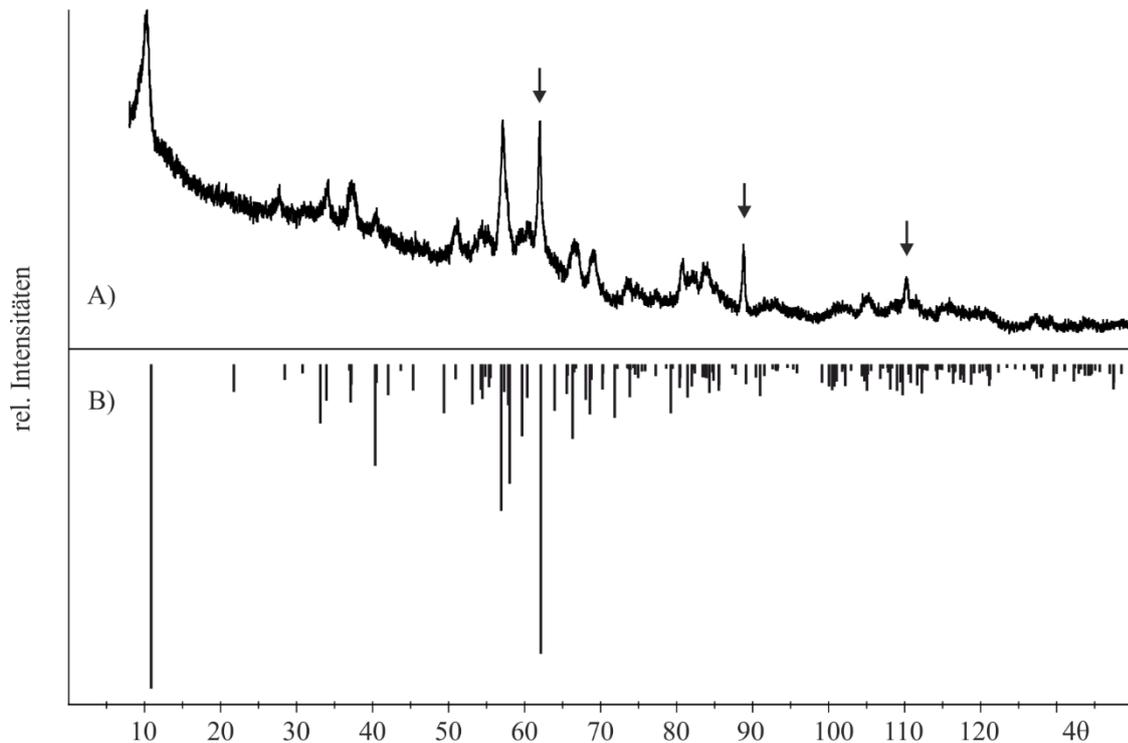


Abbildung 4.10: „ $\text{Ag}_{0,7}\square_{1,3}\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “. A) Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment 380 nach Abtrennung von AgBr; B) Simulation von „ $\text{Ag}_{0,7}\square_{1,3}\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “; Pfeile: AgBr^[78].

4.4.3 Bildung weiterer metastabiler Formen von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Das mittels Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ erhaltene, metastabile $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ wurde in mehreren Temperschritten ($\vartheta = 120\text{ °C}$, 200 °C , 300 °C , 350 °C , 400 °C , 450 °C , 500 °C) weiter umgesetzt. Dabei wurden bei 120 und 450 °C weitere metastabile Formen von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten. Bei $\vartheta = 500\text{ °C}$ wurde schließlich das literaturbekannte, thermodynamisch stabile Pyrophosphat $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ phasenrein erhalten.

$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ wurde nach Abtrennung von Silberbromid zunächst in einer geschlossenen Ampulle bei 120 °C drei Tage getempert. Die Röntgenpulveraufnahme der erhaltenen Phase unterschied sich von jener des Edukts vor allem dadurch, dass der intensivste Reflex (001) bei $4\theta \approx 10,0\text{ °}$ verschwunden war. Bei entsprechender Skalierung ist erkennbar, dass die restlichen Reflexe ihre Intensitäten nur in deutlich geringerem Maße ändern (vgl. Abbildung 4.11 und Abbildung 4.12). Die entstandene Phase wird im Folgenden als $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m2}$ bezeichnet.

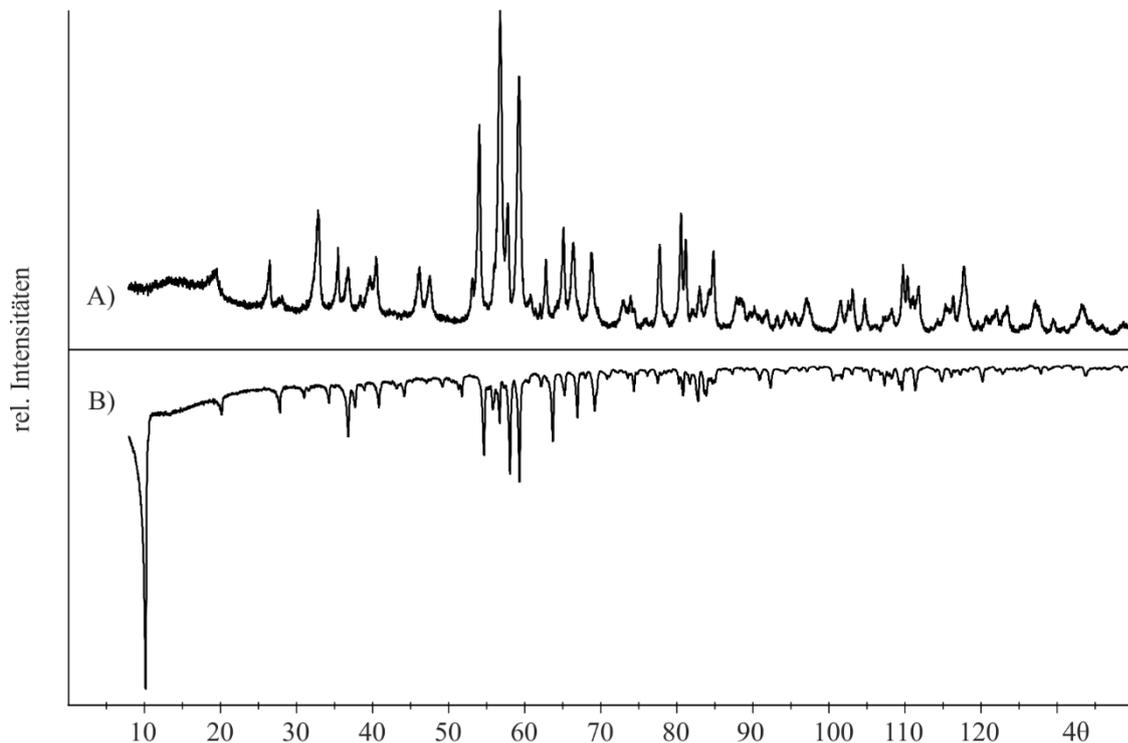


Abbildung 4.11: $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m2}$. Guinieraufnahme des Produkts (A) und des Ausgangsmaterials $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ (B).

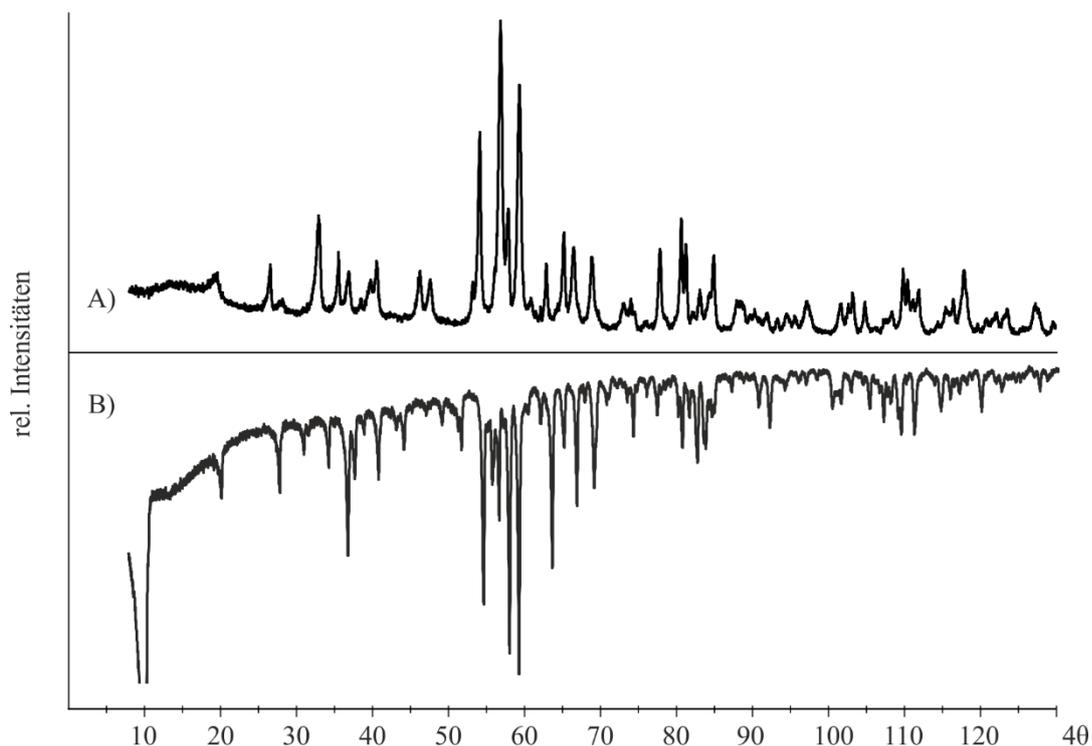


Abbildung 4.12: $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m2}$. Guinieraufnahme des Produkts (A) und des Ausgangsmaterials $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ (B); der Reflex (001) wurde abgeschnitten, skaliert auf den zweitstärksten Reflex.

Mittels TREOR^[76] und DICVOL^[77] gelang eine Indizierung des vorliegenden Diffraktogramms. Es ergaben sich die Gitterparameter $a = 6,742(4) \text{ \AA}$, $b = 18,049(6) \text{ \AA}$, $c = 6,7187(7) \text{ \AA}$, $\beta = 96,01(5)^\circ$. Hieraus ergibt sich ein Zellvolumen von $813,10 \text{ \AA}^3$, was ziemlich genau dem dreifachen Zellvolumen von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($V = 271,05 \text{ \AA}^3$) entspricht. Cadmiumpyrophosphat weist

zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle auf. Daher ist für $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m2 der Wert $Z = 6$ zu erwarten. Mit dieser Annahme konnten mittels ENDEAVOUR^[79] Atompositionen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ermittelt werden. Auch wenn die Struktur mit einem R-Wert von 47,85 nicht ausgereift ist, gibt die Simulation des Diffraktogramms anhand der berechneten Daten die experimentelle Röntgenaufnahme überraschend gut wieder (vgl. Abbildung 4.13, Abbildung 4.14, Tabelle 13-9).

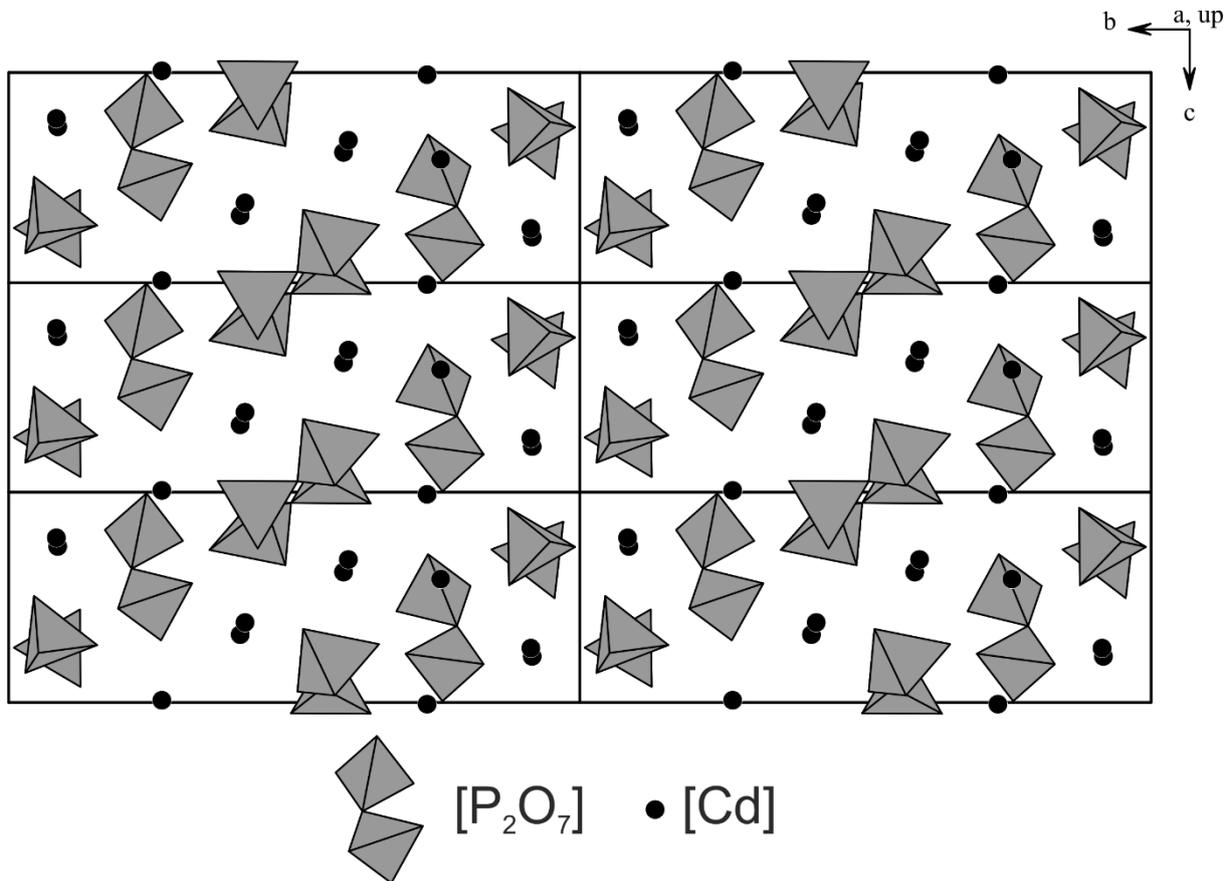


Abbildung 4.13: : Projektion des Modells der Kristallstruktur von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m2 entlang $[100]$.

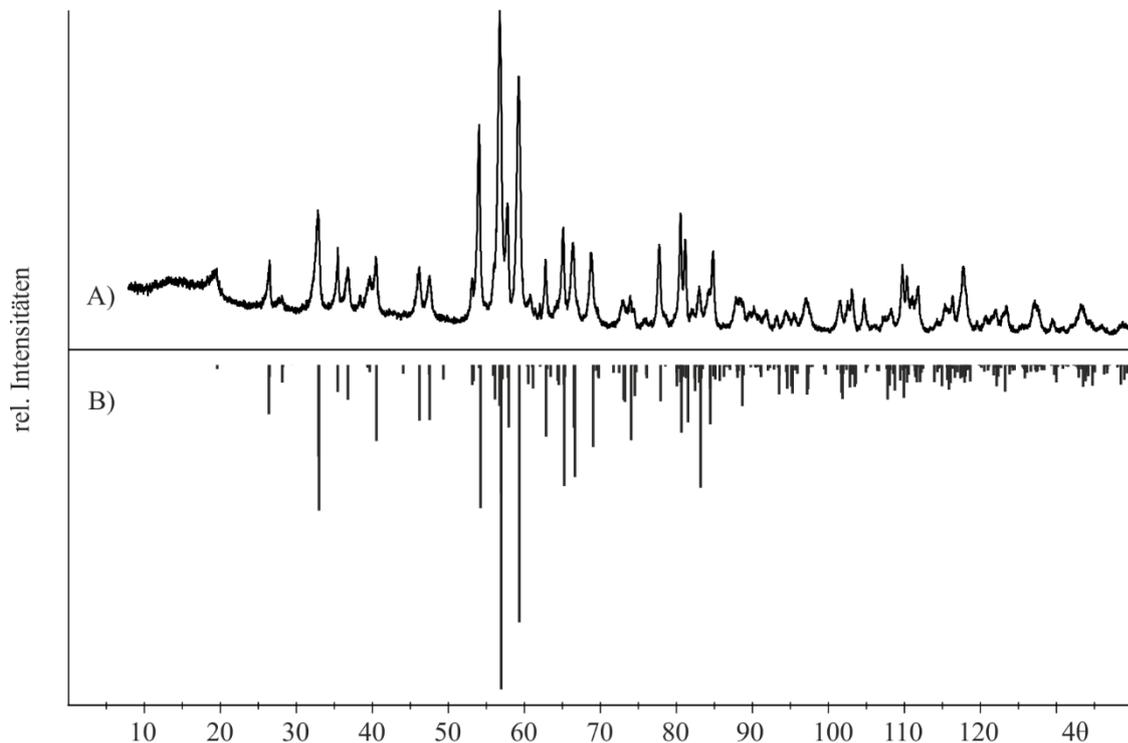


Abbildung 4.14: $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m2}$. Guinieraufnahme (A) und Simulation (ENDEAVOUR^[79]) (B).

Im Temperaturbereich $200\text{ °C} \leq \vartheta \leq 400\text{ °C}$ treten nach Ausweis der Pulverdiffraktogramme keine weiteren Umwandlungen auf. Erst bei $\vartheta = 450\text{ °C}$ kommt es zu einer geringfügigen Änderung der erhaltenen Röntgenpulveraufnahme. Diese neue Phase wurde in allen Versuchen zusammen mit Cadmiummetaphosphat $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ als Nebenprodukt erhalten. Ausgehend von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[71] welches im Thortveitit-Typ kristallisiert, konnten für diese dritte metastabile Form von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mittels SOS^[66] folgende Gitterparameter ermittelt werden: $a = 6,7505(5)\text{ Å}$, $b = 8,5811(5)\text{ Å}$, $c = 4,6626(3)\text{ Å}$, $\beta = 101,66(5)\text{ °}$. Das mit diesen Werten simulierte Diffraktogramm erklärt die experimentelle Röntgenbeugungsaufnahme grob. Aufgrund der sehr breiten Reflexe im Diffraktogramm und des großen Untergrundrauschens ist die Beurteilung der Güte der vorliegenden Simulation allerdings problematisch. Durch weiteres Tempern der Probe bei 500 °C über 4 Wochen wird diese in die thermodynamisch stabile Form von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ überführt (vgl. Abbildung 4.16).

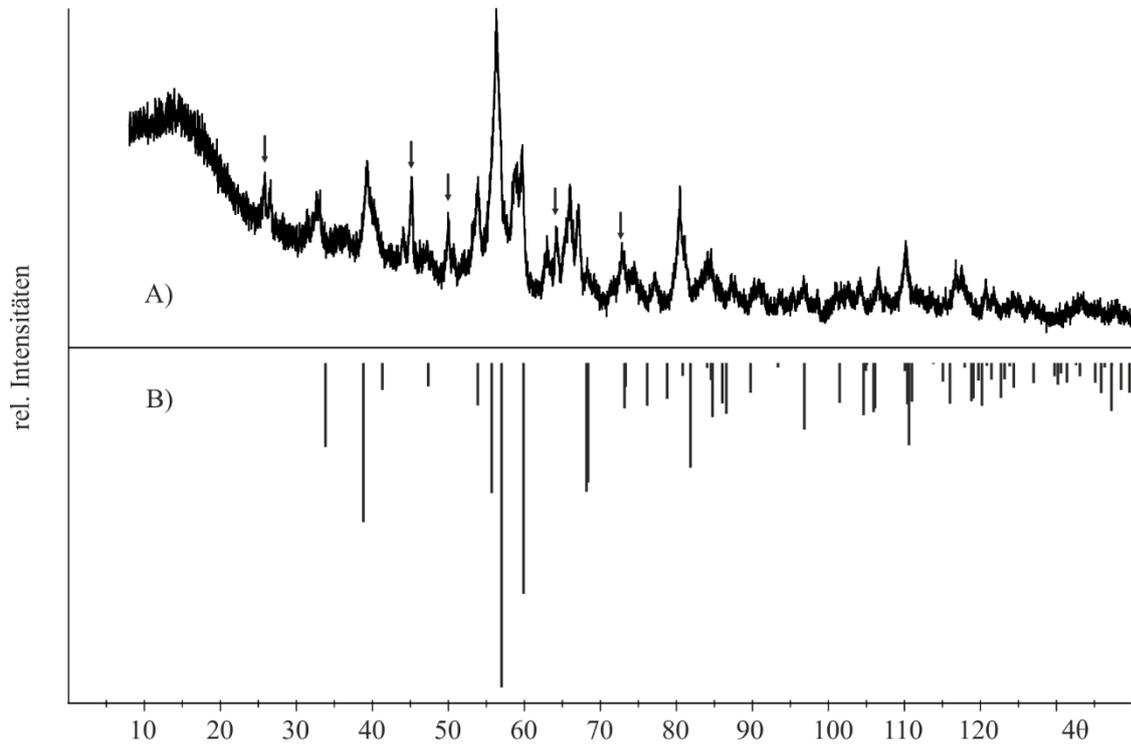


Abbildung 4.15: $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m3}$. Guinieraufnahme (A) und Simulation nach $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[71] (B); Pfeile: $\text{Cd}(\text{PO}_3)_3$ ^[80].

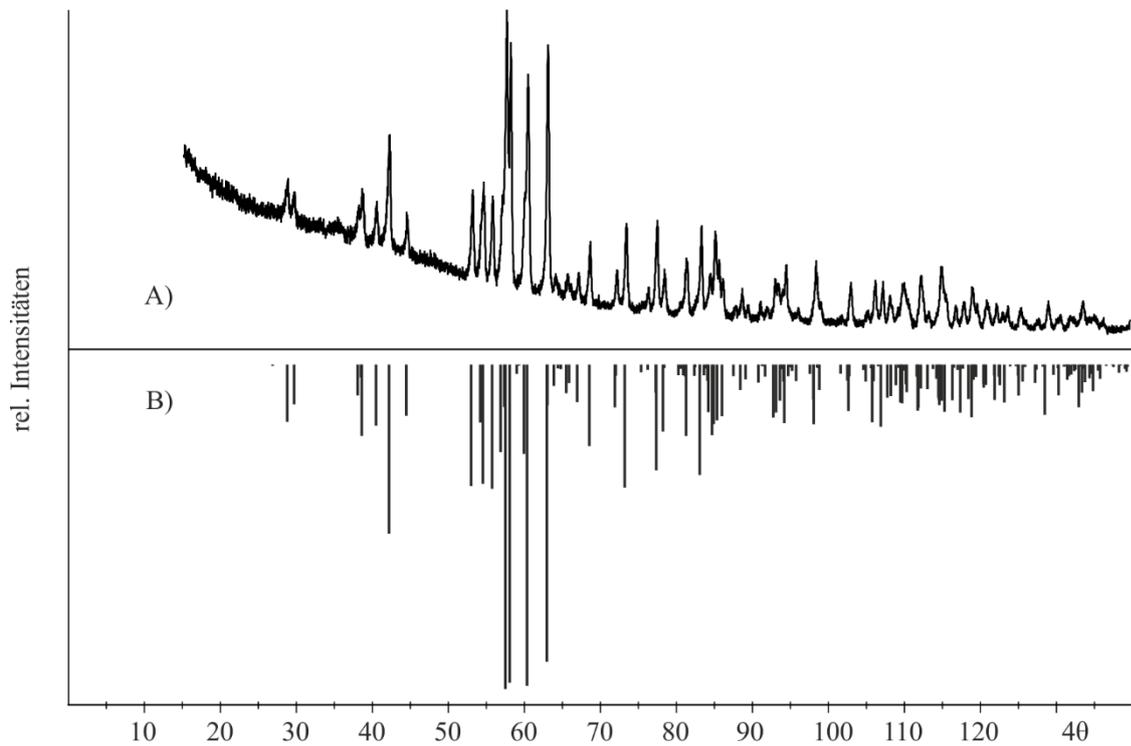


Abbildung 4.16: A) Guinieraufnahme von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ nach Tempern bei 500 °C, 4W; B) Simulation von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[64].

4.4.4 Untersuchung der neuen Cadmoimphosphate mittels ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie

Die durch Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und anschließendem Tempern erhaltenen Phosphate $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m2}$ und $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m3}$ wurden mittels ^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie analysiert. Abbildung 4.17 zeigt eine Zusammenstellung der erhaltenen Spektren. Die chemische Verschiebung der Signale liegt bei allen aufgenommenen Spektren in dem Bereich in dem man Q1-Gruppen, wie im Pyrophosphat erwarten würde (-20 bis 8 ppm; vgl. Abschnitt 2.3). Im Spektrum von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ bestätigen die vier klaren Signale ($\delta = 1,8$; -3,6; -10,5; -16,3 ppm) von etwa gleicher Intensität die aus der Kristallstruktur des isotypen $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ angenommenen vier Phosphorlagen. Erheblich schwächere Signale bei $\delta = 7,5$ und -5,0 ppm konnten nicht zugeordnet werden. wahrscheinlich handelt es sich um Verunreinigung. Unter der Annahme, dass Phosphorkerne in silberreicher Umgebung durch deren elektronenziehenden Charakter stärker entschirmt werden als jene, die nur eine geringe Beeinflussung durch Silber erfahren, lassen sich die Signale grob den jeweiligen Phosphorlagen zuordnen. Weitestgehend unbeeinflusst von Silber sind die Phosphorlagen P3 und P4 die das thortveititähnliche Gerüst aufbauen (vgl. Abschnitt 4.3.4). Die von P1 und P2 erzeugten Signale sollten durch die silberreichere Umgebung hingegen weiter ins Tieffeld verschoben sein.

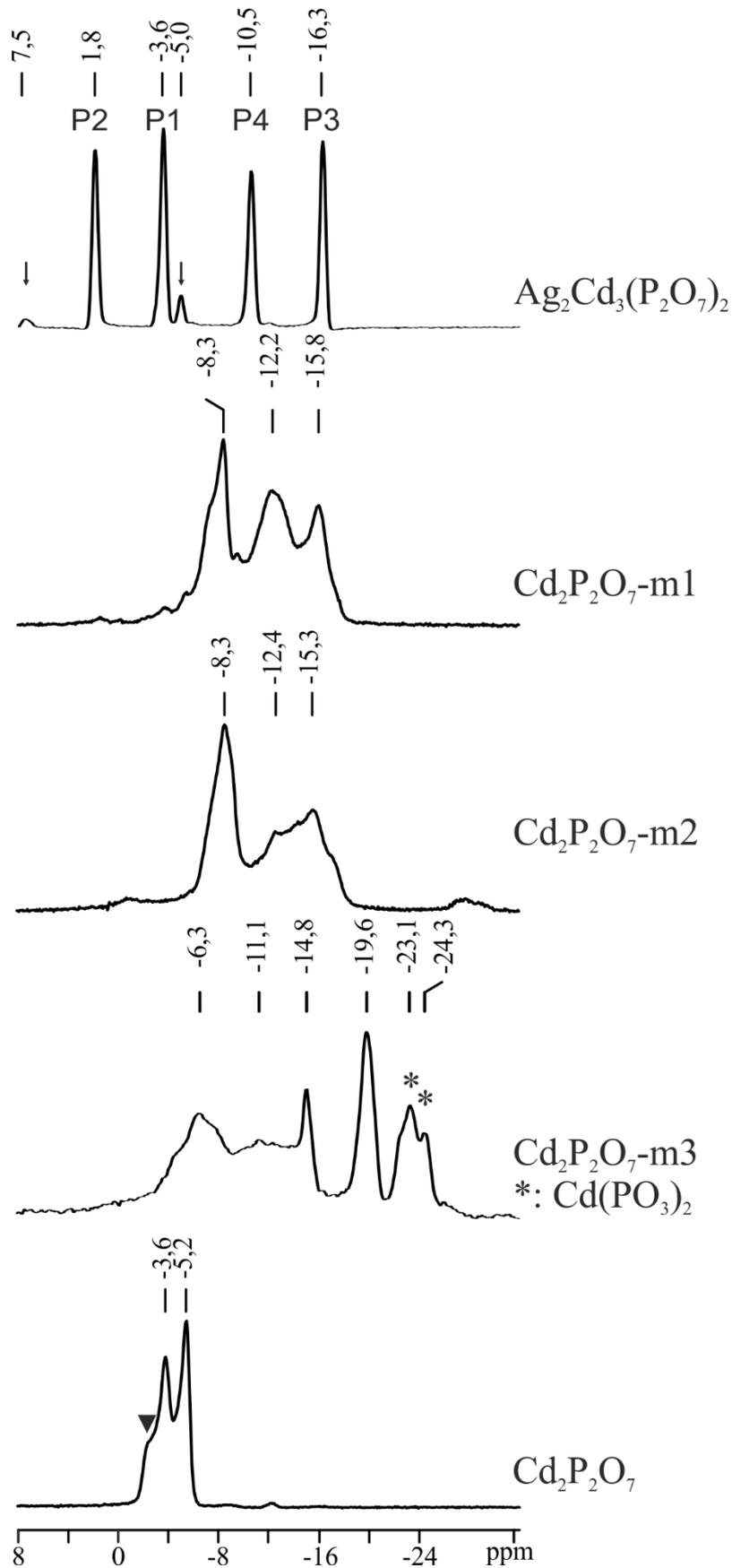


Abbildung 4.17: Experimentelle ^{31}P -MAS-NMR-Spektren der erhaltenen Phasen. Pfeile kennzeichnen nicht identifizierbare Nebenphase. Die, mit einem Dreieck markierte Schulter, im untersten Spektrum resultiert aus einem, bei der Messung dejustierten magischen Winkel.

Für $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m1 sinkt die Besetzung einer dieser Lagen (P1 oder P2) fast auf null, während sich bei den anderen Signalen lediglich die Verschiebung geringfügig ändert. $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m1 und $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m2 zeigen nahezu identische ^{31}P -MAS-NMR-Spektren. Das bei 450 °C gebildete metastabile $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m3 zeigt ein deutlich verändertes Spektrum. Außerdem bildet sich die Nebenphase $\text{Cd}(\text{PO}_3)_2$ aus. Die Signale der beiden Phosphorlagen des Metaphosphates sind als Q2-Einheiten weiter ins Hochfeld verschoben und finden sich im Spektrum bei -23,1 und -24,3 ppm. Ein weiteres durch das Tempern hinzugekommene sehr prominente Signal findet sich bei -19,6 ppm. Das Pulverdiffraktogramm der entstandenen Phase lässt sich ein Stück weit durch eine Simulation von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in der Thortveititstruktur beschreiben. In dieser liegt eine einzelne Phosphorlage vor, welche das beobachtete Signal bei -19,6 ppm erzeugen könnte. Der Rest des Spektrums ähnelt mit Signalen bei -14,8, -11,1 und -6,3 ppm den Spektren von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m1 und $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m2. Da die angesprochene Simulation das experimentelle Pulverdiffraktogramm nicht vollständig erklärt, scheint die Struktur nicht ausschließlich aus dem thortveititähnlichen Strukturelement aufgebaut zu sein.

In den vom Thortveitit abweichenden Bereichen der Struktur scheint die Umgebung der Phosphoratome noch eher der von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m2 zu entsprechen. Der Besetzungsfaktor dieser Phosphorlagen scheint jedoch etwas geringer zu sein. Die Möglichkeit, dass sich beim Tempern bei 450 °C die Phase nur teilweise in $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m3 umgewandelt hat und die Signale bei -14,8, -11,1 und -6,3 ppm der nichtumgesetzten Phase $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m2 zuzuordnen sind, muss ebenfalls in Erwägung gezogen werden. Die experimentellen Pulverdiffraktogramme scheinen jedoch eher dagegen zu argumentieren, auch wenn die Interpretation aufgrund der teilweise sehr breiten Signale und Überlagerungen im Fingerprintbereich der beiden Guinieraufnahmen nicht eindeutig ist.

Das Spektrum der bei 500 °C erhaltenen Phase zeigt zwei klare Signale gleicher Intensität bei -3,6 und -5,2 ppm. Dies entspricht dem erwarteten Spektrum des thermodynamisch stabilem $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$, was bereits die Auswertung der Guinieraufnahme dieser Phase gezeigt hat.

4.4.5 Deinterkalation von AgCdPO_4

Versuche zur Bestimmung der Gitterparameter der erhaltenen unbekanntenen Phase blieben erfolglos. Unter Berücksichtigung der Elemente Cd, P, Ag und Br zeigt die EDX-Analyse einen Silbergehalt von 13 % an, von denen 3,4 % auf im Produktgemisch verbliebenen Silberbromids fallen. Auf Cadmium und Phosphor entfallen jeweils 51,3 und 32,3% der Gesamtzusammensetzung. Somit ergibt sich ein Verhältnis Ag : Cd von 0,2 : 1, was 80 % deinterkaliertem Silbers entspricht. Ein weiteres Experiment in dem die Probe nach Deinterkalation drei Wochen bei 350 °C getempert wurde zeigt die Bildung von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Vier

Reflexe im Diffraktogramm können nicht eindeutig zugeordnet werden. Möglicherweise werden sie durch AgCdPO_4 mit veränderten Gitterparametern erzeugt (Reflexe: $4\theta / I_{\text{rel}} = 45,71^\circ / 23; 58,86^\circ / 72; 68,14^\circ / 47; 76,36^\circ / 100$).

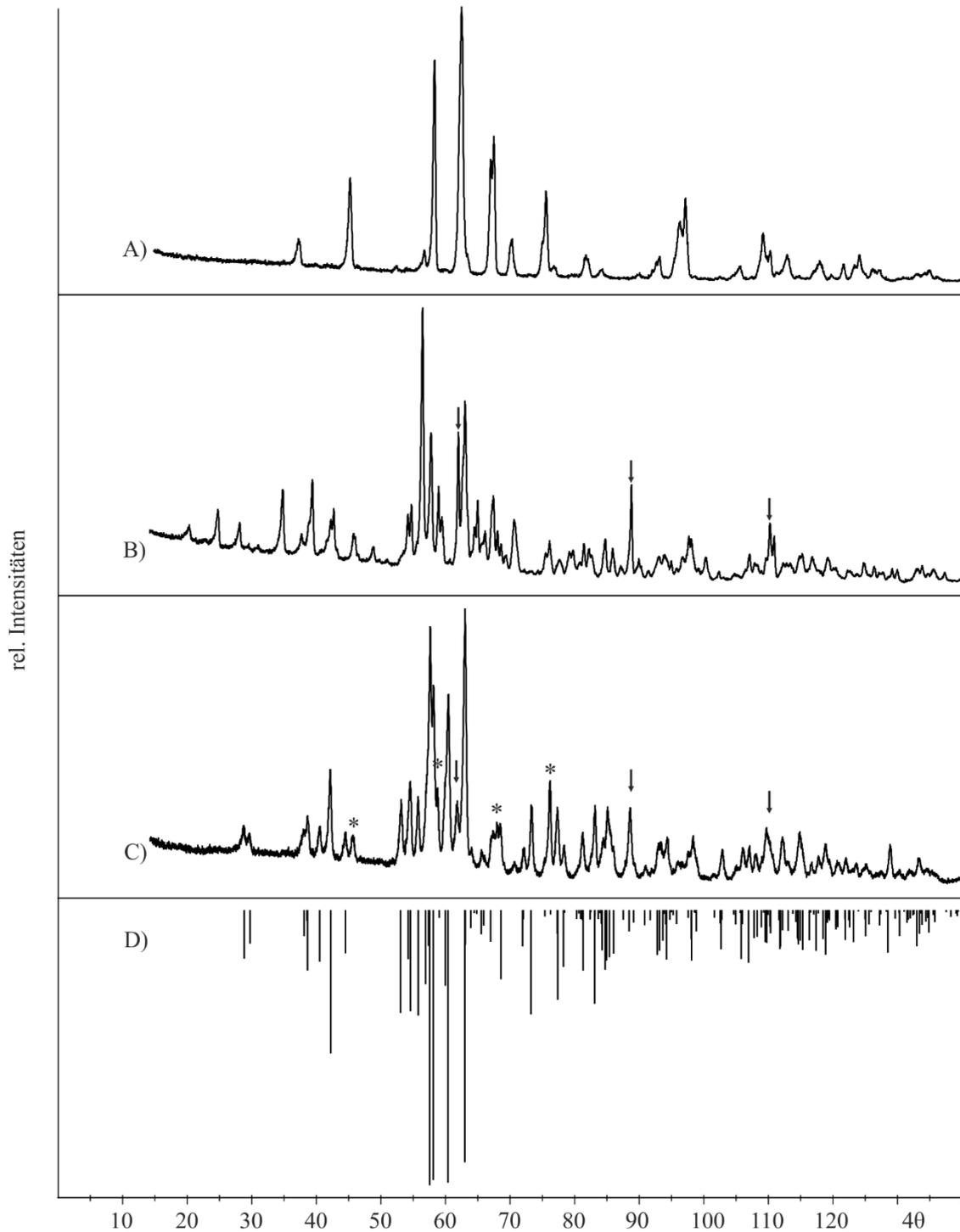


Abbildung 4.18: Deinterkalation von AgCdPO_4 . Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials AgCdPO_4 (A), des Reaktionsproduktes nach Deinterkalation (B) und nach Tempern des Deinterkalationsproduktes bei 350°C (C); Simulation von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[64]; Pfeile: AgBr ^[78]; *: nicht eindeutig zuzuordnende Reflexe.

Das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum der erhaltenen Verbindung zeigt zwei Signale bei 7,6 und 3,4 ppm im Verhältnis 2 : 1 (vgl. Abbildung 4.19). Die chemische Verschiebung liegt damit zwischen der des Ausgangsstoffes AgCdPO_4 und der von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

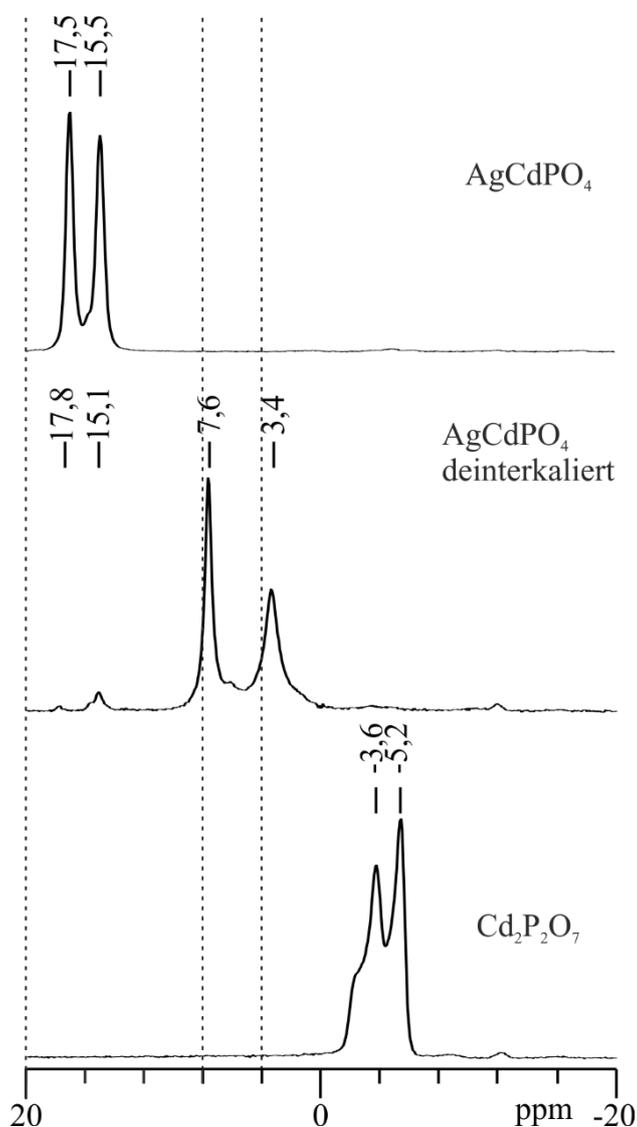


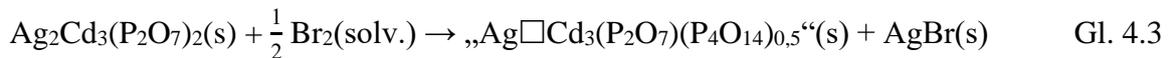
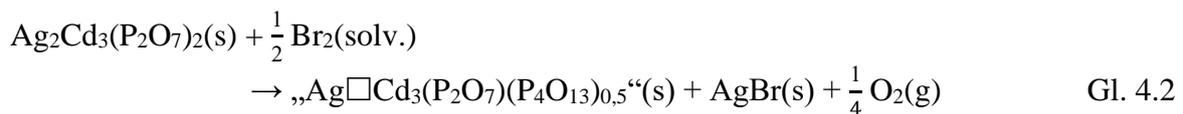
Abbildung 4.19: ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von AgCdPO_4 , dem Deinterkalationsprodukt und $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

4.4.6 Diskussion

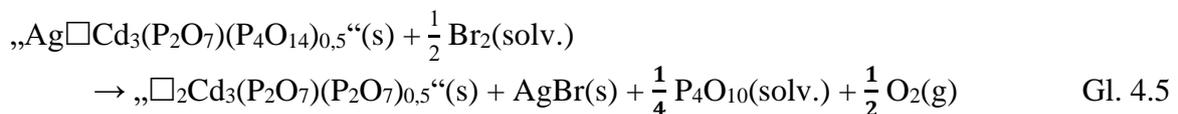
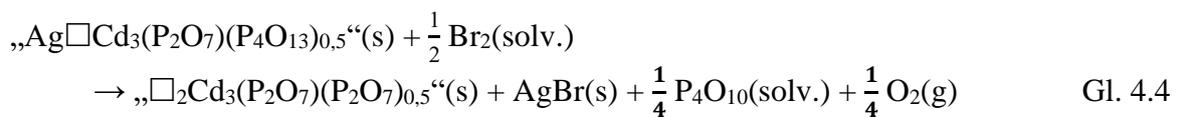
Silber-cadmium-pyrophosphat. Bei der Umsetzung von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Brom bildet sich Silberbromid, was durch Röntgenpulverdiffraktometrie belegt ist. Die EDX-Analyse zeigt, dass das Reaktionsprodukt kein Silber mehr enthält. Da im Waschwasser der Reaktion zudem Phosphat nachgewiesen wurde, ergibt sich die Erkenntnis, dass bei der Umsetzung von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit Brom formal $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ausgebaut wird. Dieser Ausbau kann – je nach Verhältnis $n(\text{Ag}) / n(\text{Br})$ und Reaktionstemperatur – vollständig oder teilweise erfolgen. Ab einem Verhältnis $n(\text{Ag}) / n(\text{Br}) = 1 / 2,5$ verläuft die Reaktion bei 82 °C in refluxierendem Acetonitril nach drei Tagen quantitativ. Sicher ist auch, dass bei vollständiger Deinterkalation

die entstandene metastabile Phase die Zusammensetzung des Pyrophosphats $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ aufweist, wie die vollständige Bildung der thermodynamisch stabilen Form von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bei 500°C aus $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ belegt.

Der mögliche Reaktionsverlauf lässt sich am besten in zwei Schritten verstehen. Im ersten dieser Schritte werden die Sauerstoffatome der Spitzen der Phosphatgruppen welche in Richtung der Silberschichten zeigen (P1, P2) oxidiert und es kommt zu einer Kopplung der Pyrophosphatgruppen. Ob die Oxidation zur Abspaltung von O_2 und der Bildung von Tetraphosphat $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ führt (Gl. 4.2) oder ob sie auf der Stufe von Peroxopyrophosphat $[\text{P}_4\text{O}_{14}]^{6-}$ stehen bleibt (Gl. 4.3) lässt sich nicht sagen. Die ^{31}P -NMR-Spektren des Reaktionsprodukts zeigen keine Signale, welche das Vorliegen solcher Strukturelemente bestätigen würden. Es könnte sich allerdings um eine nicht isolierbare Zwischenstufe auf dem Weg zum Produkt $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ handeln. Die Pyrophosphateinheiten welche in den thortveititähnlichen Schichten lokalisiert sind (P3, P4) bleiben bei dieser Reaktion unverändert.



Im zweiten Schritt kommt es zur Abspaltung von Sauerstoff und P_4O_{10} unter der Bildung von metastabilem $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Werden von intermediär gebildeten $[\text{P}_4\text{O}_{13}]^{6-}$ -bzw. $[[\text{P}_4\text{O}_{14}]^{6-}$ -Einheiten die jeweils endständigen Phosphoratome abgespalten so bleiben neu gebildete $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ -Einheiten zurück. Diese bestehen nunmehr aus jenen Phosphoratomen welche vor der Reaktion die Phosphorlage P1 und P2 (vgl. Abschnitt 4.4.4) besetzten (Gl. 4.4 und 4.5).



Hierdurch wird eine metastabile Form von Cadmiumpyrophosphat, $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$, gebildet, welche noch strukturelle Ähnlichkeiten mit $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ aufweist. Unverändert bleibt das aus P3 und P4 aufgebaute, thortveititähnliche Netzwerk aus Pyrophosphatgruppen. Diese These würde erklären, warum im ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ nur noch drei prominente Phosphorlagen anstelle der vier im Edukt zu erkennen sind.

Eine solche Oxidation von Oxidionen im Festkörper, wie sie vorstehend beschrieben wurde, wäre bei den hier herrschenden milden Bedingungen einzigartig. Möglich macht dies einerseits

die Struktur von Ag₂Cd₃(P₂O₇). Durch das Entfernen der Silberionen aus dem Kristallgitter treten terminale P-O-Bindungen an den Phosphatgruppen auf. Die naheliegende Reaktion um diese zu vermeiden ist die Kondensation dieser Phosphatgruppen. Die Triebkraft der Reaktion wiederum lässt sich in der Bildung von Silberbromid finden (vgl. Abschnitt 1).

Bei 120 °C wandelt sich Cd₂P₂O₇-m1 in eine weitere metastabile Form des Pyrophosphats um. Cd₂P₂O₇-m2 weist im Unterschied zur m1-Phase eine weitgehend homogene Elektronendichteverteilung auf. Dies zeigt sich im Diffraktogramm dieser Verbindung anhand des Reflexes (001), der – genau wie im Ag₂Cd₃(P₂O₇)₂ eine Intensität von nahezu null aufweist. Das kann bedeuten, dass bereits durch das moderate Erhitzen die Struktur in den von Silber entvölkerten Bereichen relaxiert. Durch weiteres Tempern bei 450 °C bildet sich die dritte metastabile Form, Cd₂P₂O₇-m3. Das Pulverdiffraktogramm dieser Phase konnte unter Annahme einer thortveitit-ähnlichen Struktur befriedigend simuliert werden. Bei 500 °C wandelt sich Cd₂P₂O₇-m3 schließlich in die thermodynamisch stabile Form von Cd₂P₂O₇ um. Diese Beobachtung stützt die Annahme, dass es sich bei den intermediär gebildeten Phasen um metastabile Formen des Pyrophosphats handelt. Gleichung 4.6. und 4.7 zeigen noch einmal schematisch den gesamten Reaktionsverlauf der Deinterkalation und anschließenden thermischen Umwandlungen. Tabelle 4-4 zeigt eine Zusammenstellung der erhaltenen Verbindungen mit zugehörigen Gitterparameter. Ein Überblick über die erhaltenen Pulverdiffraktogramme der einzelnen Phosphate ist in Abbildung 4.20 gegeben.

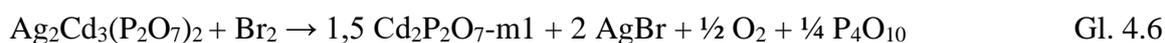


Tabelle 4-4: Deinterkalation von Ag₂Cd₃(P₂O₇)₂. Erhaltene Phosphate mit Gitterparametern.

	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>α</i> (°)	<i>β</i> (°)	<i>γ</i> (°)	V (Å ³)	Z
Ag ₂ Cd ₃ (P ₂ O ₇) ₂	5,487(1)	6,774(1)	16,490(2)	81,52(1)	82,65(2)	72,69(2)	576,46(17)	2
Cd ₂ P ₂ O ₇ -m1	5,466(1)	6,853(1)	17,849(3)	81,57(1)	90,35(2)	71,98(2)	627,99(2)	4
Cd ₂ P ₂ O ₇ -m2	6,742(4)	18,049(6)	6,7187(7)		96,01(5)		813,10(56)	6
Cd ₂ P ₂ O ₇ -m3	6,7505(5)	8,5811(5)	4,6626(3)		101,66(5)		264,52(6)	2
Cd ₂ P ₂ O ₇ ^[62]	6,6075(13)	6,6371(13)	6,7887(14)	95,82(3)	115,13(3)	82,24(3)	266,75(11)	2

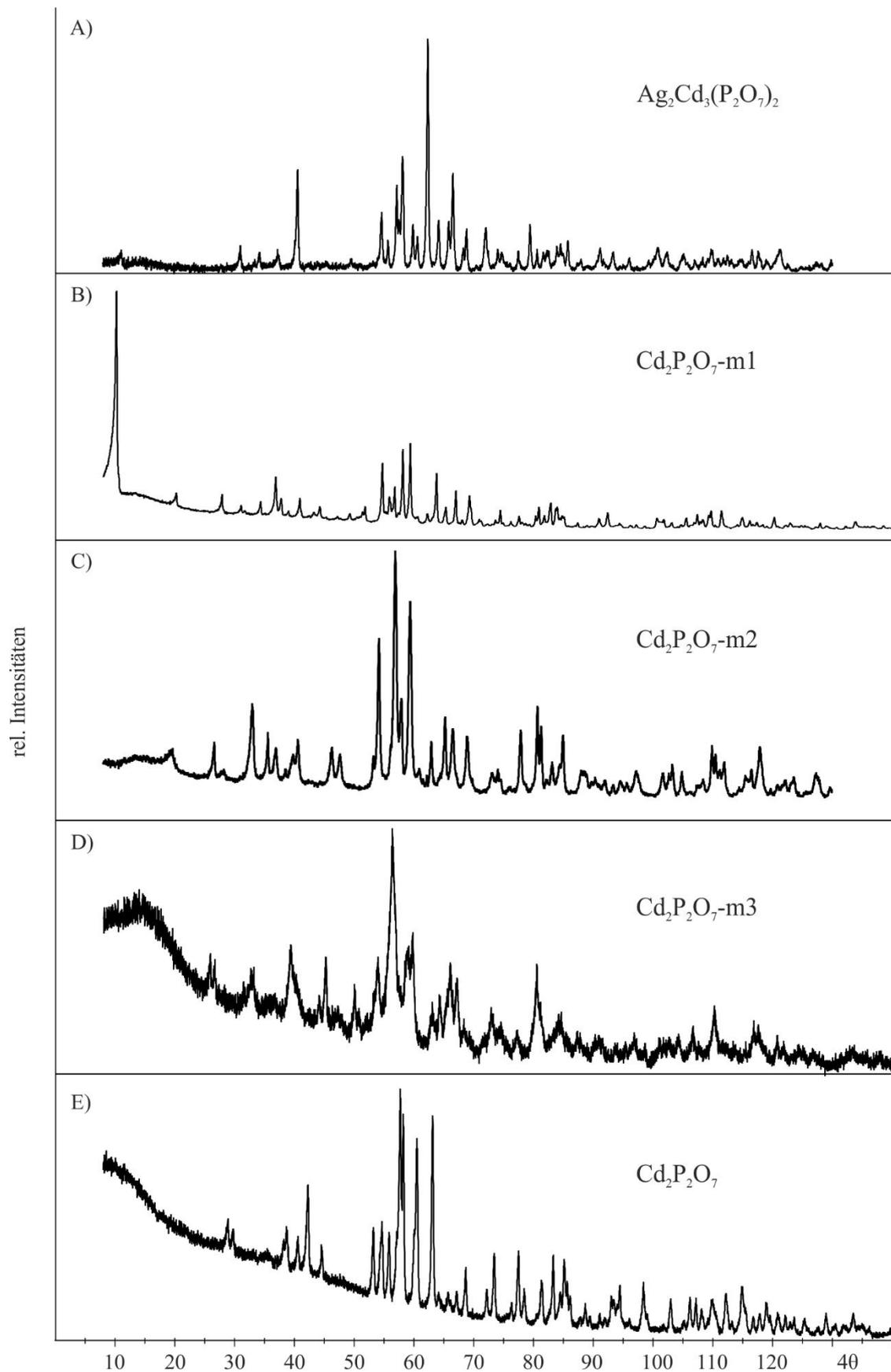
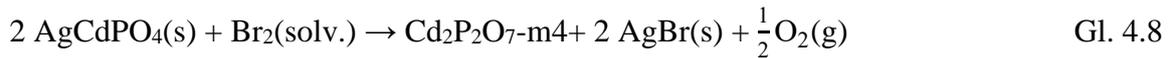


Abbildung 4.20: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahmen von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (A); $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ (B); $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m2}$ (C); $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m3}$ (D); $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[64] (E).

Silber-cadmium-orthophosphat. Ähnlich zur oben besprochenen Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ können auch hier zwei mögliche Reaktionswege diskutiert werden.

1. Abspaltung von Sauerstoff und Kondensation von $[\text{PO}_4]^{3-}$ zu Pyrophosphat.

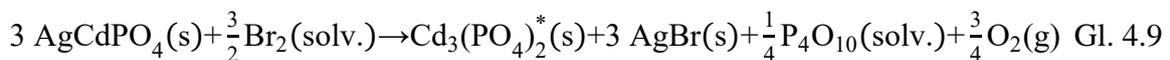
Dass es durch Deinterkalation von AgCdPO_4 zu einer oxidativen Kopplung von Orthophosphatgruppen zu Pyrophosphaten kommt (Reaktionsgleichung 4.8), scheint bei Betrachtung der Struktur von AgCdPO_4 unwahrscheinlich (vgl. Abschnitt 4.3.1).



Dadurch, dass alle Phosphatgruppen über sämtliche Spitzen mit CdO_6 -Oktaedern verknüpft sind, entstehen durch das Entfernen der Silberatome keine terminalen Sauerstoffatome. Für die Bildung von Pyrophosphatgruppen spricht allerdings, dass sich das Produkt der Deinterkalation nach längerem Tempern bei 350°C zu $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ umsetzt. Auch die Verschiebung der Signale des ^{31}P -MAS-NMR-Spektrums ins Hochfeld sind ein Indiz für eine Kondensation der Phosphatgruppen im Vergleich zum Ausgangsmaterial.

2. Abspaltung von Sauerstoff und P_4O_{10} unter Bildung von metastabilem $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$.

Die zweite Möglichkeit betrachtet die Bildung eines metastabilen Cadmiumorthophosphates welches durch die Oxidation von Sauerstoff durch Brom bei gleichzeitiger Abspaltung von P_4O_{10} entsteht (Gl. 4.9).



Die ^{31}P -Resonanzen im NMR-Spektrum des Deinterkalationsprodukts liegen mit $\delta_{iso} = 6,6$ und $3,4$ ppm knapp unterhalb derer des thermodynamisch stabilen $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$. Dieses weist sechs Phosphorlagen bei $7,9 < \delta_{iso} < 22,0$ auf^[56]. Damit ist das ^{31}P -MAS-NMR-Spektrum kein Beleg für das Auftreten von Orthophosphatgruppen. Komplettausschließen lassen sich diese aufgrund des Spektrums allerdings auch nicht. Es wurde versucht, Simulationen auf Grundlage der Beugungsdaten bekannter Verbindungen des Typs MPO_4 mit zwei Phosphorlagen an das experimentelle Pulverdiffraktogramm anzupassen, was allerdings zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis führte. Auch mit einer Simulation $\square_x\text{Ag}_{1-x}\text{CdPO}_4$ auf Grundlage von AgCdPO_4 lässt sich die erhaltene Guinieraufnahme nicht beschreiben.

Zusammengenommen erscheint die unter 1. beschriebene Reaktion (Gl. 4.8) als wahrscheinlicher. Letztlich müssen aber alle Theorien über die Art der durch die Umsetzung von AgCdPO_4 mit Brom erhaltenen Verbindung als spekulativ bezeichnet werden.

5 Silber-zink-pyrophosphat

Im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{ZnO} / \text{PO}_{2,5}$ waren zu Beginn der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation die quaternären Phosphate $\text{AgZn}(\text{PO}_3)_3$ ^[81], $\text{Ag}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$ ^[82] und AgZnPO_4 (zwei Polymorphe)^[83,84] bekannt. Um die Ergebnisse aus der Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ besser einordnen zu können, sollte die analoge Zinkverbindung hergestellt werden und die Versuche entsprechend auf diese übertragen werden.

5.1 Synthese und Charakterisierung von $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Die Zielverbindung konnte aus stöchiometrischen Mengen AgNO_3 , Zn und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ über den nasschemischen Syntheseweg (vgl. Abschnitt 2.3) erhalten werden. Das Phosphat bildet sich ab etwa 300 °C neben $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Bei 400 °C wurde es phasenrein erhalten. Ab 450 °C zeigen die Pulverdiffraktogramme ausschließlich $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ an. Vorstellbar ist, dass die Silberkomponente bei dieser Temperatur als amorphes AgPO_3 in der Guinieraufnahme nicht mehr sichtbar ist oder, dass Silberionen in die Ampullenwand diffundieren.

Das Pulverdiffraktogramm der erhaltenen Phase wurde auf der Grundlage von $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[85] indiziert. Mit den Gitterparametern $a = 5,327(1)$, $b = 6,326(1)$, $c = 16,597(3)$, $\alpha = 80,30(2)^\circ$, $\beta = 81,03(2)^\circ$, $\gamma = 72,87(2)^\circ$ können die Reflexlagen gut simuliert werden. Die Intensitäten werden erst durch eine simulierte Teilbesetzung der Silberlagen gut wiedergegeben. Die beste Übereinstimmung zeigt die Simulation von „ $\text{Ag}_{1,6}\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “. Die EDX-Analyse der Verbindung zeigt ein Stoffmengenverhältnis $n(\text{Ag}) : n(\text{Zn})$ von 1,5 : 3. Auf die Möglichkeit der Bildung einer Silber- bzw. Silberoxiddefizitären Verbindung wird weiter unten näher eingegangen (Abschnitt 5.3). Ein Vergleich des experimentellen Pulverdiffraktogramms mit der Simulation ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

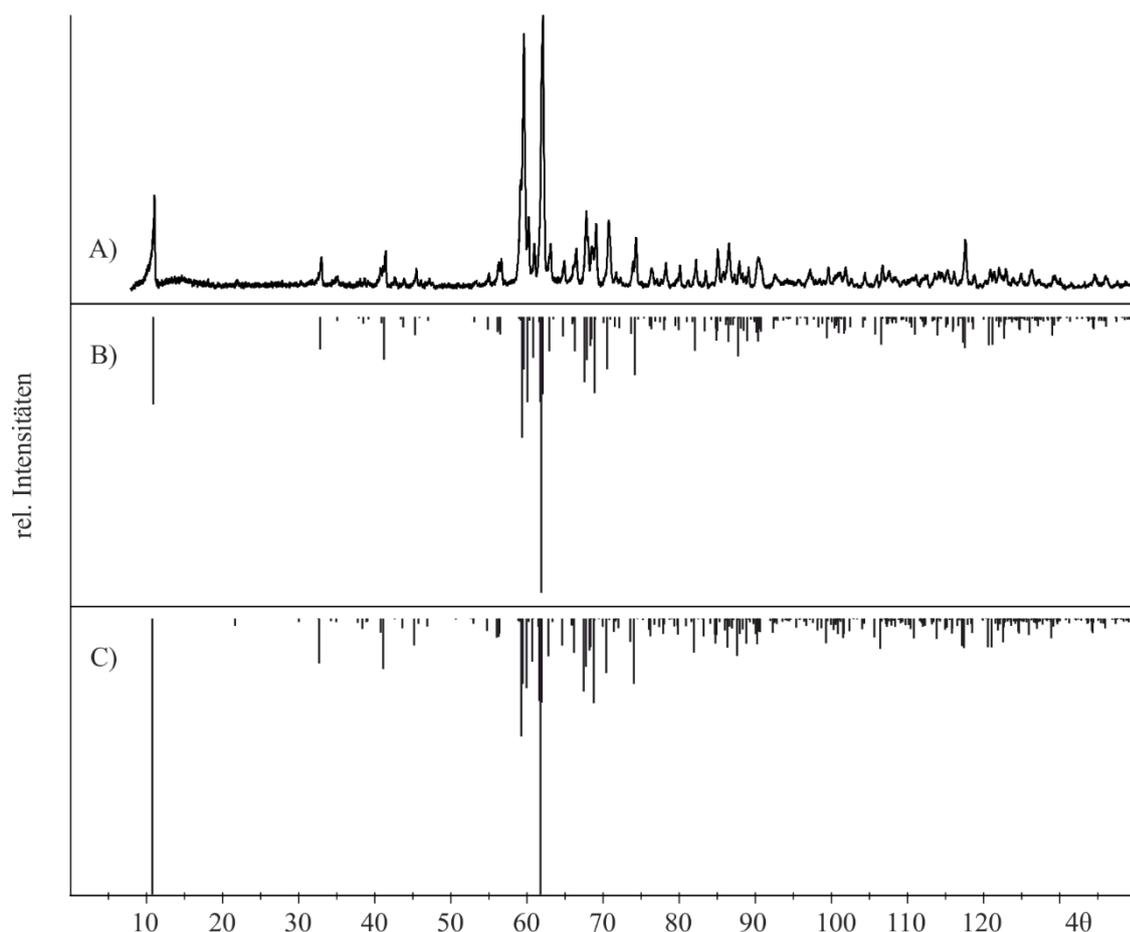


Abbildung 5.1: $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 333 (A); Simulation von „ $\text{Ag}_{1,6}\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ (B); Simulation von $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (C). Beide Simulationen nach isotyper Cobaltverbindung^[85].

Der Versuch $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ über eine direkte Festkörpersynthese aus $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und ZnP_2O_7 herzustellen, war nicht erfolgreich. Bei 450 °C wurde wie bei zuvor beschriebenen Versuchen nur $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ nachgewiesen. Langes Tempern bei niedrigeren Temperaturen führte zwar zur Bildung von $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, eine vollständige Umsetzung konnte bei diesen Temperaturen aber nicht erreicht werden. Stattdessen bildete sich Silberorthophosphat. Die Experimente dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 5-1 zusammengefasst.

Tabelle 5-1: Experimente zur Synthese von $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ über nasschemische Route und direkte Festkörperreaktion.

Nr.	Edukte	Einwaage		ϑ (°C)	t^a (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
		(mg)	(mmol)			
307	AgNO_3	169,97	1,00	RT→300	1	$\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	ZnO	122,04	1,50	300	14	$\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	264,12	2,00	450	5	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
333	AgNO_3	475,69	2,80	100→320	1	b)
	Zn	274,65	4,20	320	8	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	739,52	5,60	400	8	$\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Fortsetzung von Tabelle 5-1.

334	AgNO ₃	475,60	2,80	100→320	1	b)
	Zn	274,65	4,20	400	5	Ag ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	739,68	5,60			
364	AgNO ₃	475,61	2,80	RT→300	1	b)
	Zn	274,49	4,20	300	3	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Zn ₂ P ₂ O ₇
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	739,44	5,60	400	7	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Zn ₂ P ₂ O ₇
				450	1	Zn ₂ P ₂ O ₇
				450	14	Zn ₂ P ₂ O ₇
308	Ag ₄ P ₂ O ₇	151,34	0,25	450	3	Zn ₂ P ₂ O ₇
	^{c)} Zn ₂ P ₂ O ₇	228,60	0,75			
365	Ag ₄ P ₂ O ₇	151,30	0,25	RT→300	1	b)
	^{c)} Zn ₂ P ₂ O ₇	228,53	0,75	300	7	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Zn ₂ P ₂ O ₇ , Ag ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂
				300	14	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Zn ₂ P ₂ O ₇ , Ag ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂
				350	13	Ag ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂ , Ag ₃ PO ₄

^{a)} Jeweils Tempern an Luft in Kieselglasampullen, zwischen den angegebenen Temperzeiten wurde das Pulver jeweils erneut verrieben^{b)} Es wurde keine Guinieraufnahme angefertigt.^{c)} Die Edukte wurden direkt miteinander verrieben.

Um auszuschließen, dass es sich bei der hergestellten Phase um ein Phosphat mit Silber- oder Silberoxiddefizit im Vergleich zur erwarteten Zusammensetzung handelt, wurden einige Versuche in alternativen Reaktionsgefäßen, Teflon und Porzellan durchgeführt, um eine Diffusion von Silberionen in die Glaswand zu verhindern (Tabelle 5-2). Ag₂Zn₃(P₂O₇)₂ wurde dabei nicht phasenrein erhalten. Neben hauptsächlich Silber- und Zinkpyrophosphat wurde die Bildung einer unbekannt Phase X1 beobachtet, die nicht genauer charakterisiert werden konnte (Reflexliste siehe Anhang Tabelle 13-11). Die Intensität des intensivsten Reflexes von X1 lag zwischen 10 und 20 % des intensivsten Reflexes der jeweiligen Hauptphase.

Tabelle 5-2: Experimente zur Synthese von Ag₂Zn₃(P₂O₇)₂ über nasschemische Route in Teflon und Porzellengefäßen.

Nr.	Edukte (Reaktionsgefäß)	Einwaage (mg)	(mmol)	ϑ (°C)	t (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
378	AgNO ₃	339,68	2,00	240	1	b)
	Zn	196,13	3,00	350	1	Ag ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂ , Zn ₂ P ₂ O ₇
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	531,18	4,00	380	8	Ag ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂ , Ag ₄ P ₂ O ₇ , X1 ^{c)}
	(Teflon)			400	8	Ag ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂ , Ag ₄ P ₂ O ₇ , X1 ^{c)}
383 A	AgNO ₃	237,91	1,40	RT→25	1	
	Zn	137,37	2,10	0	5	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Zn ₂ P ₂ O ₇ , AgZnPO ₄ , X1 ^{c)}
	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (Teflon)	369,80	2,80	380		
383 B	AgNO ₃	237,76	1,40	RT→25	1	
	Zn	137,24	2,10	0	5	Ag ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂ , Ag ₄ P ₂ O ₇ , Zn ₂ P ₂ O ₇ , AgZnPO ₄ , X1 ^{c) d)}
	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (Porzellan)	369,71	2,80	380		

^{a)} Jeweils Tempern an Luft, zwischen den angegebenen Temperzeiten wurde das Pulver jeweils erneut verrieben^{b)} Es wurde keine Guinieraufnahme angefertigt.^{c)} Reflexliste siehe Anhang^{d)} Die Bildung von fünf Phasen zeigt, dass sich das System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

5.2 Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Eine Suspension von $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ in Acetonitril wurde mit Brom umgesetzt. Das Beugungsdiagramm des Reaktionsproduktes zeigt die Bildung von Silberbromid an. Da dieses nicht über Flotation abgetrennt werden konnte, wurde das Produktgemisch mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen, wodurch Silberbromid abgetrennt wurde. Obwohl die EDX-Analyse einen Ausbau von etwa 50% Silber bestätigt, ist die Röntgenpulveraufnahme des Produkts nahezu identisch mit dem des Ausgangsmaterials (vgl. Abbildung 5.2).

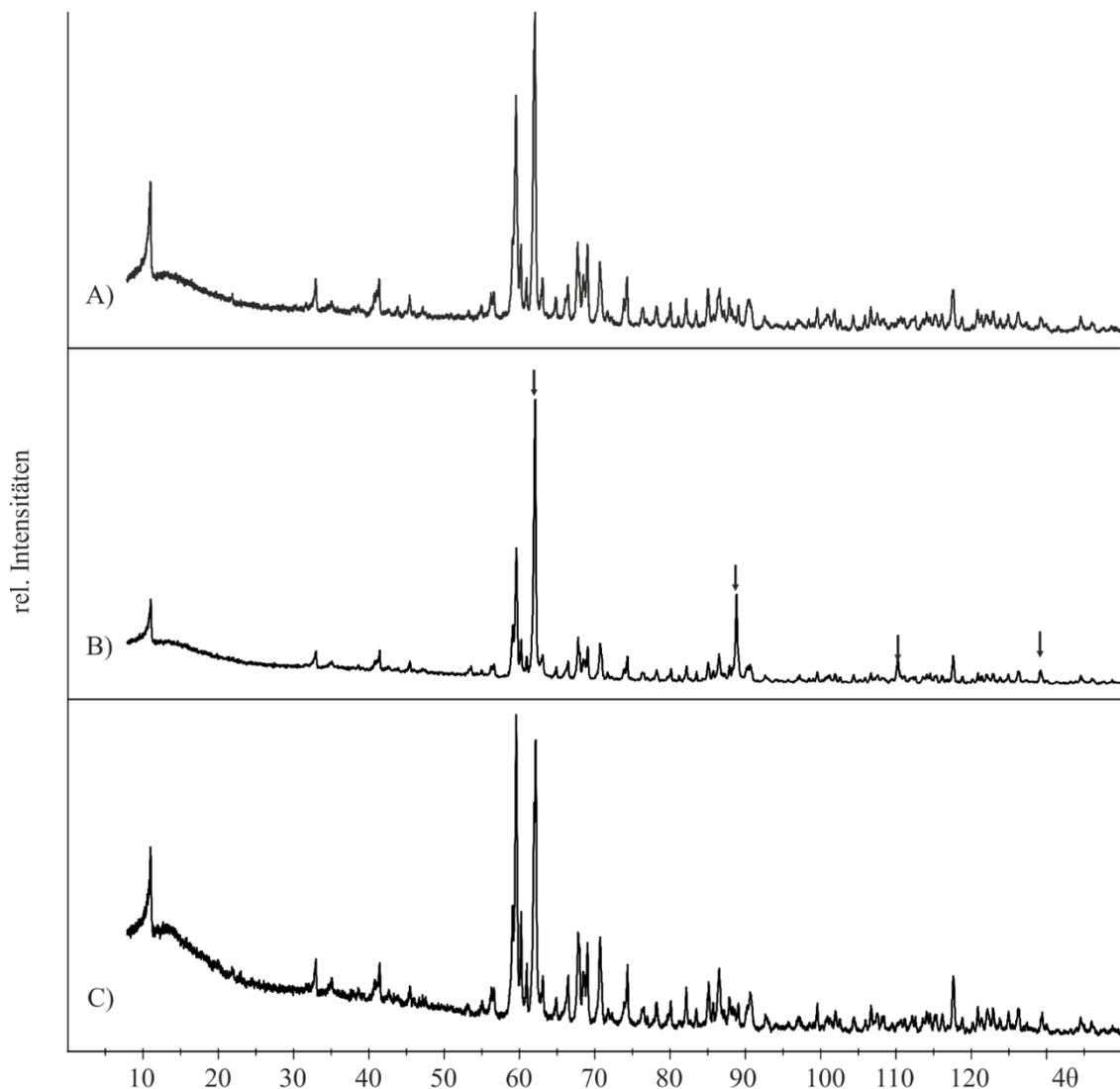


Abbildung 5.2: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterial (A), des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung mit Brom (B) und des Reaktionsprodukts nach Waschen mit Natriumthiosulfatlösung (C); Pfeile: AgBr ^[78].

5.3 Diskussion

Das Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ zeigt gegenüber der Simulation eine deutlich niedrigere Intensität des Reflexes (001) bei $4\theta \approx 10^\circ$. Eine Simulation von „ $\text{Ag}_{1,6}\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ gibt die Intensität gut wieder. Dass es sich bei der hergestellten Verbindung tatsächlich um ein Phosphat mit geringerem Silber bzw. Silberoxidanteil handelt, erscheint allerdings wenig wahrscheinlich. Eine 20 %ige Abweichung von der Einwaage lässt sich nur schwer erklären. Für eine Diffusion der Silberionen in die Glaswand erscheint die Reaktionstemperatur von $\vartheta = 300^\circ\text{C}$ zu gering. Da sich die Zielverbindung auf dem quasibinären Schnitt $\text{Ag}_3\text{PO}_4 / \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ befindet, ist auch die Bildung von röntgenographisch nicht erfassbarem Silbermetaphosphat unwahrscheinlich. Dies legt die Vermutung nahe, dass die ungewöhnlich niedrige Intensität des Reflexes (001) ein Resultat von Fehlordnungen in den thortveititähnlichen Schichten ist. Werden die Schichten durch Stapelfehler von ihrer korrekten Position in paralleler Richtung verschoben, resultiert dies in einer Aufweichung der Regelmäßigkeit der Struktur in der kristallographischen Achse senkrecht zu diesen Schichten. In diesem Fall wird demnach die Modulation der Elektronendichte entlang der kristallographischen c -Achse gestört, wodurch die beobachtete Intensität des Reflexes (001) von der berechneten abweicht. Ähnliche Beobachtungen gibt es im Bereich der Schichtsilikate. Auch hier führten Stapelfehler in den Schichten zu unvorhergesehenen Intensitäten in den Röntgenpulverdiffraktogrammen^[86,87]. Möglich ist, dass auch das isotype $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ eine Fehlordnung in den Thortveitit-Schichten aufweist. Da die Atome Silber und Cadmium jedoch nahezu gleichschwer sind, ist die Elektronendichte hier entlang der kristallographischen c -Achse, im Unterschied zu $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ gleichmäßig verteilt. Dadurch haben etwaige Stapelfehler keinen so großen Einfluss auf die Elektronendichteverteilung wie bei $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Durch Deinterkalation mit Brom wurde Silber aus dem Phosphat ausgebaut. Die EDX-Analyse zeigt an, dass sich der Silbergehalt der Probe durch die Umsetzung mit Brom etwa halbiert. Nach Ausweis der Pulverdiffraktogramme hat der Ausbau von Silber keinen merklichen Einfluss auf die Gitterkonstanten der Verbindung. Auch die Intensitäten ändern sich kaum. Allerdings wird die Interpretation der Ergebnisse etwas erschwert, da die Probe durch das Waschen mit Natriumthiosulfatlösung laut EDX-Analyse mit rund 7 % Schwefel verunreinigt wurde. Auch eine Verunreinigung mit Natrium kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da die Na-K_α -Linie mit der Zn-L_α -Linie zusammenfällt. Möglicherweise wurde Natrium auf die vakanten Silberplätze interkaliert.

6 Polynäre Silber-kupfer(II)-phosphate

6.1 Einführung

Innerhalb des Dreistoffsystems $\text{AgO}_{0,5} / \text{CuO} / \text{PO}_{2,5}$ existieren zwei polymorphe Formen von AgCuPO_4 ^[88] sowie $\text{Ag}_2\text{Cu}(\text{PO}_3)_4$ ^[89] und das Oxidphosphat $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ^[90]. Außerdem gibt es Hinweise auf das Pyrophosphat $\text{Ag}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ ^[90]. In vorangegangenen Arbeiten konnte diese Phase jedoch nicht bestätigt werden^[91].

Für Experimente zur oxidativen Kopplung von Phosphatgruppen könnten die beiden Polymorphe des Orthophosphats AgCuPO_4 geeignet sein. Die Strukturen sind aus $[\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2]^{2-}$ -Schichten aufgebaut, in denen Kupfer verzerrt quadratisch-pyramidal koordiniert ist. Die Schichten verlaufen parallel zur ac-Ebene (α -Form) bzw. ab-Ebene (β -Form). Zwischen diesen befinden sich jeweils Doppellagen von Silberionen. In beiden Strukturen sind die Phosphat-Tetraeder mit drei von vier Sauerstoffatomen über Spitzen oder Kanten mit $[\text{CuO}_5]$ -Polyedern verknüpft. Eine Spitze der Phosphatgruppen ist in Richtung Silberatome gerichtet. Durch Deinterkalation der Silberatome könnte es an diesen Stellen zur Kondensation und der topotaktisch kontrollierten Bildung von Pyrophosphatgruppen gemäß Gleichung 6.1 kommen.

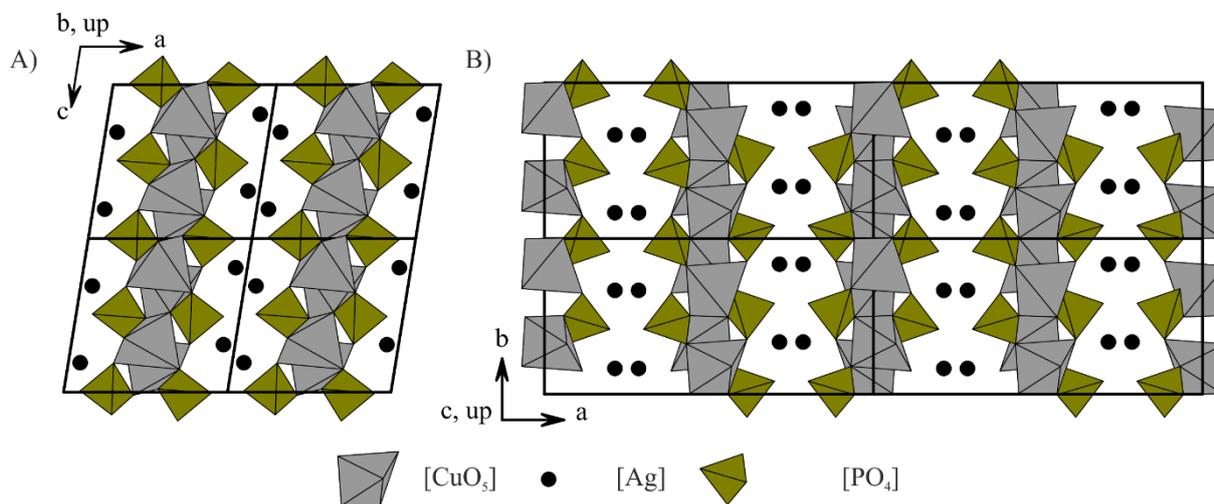


Abbildung 6.1: AgCuPO_4 . A) Projektion der Kristallstruktur der α -Form^[92] entlang $[010]$; B) Projektion der β -Form^[88] entlang $[001]$.

6.2 Synthese von Silber-kupfer(II)-orthophosphat

Beide Modifikationen des Orthophosphats konnten über die nasschemische Syntheseroute aus stöchiometrischen Mengen AgNO_3 , CuO und Phosphorsäure hergestellt werden. Bei tiefen Temperaturen um $\vartheta = 300\text{ °C}$ bilden sich beide Modifikationen. Längeres Tempern bei diesen Temperaturen begünstigt das monokline $\alpha\text{-AgCuPO}_4$ (vgl. Abbildung 6.2). Ab Temperaturen um $\vartheta = 600\text{ °C}$ wandelt sich dieses irreversibel in die orthorhombische β -Form um (vgl. Abbildung 6.3). Die Einwaagen und Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6-1 zusammengestellt.

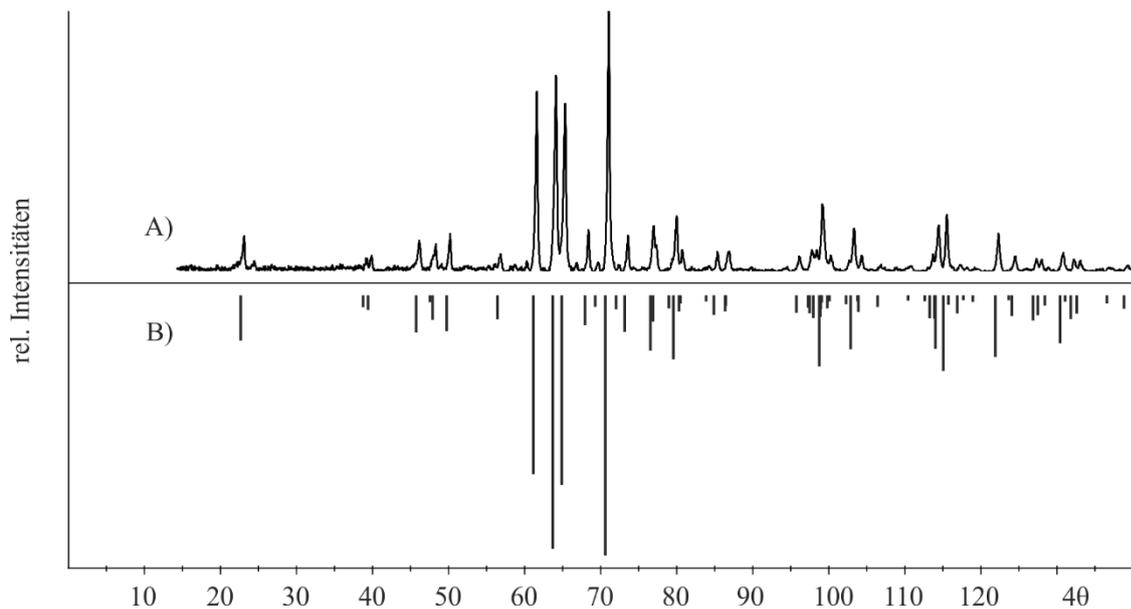


Abbildung 6.2: $\alpha\text{-AgCuPO}_4$. A) Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Exp. 139; B) Simulation nach^[92].

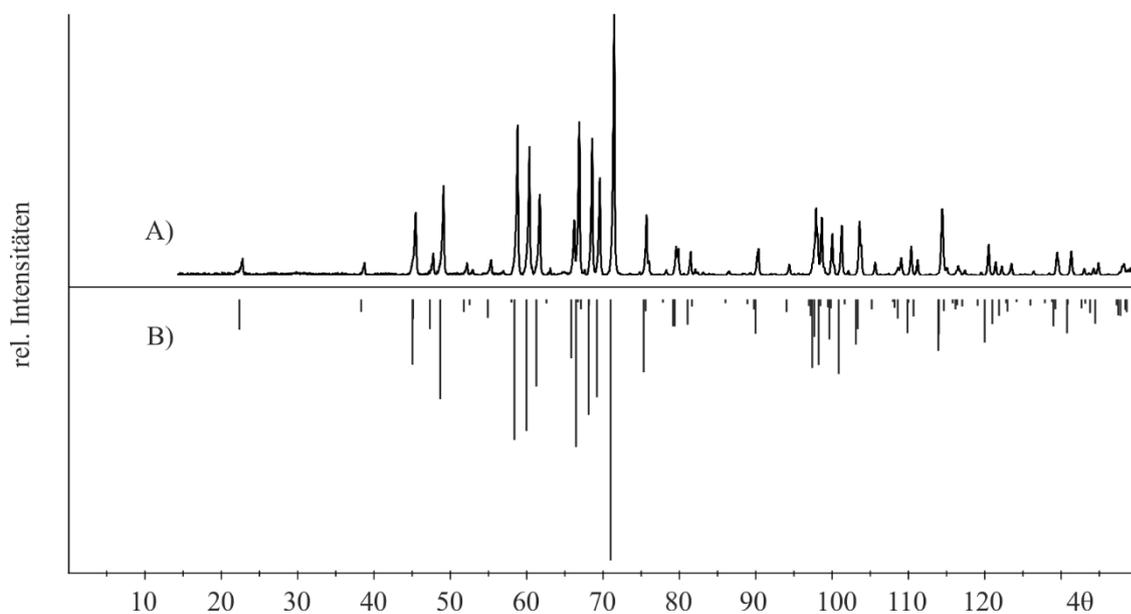


Abbildung 6.3: $\beta\text{-AgCuPO}_4$. A) Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 144; B) Simulation nach^[88].

Tabelle 6-1: Experimente zur Synthese von α - und β -AgCuPO₄ über die nasschemische Route.

Nr.	Ziel- verbindung	Edukte	Einwaage (mg) ^{c)} (mmol)		ϑ (°C)	t ^{a)} (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)	
03	β -AgCuPO ₄	AgNO ₃	318,88	1,88	300	1	AgCuPO ₄ (α , β), Ag ₃ PO ₄	
		CuO	149,30	1,88	400	6	AgCuPO ₄ (α , β)	
		H ₃ PO ₄	18,8	1,88	500	5	AgCuPO ₄ (α , β)	
			600	4	β -AgCuPO ₄			
139	α -AgCuPO ₄	AgNO ₃	679,53	4,00	250	5	α -AgCuPO ₄	
		CuO	318,20	4,00				
		H ₃ PO ₄	40,0	4,00				
144	β -AgCuPO ₄	AgNO ₃	849,35	5,00	400	1	b)	
		CuO	397,83	5,00	600	1		β -AgCuPO ₄
		H ₃ PO ₄	50,0	5,00				

^{a)} Jeweils Tempern an Luft in Kieselglasampullen, zwischen den angegebenen Temperzeiten wurde das Pulver jeweils erneut verrieben

^{b)} Es wurde keine Guinieraufnahme angefertigt.

^{c)} Angaben für H₃PO₄ in mL, restliche Angaben in mg, f(H₃PO₄) = 1,007.

6.3 Deinterkalation von Silber-kupfer(II)-orthophosphat

Silber-kupfer(II)-orthophosphat wurde sowohl mit Iod als auch mit Brom umgesetzt. Beide Halogene wurden jeweils im Überschuss zugegeben. Experimente mit Iod wurden in evakuierten Kieselglasampullen über mehrere Tage bei 150 bis 200 °C durchgeführt. Deinterkalationen mit Brom erfolgten in Acetonitril unter Rückfluss. Die Einwaagen und Reaktionsbedingungen der einzelnen Experimente sowie die Reaktionsprodukte nach Ausweis der Pulverdiffraktogramme sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst.

Tabelle 6-2: Experimente zur Deinterkalation von α - und β -AgCuPO₄.

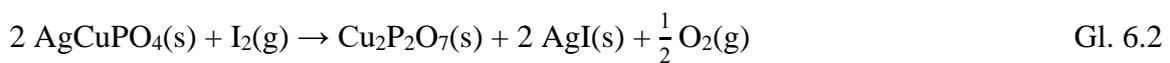
Nr.	Edukte Lösemittel	Einwaage (mg; mL) ^{b)} (mmol)		ϑ (°C)	t (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
134	β -AgCuPO ₄	107,72	0,40	200	6 ^{a)}	β -AgCuPO ₄ , AgI
	I ₂	359,26	1,42			
140	β -AgCuPO ₄	99,28	0,37	200	11 ^{a)}	α -Cu ₂ P ₂ O ₇ , AgI
	I ₂	489,86	1,93			
143	α -AgCuPO ₄	96,69	0,36	200	8 ^{a)}	α -Cu ₂ P ₂ O ₇ , AgI
	I ₂	554,57	2,18			
155	α -AgCuPO ₄	165,89	0,62	150	24 ^{a)}	α -AgCuPO ₄ , Cu _{1-x} Ag _x I
	I ₂	735,19	2,90			
393	β -AgCuPO ₄	453,79	1,70	82	1d	β -AgCuPO ₄ , AgBr
	Br ₂	1,0	19,5	82		
	Acetonitril	1,0				
394	α -AgCuPO ₄	303,40	1,14	82	1	α -AgCuPO ₄ , AgBr
	Br ₂	1,0	19,5	82	3	α -AgCuPO ₄ , AgBr
	Acetonitril	1,0				

^{a)} Tempern in evakuierter Kieselglasampulle

^{b)} Angaben für Acetonitril und Brom in mL, restliche Angaben in mg.

6.4 Diskussion

In mehreren Deinterkationsexperimenten wird der Ausbau von Ag₂O aus AgCuPO₄ durch die Bildung von Silberiod bzw. -bromid belegt. In den meisten Fällen lag neben dem Silberhalogenid nicht umgesetztes Ausgangsmaterial vor. Bei diesem wurde keine Änderung der Gitterparameter beobachtet, was bei einem verringerten Silbergehalt eventuell zu erwarten gewesen wäre. Möglicherweise war die Menge des deinterkalierten Silbers hierfür zu gering. Die Deinterkation mit Iod führte in zwei Fällen zur Bildung von Kupferpyrophosphat neben Silberiodid (Versuch 140, 143). Dies belegt die Kondensation der Orthophosphatgruppen im α - und β -AgCuPO₄ (vgl. Gl. 6.2).



Wahrscheinlich bildete sich intermediär eine metastabile Modifikation des Pyrophosphates welche bei der gegebenen Reaktionstemperatur $\vartheta = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ bereits zum thermodynamisch stabilen Cu₂P₂O₇ weiterreagiert.

Die Guinieraufnahmen zu den beschriebenen Versuchen mit Iod sind in Abbildung 6.4 zusammengefasst. In einigen Fällen (Versuch 140 und 143; vgl. Tabelle 6-2) stimmt die experimentell beobachtete Intensität der Reflexe von γ -AgI nicht mit der Simulation überein (Abbildung 6.4 C und D). Dies hängt vermutlich mit Textureffekten zusammen. Silberiodid, welches in diesen Versuchen in Form von Kristallen angefallen war, konnte durch Mörsern der Probe nicht ausreichend zerkleinert werden. Dadurch nehmen die Kristalle durch ihre hexagonale Form eine Vorzugsrichtung auf dem Probenträger ein, wodurch gewisse Netzebenen statistisch gesehen häufiger in Reflexionsstellung geraten als andere und somit an Intensität gewinnen.

Das in Versuch 155 gebildete Kupfer(I)-iodid weist mit $a = 6,245 \text{ \AA}$ einen signifikant größeren Wert auf, als in der Literatur berichtet ($6,03 \text{ \AA} \leq a(\text{CuI}) \leq 6,18 \text{ \AA}$ ^[93,94,95]). Dies erklärt sich durch den Einbau von Silberionen in die Struktur (Effektive Ionenradien für KZ = 4: $r_{\text{Ag}^+}^{\text{eff}} = 1,00 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cu}^+}^{\text{eff}} = 0,60 \text{ \AA}$ ^[96]). Die Elementarzelle von AgI ist mit $a \approx 6,50 \text{ \AA}$ ^[97,98,99] deutlich größer. Aufgrund der geringen Anzahl an Reflexen wurde die Gitterparameteranpassung von Hand durchgeführt

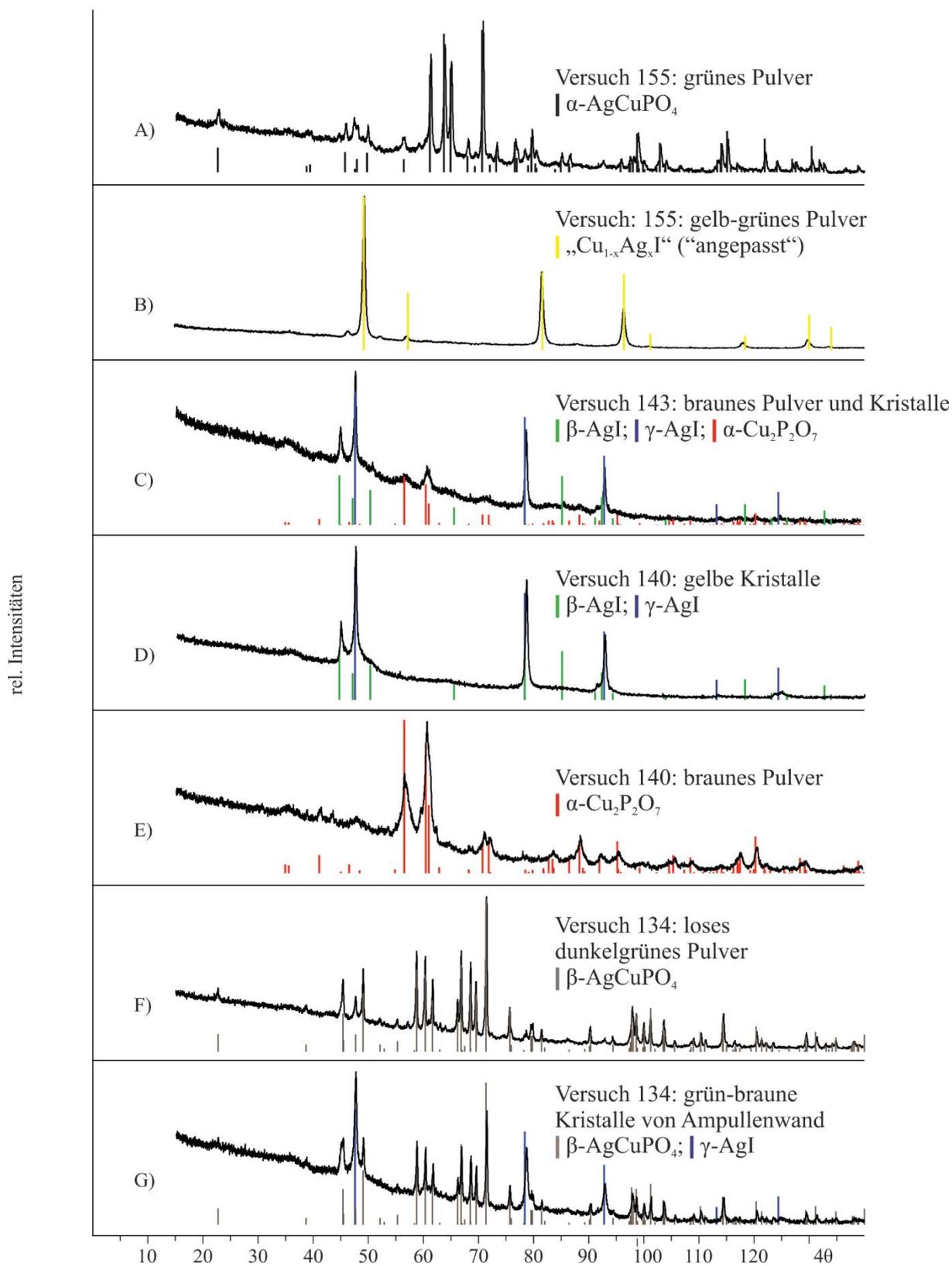


Abbildung 6.4: Guinieraufnahmen zu Deinterkalationsversuchen an α - bzw. β -AgCuPO₄ mit Iod; mit Simulationen von γ -AgI^[99] (blau), β -AgI^[100] (grün), „Cu_{1-x}Ag_xI“ mit angepasstem Gitterparameter (gelb), β -AgCuPO₄ (grau), α -AgCuPO₄ (schwarz) und α -Cu₂P₂O₇ (rot)^[75].

7 Das quasi-ternäre System $\text{AgO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$

7.1 Einführung

In der Literatur waren zu Beginn dieser Arbeit drei quasi-ternäre Phasen im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ bekannt und anhand von Pulverdiffraktogrammen charakterisiert. Für $\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$ ^[101] und AgNiPO_4 ^[102] wurden Gitterparameter bestimmt. Beide Phosphate sind isotyp zur jeweiligen Cobalt- und Zinkverbindung^[81]. Dem Orthophosphat „ $\text{Ag}_3\text{Ni}_6(\text{PO}_4)_5$ “ wird ein Pulverdiffraktogramm zugeordnet, in welchem zusätzlich Reflexe von $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ zu erkennen sind^[61]. Weiter werden die folgenden Randphasen beschrieben: $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[103], $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[74], $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ^[104], $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$ ^[105], Ag_3PO_4 ^[106], $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ^[107], $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ^[108], AgPO_3 ^[109] und Ag_2NiO_2 ^[110]. Die Verbindungen $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$, $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ und AgNiO_2 stellen unter den hier gewählten Reaktionsbedingungen keine thermodynamischen Gleichgewichtsphasen dar. Kristalle von $\text{NiP}_4\text{O}_{11}$ können aus P_4O_{10} -haltigen Schmelzen erhalten werden^[105]. $\text{Ag}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ lässt sich aus $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ durch Ionenaustausch herstellen^[108]. Ag_2NiO_2 wird aus Ag_2O und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durch Tempern unter Sauerstoffdruck erhalten^[110].

7.2 Synthese und Gleichgewichtuntersuchungen

Die Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ wurden sowohl mittels nasschemischer Vorläufersynthesen als auch über direkte Festkörperreaktionen von Silber- und Nickelphosphaten durchgeführt (vgl. Abschnitt 2.3). Die Experimente sind mit Einwaagen sowie Kalzinierungszeiten und -temperaturen in Tabelle 7-1 zusammengefasst. Im Phasendreieck (Abbildung 7.1) sind die Einwaagepunkte und resultierenden Gleichgewichtsbeziehungen bei $\vartheta = 700 \text{ °C}$ dargestellt.

Tabelle 7-1: Gleichgewichtsexperimente im System AgO_{0,5} / NiO / PO_{2,5}.

Nr.	Zielverbindung	Edukte	Einwaage (mg) ^{e)} (mmol)		g (°C)	t (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
39	„Ag ₃ Ni ₆ (PO ₄) ₅ “ ^{b)}	Ag ₃ PO ₄	83,65	0,20	500	12	Ni ₃ (PO ₄) ₂ , AgNiPO ₄
		Ni ₃ (PO ₄) ₂	146,38	0,40	700	7	Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ , Ni ₃ (PO ₄) ₂
					800	4	Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ , Ni ₃ (PO ₄) ₂
46	„Ag ₂ Ni ₃ (P ₂ O ₇) ₂ “ ^{b)}	AgNO ₃	237,76	1,40	300	1	amorph
		Ni(OH) ₂	194,61	2,10	600	12	Ni ₂ P ₂ O ₇ , Ag ₄ Ni ₂ (P ₂ O ₇) ₂
		H ₃ PO ₄	28,00	2,80			
108	„Ag _{5,3} NiP _{3,7} O _{16,55} “ ^{a)}	AgNO ₃	433,18	2,55	400	1	amorph
		Ni(OH) ₂	46,35	0,50	600	1	Schmelze, amorph
		0,1M H ₃ PO ₄	17,8	1,78			
109	„Ag ₂ NiP ₂ O ₇ “ ^{b)}	Ag ₄ P ₂ O ₇	363,50	0,60	550	1	amorph
		Ni ₂ P ₂ O ₇	175,00	0,60	600	2	Ni ₂ P ₂ O ₇ , Ag ₄ Ni ₂ (P ₂ O ₇) ₂
					700	6	Ni ₂ P ₂ O ₇ ^{d)}
110	„Ag ₂ NiP ₂ O ₇ “ ^{b)}	Ag ₄ P ₂ O ₇	363,50	0,60	550	2	amorph
		Ni ₂ P ₂ O ₇	175,00	0,60	600	2	Ni ₂ P ₂ O ₇ , Ag ₄ Ni ₂ (P ₂ O ₇) ₂
					700	6	Ni ₂ P ₂ O ₇ ^{d)}
133	„Ag ₆ Ni ₃ (PO ₄) ₄ “ ^{b)}	Ag ₃ PO ₄	418,78	1,00	500	9	AgNiPO ₄ , Ni ₃ (PO ₄) ₂
		Ni ₃ (PO ₄) ₂	183,05	0,50			
138	Ag ₅ NiP ₃ O ₁₁ ^{a)}	AgNO ₃	424,60	2,50	400	2	amorph
		Ni(OH) ₂	46,38	0,50	500	7	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Ag ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)
		0,1M H ₃ PO ₄	15,0	1,50	600	1	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Ag ₃ PO ₄ , Ag ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)
154	„Ag ₂ Ni ₃ P ₃ O _{11,5} “ ^{a)}	AgNO ₃	283,12	1,67	300	3	amorph
		Ni(OH) ₂	231,77	2,50	400	6	amorph
		0,1M H ₃ PO ₄	25,00	2,50	500	3	amorph
					600	6	AgNiPO ₄ , Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ , Ni ₂ P ₂ O ₇ , Ag ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)
					700	2	Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ , Ni ₂ P ₂ O ₇ , Ag ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)
					700	10	Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ , Ni ₂ P ₂ O ₇ , Ag ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)
176	“Ag ₆ Ni(P ₂ O ₇) ₂ ” ^{a)}	AgNO ₃	1019,3	6,00	400	2	amorph
		Ni(OH) ₂	92,76	1,00	500	2	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Ag ₄ Ni ₂ (P ₂ O ₇) ₂
		(NH ₄) ₂ HPO ₄	528,19	4,00	550	4	Schmelze
177	„Ag ₄ Ni ₄ (P ₂ O ₇) ₃ “ ^{a)}	AgNO ₃	543,65	3,20	400	2	amorph
		Ni(OH) ₂	296,69	3,20	500	2	Ni ₂ P ₂ O ₇ , Ag ₄ Ni ₂ (P ₂ O ₇) ₂
		(NH ₄) ₂ HPO ₄	633,86	4,80	550	4	Ni ₂ P ₂ O ₇ , Ag ₄ Ni ₂ (P ₂ O ₇) ₂
187	„Ag ₃ Ni ₃ P ₄ O ₁₉ “ ^{a)}	AgNO ₃	203,81	1,2	400	1	amorph
		Ni(OH) ₂	111,35	1,2			Ag ₄ Ni ₂ (P ₂ O ₇) ₂
		(NH ₄) ₂ HPO ₄	211,36	1,6	550	4	Ag ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇), Ag ₄ Ni ₂ (P ₂ O ₇) ₂
			700	7	Ni ₂ P ₂ O ₇ , Ag ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇)		
192	„Ag ₆ Ni ₃ P _{5,5} O _{25,75} “ ^{a)}	AgNO ₃	713,43	4,20	400	1	amorph
		Ni(OH) ₂	194,77	2,10	500	2	Ag ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇), Ag ₄ Ni ₂ (P ₂ O ₇) ₂ , Ag ₄ P ₂ O ₇
		(NH ₄) ₂ HPO ₄	508,53	3,85	700	3	Ag ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇), Ag ₄ Ni ₂ (P ₂ O ₇) ₂ , Ag ₄ P ₂ O ₇
					700	5	Schmelze, amorph

Fortsetzung I von Tabelle 7-1.

193	„ $\text{AgNi}_5\text{P}_4\text{O}_{15,5}$ “ ^{a)}	AgNO_3	170,20	1,00	400	1	amorph
		$\text{Ni}(\text{OH})_2$	463,56	5,00	500	2	amorph
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	528,56	4,00	700	3	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$
					700	5	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$
197	„ $\text{Ag}_3\text{Ni}_4\text{P}_5\text{O}_{18}$ “ ^{b)}	Ag_3PO_4	62,80	0,15	500	10	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
		$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	37,35	0,30	700	7	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
198	„ $\text{Ag}_6\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{15}$ “ ^{b)}	Ag_3PO_4	125,54	0,30	500	10	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$
		$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	43,66	0,15	700	7	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$
199	„ $\text{Ag}_{12}\text{Ni}_2\text{P}_6\text{O}_{23}$ “ ^{b)}	Ag_3PO_4	117,24	0,28	500	10	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$
		$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	20,39	0,07	700	7	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$
204	„ $\text{Ag}_{4,2}\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{3,3}\text{O}_{12,85}$ “ ^{a)}	AgNO_3	356,71	2,10	400	2	amorph
		$\text{Ni}(\text{OH})_2$	115,90	1,25	550	5	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, Ag_3PO_4 , AgNiPO_4
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	217,84	1,65	700	7	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, Ag_3PO_4 , AgNiPO_4
					800	12	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, Ag_3PO_4
205	„ $\text{AgNi}_3\text{P}_6\text{O}_{18,5}$ “ ^{a)}	AgNO_3	110,57	0,65	400	1	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$
		$\text{Ni}(\text{OH})_2$	180,79	1,95	550	2	$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$ ^{e)}
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	514,92	3,90	700	7	$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ni}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})$ ^{e)}
206	„ $\text{Ag}_{0,9}\text{Ni}_{0,9}\text{P}_{2,2}\text{O}_{6,85}$ “ ^{a)}	AgNO_3	229,36	1,35	400	1	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$
		$\text{Ni}(\text{OH})_2$	125,12	1,35	550	2	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	435,85	3,30	700	7	Schmelze, $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^{e)}
207	„ $\text{Ag}_3\text{NiP}_6\text{O}_{17,5}$ “ ^{a)}	AgNO_3	611,43	3,60	300	1	Schmelze, teilweise amorph $\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$
		$\text{Ni}(\text{OH})_2$	111,30	1,20			
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	950,77	7,20			
265	„ $\text{Ag}_4\text{Ni}_4\text{P}_2\text{O}_{11}$ “ ^{a)}	AgNO_3	641,41	3,78	600	7	Ag_3PO_4 , AgNiPO_4 , NiO
		$\text{Ni}(\text{OH})_2$	350,13	3,78	700	15	Ag_3PO_4 , AgNiPO_4 , NiO
		1M H_3PO_4	2,00	1,89	800	28	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, Ag
266	„ $\text{AgNi}_7\text{P}_2\text{O}_{12,5}$ “ ^{a)}	AgNO_3	160,35	0,94	600	7	NiO , $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
		$\text{Ni}(\text{OH})_2$	612,58	6,61	700	28	NiO , $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
		H_3PO_4	2,00	1,89			
272	„ $\text{Ag}_{1,5}\text{NiP}_{0,5}\text{O}_3$ “ ^{b)}	Ag_3PO_4	146,48	0,35	550	1	Ag_3PO_4 , NiO , Ag
		NiO	52,36	0,70	550	28	Ag_3PO_4 , NiO , Ag
					800	7	Ag_3PO_4 , NiO , Ag , Ag_2O
273	„ $\text{Ag}_{4,5}\text{NiP}_{1,5}\text{O}_7$ “ ^{b)}	Ag_3PO_4	188,26	0,45	550	28	Ag_3PO_4 , NiO , Ag
		NiO	22,54	0,30	800	7	
274	„ $\text{Ag}_4\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_9$ “ ^{b)}	Ag_2O	115,70	0,50	550	28	AgNiPO_4 , NiO , Ag_3PO_4
		$\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	72,80	0,25	800	7	AgNiPO_4 , NiO , Ag_3PO_4

Fortsetzung II von Tabelle 7-1.

275	„Ag ₁₀ Ni ₂ P ₂ O ₁₂ “ ^{b)}	Ag ₂ O	162,11	0,70	550	28	Ag ₃ PO ₄ , Ag, NiO,
		Ni ₂ P ₂ O ₇	40,91	0,14	700	7	Ag ₃ PO ₄ , Ag, NiO
283	„Ag ₂ Ni _{3,6} P _{2,4} O _{10,6} “ ^{a)}	AgNO ₃	271,86	1,60	300	1	amorph
		Ni(OH) ₂	267,13	2,88	400	2	Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ , Ni ₂ P ₂ O ₇ , NiO ^{d)}
		(NH ₄) ₂ HPO ₄	253,55	1,92	500	7	AgNiPO ₄ , Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ , Ag ₄ P ₂ O ₇ , NiO, Ni ₂ P ₂ O ₇ ^{d)}
					600	7	AgNiPO ₄ , Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ , NiO ^{d)}
284	„Ag ₂ Ni _{3,6} P _{2,4} O _{10,6} “ ^{b)}	Ag ₂ O	81,16	0,35	500	12	AgNiPO ₄ , Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ ,
		Ni ₃ (PO ₄) ₂	153,80	0,42			Ag ₃ PO ₄ , NiO, Ni ₃ (PO ₄) ₂
					600	7	AgNiPO ₄ , Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ , NiO
					700	13	Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ , NiO, Ag ₃ PO ₄

a) Nasschemische Vorläufersyntheseroute

b) Direkte Festkörperreaktion

c) Angaben für H₃PO₄ in mL, restliche Angaben in mg, t(1M H₃PO₄) = 0,944; t(0,1M H₃PO₄) = 0,998

d) Vermutlich kam es zu einer Reaktion mit der Glaswand

e) Nach Ausweis der Guinieraufnahme keine Silberhaltige Komponente, Bildung von amorphem AgPO₃

f) nicht zuzuordnender Reflex 4θ = 31,7 °

Im Zuge der durchgeführten Experimente wurden die Phosphate AgNi(PO₃)₃^[101] und AgNiPO₄^[102] bestätigt. „Ag₃Ni₆(PO₄)₅“ wurde als Ag₄Ni₇(PO₄)₆ identifiziert (näheres im Abschnitt 8.3). Weiter wurden die beiden bislang unbekannt Phosphate Ag₄Ni₃(PO₄)₂(P₂O₇) und Ag₄Ni₂(P₂O₇)₂ gefunden. Diese werden in den Abschnitten 8.4 und 8.5 näher behandelt. AgNi(PO₃)₃ koexistiert bis θ = 400 °C mit Ni₂P₄O₁₂ und Ni₂P₂O₇. Bei höheren Temperaturen sind Ni₂P₄O₁₂ und Ni₂P₂O₇ die einzigen kristallinen Bestandteile der Proben. Anzunehmen ist, dass Silber dann in Form von amorphem AgPO₃ vorliegt. Bis θ = 550 °C existiert auf dem quasibinären Schnitt Ag₃PO₄ / Ni₂(PO₄)₃ ausschließlich das Orthophosphat AgNiPO₄. Dieses zerfällt, je nach Einwaage bei 550 °C < θ < 700 °C in die Nachbarphasen Ag₄Ni₇(PO₄)₆ und Ag₃PO₄. Über 700 °C liegt nur Ag₄Ni₇(PO₄)₆ vor, dazwischen koexistieren beide Silber-nickel-orthophosphate. Im Bereich IV (vgl. Abbildung 7.1) liegt AgNiPO₄ bis 700 °C neben Ag₃PO₄ und NiO bis θ = 800 °C vor.

Es gibt 3 Bereiche (Abbildung 7.1) in denen sich aufgrund der vorliegenden Experimente keine eindeutigen Aussagen über die Phasenbeziehungen treffen lassen:

- Bereich I: thermische Reduktion von Ag₂O zu elementarem Silber
- Bereich II: In den Proben sind keine kristallinen, silberhaltigen Komponenten enthalten. Vermutlich liegt hier amorphes AgPO₃ vor.
- Bereich III: Bildung von amorph erstarrenden Schmelzen

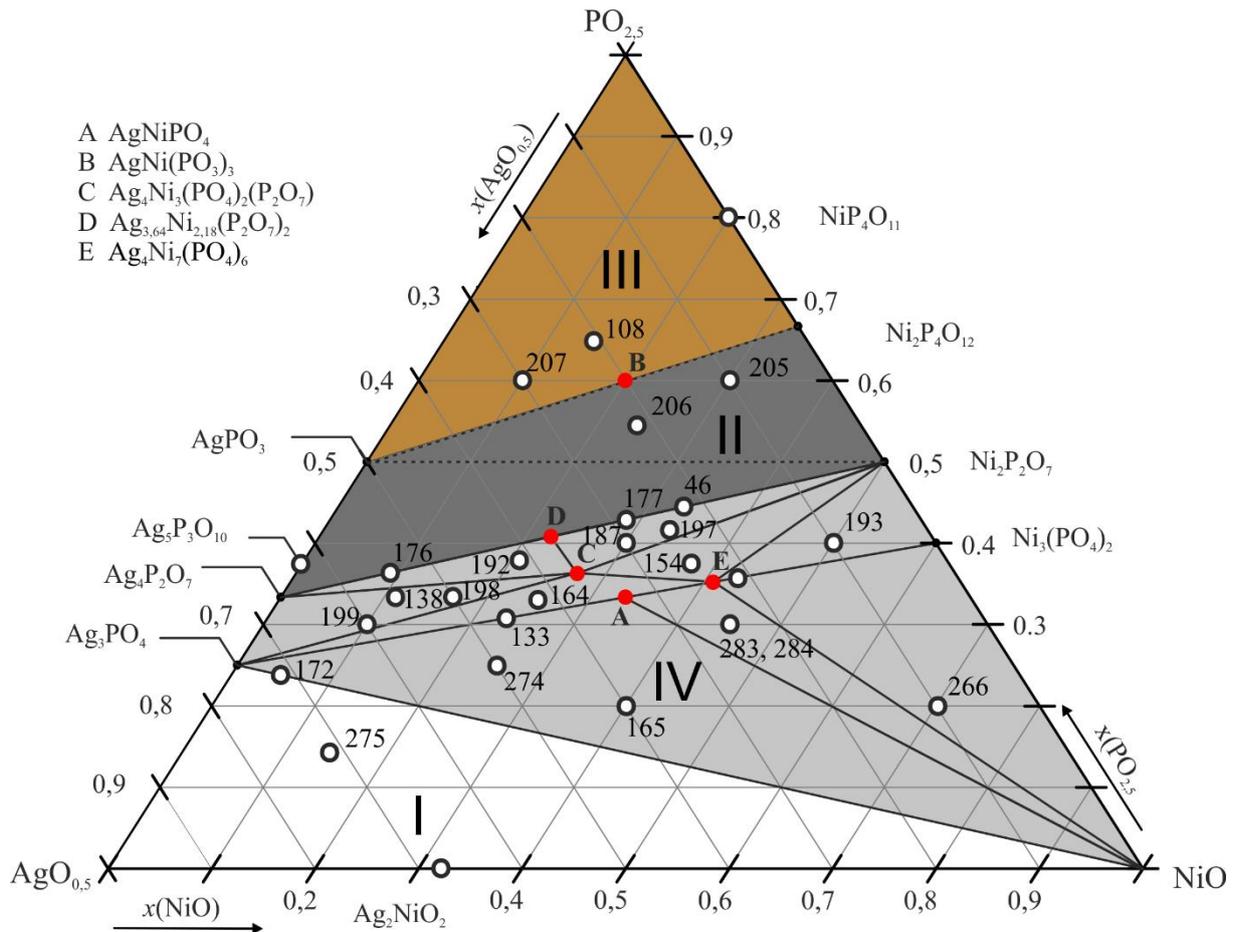


Abbildung 7.1: Phasendiagramm für das System $\text{AgO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 700\text{ °C}$. Offene Kreise markieren die experimentellen Einwaagen mit Experimentnummern sowie Randphasen, die keine Gleichgewichtsphasen darstellen; rote Punkte zeigen quarternäre Verbindungen, schwarze Punkte die ternären Gleichgewichtsrandphasen. Hellgraue Bereiche und schwarze Linien stellen Gleichgewichtsbeziehungen dar. Im dunkelgrauen Bereich (II) liegt keine kristalline silberhaltige Phase vor, im braunen Bereich (III) existieren keine kristallinen Phasen. Gestrichelte Linien zeigen Gleichgewichtsbeziehungen unter der Annahme, dass amorphes AgPO_3 vorliegt. Im weißen Bereich (I) kommt es zur thermischen Reduktion von Ag^+ zu Silber.

8 Polynäre Silber-nickel(II)-phosphate

8.1 $\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$

Silber-nickel(II)-metaphosphat wurde in mehreren Versuchen bestätigt. Es wurde phasenrein bei Temperaturen ab $\vartheta = 280\text{ °C}$ über die nasschemische Syntheseroute aus stöchiometrischen Mengen AgNO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ und Phosphorsäure bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ als gelbes Pulver erhalten (Abbildung 8.1). Ab $\vartheta = 500\text{ °C}$ bildet sich eine Schmelze. Diese erstarrt amorph. Für die orthorhombischen Struktur ergaben sich durch die Indizierung nach $\text{AgZn}(\text{PO}_3)_3^{[81]}$ mit 25 Reflexen im Bereich $30,40^\circ \leq \theta \leq 127,81^\circ$ die Gitterparameter $a = 13,867(1)\text{ Å}$, $b = 10,721(1)\text{ Å}$, $c = 9,870(1)\text{ Å}$ (Tabelle 13-12 im Anhang).

Die Versuche zur Synthese von $\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$ sind in Tabelle 8-1 zusammengefasst.

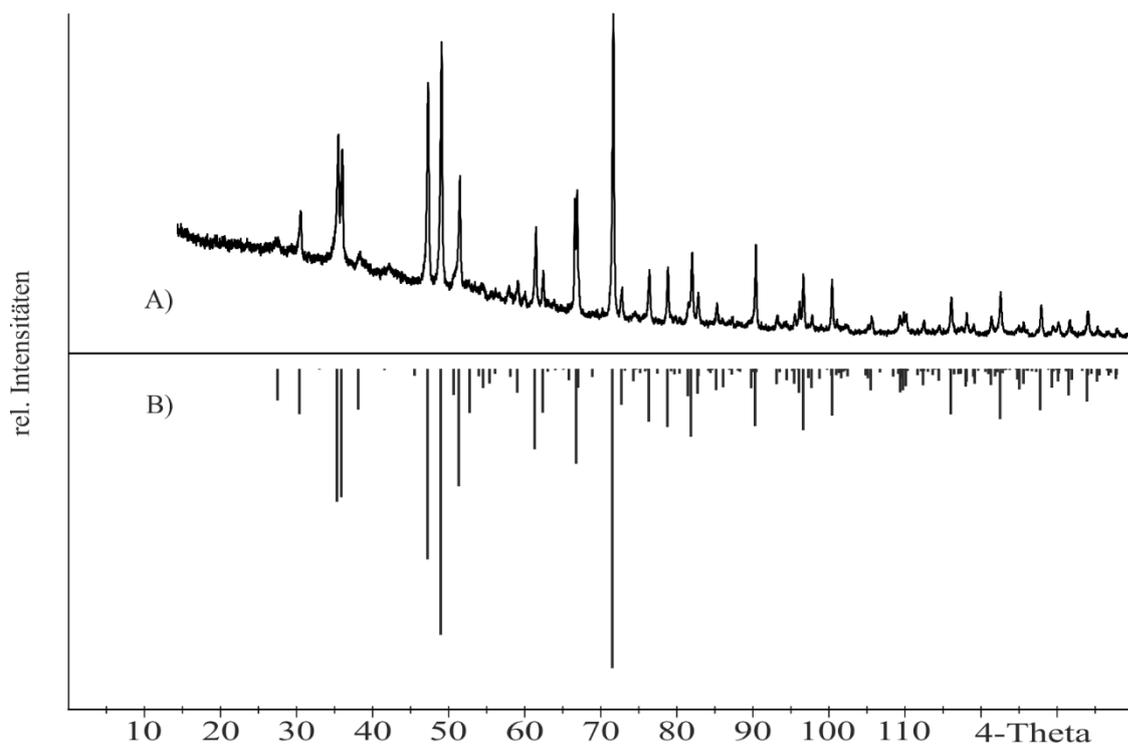


Abbildung 8.1: $\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$. Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 43 (A); Simulation analog $\text{AgZn}(\text{PO}_3)_3^{[81]}$ (B).

Tabelle 8-1: Experimente zur Synthese von $\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$

Nr.	Edukte	Einwaage		ϑ	t^b	Produkte
		(mg) ^{a)}	(mmol)	(°C)	(d)	(nach Guinieraufnahme)
42	AgNO_3	220,87	1,30	300	2	amorph ^{c)}
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	120,57	1,30	320	3	amorph ^{c)}
	H_3PO_4	39,00	3,90	400	8	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, Ag_3PO_4
				500	10	amorph ^{c)}
43	AgNO_3	305,75	1,80	280	2	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	165,74	1,79	350	3	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$
	H_3PO_4	54,00	5,40			
128 A	AgNO_3	424,66	2,50	150	3	^{c)}
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	231,82	2,50	350	8	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$
	H_3PO_4	75,0	7,5			
128 B	AgNO_3	424,65	2,50	150	3	^{c)}
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	231,67	2,50	350	8	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$
	H_3PO_4	75,0	7,5			
321	AgNO_3	509,54	3,00	300	28	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	278,01	3,00			
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1188,51	9,00			

^{a)} Angaben für H_3PO_4 in mL, restliche Angaben in mg, $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,007$.

^{b)} jeweils Tempern an Luft in Kieselglasampullen, zwischen den angegebenen Temperzeiten wurde das Pulver jeweils erneut verrieben.

^{c)} Es wurde keine Guinieraufnahme angefertigt.

8.2 AgNiPO_4

Die Zielverbindung konnte nicht phasenrein erhalten werden. Die Darstellung über nasschemisch hergestellte Vorläuferverbindungen führte zwar zur Bildung des gewünschten Produkts, drei Reflexe konnten jedoch keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden (nicht zuzuordnende Reflexe: $4\theta / I_{\text{rel}} = 31,96^\circ / 22$; $60,54^\circ / 64$; $64,32^\circ / 100$; Abbildung 8.2). Über die Festkörperreaktion aus stöchiometrischen Mengen Silber- und Nickel(II)-orthophosphat stellte sich nach 16 Tagen kein thermodynamisches Gleichgewicht ein (Versuch 282). Werden zusätzlich geringe Mengen Iod als Mineralisator eingesetzt, bleibt die Bildung von AgNiPO_4 gänzlich aus (Versuch 38). Die Route über die sogenannte *Solution Combustion Synthesis*^[35,36] führte zur Reduktion von Ag^+ zu elementarem Silber (Versuch 130). AgNiPO_4 wurde nach AgCoPO_4 ^[65] indiziert. Es wurden 41 Reflexe im Bereich $19,78^\circ \leq 4\theta \leq 101,45^\circ$ zugeordnet (vgl. Indizierungstabelle im Anhang, Tabelle 13-3). Für die trikline Struktur wurden die Gitterparameter $a = 9,433(3) \text{ \AA}$, $b = 5,465(1) \text{ \AA}$, $c = 6,521(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 103,36(2)^\circ$, $\beta = 106,67(3)^\circ$, $\gamma = 79,52(2)^\circ$ bestimmt.

Die Experimente zur Synthese von AgNiPO_4 sind in Tabelle 8-2 zusammengefasst.

Tabelle 8-2 Experimente zur Synthese von AgNiPO_4

Nr.	Edukte	Einwaage		ϑ	$t^b)$	Produkte
		(mg) ^{a)}	(mmol)	(°C)	(d)	(nach Guinieraufnahme)
36	AgNO_3	324,66	1,91	400	4	AgNiPO_4 , Ag_3PO_4
	Ni(OH)_2	177,10	1,91	500	2	AgNiPO_4 , Fremdrefflexe ^{g)}
	1M H_3PO_4	19,10	1,91	700	2	$\text{Ag}_3\text{Ni}_6(\text{PO}_4)_5$, Ag_3PO_4 , AgNiPO_4
					1000	1
37	AgNO_3	322,77	1,90	300	1	f)
	Ni(OH)_2	176,16	1,90	400	4	f)
	1M H_3PO_4	19,00	1,90	500	3	AgNiPO_4 , Fremdrefflexe ^{g)}
					500	4
38	Ag_3PO_4	83,71	0,20	500	12	Ag_3PO_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, Fremdrefflexe ^{g)}
	d) $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	73,23	0,20			
	I_2	12,8	0,05			
130	AgNO_3	169,92	1,00	500	5min	Silber
	e) $\text{Ni(NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6$	291,59	1,00			
	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132,38	1,00			
	Citronensäure-Monohydrat	637,46	3,03			
282	Ag_3PO_4	125,52	0,30	500	9	AgNiPO_4 , Ag_3PO_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
	c) $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	109,79	0,30			

^{a)} Angaben für H_3PO_4 in mL, restliche Angaben in mg, $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,007$.

^{b)} Wenn nicht anders angegeben, jeweils Tempern an Luft in Kieselglasampullen, zwischen den angegebenen Temperzeiten wurde das Pulver jeweils erneut verrieben.

^{c)} Die Edukte wurden zu einem Pressling verarbeitet.

^{d)} Die Edukte wurden zu einem Pressling verarbeitet und in einer geschlossenen Kieselglasampulle unter Luftausschluss getempert, Iod dient als Mineralisator.

^{e)} Synthese nach *solution combustion synthesis*^[35]

^{f)} Es wurde keine Guinieraufnahme angefertigt.

^{g)} Nicht zuzuordnende Reflexe: $4\theta / I_{\text{rel}} = 31,96^\circ / 22$; $60,54^\circ / 64$; $64,32^\circ / 100$. Der intensivste Reflex weist eine Intensität von $I_{\text{rel}}^{\text{max}} \approx 31\%$ bezogen auf die Hauptphase auf.

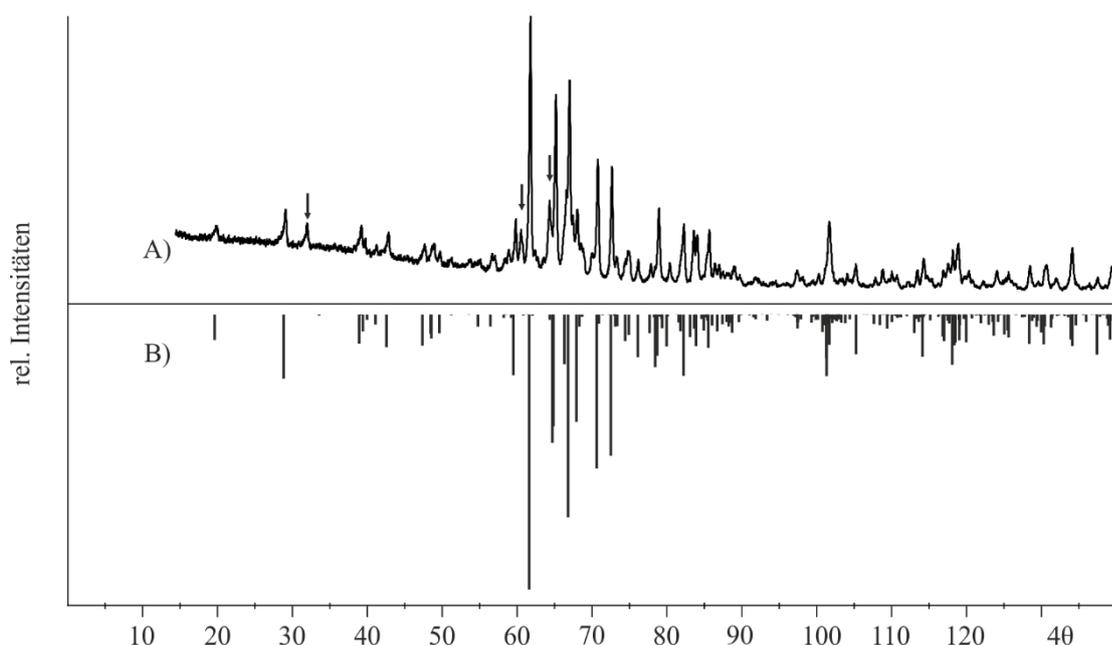


Abbildung 8.2: AgNiPO_4 . A) Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 36; B) Simulation analog AgCoPO_4 ^[65]; Pfeile: nicht zuzuordnende Fremdrefflexe.

8.3 Ag₄Ni₇(PO₄)₆

8.3.1 Synthese und Indizierung von Ag₄Ni₇(PO₄)₆

Die hier durchgeführten Gleichgewichtsuntersuchungen zeigen, dass die publizierte Zusammensetzung des gemischten Orthophosphats „Ag₃Ni₆(PO₄)₅“ falsch ist. Durch Einkristallstrukturanalyse der Verbindung (vgl. Abschnitt 8.3.2) wurde die korrekte Zusammensetzung zu Ag₄Ni₇(PO₄)₆ bestimmt. Das Phosphat konnte jedoch nicht als phasenreines Pulver hergestellt werden. Die Festkörperreaktion aus Ag₃PO₄ und Ni₃(PO₄)₂ liefert bei $\vartheta = 700$ °C die Zielverbindung neben nicht umgesetztem Ni₃(PO₄)₂. Der Anteil der Nebenphase reduziert sich, wenn die Einwaage von „Ag₃Ni₆(PO₄)₅“ zu der silberphosphat-reicheren Zusammensetzung Ag₄Ni₇(PO₄)₆ verschoben wird (Versuch 44).

Auch über den Umweg einer nasschemisch hergestellten Vorläuferverbindung ließ sich kein guinierreines Pulver herstellen (Versuch 228). Bei diesem Syntheseweg kam es zur Reaktion mit der Glaswand, was an einer deutlich orange verfärbten Ampulle zu erkennen war.

Ein weiterer Weg zur Synthese war eine Ionenaustauschreaktion ausgehend vom isotypen Na₄Ni₇(PO₄)₆, dessen Kristallstruktur bekannt ist^[111]. Die Reaktion wurde in einer Silbernitratschmelze (vgl. Gl. 8.1) durchgeführt.



Zunächst wurde dazu das Natrium-nickel(II)-phosphat über den nasschemischen Syntheseweg hergestellt (Versuch 168). Anschließend wurde dieses für einen Tag in einem Platintiegel bei 225 °C einer Silbernitratschmelze ausgesetzt (Versuch 173). Neben der Zielverbindung wurde Ag₃PO₄ erhalten (Massenverhältniss etwa 50 : 50). Möglicherweise haftete dem Ausgangsmaterial Phosphorsäure an oder ein Teil der Verbindung hat sich während der Reaktion mit Silbernitrat zersetzt, was die Bildung von Ag₃PO₄ erklären würde. Überschüssiges Silber- und Natriumnitrat wurde mit warmem Wasser ausgewaschen.

Ag₄Ni₇(PO₄)₆ konnte auf Basis der Beugungsdaten von Na₄Ni₇(PO₄)₆^[111] indiziert werden. Die Indizierung von 26 Reflexen im Bereich $41,74^\circ \leq 4\theta \leq 94,09^\circ$ ergab für die monokline Struktur die Gitterparameter $a = 10,619(2)$, $b = 13,996(2)$, $c = 6,464(1)$, $\beta = 104,43(1)^\circ$ (Indizierungstabelle im Anhang Tabelle 13-16). Eine Gegenüberstellung des experimentellen Pulverdiffraktogramms mit der Simulation zeigt eine gute Übereinstimmung. Im Vergleich mit der Reflexliste aus^[61] werden zusätzliche Reflexe simuliert, da hier nur Reflexe mit $I_{\text{rel}} > 12\%$ und $4\theta < 86^\circ$ angegeben werden. Auch einige Reflexe die sich im Diffraktogramm überlagern, werden nun korrekt simuliert (Abbildung 8.3).

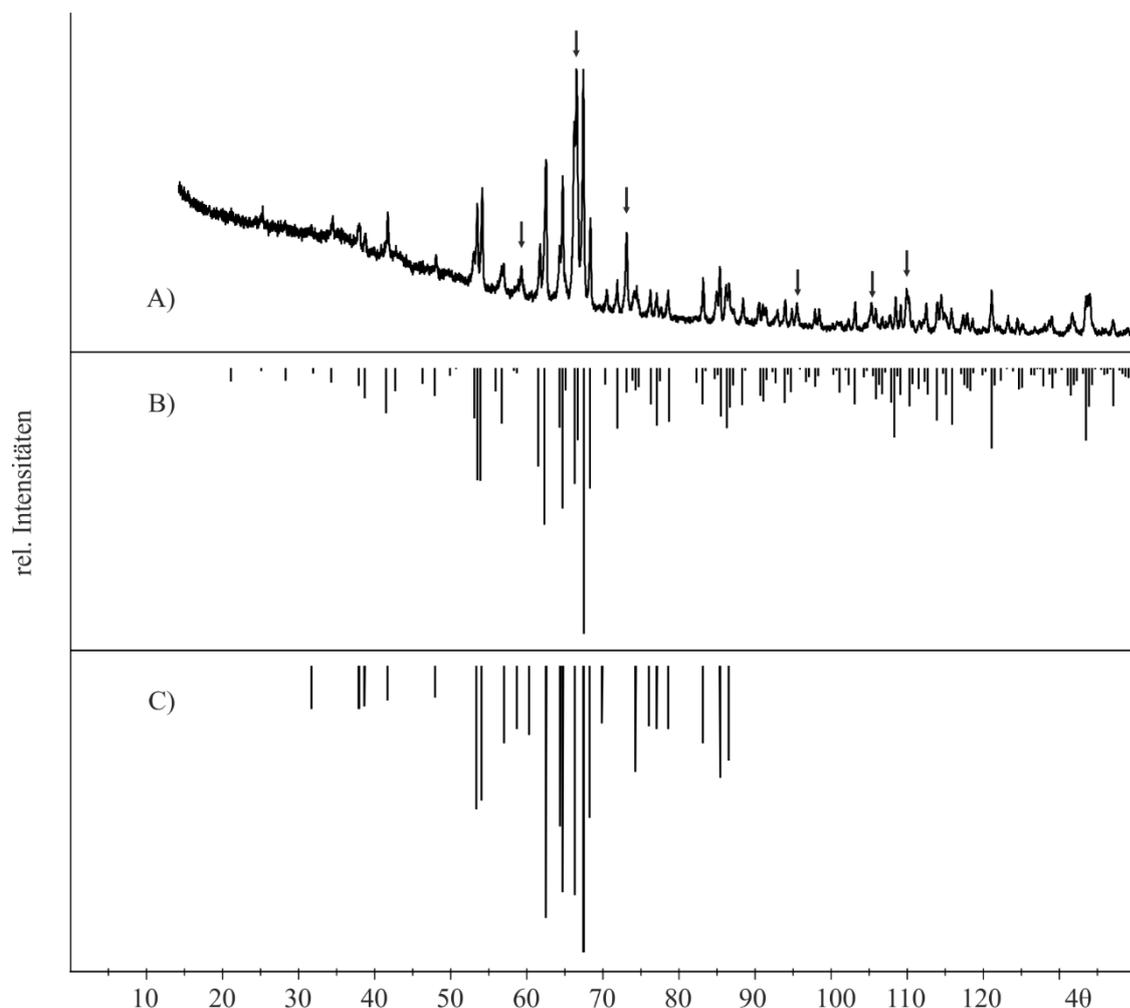


Abbildung 8.3: $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$. Guinieraufnahme des Reaktionsprodukts aus Versuch 173 (A); Simulation nach $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6^{[111]}$ mit angepassten Gitterparametern (B); experimentelle Daten von QUARTON für „ $\text{Ag}_3\text{Ni}_6(\text{PO}_4)_5$ “ als Strichdiagramm^[111] (C); Pfeile: $\text{Ag}_3\text{PO}_4^{[106]}$.

Um Kristalle von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ zu erhalten, wurde zunächst $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ aus der Schmelze bei $\vartheta = 1000\text{ °C}$ kristallisiert (Versuch 185). Neben der Zielverbindung wurde in diesem Versuch auch $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Nebenprodukt (ca. 30 Gew.-%) erhalten. Die Produktmischung wurde, wie zuvor bereits die feiner pulvrige Probe in einer Silbernitratschmelze umgesetzt (Versuch 189). Dabei wurden zwei unterschiedliche gelbe bis gelb/orangefarbene Kristallarten gefunden. Die orangefarbene Komponente stellten sich als Ag_3PO_4 heraus. Die gelben Kristalle wurden mittels EDX-Analyse als $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ identifiziert (EDX-Analyse: $\text{Ag} / \text{Ni} / \text{P} = 4 / 6,4 / 4,8$) und am Einkristalldiffraktometer vermessen. Die Versuche zur Synthese und Kristallisation von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ sind in Tabelle 8-3 zusammengefasst.

Tabelle 8-3 Versuche zur Synthese von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$.

Nr.	Ziel- verbindung	Edukte	Einwaage (mg)		ϑ (°C)	t ^{b)} (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
39 ^{a)}	$\text{Ag}_3\text{Ni}_6(\text{PO}_4)_5$	Ag_3PO_4	83,65	0,20	500	12	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, AgNiPO_4
		$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	146,38	0,40	700	7	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
					800,	8	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
44 ^{a)}	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	Ag_3PO_4	79,53	0,19	500	13	AgNiPO_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$,
		$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	121,70	0,33	800	5	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
228	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	AgNO_3	611,48	3,60	800	6	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, Ag_3PO_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
		$\text{Ni}(\text{OH})_2$	584,03	6,30			
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	713,15	5,40			
168	$\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	265,89	1,00	400	2	^{d)} $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$
		$\text{Ni}(\text{OH})_2$	649,00	7,00	700	10	
		$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	528,23	4,00			
173	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	$\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	355,94	0,33	225 ^{c)}	1	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, Ag_3PO_4
185	$\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	AgNO_3	4467	26,3			$\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$
		$\text{Ni}(\text{OH})_2$	649,00	7,00	400		
		$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	265,92	1,00	1000	^{e)}	
189	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	528,24	4,00			$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, Ag_3PO_4
		Produktgemi sch Exp. 185	1070		225 ^{c)}	2	
		AgNO_3	3545	21,0			

^{a)} Die Edukte wurden zu einem Pressling verarbeitet und an Luft getempert.

^{b)} Wenn nicht anders angegeben, jeweils Tempern an Luft in Kieselglasampullen, zwischen den angegebenen Temperzeiten wurde das Pulver jeweils erneut verrieben.

^{c)} Das Ausgangsmaterial wurde im Platintiegel einer Silbernitrat-Schmelze ausgesetzt.

^{d)} Es wurde keine Guinieraufnahme angefertigt.

^{e)} Die Temperatur von 1000 °C wurde 3 Stunden gehalten, anschließend wurde die Schmelze bei ausgeschaltetem Ofen abgekühlt.

8.3.2 Einkristallstrukturverfeinerung von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$

Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ konnte in der Raumgruppe $C 2/m$ verfeinert werden. Zunächst wurden die Phosphatgruppen und Nickelatome über sukzessive Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Die verbleibende Restelektronendichte konnte nicht wie im isotypen $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ auf drei verbliebene Metalllagen aufgeteilt werden. Stattdessen war es nötig, einige Splitpositionen einzuführen. Das beste Ergebnis wurde durch 12 Silberlagen mit Besetzungsfaktoren $0,02 \leq s.o.f. \leq 0,26$ erzielt. Um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, wurde mittels des *SUMP*-Befehls (SHELX) der Zellinhalt auf acht Silberatome pro Elementarzelle fixiert. Für die maximale Restelektronendichte ergab sich ein Wert von $1,514 e^- / \text{Å}^3$. Während Sauerstoff-, Nickel- und Phosphoratome allesamt anisotrop verfeinert werden konnten, waren die erhalten anisotropen Auslenkungsparameter für Silber deutlich zu hoch. Silber wurde daher isotrop verfeinert. Eine Übersicht der kristallographischen Daten, Informationen zur Datensammlung und der Strukturverfeinerung gibt Tabelle 8-4. Die Lage- und isotropen Auslenkungsparameter sowie die Besetzungsfaktoren sind in Tabelle 8-5

wiedergegeben. Die interatomaren Abstände finden sich in Tabelle 8-6 und Tabelle 8-7, die anisotropen Auslenkungsparameter im Anhang in Tabelle 13-20.

Der Vergleich der Gitterparameter aus der Einkristallstrukturverfeinerung mit jenen, die aus der Röntgenpulveraufnahme (vgl. Kapitel 8.3) erhalten wurden, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Die Gitterparameter sind etwas größer, als die der isotypen Natriumverbindung ($a = 10,550(2) \text{ \AA}$, $b = 13,985(5) \text{ \AA}$, $c = 6,398(2) \text{ \AA}$, $\beta = 104,87(2)^\circ$ ^[111])

Tabelle 8-4 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$.

I. Kristallographische Daten		
Formel	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C 2/m$	
a (Å)	10,6025(9)	10,619(2) ^{a)}
b (Å)	14,0082(11)	13,996(2) ^{a)}
c (Å)	6,4705(5)	6,464(1) ^{a)}
β (°)	104,502(3)	104,43(1) ^{a)}
V (Å ³)	930.39(13)	
Z	2	
D_{calc} (g·cm ⁻³)	5,041	
μ (mm ⁻¹)	11,67	
Kristallfarbe	gelb	
Kristallform	Blöcke	
Kristallgröße (mm)	0,04 x 0,03 x 0,02	
Molare Masse (g/mol)	1412,15	
II. Datensammlung		
$F(000)$	1332	
Temperatur (K)	296	
λ (MoK α) (Å)	0,71073	
Messbereich θ (°)	$2,460 \leq \theta \leq 34,972$	
Absorptionskorrektur	empirisch	
Gemessene Reflexe	4409	
Unabhängige Reflexe	2037	
III. Strukturverfeinerung		
Benutzte Programme	SHELXS-97 ^[43] , SHELXL-97 ^[46] , WINGX ^[47]	
Parameter	144	
Gütefaktoren R_1 ; wR_2	0,065; 0,153	
GooF	1,111	
Wichtungsschema A; B	0,0204; 61,7353	
Restelektronendichte		
$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e \cdot Å ⁻³)	1,514 (O1)	
$\Delta\rho_{\text{min}}$ (e \cdot Å ⁻³)	-2,270 (Ni1)	

^{a)} Gitterparameter aus Pulver mittels SOS-Rechnung.

Tabelle 8-5 Lageparameter, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$.

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f ^{b)}	U_{eq} (Å ²) ^{a)}
Ni1	2d	0	0,5	0,5	1,0	0,0107(4)
Ni2	8j	0,3297(1)	0,8088(1)	0,6836(1)	1,0	0,0083(2)
Ni3	4h	0,5	0,6268(1)	0,5	1,0	0,0134(3)
P1	8j	0,5936(2)	0,8090(1)	0,7806(3)	1,0	0,0082(3)
P2	4i	0,3081(3)	0,5	0,5302(4)	1,0	0,0079(5)
O1	8j	0,3113(5)	0,7943(4)	0,3609(8)	1,0	0,0100(9)
O2	8j	0,5004(5)	0,7195(4)	0,7498(8)	1,0	0,0107(9)
O3	8j	-0,0061(5)	0,3927(4)	0,7082(8)	1,0	0,0080(9)
O4	8j	0,1892(5)	0,9105(4)	0,6107(9)	1,0	0,0109(8)
O5	8j	0,3317(6)	0,8301(4)	0,9917(8)	1,0	0,0119(10)
O6	4i	0,5560(9)	0,5	0,3067(14)	1,0	0,0190(10)
O7	4i	0,1960(8)	0,5	0,6315(14)	1,0	0,0154(2)
Ag1	8j	0,6049(14)	0,6114(7)	0,0269(14)	0,20(2)	0,013(2)
Ag2	4i	0,2410(30)	0,5	0,0218(6)	0,26(2)	0,014(1)
Ag3	4i	0,4706(18)	0	0,9883(12)	0,15(1)	0,011(2)
Ag4	4g	0,5	0,5977(6)	0	0,10(1)	0,013(3)
Ag5	4i	0,1950(50)	0,5	0,0260(20)	0,05(1)	0,008(5)
Ag6	4i	0,4260(20)	0	0,9726(9)	0,25(1)	0,012(1)
Ag7	8j	0,5600(15)	0,6025(5)	0,0095(10)	0,11(1)	0,013(2)
Ag8	4i	0,1190(50)	0,5	0,0380(20)	0,08(1)	0,014(4)
Ag9	4i	0,3230(100)	0,5	0,0240(70)	0,03(1)	0,027(15)
Ag10	8j	0,6050(30)	0,5971(18)	0,0000(30)	0,08(2)	0,012(4)
Ag11	8j	0,2790(30)	0,4884(8)	0,0232(10)	0,08(1)	0,009(3)
Ag12	8j	0,6340(40)	0,6055(14)	0,0150(30)	0,07(2)	0,016(4)

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

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

Tabelle 8-6: Interatomare Abstände (Å) in $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ für $[\text{NiO}_6]$ - und $[\text{PO}_4]$ -Polyeder.

Ni1O₆		Ni2O₆		Ni3O₆	
Ni-O3	2,030(5)	Ni-O5	2,011(5)	Ni-O4	2,022(6)
Ni-O3	2,030(5)	Ni-O4	2,029(5)	Ni-O4	2,022(6)
Ni-O3	2,030(5)	Ni-O1	2,047(5)	Ni-O2	2,073(5)
Ni-O3	2,030(5)	Ni-O1	2,058(5)	Ni-O2	2,073(5)
Ni-O7	2,039(9)	Ni-O3	2,074(6)	Ni-O6	2,333(6)
Ni-O7	2,039(9)	Ni-O2	2,153(6)	Ni-O6	2,333(6)
P2O₄		P1O₄			
P-O7	1,494(8)	P-O5	1,517(5)		
P-O4	1,555(5)	P-O1	1,535(6)		
P-O4	1,555(5)	P-O3	1,570(5)		
P-O6	1,558(9)	P-O2	1,578(6)		

Tabelle 8-7: Interatomare Abstände $d(\text{Ag-O})$ (Å) in $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$.

Ag1O₃^{a)}		Ag2O₃^{a)}		Ag3O₄^{a)}		Ag4O₄^{a)}	
Ag-O2	2,397(8)	Ag-O7	2,449(10)	Ag-O3	2,414(7)	Ag-O2	2,353(8)
Ag-O2	2,537(15)	Ag-O5	2,498(10)	Ag-O3	2,414(7)	Ag-O2	2,353(8)
Ag-O6	2,540(10)	Ag-O5	2,498(10)	Ag-O3	2,414(7)	Ag-O6	2,361(9)
				Ag-O3	2,414(7)	Ag-O6	2,361(9)
Ag5O₃^{a)}		Ag6O₆^{a)}		Ag7O₄^{a)}		Ag8O₄^{a)}	
Ag-O5	2,397(8)	Ag-O3	2,513(10)	Ag-O2	2,320(8)	Ag-O5	2,454(13)
Ag-O5	2,397(8)	Ag-O3	2,513(10)	Ag-O6	2,409(10)	Ag-O5	2,454(13)
Ag-O7	2,556(23)	Ag-O3	2,523(9)	Ag-O2	2,454(10)	Ag-O3	2,675(19)
		Ag-O3	2,523(9)	Ag-O6	2,550(12)	Ag-O3	2,675(19)
		Ag-O5	2,597(10)				
		Ag-O5	2,597(10)				
Ag9O^{a)}		Ag12O₂^{a)}		Ag10O₂^{a)}		Ag11O₃^{a)}	
Ag-O7	2,559(50)	Ag-O5	2,319(45)	Ag-O2	2,430(15)	Ag-O7	2,471(12)
		Ag-O2	2,509(22)	Ag-O6	2,565(19)	Ag-O5	2,498(13)
						Ag-O4	2,552(1)

^{a)} Als Grenze der Koordinationssphäre von Ag^+ wurde das nächste Kation gewählt, welches nicht Ag^+ ist.

Tabelle 8-8: Interatomare Abstände $d(\text{Ag-Ag})$ (Å) in $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$. Gezeigt sind die 17 kürzesten Abstände.

Ag1-Ag10	0,266(26)	Ag3-Ag6	0,458(28)	Ag7-Ag10	0,502(36)	Ag2-Ag9	0,866(111)
Ag10-Ag12	0,321(48)	Ag6-Ag8	0,465(56)	Ag3-Ag3	0,604(26)	Ag9-Ag12	1,585(43)
Ag11-Ag11	0,325(16)	Ag1-Ag7	0,477(21)	Ag4-Ag7	0,627(16)		
Ag1-Ag12	0,346(44)	Ag9-Ag11	0,493(105)	Ag7-Ag12	0,778(45)		
Ag2-Ag11	0,432(42)	Ag2-Ag5	0,495(62)	Ag5-Ag8	0,829(75)		

8.3.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$

In der Kristallstruktur von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ liegen drei unabhängige Ni-Lagen vor. Diese bilden $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder, welche über Spitzen und Kanten untereinander so verknüpft sind, dass sich Schichten parallel zur ab-Ebene ergeben (vgl. Abbildung 8.5). Ni1 bildet dabei nahezu perfekte Oktaeder die ausschließlich über Spitzen mit $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern und weiteren Oktaedern verknüpft sind. Die Abstände liegen dabei mit 2,030(5) Å und 2,039(9) Å im typischen Bereich für oktaedrisch koordinierte Nickelatome^[103,104,112] und spiegeln auch die Summe der Ionenradien^[96] (0,69 Å für Ni^{2+} und 1,40 Å für O^{2-}) gut wieder. Die $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ -Oktaeder weisen fünf ähnlich große Abstände $2,011(5) \text{ Å} \leq d(\text{Ni-O}) \leq 2,074(6) \text{ Å}$ sowie einen etwas längeren Abstand $d(\text{Ni}_2\text{-O}_2) = 2,153(6) \text{ Å}$ auf. Sie sind über jeweils eine Kante mit einem weiteren $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ -Oktaeder, sowie $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder und über Spitzen zu weiteren Oktaedern und Tetraedern verknüpft. Die $[\text{Ni}_3\text{O}_6]$ -Oktaeder zeigen drei unterschiedliche Abstände, die jeweils zweimal auftreten auf. Zwei davon liegen mit $d(\text{Ni}_3\text{-O}_4) = 2,022(6) \text{ Å}$ und $d(\text{Ni}_3\text{-O}_2) = 2,073(5) \text{ Å}$ im charakteristischen Bereich. Über O6 sind zwei $[\text{Ni}_3\text{O}_6]$ -Oktaeder untereinander kantenverknüpft. Der Abstand Ni3-O6 ist mit 2,333(6) Å größer als der üblicherweise für $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder erwartete Wert.

Die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder sind leicht verzerrt, die Abstände liegen aber mit $1,494(8) \text{ \AA} \leq d(\text{P-O}) \leq 1,578(6) \text{ \AA}$ im erwarteten Bereich^[4]. Werden die jeweils nächsten Bindungspartner der Sauerstoffatome betrachtet, lässt sich die Verzerrung der Tetraeder erklären. In beiden Tetraedern sind die Sauerstoffatome, die an den drei längsten P-O-Bindungen beteiligt sind (O4, O6, O1, O3, O2), ebenfalls Bestandteil von zwei $[\text{NiO}_6]$ -Oktaedern. Durch die Aufteilung der Sauerstoffvalenz auf mehrere Bindungspartner, werden die Bindungen etwas länger. O7 hat neben P2 lediglich einen weiteren Bindungspartner, Ni1 zur Verfügung. Die Bindung P2-O7 ist somit die kürzeste (1,494 Å). Die Bindung P1-O5 ist mit 1,517 Å etwas länger, da O5 Teil des $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ -Oktaeders ist und zusätzlich sechs Silberionen in näherer Umgebung vorhanden sind ($2,319(45) \text{ \AA} \leq d(\text{O2-Ag}) \leq 2,597(10) \text{ \AA}$). Die Phosphatgruppen sind so angeordnet, dass sie die Schichten aus $[\text{NiO}_6]$ -Oktaedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpfen. Dabei sind sie über drei Spitzen mit $[\text{NiO}_6]$ -Oktaedern der einen Schicht und über eine Spitze mit $[\text{Ni}_2\text{O}_6]$ -Oktaedern der nächsten Schicht verknüpft. Die $[\text{P}_2\text{O}_4]$ -Tetraeder wiederum liegen innerhalb der Oktaederschichten. Das so gebildete Netzwerk aus $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern und $[\text{NiO}_6]$ -Oktaedern enthält Kanäle parallel zur kristallographischen *a*-Achse. In diesen sind die Ag^+ -Ionen lokalisiert. Hieraus resultiert eine hohe Ionenbeweglichkeit, die die starke Fehlordnung der Ag^+ -Ionen bedingt. Abbildung 8.4 C zeigt nur die Ag^+ -Ionen in $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$. Die Diffusionspfade, entlang derer Silber in der Struktur beweglich ist, sind hier klar erkennbar. Die Ag-Ag-Abstände liegen bei $0,266(26) \text{ \AA} \leq d(\text{Ag-Ag}) \leq 1,585(43) \text{ \AA}$ (Tabelle 8-8). Die Abstände zu Sauerstoff liegen mit $2,319(45) \text{ \AA} \leq d(\text{Ag-O}) \leq 2,675(19) \text{ \AA}$ im typischen Bereich^[65,113]. Die dabei ausgebildeten Polyeder sind unregelmäßig.

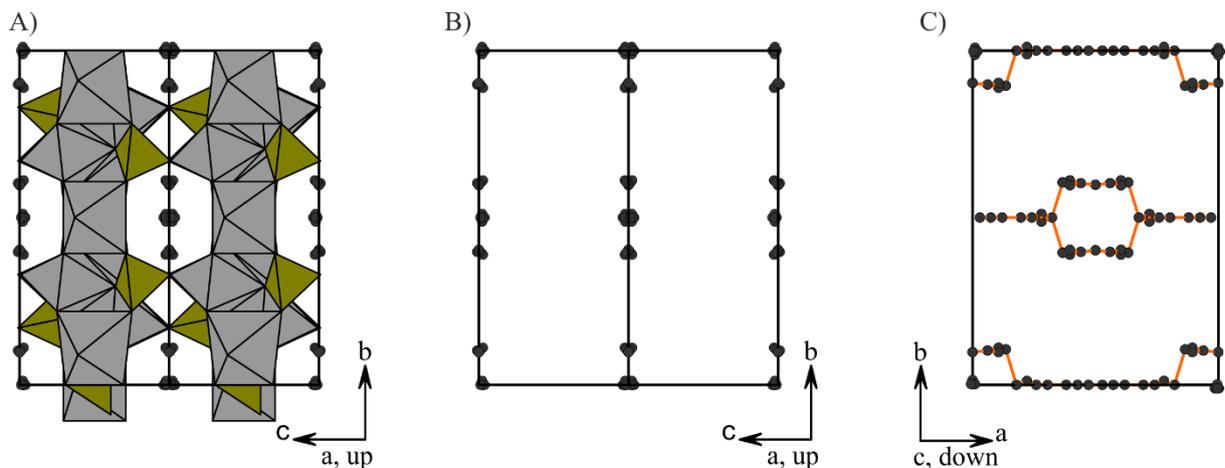


Abbildung 8.4: $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$. Projektion der Kristallstruktur (A); Darstellung der Ag^+ -Ionen (B, C); mit Ag-Ag-Abständen $0,266(26) \text{ \AA} \leq d(\text{Ag-Ag}) \leq 1,585(43) \text{ \AA}$ (orange Linien).

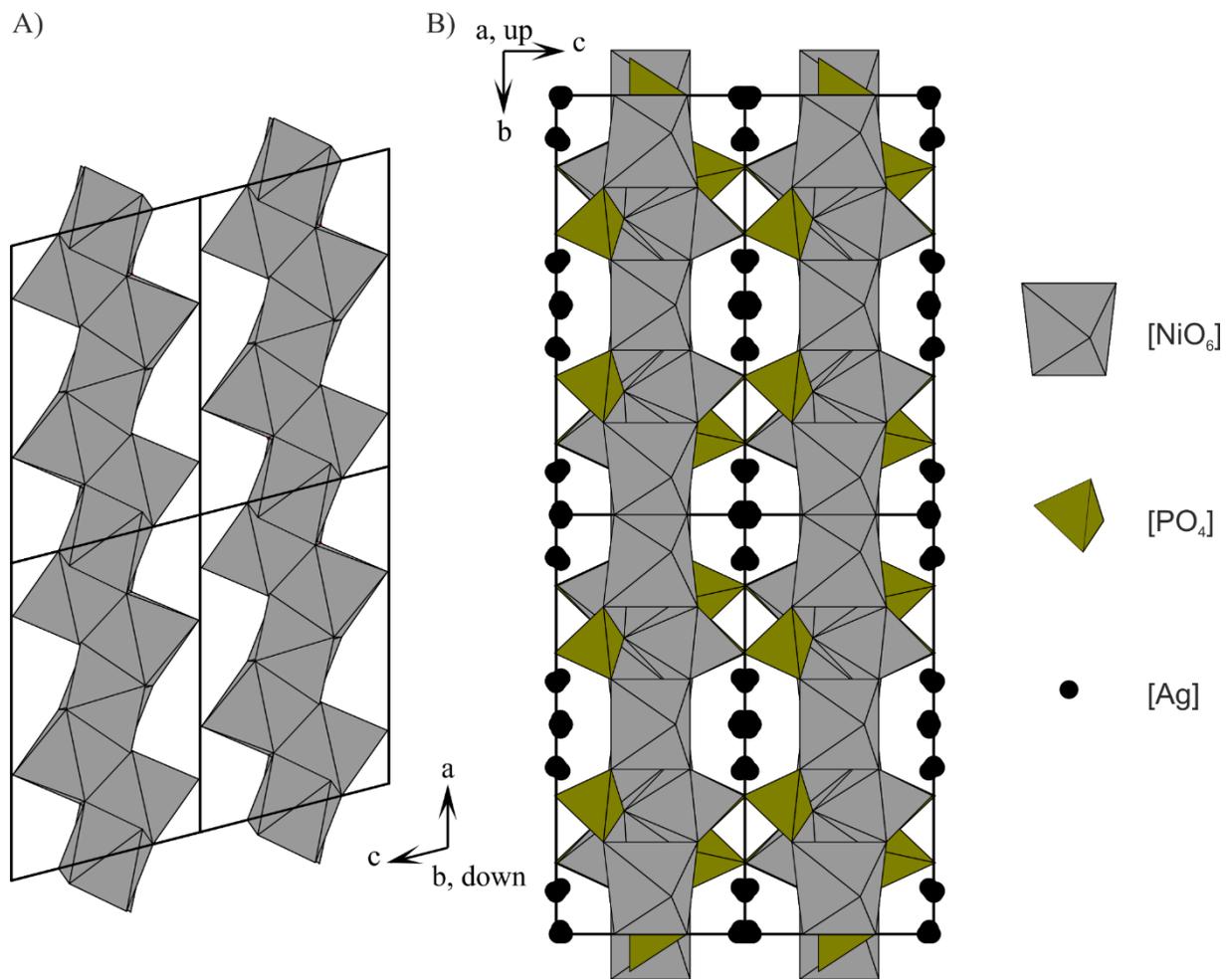


Abbildung 8.5: $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$. Darstellung der $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder entlang $[010]$ (A); Projektion der gesamten Kristallstruktur entlang $[100]$ (B).

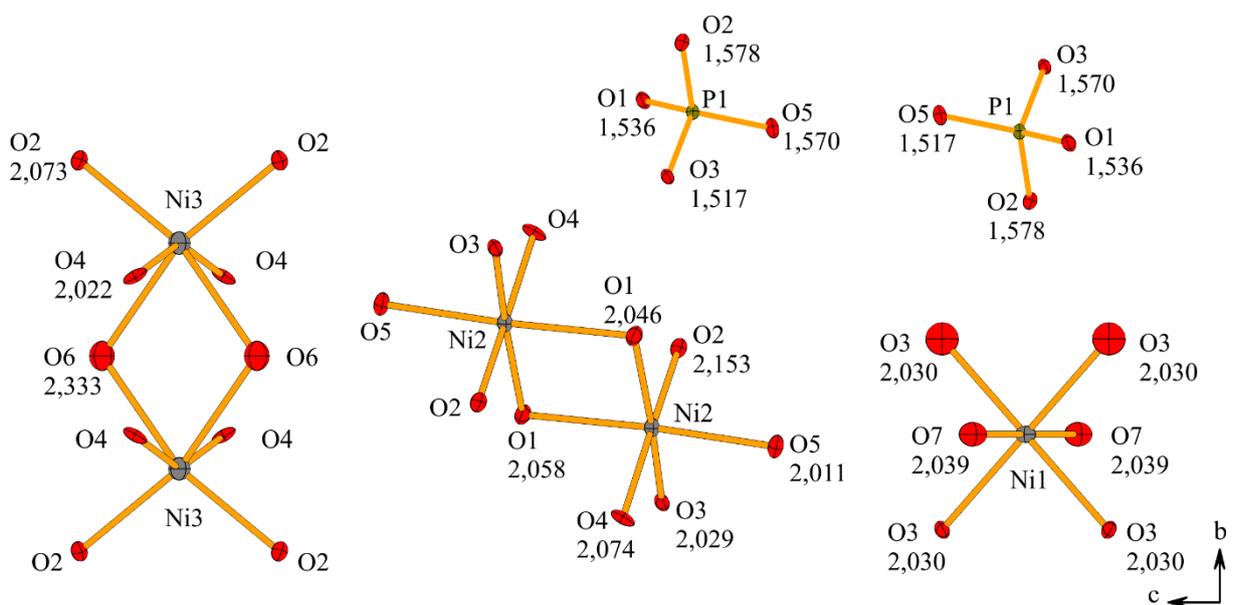


Abbildung 8.6: $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$. ORTEP-Darstellung der $[\text{NiO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder mit interatomaren Abständen (Å).

8.4 $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$

Auf dem quasi-binären Schnitt $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ wurde das gemischt-anionisch Phosphat $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ gefunden. Das neue Phosphat wurde sowohl durch direkte Festkörpersynthese von $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ^[63,107] und $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[103] bei 500 °C als auch über nasschemisch hergestellte Vorläuferverbindungen mit anschließendem Tempern bei 350 °C erhalten. Das am besten kristalline Produkt wurde durch eine Ionenaustauschreaktion von isotyperm $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ^[114] in einer Silbernitratschmelze gewonnen. Versuche durch geringe Mengen Iod eine verbesserte Kristallinität des vorher zum Pressling verarbeiteten $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ zu erreichen, waren erfolglos (vgl. Tabelle 8-9).

Tabelle 8-9 Versuche zur Synthese von $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$.

Nr.	Edukte	Einwaage (mg) ^{f)} (mmol)		g (°C)	t ^{b)} (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
122	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ^{a)}	133,24 80,51	0,22 0,22	500	21	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$
145	AgNO_3 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ H_3PO_4	849,27 347,64 50,0	5,00 3,75 5,00	200 350 600	2 2 7	amorph ^{e)} $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ^{g)}
162	$\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ AgNO_3	563,26 4497,8	0,89 26,48	225 225 250 300 350 400 650	1 ^{c)} 2 ^{c)} 2 2 2 2 1	^{e)} $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$
174	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ I_2 ^{e)}	213 15	0,2 0,06	600	20	Ag_3PO_4 , AgI , $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$
196	AgNO_3 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	679,50 278,07 528,11	4,00 3,00 4,00	300 500 600	2 1 3	amorph ⁴⁾ $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$

^{a)} Die Edukte wurden zu einem Pressling verarbeitet und an Luft getempert.

^{b)} Wenn nicht anders angegeben, jeweils Tempern an Luft in Kieselglasampullen, zwischen den angegebenen Temperzeiten wurde das Pulver jeweils erneut verrieben.

^{c)} Silbernitratschmelze in einem Platintiegel

^{d)} Es wurde keine Guinieraufnahme angefertigt.

^{e)} I_2 wurde als Mineralisator verwendet, Tempern in evakuierter Kieselglasampulle

^{f)} Angaben für H_3PO_4 in mL, restliche Angaben in mg, $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,007$.

^{g)} Nicht zuzuordnender Reflex: $4\theta = 61,7^\circ$ mit relativer Intensität von $I_{\text{rel}}^{\text{max}} \approx 10\%$ bezogen auf die Hauptphase.

Nach der isotyperm Natriumverbindung^[112] wurden die Gitterparameter des hier erstmals beobachteten Silber-nickel(II)-orthophosphat-pyrophosphat bestimmt. Es wurden 54 Reflexe im Bereich $31,76^\circ \leq 4\theta \leq 100,14^\circ$ indiziert. Für die orthorhombische Struktur ergeben sich die Gitterparameter $a = 17,876(3) \text{ \AA}$, $b = 10,737(3) \text{ \AA}$, $c = 6,259(1) \text{ \AA}$ (Indizierungstabelle im Anhang, Tabelle 13-14). Die Simulation mit Atomkoordinaten der Natriumverbindung zeigt

bei den Reflexlagen eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Diffraktogramm, die Intensitäten werden nicht korrekt wiedergegeben (Abbildung 8.8). Ein Grund hierfür könnte eine Fehlordnung der Ag^+ -Ionen in $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ sein. Da die Verbindung über einen Ionenaustausch hergestellt wurde, liegt die Möglichkeit nahe, dass die Ag^+ -Ionen im Kristallgitter von $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, wie im Falle von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ entlang der Kanäle beweglich sind (vgl. Abschnitt 8.3.3). Die Na^+ -Ionen in den Strukturen der isotypen Verbindungen $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ und $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ zeigen dem gegenüber jedoch keine Fehlordnung. Die Gitterparameter a und c sind etwas kleiner als die der isotypen Natriumverbindung, die b -Achse ist größer ($\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$: $a = 17,999(2) \text{ \AA}$, $b = 10,4200(9) \text{ \AA}$, $c = 6,4986(6) \text{ \AA}^{[115]}$). Die Kristallstruktur der beiden Phosphate ist in Richtung der kristallographischen a - und c - Achse von Kanälen durchzogen, in denen die Ag^+ - bzw. Na^+ -Ionen lokalisiert sind (Abbildung 8.7). Dadurch ist es möglich, dass diese Achsen der Elementarzelle von $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ kleiner sind als die von $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ obwohl Ag^+ den größeren effektiven Ionenradius aufweist als Na^+ (für KZ = 6: $r_{\text{Ag}^+}^{\text{eff}} = 1,15 \text{ \AA}$, $r_{\text{Na}^+}^{\text{eff}} = 1,02 \text{ \AA}^{[96]}$).

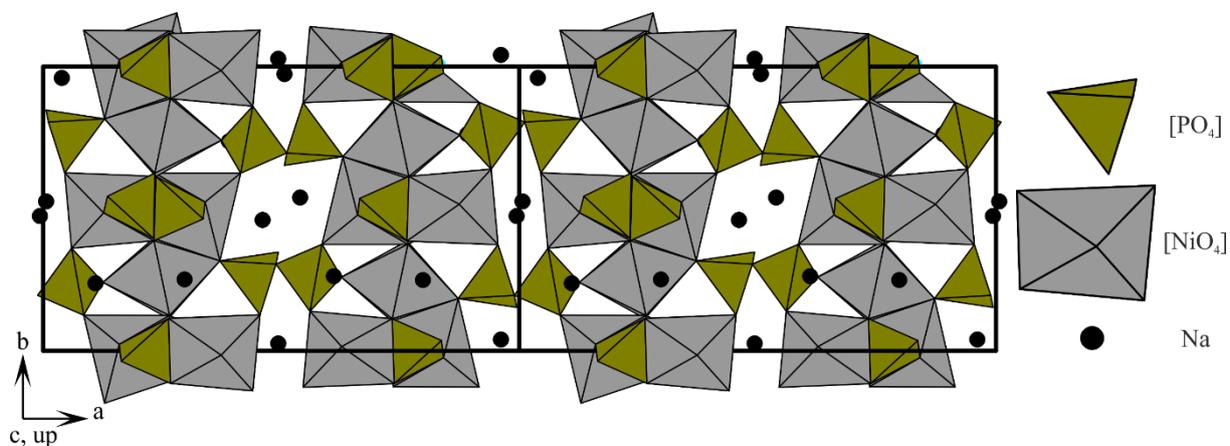


Abbildung 8.7: $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Projektion der Kristallstruktur entlang $[001]$.

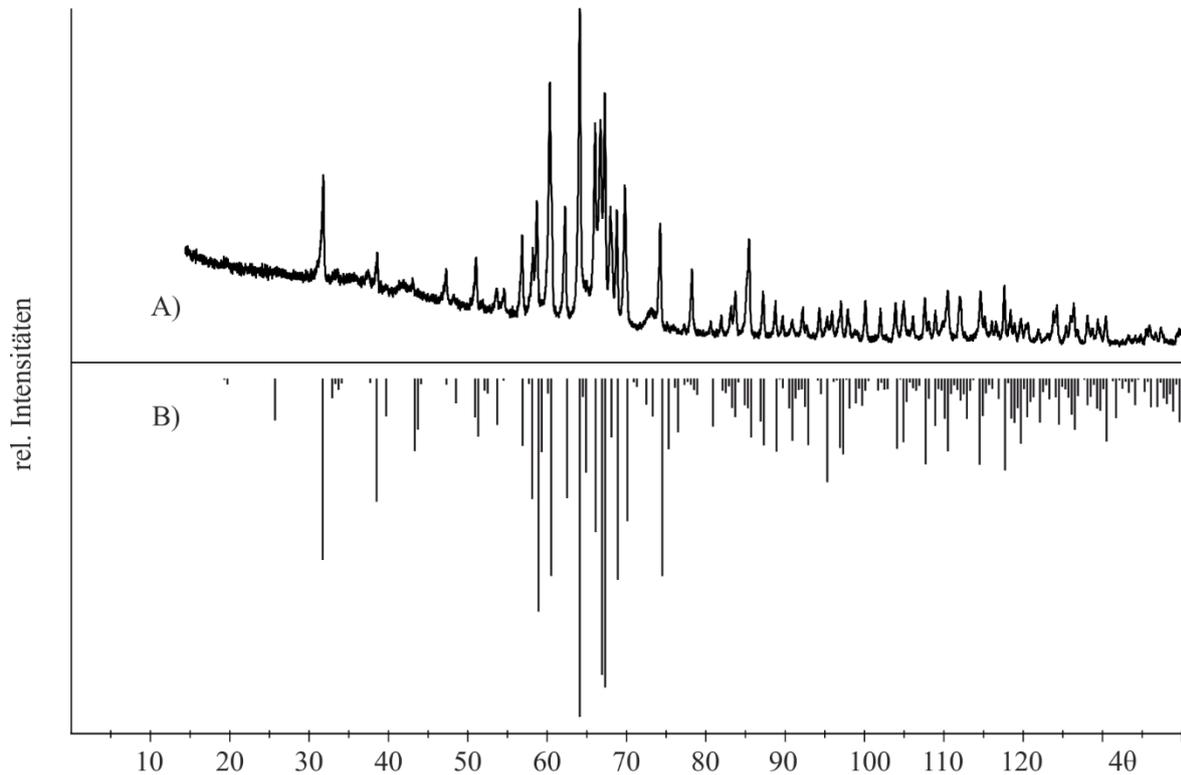
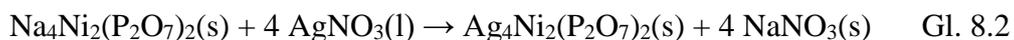


Abbildung 8.8: $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Guinieraufnahme des Reaktionsprodukts aus Experiment 162 (A); Simulation analog $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)^{[114]}$ mit angepassten Gitterparametern (B).

8.5 $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

8.5.1 Synthese und kristallographische Charakterisierung von $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Auf dem quasi-binären Schnitt $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ wurde das bislang unbekannte Pyrophosphat $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ beobachtet. Die Verbindung konnte jedoch nicht phasenrein erhalten werden. Die Indizierung von deren Pulverdiffraktogramm anhand der isotypen Natriumverbindung^[116] lieferte nur ein unbefriedigendes Ergebnis. Mit lediglich sieben Reflexen im Bereich $31,53^\circ \leq 4\theta \leq 110,05^\circ$ ergaben sich die Gitterparameter $a = 6,380(3)$, $b = 9,406(9)$, $c = 11,081(11)$, $\alpha = 63,27(9)^\circ$ $\beta = 85,00(10)^\circ$; $\gamma = 73,40(6)$ (Indizierungstabelle im Anhang Tabelle 13-15). Nach der Einkristallstrukturanalyse des Phosphats wurde eine verbesserte Simulation erstellt, die das experimentelle Pulverdiffraktogramm gut wiedergibt (Abbildung 8.9). Schwach gelbe Kristalle von $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurden gemäß Gl. 8.2 durch den Austausch der Na^+ -Ionen in $\text{Na}_{3,64}\text{Ni}_{2,18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{[116]}$ gegen Ag^+ -Ionen erhalten.



Das Ausgangsmaterial hierfür wurde durch Aufschmelzen und langsames Abkühlen einer Mischung von NaPO_3 und $\text{Ni}(\text{OH})_2$ im Verhältnis 3 : 1 synthetisiert. Dadurch wurden gelbe Kristalle des Natrium-nickel(II)-pyrophosphats erhalten. Diese wurden wie unter Abschnitt 8.3.1 beschrieben in einer Silbernitrat-schmelze umgesetzt. Das Diffraktogramm der

zerriebenen Kristalle (Abbildung 8.9) zeigt, wie auch im Fall des analog hergestellten $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, Silberorthophosphat in einer Größenordnung von 30–40% Massenanteil. Wahrscheinlich war in beiden Synthesen das Ausgangsmaterial, die isotypen Natrium-nickel(II)-pyrophosphate, nicht einphasig.

Die Experimente zur Synthese von $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ sind in Tabelle 8-10 zusammengefasst.

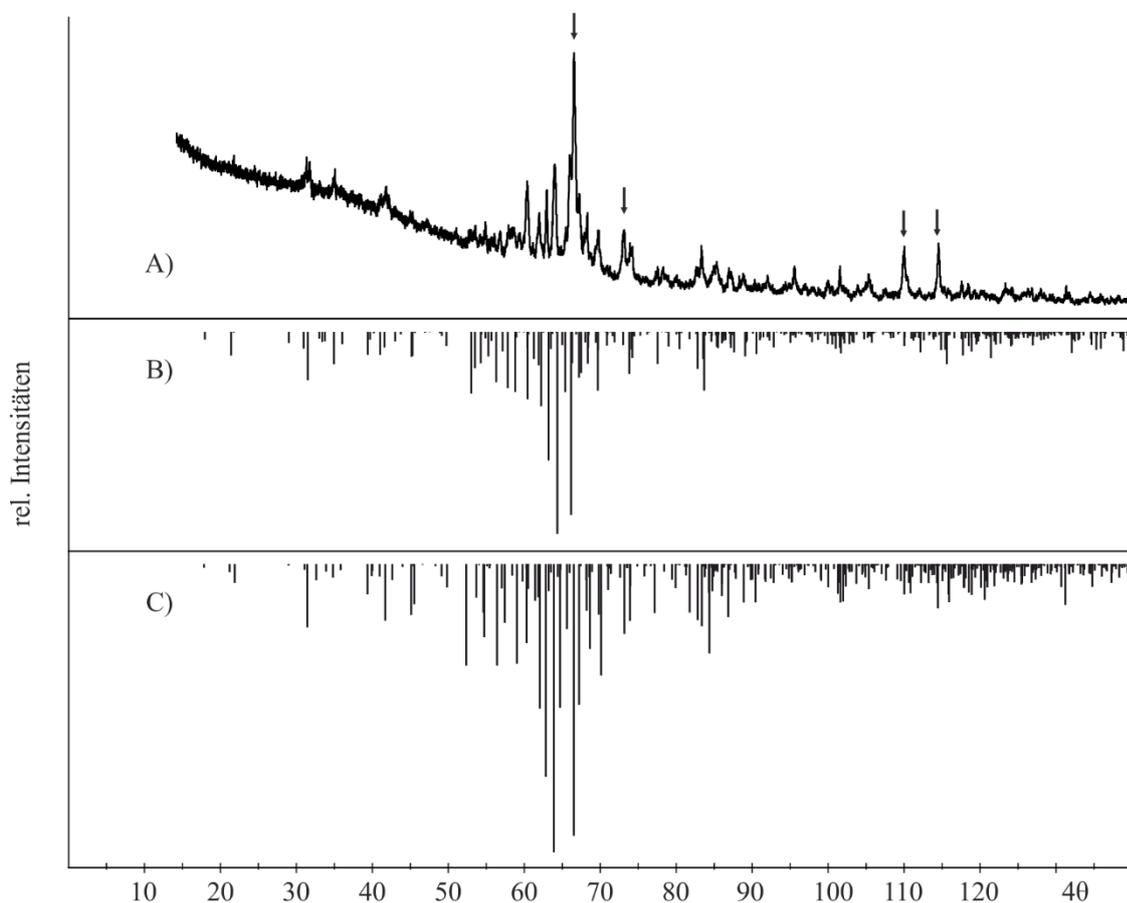


Abbildung 8.9: $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Reaktionsprodukts aus Versuch 172 (A) mit Simulation nach Einkristallstrukturanalyse (B) und Simulation analog $\text{Na}_{3,64}\text{Ni}_{2,18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[116] mit verfeinerten Gitterparametern (C); Pfeile: Ag_3PO_4 ^[106].

Tabelle 8-10: Versuche zur Synthese von $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Nr.	Zielverbindung	Edukte	Einwaage		ϑ	t	Produkte
			(mg)	(mmol)	(°C)	(d)	(nach Guinieraufnahme)
169	$\text{Na}_3\text{NiP}_3\text{O}_{10}$	NaPO_3 $\text{Ni}(\text{OH})_2$	917,56 278,12	9,00 3,00	400 700	2 7 ^{a)}	$\text{Na}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
172	$\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$\text{Na}_{3,64}\text{Ni}_{2,18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ AgNO_3	92,76 1754,9	0,11 10,33	225	1 ^{b)}	Ag_3PO_4 , $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
178	$\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	AgNO_3 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	741,95 242,49 633,78	4,37 2,62 4,80	400 500	2 2	- $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$
					550	4	

^{a)} Die Probe wurde aufgeschmolzen und entsprechend der natürlichen Abkühlkurve des Ofens auf Raumtemperatur gebracht.

^{b)} Silbernitratmelze in einem Platintiegel

^{d)} Es wurde keine Guinieraufnahme angefertigt.

8.5.2 Einkristallstrukturverfeinerung von $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Der aufgenommene Datensatz konnte nicht befriedigend verfeinert werden ($R_1 = 0,1150$; $wR_2 = 0,3282$). Möglicherweise handelt es sich beim vermessenen Kristall um keinen Einkristall. Dennoch wurden Phosphatgruppen und Ni^{2+} -Ionen über sukzessive Differenz-Fouriersynthesen lokalisiert. Ähnlich wie im Falle der Verfeinerung von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ wurden die Ag^+ -Ionen auf mehrere Lagen (hier Ag2 bis Ag12) mit Besetzungsfaktoren $0,07 \leq s.o.f \leq 0,54$ verteilt. Zusätzlich existiert eine voll besetzte Silberlage Ag1. Der Zellinhalt wurde mittels *SUMP*-Befehls auf vier Silberatome pro Elementarzelle fixiert. Sauerstoff-, Nickel- und Phosphoratome wurden anisotrop verfeinert. Wegen der ansonsten deutlich zu großen anisotropen Auslenkungsparameter für die Silberatome, wurden diese bis auf Ag1 isotrop verfeinert.

Eine Übersicht der kristallographischen Daten, Informationen zur Datensammlung und der Strukturverfeinerung gibt Tabelle 8-11. Die Lage- und isotropen Auslenkungsparameter sowie die Besetzungsfaktoren sind in Tabelle 8-12 wiedergegeben. Die interatomaren Abstände finden sich in Tabelle 8-13 und Tabelle 8-14, die anisotropen Auslenkungsparameter im Anhang in Tabelle 13-21.

Der Vergleich der Gitterparameter aus der Einkristallstrukturverfeinerung mit jenen, die aus der Röntgenpulveraufnahme (vgl. Kapitel 8.3) erhalten wurden, zeigt, dass die kristallographische c -Achse und vor allem der Winkel β abweichen. Die Gitterparameter sind aufgrund des etwas größeren Ag^+ -Ion (für KZ = 6: $r_{\text{Ag}^+}^{\text{eff}} = 1,15 \text{ \AA}$, $r_{\text{Na}^+}^{\text{eff}} = 1,02 \text{ \AA}^{[96]}$), wie erwartet tendenziell größer, als im $\text{Na}_{3,64}\text{Ni}_{2,18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{[116]}$ ($a = 6,358(4) \text{ \AA}$, $b = 9,352(4) \text{ \AA}$, $c = 10,885(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 64,59(4)^\circ$, $\beta = 85,92(4)^\circ$, $\gamma = 73,54(4)^\circ^{[111]}$)

Tabelle 8-11: Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

I. Kristallographische Daten	
Formel	$\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a (Å)	6,3786(13)
b (Å)	9,4100(19)
c (Å)	10,8700(22)
α (°)	64,837(30)
β (°)	80,362(30)
γ (°)	73,051(30)
V (Å ³)	564,17(25)
Z	2
D_{calc} (g·cm ⁻³)	5,279
μ (mm ⁻¹)	10,73

Fortsetzung von Tabelle 8-11.

Kristallfarbe	gelb
Kristallform	Plättchen
Kristallgröße (mm)	0,05 x 0,03 x 0,01
Molare Masse (g/mol)	1793,56
II. Datensammlung	
$F(000)$	832
Temperatur (K)	296
λ (MoK α) (Å)	0,71073
Messbereich θ (°)	$2,91 \leq \theta \leq 34,972$
Absorptionskorrektur	sphärisch
Gemessene Reflexe	22645
Unabhängige Reflexe	5395
III. Strukturverfeinerung	
Benutzte Programme	SHELXS-97 ^[43] , SHELXL-97 ^[46] , WINGX ^[47]
Parameter	
Gütefaktoren R_1 ; wR_2	0,1190; 0,3182
GooF	1,168
Wichtungsschema A; B	0,1681; 8,5459
Restelektronendichte	
$\Delta\rho_{\max}$ (e \cdot Å $^{-3}$)	6,866
$\Delta\rho_{\min}$ (e \cdot Å $^{-3}$)	-4,491

Tabelle 8-12 Lageparameter, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter für Ag $_2$ Ni $_4$ (P $_2$ O $_7$) $_2$.

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f ^{b)}	U_{eq} (Å 2) ^{a)}
Ni1	2i	0,1449(2)	0,7659(2)	0,2339(2)	1,0	0,0079(3)
Ni2	2i	0,2224(3)	1,10967(2)	0,2813(2)	1,0	0,0085(3)
P1	2i	0,2140(5)	0,7714(4)	0,5366(3)	1,0	0,0089(5)
P2	2i	0,5759(5)	0,6063(4)	0,7164(3)	1,0	0,0142(6)
P3	2i	0,0723(5)	1,1536(4)	0,0474(3)	1,0	0,0086(5)
P4	2i	0,3785(5)	1,1370(4)	-0,1812(3)	1,0	0,0089(5)
O1	2i	0,2897(19)	0,9271(12)	0,4624(10)	1,0	0,0205(20)
O2	2i	0,1310(17)	0,7271(13)	0,4398(10)	1,0	0,0177(18)
O3	2i	0,0659(18)	0,7707(13)	0,6587(10)	1,0	0,0200(20)
O4	2i	0,4226(15)	0,6258(11)	0,6012(10)	1,0	0,0143(17)
O5	2i	0,6135(23)	0,7702(15)	0,6745(17)	1,0	0,0377(35)
O6	2i	0,4486(23)	0,5532(22)	0,8534(14)	1,0	0,0498(46)
O7	2i	0,7843(15)	0,4837(11)	0,7065(10)	1,0	0,0139(17)
O8	2i	0,1429(16)	1,2866(11)	0,0662(9)	1,0	0,0144(17)
O9	2i	0,0553(16)	1,0169(11)	0,1875(10)	1,0	0,0136(16)
O10	2i	-0,1245(14)	1,2196(12)	-0,0389(10)	1,0	0,0145(17)
O11	2i	0,2730(15)	1,0751(12)	-0,0311(9)	1,0	0,0143(17)
O12	2i	0,5348(16)	1,2353(13)	-0,1888(13)	1,0	0,0230(22)
O13	2i	0,1841(15)	1,2410(13)	-0,2727(10)	1,0	0,0183(19)
O14	2i	0,4822(15)	0,9839(13)	-0,2018(12)	1,0	0,0206(21)
Ag1	2i	0,4773(4)	0,7047(3)	0,9765(3)	1,0	0,0649(7)
Ag2	2i	0,2643(7)	1,0359(6)	0,6142(5)	0,400(4)	0,0332(4)
Ag3	2i	0,2860(6)	1,0802(5)	0,5838(4)	0,504(5)	0,0332(4)
Ag4	1a	1	0	0	0,033(4)	0,0332(4)

Fortsetzung von Tabelle 8-12.

Ag5	2i	0,6153(35)	0,6231(26)	1,0402(22)	0,072(4)	0,0332(4)
Ag6	2i	0,0715(20)	0,0593(14)	0,8340(14)	0,464(4)	0,0332(4)
Ag7	2i	0,0828(20)	0,5005(13)	0,8281(10)	0,380(27)	0,0332(4)
Ag8	2i	0,1038(47)	0,5150(22)	0,8524(20)	0,156(28)	0,0332(4)
Ag9	2i	0,2596(20)	1,4431(8)	0,5523(7)	0,251(11)	0,0332(4)
Ag10	2i	0,1925(18)	1,4450(7)	0,5419(6)	0,033(4)	0,0332(4)
Ag11	1g	0	1,5	0,5	0,084(5)	0,0332(4)
Ag12	2i	0,0774(38)	1,4632(21)	0,5201(17)	0,102(5)	0,0332(4)

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

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

Tabelle 8-13: Interatomare Abstände (Å) in $\text{Ag}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ für $[\text{NiO}_6]$ - und $[\text{PO}_4]$ -Polyeder.

NiO₆		Ni₂O₆					
Ni-O12	2,018(10)	Ni-O5	1,981(12)				
Ni-O10	2,090(10)	Ni-O1	1,997(10)				
Ni-O7	2,080(9)	Ni-O3	2,022(11)				
Ni-O13	2,085(10)	Ni-O14	2,051(9)				
Ni-O2	2,099(9)	Ni-O9	2,145(10)				
Ni-O9	2,110(9)	Ni-O8	2,256(9)				
P1O₄		P2O₄		P3O₄		P4O₄	
P-O2	1,450(10)	P-O5	1,492(13)	P-O10	1,511(9)	P-O14	1,494(10)
P-O3	1,494(11)	P-O7	1,508(9)	P-O9	1,531(10)	P-O12	1,517(11)
P-O1	1,519(11)	P-O6	1,525(14)	P-O8	1,546(10)	P-O13	1,537(9)
P-O4	1,603(9)	P-O4	1,634(10)	P-O11	1,591(9)	P-O11	1,583(9)

Tabelle 8-14: Interatomare Abstände d (Ag-O) (Å) in $\text{Ag}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Ag1O₆^{a)}		Ag2O₃^{a)}		Ag3O₃^{a)}		Ag4O₂^{a)}	
Ag-O10	2,235(9)	Ag-O1	2,247(12)	Ag-O1	2,235(11)	Ag-O10	1,869(10)
Ag-O6	2,310(16)	Ag-O14	2,424(12)	Ag-O13	2,498(12)	Ag-O10	1,869(10)
Ag-O6	2,389(20)	Ag-O13	2,595(12)	Ag-O14	2,518(12)		
Ag-O8	2,409(10)						
Ag-O14	2,522(13)						
Ag-O12	2,584(13)						
Ag5O₃^{a)}		Ag6O₄^{a)}		Ag7O₄^{a)}		Ag8O₄^{a)}	
Ag-O6	1,692(28)	Ag-O3	2,381(14)	Ag-O3	2,407(15)	Ag-O6	2,332(40)
Ag-O8	1,941(24)	Ag-O8	2,510(15)	Ag-O8	2,519(14)	Ag-O3	2,409(19)
Ag-O12	2,423(25)	Ag-O8	2,546(17)	Ag-O7	2,568(16)	Ag-O8	2,391(18)
		Ag-O7	2,594(23)	Ag-O6	2,603(23)	Ag-O8	2,444(20)
Ag9O₄^{a)}		Ag10O₃^{a)}		Ag11O₄^{a)}		Ag12O₄^{a)}	
Ag-O13	2,150(13)	Ag-O13	2,118(12)	Ag-O2	2,316(11)	Ag-O7	2,362(18)
Ag-O2	2,364(13)	Ag-O2	2,338(12)	Ag-O2	2,316(11)	Ag-O2	2,367(19)
Ag-O4	2,517(14)	Ag-O7	2,479(12)	Ag-O7	2,398(10)	Ag-O13	2,364(22)
Ag-O4	2,517(14)			Ag-O7	2,398(10)	Ag-O2	2,386(20)
						Ag-O7	2,548(20)

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

Tabelle 8-15: Interatomare Abstände d(Ag-Ag) (Å) in $\text{Ag}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Gezeigt sind die 9 kürzesten Abstände.

Ag1-Ag5	1,094(22)	Ag11-Ag12	0,531(22)	Ag7-Ag8	0,396(33)
Ag12-Ag12	1,061(31)	Ag9-Ag10	0,457(18)	Ag6-Ag8	0,334(36)
Ag10-Ag12	0,762(28)	Ag2-Ag3	0,451(57)	Ag6-Ag7	0,125(19)

8.5.3 Beschreibung der Kristallstruktur von $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

In der Kristallstruktur von $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ liegen zwei unabhängige Ni-Lagen vor. Die $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder sind untereinander zu $[\text{Ni}_2\text{O}_{11}]$ -Einheiten eckenverknüpft. Diese Einheiten bilden mit $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen ein dreidimensionales Netzwerk (Abbildung 8.10 A). Die Pyrophosphatgruppen aus P1 und P2 verbrücken dabei zwei $[\text{Ni1O}_6]$ -Oktaeder über Ecken. Die $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Gruppen aus P3 und P4 verknüpfen $[\text{Ni1O}_6]$ und $[\text{Ni2O}_6]$ -Oktaeder über gemeinsame Ecken und Kanten (vgl. ORTEP-Darstellung Abbildung 8.11). In dem aus $[\text{NiO}_6]$ - und $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Polyedern aufgespannten Netzwerk sind die Ag^+ -Ionen, mit Ausnahme von dem auf einer vollbesetzten Lage lokalisierten Ag1, relativ frei beweglich (vgl. Diffusionspfade in Abbildung 8.10 B). Die Abstände zwischen einzelnen Silberatomen innerhalb der Diffusionspfade liegen bei $0,125(19) \text{ \AA} \leq d(\text{Ag}-\text{Ag}) \leq 1,061(31) \text{ \AA}$.

Die $[\text{Ni1O}_6]$ -Oktaeder sind mit Abständen $2,018(10) \text{ \AA} \leq d(\text{Ni}-\text{O}) \leq 2,110(9) \text{ \AA}$ leicht verzerrt. Ni2 bildet etwas stärker verzerrte Oktaeder mit Abständen $1,981(12) \text{ \AA} \leq d(\text{Ni}-\text{O}) \leq 2,256(9) \text{ \AA}$. Insgesamt liegen die Ni-O-Abstände noch im erwartbaren Rahmen. Die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder weisen jeweils drei kürzere Abstände $1,450(10) \text{ \AA} \leq d(\text{P}-\text{O}) \leq 1,546(10) \text{ \AA}$ auf. Die Bindungen zu den verbrückenden Sauerstoffatomen O4 und O11 sind typischerweise etwas länger ($1,583(9) \text{ \AA} \leq d(\text{P}-\text{O}) \leq 1,634(10) \text{ \AA}$). Die Silberatome bilden unregelmäßige Polyeder mit $1,692(28) \text{ \AA} \leq d(\text{Ag}-\text{O}) \leq 2,603(23) \text{ \AA}$.

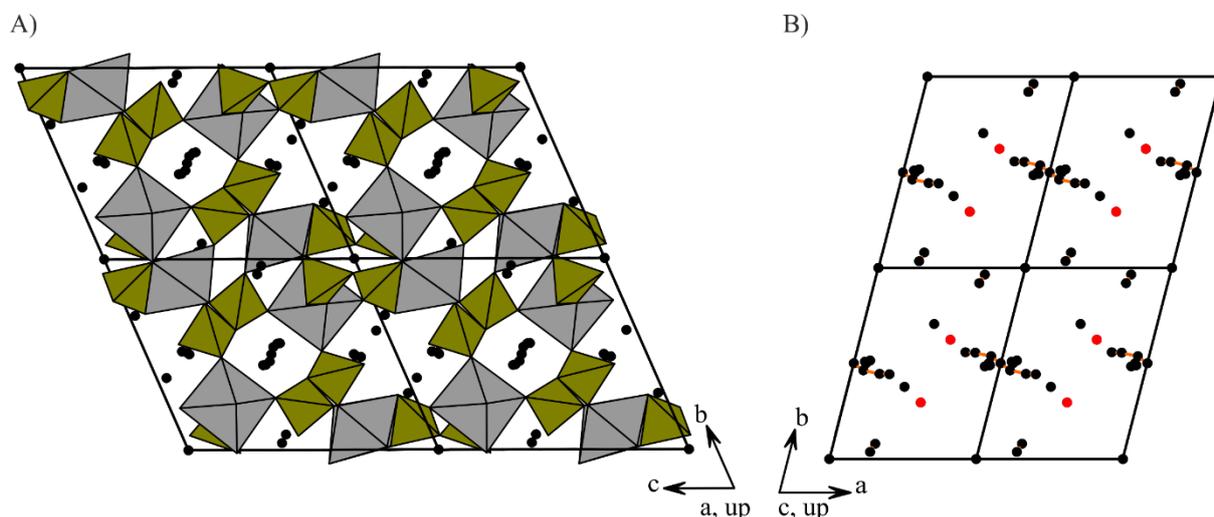


Abbildung 8.10: $\text{Ag}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Projektion der Kristallstruktur entlang $[100]$ (A); Darstellung der Ag^+ -Ionen (B) mit interatomaren Ag-Ag-Abständen $0,125(19) \text{ \AA} \leq d(\text{Ag}-\text{Ag}) \leq 1,061(31) \text{ \AA}$ (orange Linien); die roten Kugeln zeigen die vollbesetzte Lage Ag1.

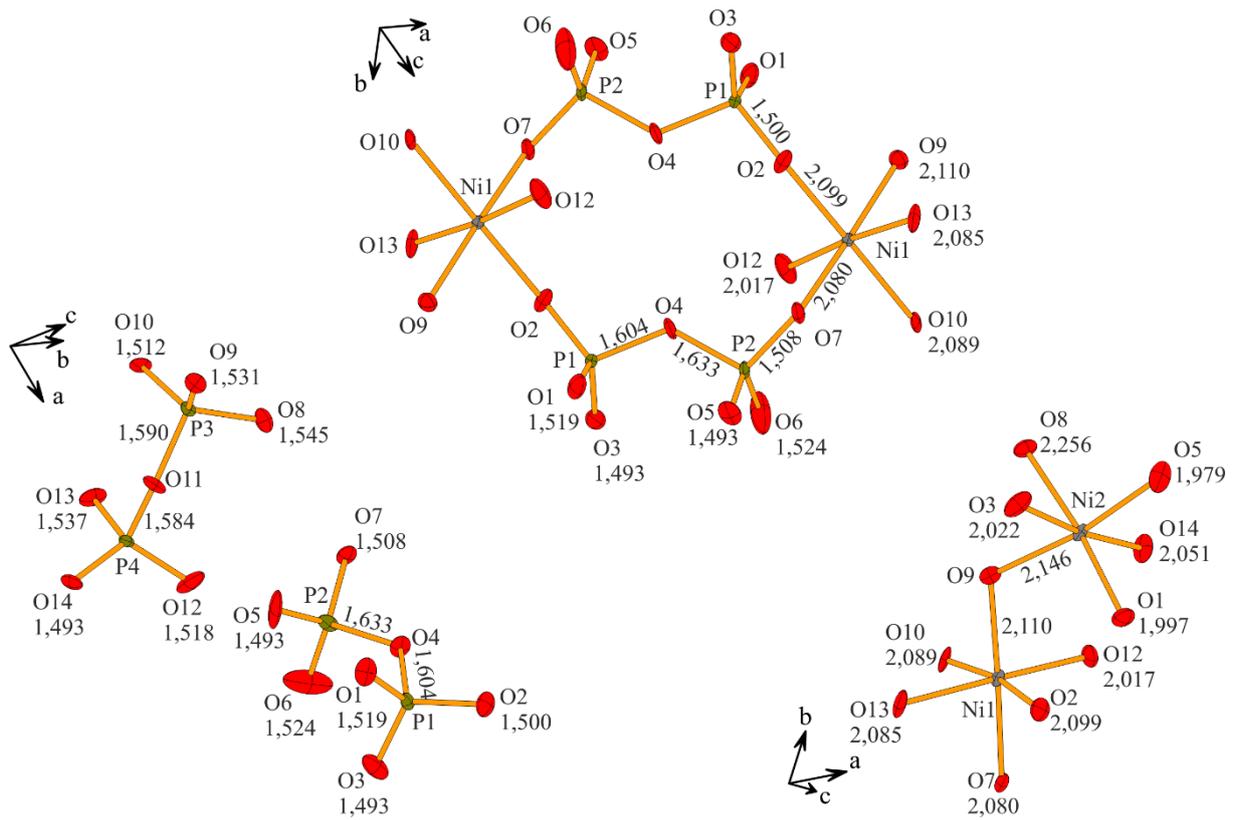


Abbildung 8.11: $\text{Ag}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. ORTEP-Darstellung der $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder und Polyeder-Verknüpfung.

8.6 Deinterkalationsexperimente im System $\text{AgO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$

$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ wurden in Deinterkalationsexperimenten umgesetzt. Bei Versuchen mit Brom oder Iod als Oxidationsmittel in unterschiedlichen Konzentrationen, kam es zur Bildung von AgBr bzw. AgI . Das jeweilige Ausgangsmaterial blieb jedoch, genau wie bei Experimenten mit NO_2BF_4 ohne veränderte Gitterparameter erhalten. Es wurden keine neuen Phasen gebildet. Die durchgeführten Experimente sind in Tabelle 8-16 zusammengefasst.

Tabelle 8-16: Experimente zur Deinterkalation von $\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$ und $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$.

Nr.	Edukte Lösemittel	Einwaage (mg) ^{a)}	g (mmol)	g (°C)	T (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
126	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$ NO_2BF_4 Acetonitril	267,98 636,9 6,0	0,66 4,80	25	1	amorph
127	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$ NO_2BF_4 Acetonitril	162,26 353,4 6,0	0,40 2,66	25	1	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$
129	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$ NO_2BF_4 Acetonitril	164,8 282,7 3,0	0,41 2,13	25	3	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$
132	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$ I_2	169,29 302,57	0,43 1,19	200	3 ^{b)}	$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$, AgI (~5%)
171	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ I_2	96,28 350,32	0,10 1,38	300	13 ^{b)}	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, AgI (~5%)
200	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ Br_2 Acetonitril	97,07 0,20 6,0	0,10 3,90	25	6	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, AgBr (~13%)
201	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ Br_2 Acetonitril	97,03 0,01 5,0	0,10 0,20	25	6	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, AgBr (< 5%)
202	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ Br_2 Acetonitril	97,25 0,05 5,0	0,10 0,98	25	6	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, AgBr (~5%)
203	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ Br_2 Acetonitril	97,25 0,10 5,0	0,10 1,95	25	6	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, AgBr (< 5%)
245	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ Br_2 Acetonitril	456,0 0,50 5,0	0,47 9,76	82 ^{c)}	2	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, AgBr (~5%)

^{a)} Angaben für Acetonitril und Brom in mL, restliche Angaben in mg.

^{b)} Tempern in evakuierter Kieselglasampulle

^{c)} 82 °C entspricht dem Siedepunkt von Acetonitril.

9 Silber-cobalt(II)-pyrophosphat

9.1 Synthese und Charakterisierung

Die Zielverbindung^[85] wurde aus stöchiometrischen Mengen AgNO_3 , Co und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ über den nasschemischen Syntheseweg (vgl. Abschnitt 2.3) bei $\vartheta = 575^\circ\text{C}$ erhalten. Nach Ausweis des Beugungsdiagramms weist das Pyrophosphat, genau wie die isotype Zinkverbindung, eine Fehlordnung innerhalb der thortveititähnlichen Schichten auf, was sich in der geringeren Intensität des Reflexes (001) äußert (Abbildung 9.1). Diese Beobachtung wurde bereits am Beispiel $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ diskutiert (vgl. Abschnitt 5.3)

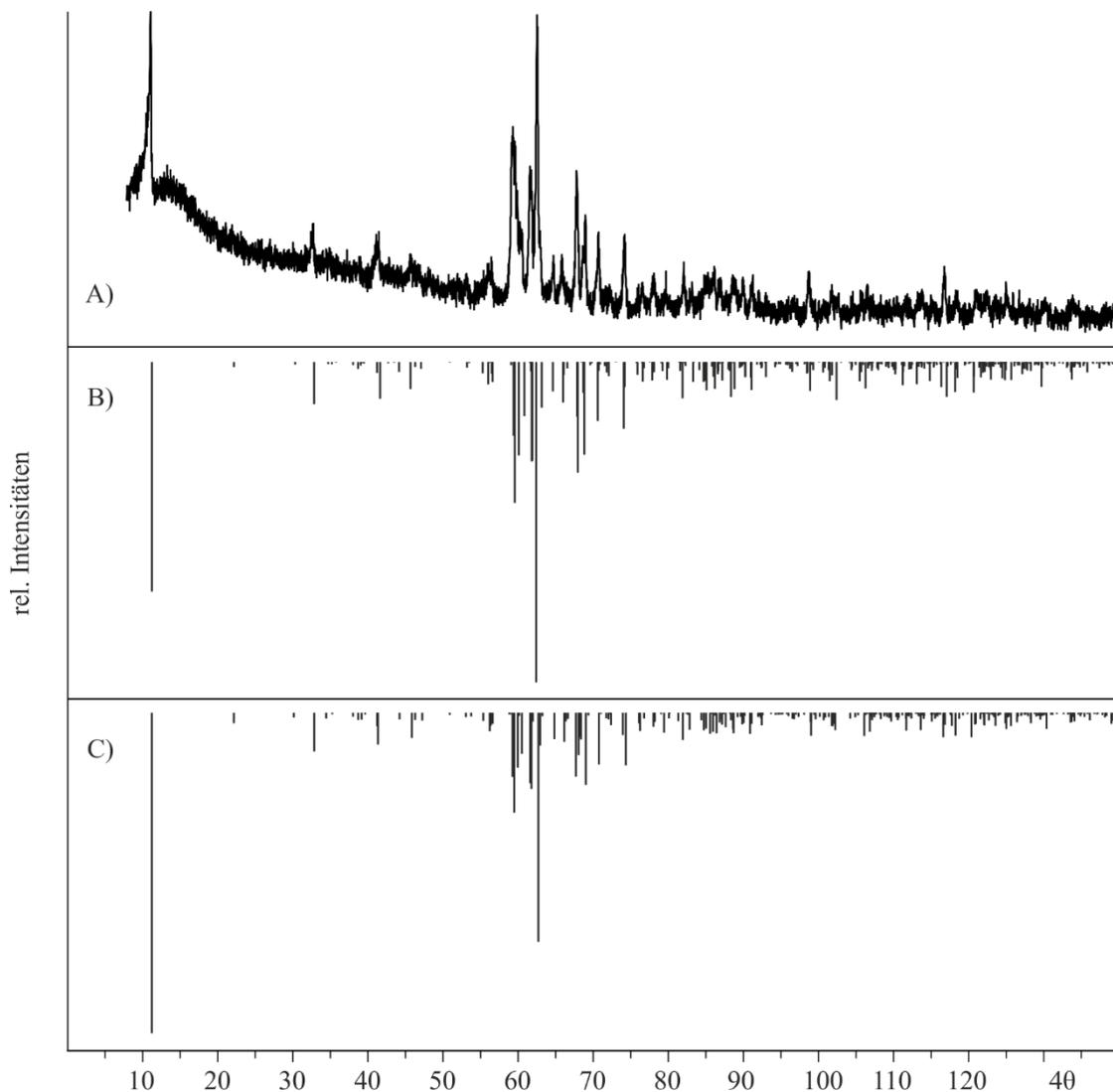


Abbildung 9.1: „ $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “. Guinieraufnahme (A) mit Simulation für „ $\text{Ag}_{1,7}\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ (B) und $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[85] (C).

Die Gitterparameter für $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)$ wurden verfeinert, sie stimmen mit den Literaturwerten^[85] überein (Verfeinerung aus Pulver: $a = 5,351(4) \text{ \AA}$, $b = 6,375(4) \text{ \AA}$, $c = 16,532(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 80,83(6)^\circ$, $\beta = 81,54(4)^\circ$, $\gamma = 72,87(5)^\circ$; aus Einkristallstrukturanalyse^[85]: $a = 5,332(4) \text{ \AA}$, $b = 6,389(9) \text{ \AA}$, $c = 16,177(10) \text{ \AA}$, $\alpha = 80,48(10)^\circ$, $\beta = 81,49(6)^\circ$, $\gamma = 72,90(8)^\circ$). Die zugehörige Indizierungstabelle findet sich im Anhang, Tabelle 13-17.

9.2 Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

$\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurde mit einem Überschuss von Brom (Phosphat / $\text{Br}_2 = 1 / 42$) in Acetonitril (1,0 mL) unter Rückfluss ($\vartheta = 82 \text{ }^\circ\text{C}$) zwei Tage gerührt. Die Bildung von AgBr belegt den Ausbau von Silber. Wird der AgBr-Anteil am Produktgemisch berücksichtigt, zeigt die EDX-Analyse ein Stoffmengenverhältnis $\text{Ag} / \text{Co} = 0,5 / 3$ im Deinterkalationsprodukt an. Eine Simulation von „ $\text{Ag}_{0,5}\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ gibt die Intensität des Reflexes (001) jedoch schlecht wieder. Am besten lässt sich das Diffraktogramm des Deinterkalationsprodukts mit einer Simulation von „ $\text{Ag}_{0,7}\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ beschreiben (vgl. Abbildung 9.2).

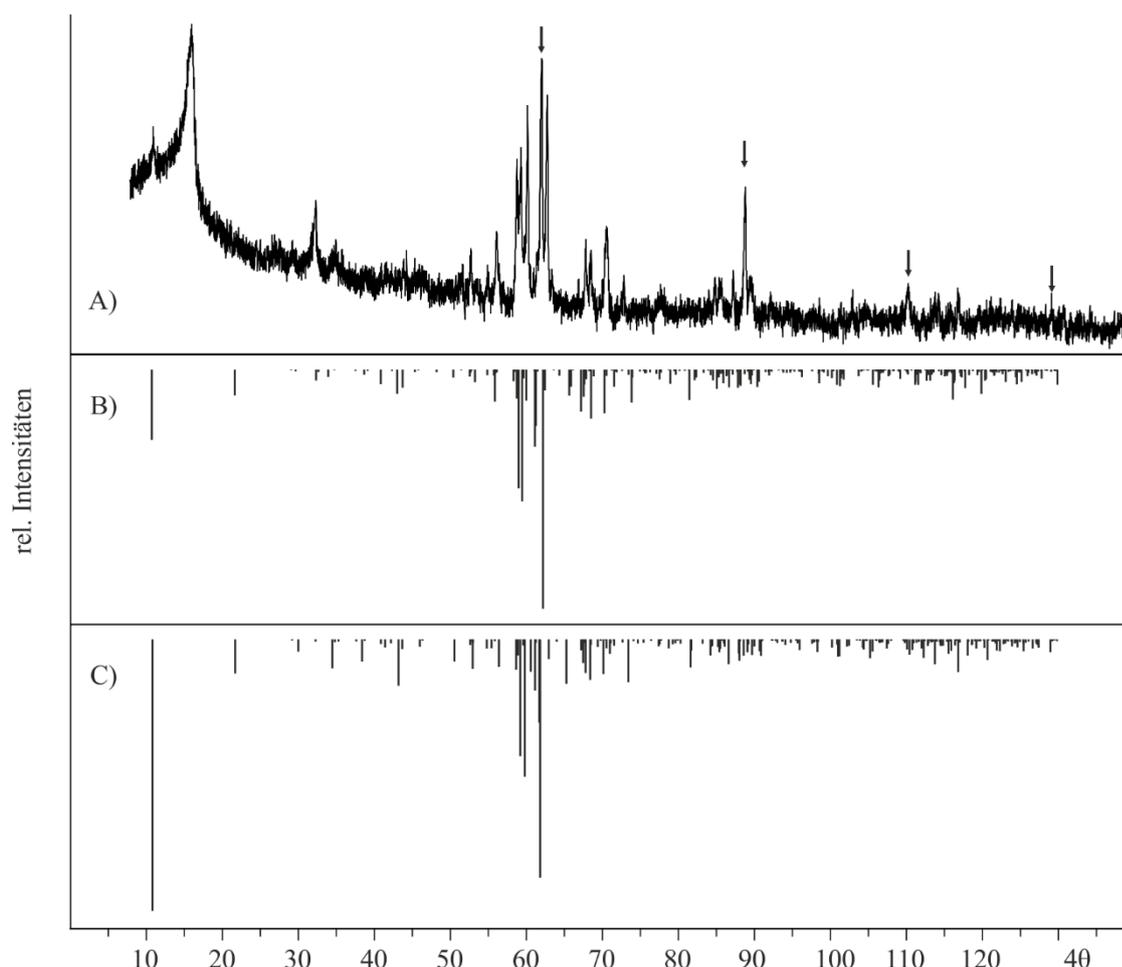


Abbildung 9.2: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Produkts (A) mit Simulation für „ $\text{Ag}_{0,7}\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ (B) „ $\text{Ag}_{0,5}\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ (C); Pfeile: AgBr^[78].

9.3 Diskussion

Die Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ führt im Diffraktogramm des Reaktionsproduktes zu einem deutlichen Intensitätsverlust des Reflexes (001). Dies deutet auf eine veränderte Modulation der Elektronendichte entlang der kristallographischen c -Achse hin. Durch eine Simulation von „ $\text{Ag}_{0,5}\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “, entsprechend der EDX-Analyse, wird dieser Reflex nicht befriedigend wiedergegeben. Außerdem gibt es im Vergleich zum Ausgangsmaterial $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mindestens zwei zusätzliche Reflexe ($4\theta = 16,08^\circ$; $4\theta = 32,30^\circ$). Der Abstand dieser Reflexe spricht dafür, dass der zweite Reflex einer höheren Ordnung des ersten entspricht und sie damit von nur einer Substanz stammen. Diese scheint eine Schichtstruktur aufzuweisen, bei der die kristallografische c -Achse im Vergleich zum Ausgangsmaterial $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ verkürzt ist. Der genaue Reaktionsmechanismus der Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. In Abschnitt 4.4.6 wurden bereits vorstellbare Reaktionswege für die Deinterkalation von Phosphaten des Typs $\text{Ag}_2M_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ am Beispiel $M = \text{Cd}$ diskutiert.

10 Das quasi-ternäre System $\text{AgO}_{0,5} / \text{FeO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$

10.1 Einführung

Die ICSD^[5] führte zu Beginn dieser Arbeit für das Dreistoffsystem $\text{AgO}_{0,5} / \text{FeO}_{1,5} / \text{PO}_{2,5}$ die beiden Pyrophosphate $\text{Ag}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ^[117] und AgFeP_2O_7 ^[118] auf. Zusätzlich konnte BECHT^[119] die Orthophosphate $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (zwei Polymorphe), $\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ sowie die Oxidphosphate $\text{Ag}_4\text{Fe}_5\text{O}_2(\text{PO}_4)_5$ und $\text{Ag}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ röntgenographisch durch Einkristallanalyse charakterisieren.

$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ kristallisiert in einer ausgeprägten Schichtstruktur, was es für Deinterkalationsexperimente besonders interessant macht. Solche Experimente wurden bereits an den isotypen Phosphaten $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ag}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ durchgeführt^[28,120,121]. In beiden Fällen gibt es Hinweise darauf, dass es zur Kondensation der Orthophosphatgruppen und zur Ausbildung von metastabilem AgMP_2O_7 ($M = \text{Cr}, \text{In}$) kommt. Die beiden Polymorphe von $\text{Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ werden in^[119] lediglich als rhomboedrische und trikline Form bezeichnet. Zum besseren Verständnis erfolgt die Nomenklatur im Folgenden analog zur Indiumverbindung^[122]. Das rhomboedrische $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ist ein Vertreter des NASICON-Strukturtyps. Auch hier wurde bereits gezeigt, dass der Ausbau von Ag_2O aus den isostrukturellen Verbindungen $\alpha\text{-Ag}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[120], $\alpha\text{-Ag}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[28] und $\text{AgCrTa}(\text{PO}_4)_3$ ^[121] möglich ist. In der triklinen γ -Form von $\text{Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ sowie in $\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ und beiden Pyrophosphaten sind die Silberionen in Kanälen lokalisiert die aus $[\text{PO}_4]$ - und $[\text{FeO}_6]$ -Polyedern aufgebaut werden. Ein solches Strukturmerkmal ist für den topotaktischen Ausbau von Ag_2O von Vorteil. Für $\text{Ag}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ wurde Ionenleitfähigkeit bereits nachgewiesen. Die Beweglichkeit der Ag^+ -Ionen wird den acht Silberlagen zugeschrieben, die bei Raumtemperatur Besetzungsfaktoren im Bereich $0,13 \leq s.o.f. \leq 0,90$ aufweisen^[117]. Abbildung 10.1 zeigt Projektionen der Kristallstrukturen der Silber-eisen(III)-phosphate.

Polynäre Silber-eisen(II)-phosphate lassen sich nicht synthetisieren. Hier kommt es nach Gl. 10.1 zur Redoxreaktion und zur Bildung von Eisen(III)-phosphaten neben elementarem Silber, wie eine Experimente bestätigen.



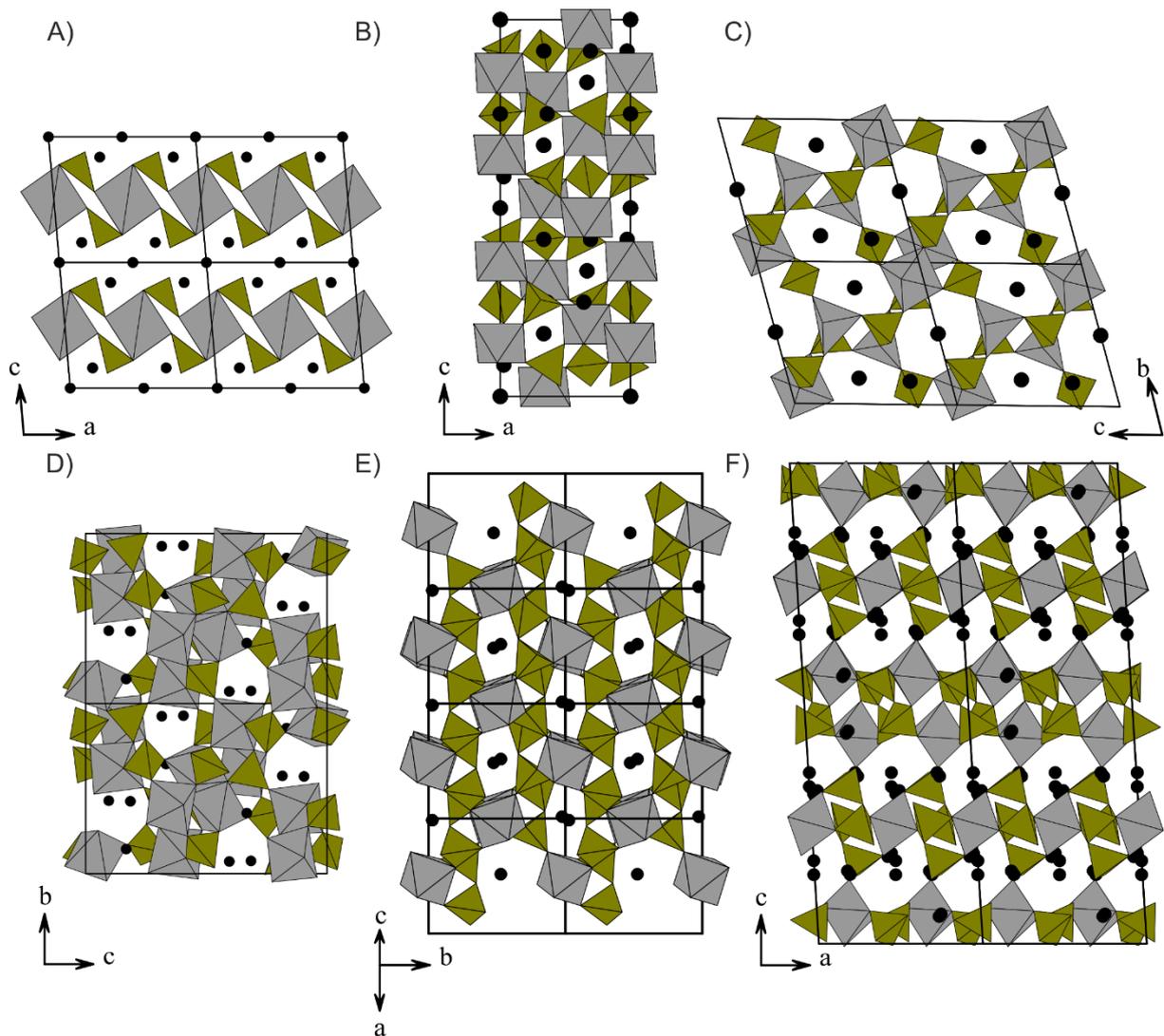


Abbildung 10.1: Projektionen der Kristallstrukturen von $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ ^[119] (A), $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[119] (B), $\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[119] (C), $\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ ^[119] (D), AgFeP_2O_7 ^[118] (E) und $\text{Ag}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ^[117] bei Raumtemperatur (F). Die Blickrichtungen wurden so gewählt, dass Kanäle bzw. Schichten mit Ag^+ -Ionen erkennbar sind.

10.2 Synthese polynärer Silber-eisen(III)-phosphate

Zur Synthese der Silber-eisen(III)-phosphate wurden zwei unterschiedliche Methoden angewandt. Die meisten Verbindungen (AgFeP_2O_7 , $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$, $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$) ließen sich aus nasschemisch hergestellten Vorläuferverbindungen durch isothermes Tempern im Bereich $500\text{ °C} \leq \vartheta \leq 700\text{ °C}$ herstellen (vgl. Abschnitt 2.3). $\text{Ag}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ liegt bei den gewählten Reaktionsbedingungen nicht als Gleichgewichtsphase vor. Schon bei $\vartheta \geq 280\text{ °C}$ bilden sich auf dem quasi-binären Schnitt $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7 / \text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und AgFeP_2O_7 . $\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ tritt bei direkter Festkörpersynthese aus den Phosphaten nur als Nebenphase auf^[119]. Beide Verbindungen wurden daher aus den entsprechenden Natrium-eisen(III)-phosphaten durch Ionenaustausch synthetisiert. Das Pyrophosphat wurde ausgehend von $\text{Na}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ ^[123] in einer Silbernitrat-Schmelze erhalten.

Durch wiederholtes Eindampfen einer Suspension von monoklinem Na₃Fe₂(PO₄)₃^[124] in einer gesättigten Silbernitratlösung wurde triklines γ -Ag₃Fe₂(PO₄)₃ erhalten. Die Natriumverbindungen wurden aus stöchiometrisch eingesetzten Mengen von Na₄P₂O₇, NaPO₃, NaH₂PO₄ und Fe₂O₃ synthetisiert. Dabei wurde das Ausgangsmaterial aufgeschmolzen und langsam abgekühlt.

Die Experimente zur Synthese der Silber-eisen(III)-phosphate sind in Tabelle 10-1 zusammengefasst.

Tabelle 10-1: Experimente zur Synthese von Silber-eisen(III)-phosphaten sowie Na₇Fe₃(P₂O₇)₄ und Na₃Fe₂(PO₄)₃.

Nr.	Zielverbindung	Edukte	Einwaage		ϑ (°C)	t ^{b)} (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
			(mg) ^{a)}	(mmol)			
50	Ag ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄	AgNO ₃	445,97	2,63	280	1	AgFeP ₂ O ₇ , Ag ₄ P ₂ O ₇
		Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O ^{c)}	455,59	1,13	400	5	AgFeP ₂ O ₇ , Ag ₄ P ₂ O ₇
		H ₃ PO ₄	3,00	3,00	500	8	AgFeP ₂ O ₇ , Ag ₄ P ₂ O ₇
						600	5
51	AgFeP ₂ O ₇	AgNO ₃	254,84	1,50	280	1	
		Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O ^{c)}	607,33	1,50	400	5	AgFeP ₂ O ₇ , Ag ₄ P ₂ O ₇
		H ₃ PO ₄	3,00	3,00	500	8	AgFeP ₂ O ₇
						600	5
148	Na ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄	Fe ₂ O ₃	159,70	1,00	720	d)	Na ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄
		Na ₄ P ₂ O ₇	1063,5	4,00			
		NaPO ₃	1223,6	12,00			
153	Ag ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄	Na ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄	995,3	0,61	225	e)	Ag ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄
		AgNO ₃	2364,6	13,9	225	1	Ag ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄
					225	2	Ag ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄
159	Ag ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄	Na ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄	200,59	0,20	225	e)	Ag ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄
		AgNO ₃	3150,5	18,55	225	1	Ag ₇ Fe ₃ (P ₂ O ₇) ₄
210	Ag ₃ Fe(PO ₄) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O ^{c)}	323,13	0,80	500	11	Ag ₃ Fe(PO ₄) ₂
		AgNO ₃	407,73	2,40			
		(NH ₄) ₂ HPO ₄	211,14	1,60			
249	Ag ₃ Fe(PO ₄) ₂	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O ^{c)}	2019,8	5,00	350	1	
		AgNO ₃	2548,0	15,00	500	3	Ag ₃ Fe(PO ₄) ₂
		(NH ₄) ₂ HPO ₄	1320,7	10,00			
286	α -Ag ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃	Fe(acac) ₃	494,55	1,40	300	2	
		AgNO ₃	356,81	2,10	400	2	
		(NH ₄) ₂ HPO ₄	277,26	2,10	500	14	Ag ₃ Fe ₃ (PO ₄) ₄ ,
					600	16	Ag ₃ Fe(PO ₄) ₂ α -Ag ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ ^{f)}
ME 10	α -Ag ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O ^{c)}	1391,4	3,44	300	1	
		AgNO ₃	877,61	5,17	500	5	α -Ag ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ ,
		(NH ₄) ₂ HPO ₄	594,25	5,17			Ag ₃ Fe(PO ₄) ₂
					700	12	α -Ag ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃

Fortsetzung von Tabelle 10-1.

ME 7	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	Fe_2O_3 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ NaH_2PO_4	171,54 628,26 464,0	1,07 2,36 3,87	920	d)	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
ME 7A	$\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ AgNO ₃ -Lösung	868,54	1,00		g)	$\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
345	$\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$	AgNO ₃ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	458,54 1093,2 475,39	2,70 2,70 3,60	300 600 700	1 14 3	$\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ $\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$

a) Jeweils Tempern an Luft in Kieselglasampullen, zwischen den angegebenen Temperzeiten wurde das Pulver erneut verrieben

b) Angaben für H_3PO_4 in mL, restliche Angaben in mg, $f(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,007$.c) Die Zusammensetzung des Hydrats wurde gravimetrisch zu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9,05 \text{H}_2\text{O}$ bestimmt.

d) Das Ausgangsmaterial wurde schrittweise auf die angegebene Temperatur geheizt und anschließend bei ausgeschaltetem Ofen abgekühlt.

e) Das Ausgangsmaterial wurde im Platintiegel zwei bis drei Stunden einer Silbernitratmelze ausgesetzt und anschließend zur bessere Kristallisation bei 225 °C nachgetempert.

f) Nicht zuzuordnender Reflex: $4\theta = 60,50^\circ$, $I_{\text{rel}}: 11\%$.

g) Das Ausgangsmaterial wurde zweimal in gesättigter Silbernitratlösung zur Trockene eingekocht.

10.3 Deinterkalation polynärer Silber-eisen(III)-phosphate

Deinterkalationsexperimente mit Silber-eisen(III)-phosphaten wurden mit Brom, Iod sowie Nitroniumtetrafluoroborat durchgeführt. Reaktionen mit Brom und NO_2BF_4 fanden in Acetonitril bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss statt. Experimente mit Iod wurden hingegen ohne Lösemittel in geschlossenen Kieselglasampullen bei $\vartheta = 150$ bzw. 300°C durchgeführt. Die Experimente sind in Tabelle 10-2 zusammengefasst.

Tabelle 10-2: Experimente zur Deinterkalation von Silber-eisen(III)-phosphate.

Nr.	Edukte Lösemittel	Einwaage (mg) ^{a)}	(mmol)	ϑ (°C)	T (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
160	$\text{Ag}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ I_2	171,40 400,35	0,11 1,58	150	10	AgFeP_2O_7 , AgI
164	$\text{Ag}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ I_2	69,46 365,88	0,043 1,44	300	18	AgFeP_2O_7 , AgI
180	$\text{Ag}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ Br_2 Acetonitril	100,53 0,4 2,0	0,10 7,81	25	4	AgBr
225	$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ I_2	203,28 291,60	0,36 1,15	215	5	$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$
247	$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ Br_2 Acetonitril	182,7 0,5 5,0	0,32 9,76	25	2	$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$, AgFeP_2O_7 -m1, AgBr
291	$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ NO_2BF_4 Acetonitril	391,8 696,3 3,0	0,67 5,2	25	5	vollständig gelöst

Fortsetzung von Tabelle 10-2.

395	$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ Br_2 Acetonitril	300,20 1,0 2,0	0,50 19,5	65	3	$\text{AgFeP}_2\text{O}_7\text{-m1}$, AgBr
396	$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ NO_2BF_4 Acetonitril	300,36 371,85 2,0	0,50 2,8	25	4	$\text{AgFeP}_2\text{O}_7\text{-m1}$
397	$\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ Br_2 Acetonitril	303,75 1,0 2,0	0,42 19,5	65	2	$\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, AgBr
398	$\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ NO_2BF_4 Acetonitril	484,56 367,24 2,0	0,67 2,77	25	2	$\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$
399	$\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ Br_2 Acetonitril	94,00 0,4 2,0	0,13 7,81	65	4	„ $\text{AgFe}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ “ AgBr
400	$\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ NO_2BF_4 Acetonitril	97,76 159,64 2,0	0,14 1,20	25	3	„ $\text{AgFe}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ “
401	$\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ Br_2 Acetonitril	300,10 1,0 2,0	0,34 19,5	65	2	$\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$
402	$\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ NO_2BF_4 Acetonitril	197,39 90,29 2,0	0,23 0,68	25	2	$\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$

a) Angaben für Acetonitril und Brom in mL, restliche Angaben in mg.

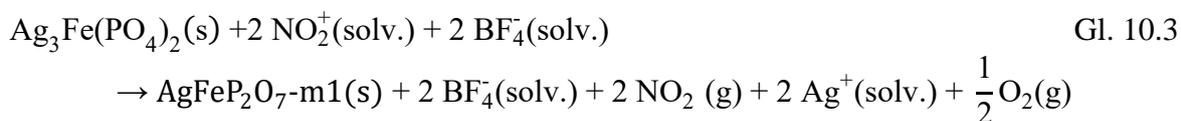
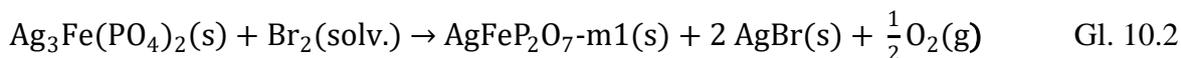
10.4 Ergebnisse und Diskussion

$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$. Durch Umsetzen von $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ mit NO_2BF_4 bei Raumtemperatur oder mit Br_2 unter Rückfluss wurde eine neue Verbindung erhalten. Sowohl die Entstehung von AgBr als auch die EDX-Analyse belegen einen Ausbau von Ag_2O (Tabelle 10-3). Etwa 2/3 des enthaltenen Silbers wurde aus der Struktur ausgebaut. Mit Iod erfolgte keine Deinterkalation. Bei Reaktion des Phosphats mit Brom bei Raumtemperatur wird nicht das gesamte Ausgangsmaterial umgesetzt. Aufgrund des relativ großen Untergrundrauschens der Diffraktogramme (Abbildung 10.2) waren Versuche die Gitterparameter der neuen Verbindung zu bestimmen nicht erfolgreich. Wird das Deinterkalationsprodukt aus der Reaktion mit NO_2BF_4 oder Brom unter Reflux bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ getempert wandelt es sich in die bekannte, thermodynamisch stabile Form von AgFeP_2O_7 um.

Tabelle 10-3: EDX-Analyse von $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ und dessen Deinterkalationsprodukten.

Probe	$x(\text{Ag})$ (%)	$X(\text{Fe})$ (%)	$x(\text{P})$ (%)
$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$	58,1	23,2	18,6
Deinterkalation mit NO_2BF_4 (Exp. 396)	28,1	31,2	40,6
Deinterkalation mit Br_2 (Exp. 395)	25,9	37,0	37,0

Die Ergebnisse der EDX-Analysen sowie das, an die Deinterkalation angeschlossene Temperexperiment legen die Annahme nahe, dass es bei der Reaktion zur Kondensation von Orthophosphatgruppen und damit zur Bildung einer metastabilen Form von AgFeP_2O_7 bei gleichzeitiger Freisetzung von Sauerstoff kommt (vgl. Gl. 10.2 und 10.3).



Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ macht eine solche Reaktion aufgrund ihrer ausgeprägten Schichtstruktur sehr wahrscheinlich. Die Beobachtung korreliert mit denen, die bei analogen Versuchen mit den isotypen Verbindungen $\text{Ag}_3\text{M}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{In}$) gemacht wurden. Die Reflexliste zum Reaktionsprodukt $\text{AgFeP}_2\text{O}_7\text{-m1}$ findet sich im Anhang (Tabelle 13-18)

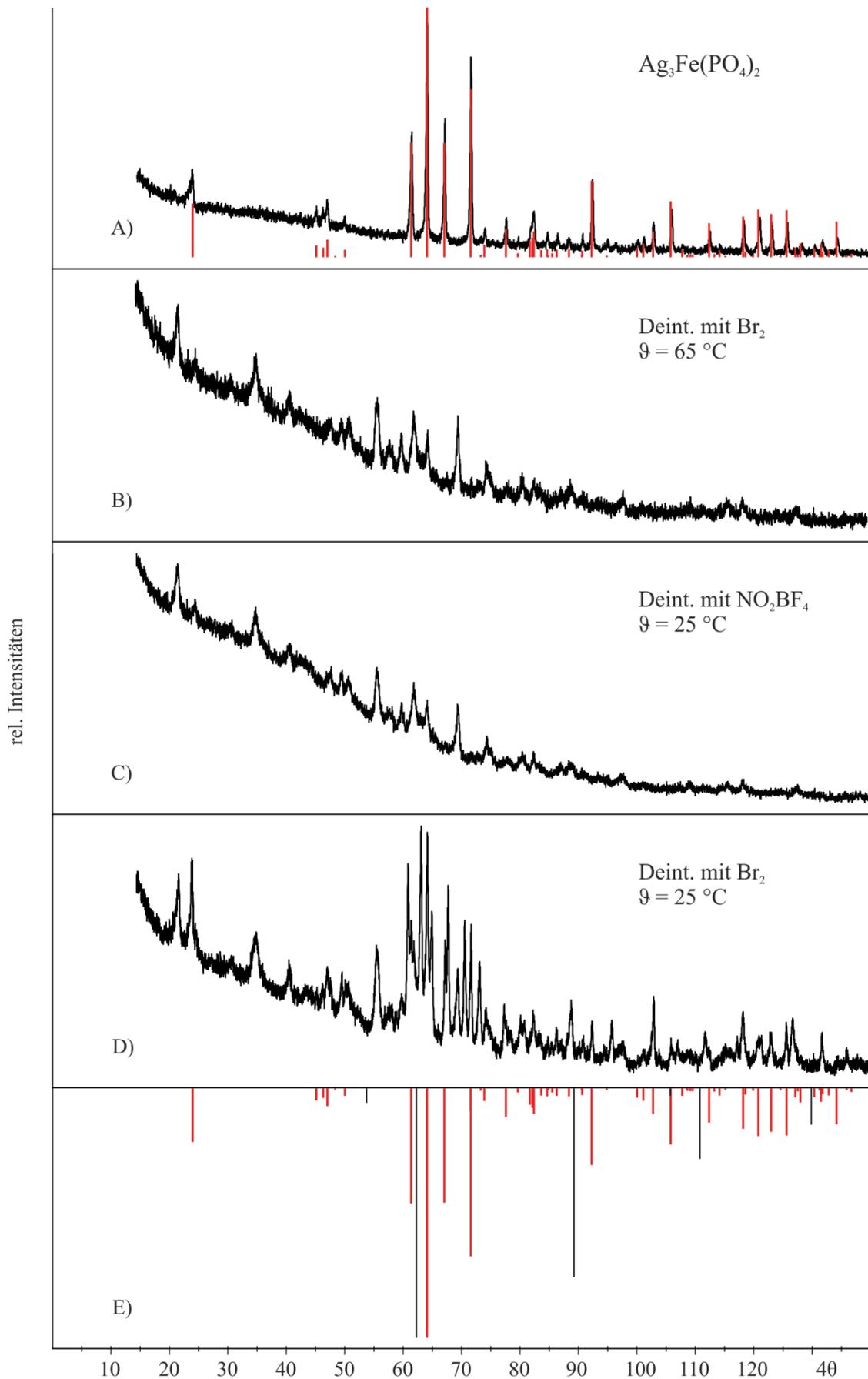


Abbildung 10.2: Deinterkalation von $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials (A), des Reaktionsprodukts aus Experiment 395 nach Waschen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (B), Exp. 396 (C) und Exp. 247 (D), Simulation des Ausgangsmaterials^[119] (rot) und AgBr ^[78] (E).

$\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Die Reaktion von $\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (aus Ionenaustausch) mit Brom unter Rückfluss führt zum Ausbau von Ag_2O aus der Struktur, was durch die Bildung von AgBr angezeigt wird. Die Menge des deinterkalierten Ag_2O ist allerdings so gering, dass es zu keiner Änderung der Gitterkonstanten des Phosphats kommt. Die Diffraktogramme von Ausgangsmaterial und Reaktionsprodukt sind nahezu identisch (Abbildung 10.3). Durch EDX-Analyse konnte keine Reduzierung des Silbergehalts der Verbindung belegt werden (Tabelle 10-4).

Tabelle 10-4: EDX-Analyse von $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ und dessen Deinterkalationsprodukten.

Probe	x(Ag) (%)	X(Fe) (%)	x(P) (%)
$\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	34,6	34,4	30,9
Deinterkalation mit NO_2BF_4 (Exp. 398)	34,2	34,6	31,2
Deinterkalation mit Br_2 (Exp. 397)	32,5	36,2	31,3

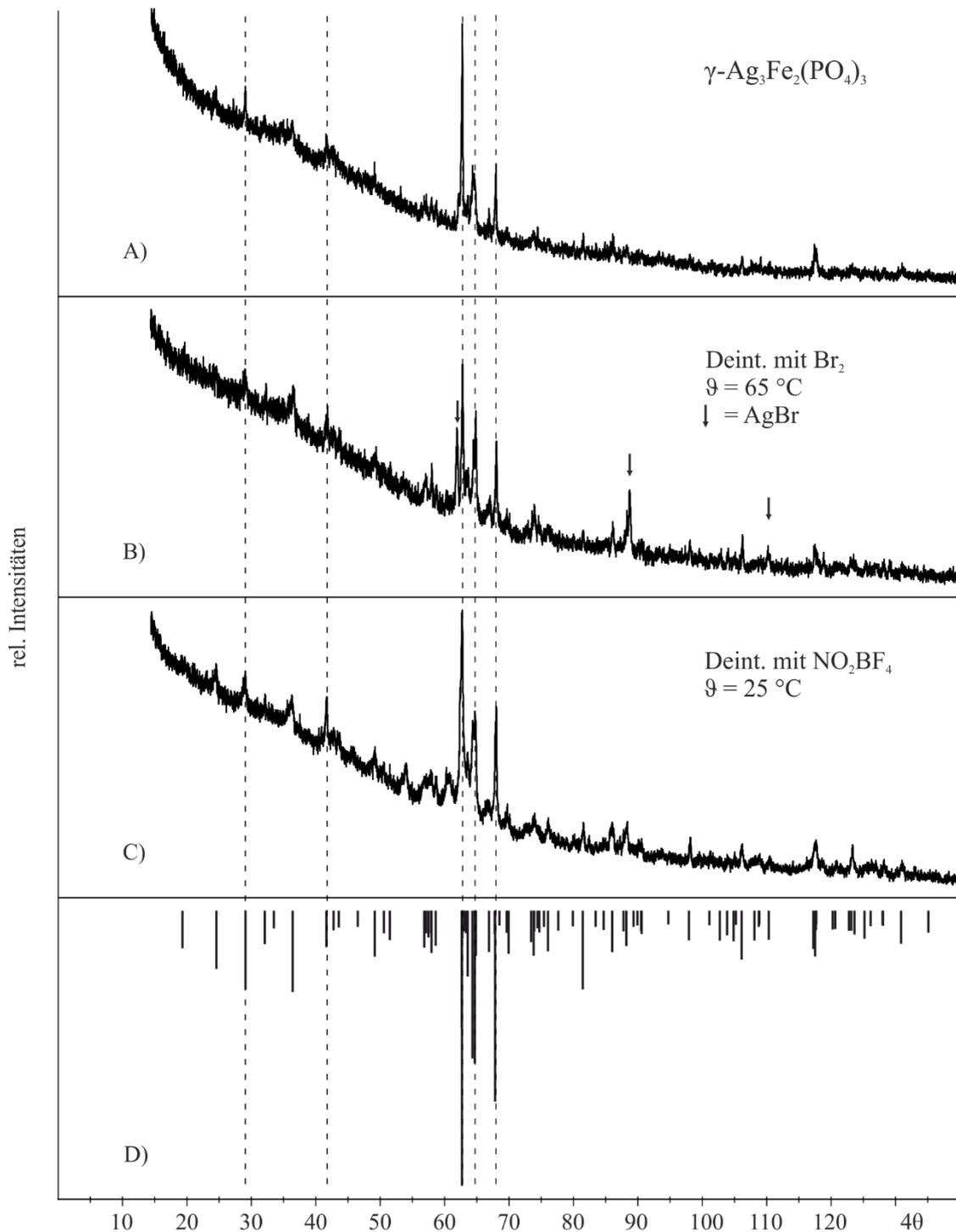


Abbildung 10.3: Deinterkalation von $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials (A), des Reaktionsprodukts aus Experiment 397 (B) und Exp. 398 (C) mit Simulation^[119] (D). Die gestrichelten Linien sollen verdeutlichen, dass die Reflexlagen in allen Diffraktogrammen die gleichen sind.

$\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Im Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ werden vier sehr schwache Reflexe ($4\theta / I_{\text{rel}} = 21,94^\circ / 7; 52,48^\circ / 4; 56,42^\circ / 4; 60,28^\circ / 5$) nicht durch die Simulation von rhomboedrischem $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ beschrieben. Da die Reflexe keiner bekannten Phase im System Ag / Fe / P / O zugeordnet werden können, ist es wahrscheinlich, dass sie dennoch zum Produkt gehören. Durch die Transformation der rhomboedrischen Zelle (hex. Aufstellung) in

die orthorhombische ($a = 8,774 \text{ \AA}$; $c = 22,110 \text{ \AA}$; $a' = 8,774 \text{ \AA}$; $b' = 15,1970 \text{ \AA}$; $c' = 22,110 \text{ \AA}$) durch die in Gl. 10.4 gezeigte Transformationsmatrix M , konnten die vier zusätzlichen Reflexe indiziert werden (Tabelle 10-5). Auf analoge Weise wurde bereits das experimentelle Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-Ag}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ beschrieben^[120]. Beides deutet darauf hin, dass den publizierten Strukturmodellen eine zu hohe Symmetrie zugrunde gelegt wurde.

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Gl. 10.4}$$

Tabelle 10-5: $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Indizierung der zusätzlichen Reflexe mit einer orthorhombischen Zelle mit $a' = 8,774 \text{ \AA}$; $b' = 15,1970 \text{ \AA}$; $c' = 22,110 \text{ \AA}$ (vgl. hex. Zelle $a = 8,774 \text{ \AA}$; $c = 22,110 \text{ \AA}$).

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}}$
1	0	1	21,7	21,94	0,24	1000
1	0	6	52,4	52,48	0,08	571
0	0	7	56,4	56,42	0,02	571
1	0	7	60,1	60,28	0,18	714

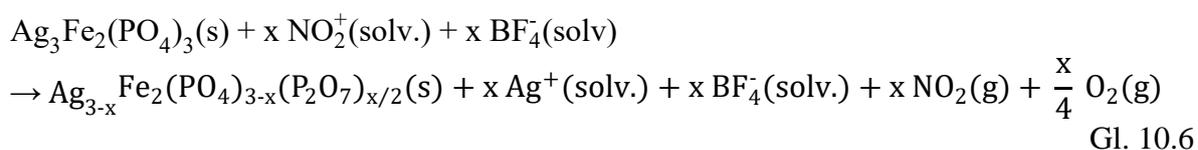
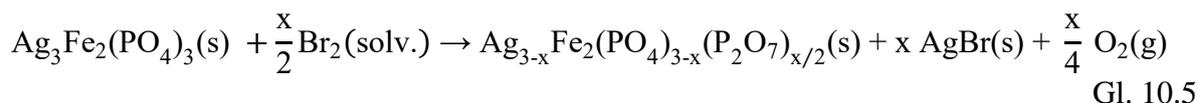
a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Durch Deinterkalation von $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ (aus nasschemischer Syntheseroute) wurde eine neue Verbindung erhalten. Die Entstehung von AgBr bei Umsetzung mit Br_2 sowie die EDX-Analyse (Tabelle 10-6) zeigt den Ausbau von Silberoxid an.

Tabelle 10-6: EDX-Analyse von $\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ und dessen Deinterkalationsprodukten.

Probe	$x(\text{Ag})$ (%)	$x(\text{Fe})$ (%)	$x(\text{P})$ (%)
$\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	35,5	37,45	26,05
Deinterkalation mit NO_2BF_4 (Exp. 400)	22,9	40,6	36,5
Deinterkalation mit Br_2 (Exp. 399)	10,8	44,9	44,3

Die grobe Form des Diffraktogramms des Deinterkalationsprodukts lässt sich einigermaßen durch eine Simulation von „ $\alpha\text{-Ag}_{0,91}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ “ wiedergeben (Abbildung 10.4). Ähnlich wie beim $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ (s.o.) könnte es auch hier zu einer Kondensation von Orthophosphatgruppen gekommen sein. Die Reaktionsgleichungen 10.5 und 10.6 zeigen den allgemeinen Fall einer solchen Reaktion ohne Festlegung darauf, wieviel Silber tatsächlich ausgebaut wurde.



Die EDX-Analyse und das Diffraktogramm der Verbindung legen nahe, dass $x \approx 2$ ist, das entstandene Phosphat also ungefähr die Zusammensetzung „ $\text{AgFe}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$ “ aufweist.

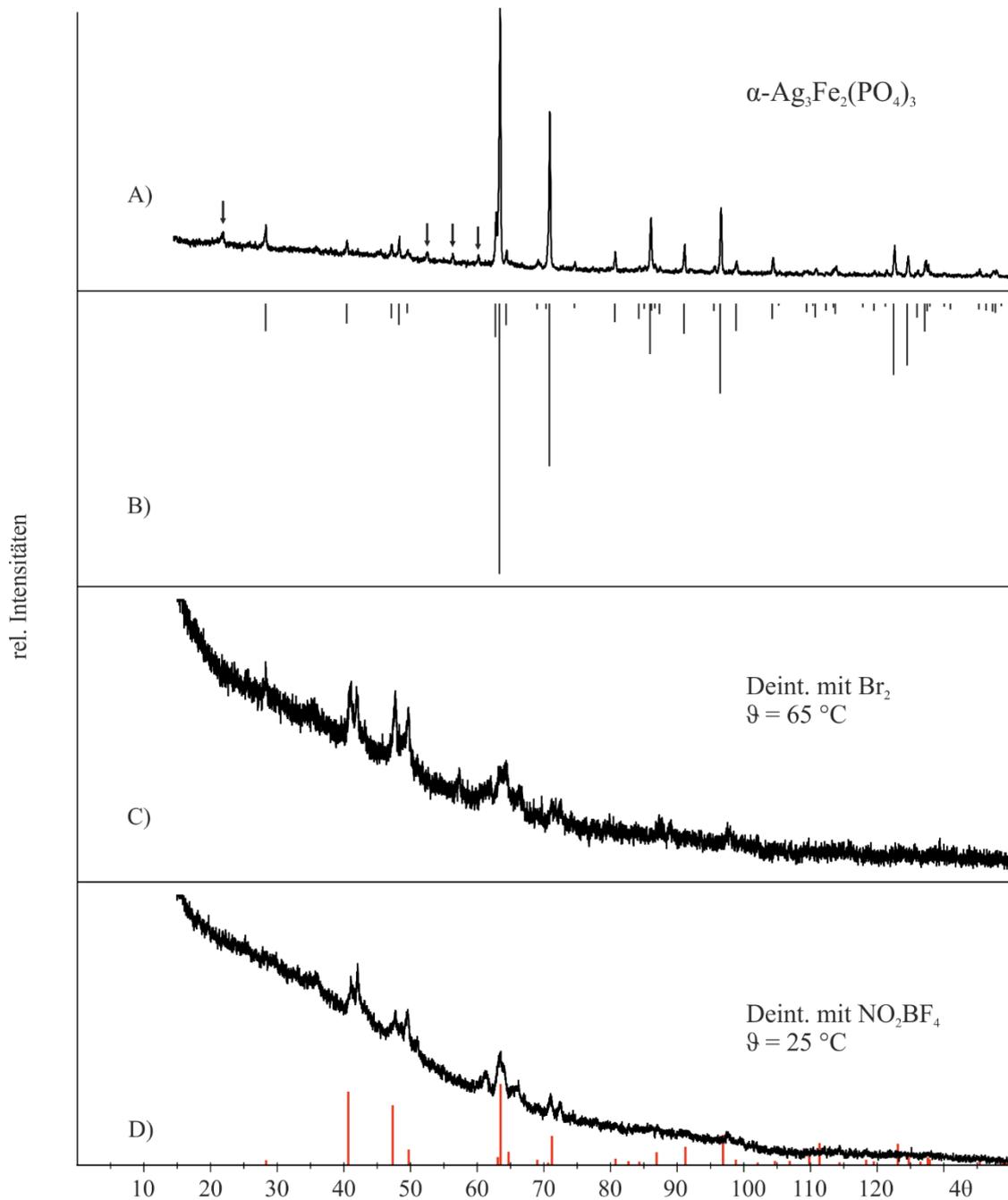


Abbildung 10.4: Deinterkalation von $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials (A), Simulation (B), Guinieraufnahme des Reaktionsprodukts aus Experiment 399 nach Waschen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (C) und Exp. 400 (D) mit Simulation von „ $\text{Ag}_{0,91}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4$ “ nach $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[119] (rot); Pfeile: Reflexe konnten mit orthorhombischer Zelle indiziert werden (Tabelle 10-5).

$\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Die EDX-Analyse belegt, dass etwa ein Drittel des Silbers aus der Struktur von $\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ sowohl durch Reaktion mit Brom unter Rückfluss als auch mit NO_2BF_4 bei Raumtemperatur ausgebaut werden konnte (Tabelle 10-7).

Tabelle 10-7: EDX-Analyse von $\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ und der Deinterkalationsprodukte

Probe	$x(\text{Ag})$ (%)	$x(\text{Fe})$ (%)	$x(\text{P})$ (%)
$\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$	32,4	34	33,6
Deinterkalation mit NO_2BF_4 (Exp. 402)	22,7	40,1	37,2
Deinterkalation mit Br_2 (Exp. 401)	21,7	43,5	34,8

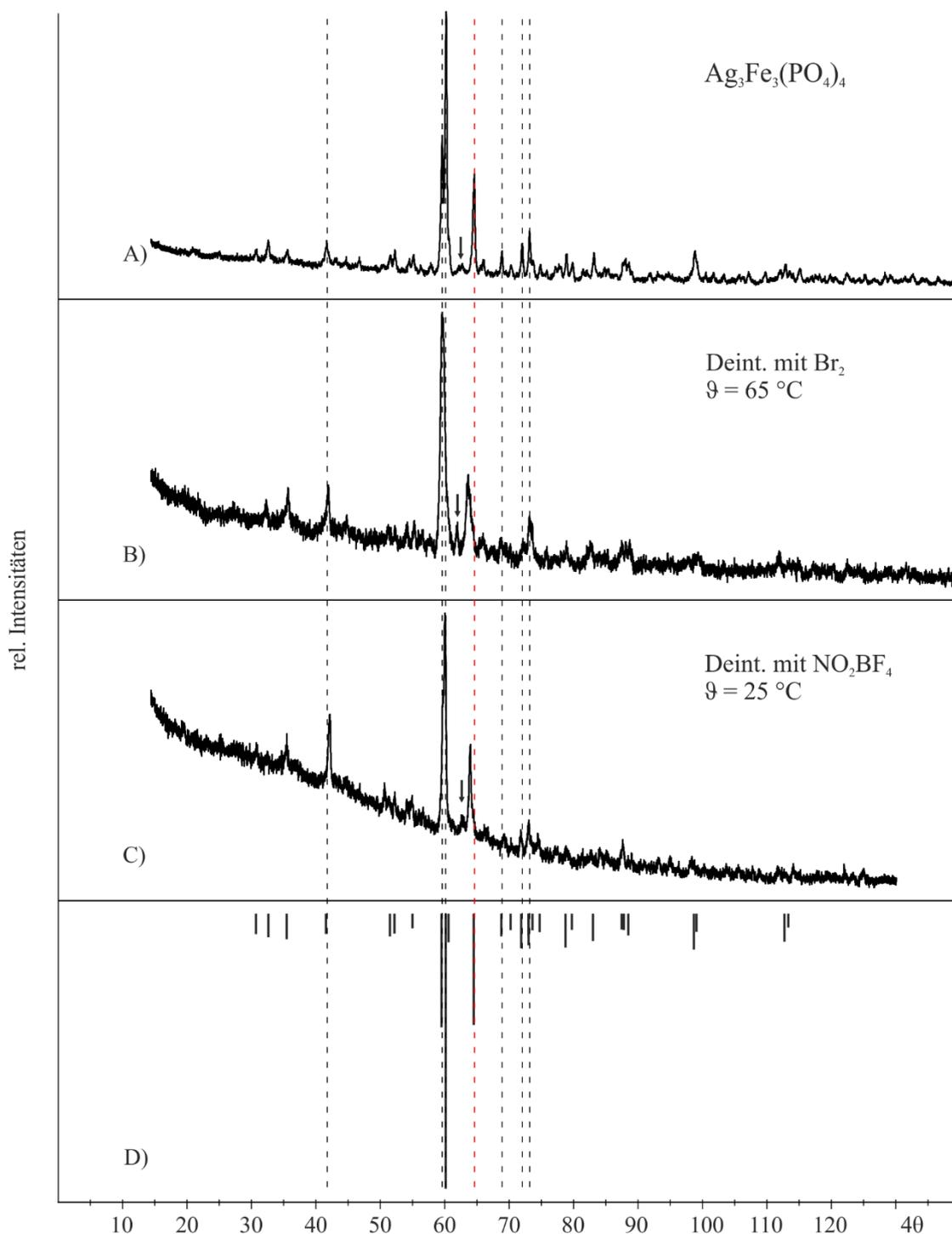
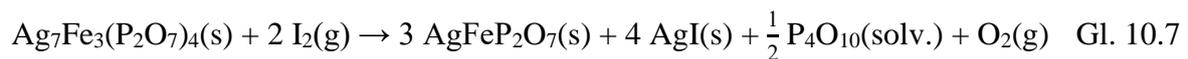


Abbildung 10.5: Deinterkalation von $\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials (A), des Reaktionsprodukts aus Exp. 401 (B) und Exp. 402 (C) mit Simulation^[119] (D). Die gestrichelten Linien sollen verdeutlichen, dass die Reflexlagen in allen Diffraktogrammen bis auf den Reflex $(\bar{3}11)$ (rot) die gleichen sind; Pfeil: nicht zuzuordnender Reflex bei $2\theta = 62,0^\circ$.

Die Diffraktogramme vom Ausgangsmaterial und den Deinterkalationsprodukten sind, ähnlich wie bei $\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, nahezu identisch (Abbildung 10.5). Allerdings verschiebt sich die Lage des Reflexes $(\bar{3}11)$ von $4\theta = 64,64^\circ$ nach $4\theta = 64,00^\circ$ bzw. $63,70^\circ$, was für eine geringfügige Änderung eines Gitterparameter spricht.

$\text{Ag}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$. Durch Umsetzung mit Brom bei Raumtemperatur wurde das Phosphat komplett zersetzt. Als kristallines Produkt der Reaktion entstand lediglich Silberbromid. Die Deinterkalation mit Iod führt zur Bildung des thermodynamisch stabilen Pyrophosphats AgFeP_2O_7 neben AgI . Damit einher geht eine Verschiebung des Phosphor-Eisen-Verhältnisses, was durch die Abspaltung von P_4O_{10} geschieht, womit es formal zum Ausbau von $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ kommt. Nicht auszuschließen ist, dass sich zunächst eine metastabile Verbindung mit Silberdefizit bildet die bei der Reaktionstemperatur von $\vartheta = 150$ bzw. 300°C direkt in die thermodynamisch stabile Verbindung über geht. Die Netto-Reaktionsgleichung lässt sich gemäß Gl. 10.6 formulieren.



11 Polynäre Silber-mangan-phosphate

11.1 Einleitung

Zu Beginn dieser Arbeit waren im ternären System $\text{AgO}_{0,5} / \text{MnO} / \text{PO}_{2,5}$ die vier Phosphate AgMnPO_4 ^[125], $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[69], $\text{AgMn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ ^[126] und $\text{AgMn}(\text{PO}_3)_3$ ^[127] bekannt und röntgenkristallografisch charakterisiert worden. AgMnPO_4 , $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{AgMn}(\text{PO}_3)_3$ sind isotyp zu den entsprechenden Verbindungen von Cadmium, Nickel und Cobalt. Die Strukturen wurden bereits im Abschnitt 4.3 näher beschrieben. $\text{AgMn}^{\text{II}}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{P}_3\text{O}_{10})$ ist isotyp zu $\text{NH}_4\text{Cd}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ^[128] und $\text{KMn}_6(\text{P}_2\text{O}_7)_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ^[126]. Zusätzlich wurde von MOSYMW^[27] ein manganreiches Orthophosphat nahe der Zusammensetzung „ $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$ “ vermutet. In der gleichen Arbeit wurde, aufgrund abweichender, beobachteter Intensität des Reflexes (001) von der Simulation, Silber-mangan(II)-pyrophosphat ein Silberdefizit und die damit verbundene Summenformel „ $\text{Ag}_{1,6}\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ zugeschrieben. Das Auftreten von dreiwertigem Mangan zum Ladungsausgleich, was ein Silberdefizit möglich machen würde, konnte aufgrund der hellrosa Farbe sowie des Remissionsspektrums des Pulvers ausgeschlossen werden. Daher ist es wahrscheinlicher, dass auch hier, genau wie bei den Phosphaten $\text{Ag}_2\text{M}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($M = \text{Zn,Co}$) fehlgeordnete Thortveititschichten für die geringere beobachtete Intensität des Reflexes (001) verantwortlich sind (vgl. Abschnitt 5.3).

Mit $\text{AgMn}^{\text{III}}\text{P}_2\text{O}_7$ wurde von MOSYMW das erste Silber-mangan(III)-phosphat erhalten. Dessen Röntgenpulverdiffraktogramm konnte anhand des isotypen AgFeP_2O_7 ^[118] indiziert werden^[27].

Erste orientierende Versuche zur Deinterkalation führte bereits MOSYMW an AgMnP_2O_7 , und $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ durch. Mit Brom konnten geringe Mengen Silber aus AgMnP_2O_7 ausgebaut werden (~5-10%), ohne dass es zu einer Änderung des Diffraktogramms kommt. Mit NO_2BF_4 kommt es zur Zersetzung des Ausgangsmaterials. Aus $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurde mit NO_2BF_4 eine neue Phase erhalten, deren Diffraktogramm mit einer Simulation von $\text{Mn}_5^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ analog der Chrom-Verbindung einigermaßen wiedergegeben werden kann. Im Produkt der Deinterkalation ist jedoch ausschließlich Mn^{II} enthalten^[27].

11.2 Ag₂Mn₈(PO₄)₆

Synthese. In direkter Festkörperreaktion wurde Ag₃PO₄ und Mn₃(PO₄)₂ in unterschiedlichen Verhältnissen bei $\vartheta = 680\text{ °C}$ für 20 Tage getempert. Die Orthophosphate wurden dazu zu einem Pressling verarbeitet. Bei einem Verhältnis Ag₃PO₄ : Mn₃(PO₄)₂ = 1 : 2,5 wurde, abweichend von der Einwaage, Ag₂Mn₈(PO₄)₆, als guinierreines, schwach rosafarbenes Produkt erhalten. Eine Zusammenfassung der Experimente ist in Tabelle 11-1 gegeben. Zusätzlich sind die Einwaagepunkte auf dem binären Schnitt in Abbildung 11.1 gezeigt.

Tabelle 11-1: Experimente zur Synthese von Ag₂Mn₈(PO₄)₆. Alle Experimente wurden bei $\vartheta = 680\text{ °C}$, $t = 20\text{ d}$ getempert.

Nr.	Einwaage	Edukte	Einwaage (mg)	Einwaage (mmol)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
252	Ag ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆	Ag ₃ PO ₄ Mn ₃ (PO ₄) ₂	46,0 156,06	0,11 0,44	Ag ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ , Mn ₃ (PO ₄) ₃
259	„AgMn _{3,5} (PO ₄) _{2,67} “	Ag ₃ PO ₄ Mn ₃ (PO ₄) ₂	41,89 124,23	0,10 0,35	Ag ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ , Mn ₃ (PO ₄) ₃
260	„AgMn ₃ (PO ₄) _{2,33} “	Ag ₃ PO ₄ Mn ₃ (PO ₄) ₂	41,80 106,52	0,10 0,30	Ag ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ , Mn ₃ (PO ₄) ₃
261	„Ag ₂ Mn ₅ (PO ₄) ₄ “	Ag ₃ PO ₄ Mn ₃ (PO ₄) ₂	41,84 88,77	0,10 0,25	Ag ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆
262	„AgMn ₂ (PO ₄) _{1,67} “	Ag ₃ PO ₄ Mn ₃ (PO ₄) ₂	62,79 106,42	0,15 0,30	Ag ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ , AgMnPO ₄

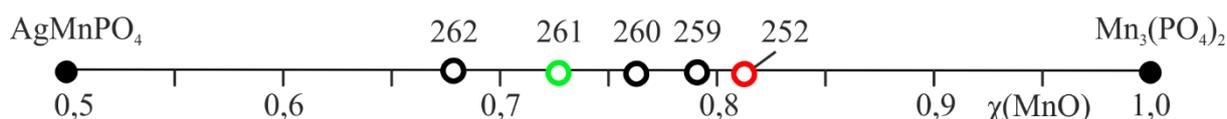


Abbildung 11.1: Quasibinärer Schnitt AgMnPO₄ / Mn₃(PO₄)₂. Offene Kreise markieren die experimentellen Einwaagen mit Experimentnummern, der rote Kreis markiert gleichzeitig die ideale Zusammensetzung des Fillowits AgMn₄(PO₄)₃, schwarze Punkte zeigen die ternären Gleichgewichtsrandphasen; bei Einwaage auf den grünen Kreis wurde Ag₂Mn₈(PO₄)₆ phasenrein erhalten.

Charakterisierung. Das Diffraktogramm wurde auf Grundlage des in der Fillowitstruktur kristallisierenden Na_{1,95}Ca_{0,78}Mn_{5,93}Fe_{1,34}(PO₄)₆^[129] indiziert. Dabei wurden die Ca-, Mn- und Fe-Positionen mit Mangan, die Na-Positionen mit Silber besetzt. Die Besetzungsfaktoren wurden an die stöchiometrische Zusammensetzung Ag₂Mn₈(PO₄)₆ angepasst. Mit 24 indizierten Reflexen im Bereich $14,43\text{ °} \leq 4\theta \leq 95,75\text{ °}$ ergaben sich für die trigonale Struktur die Gitterparameter $a = 15,420(2)$, $c = 43,543(8)$ (Indizierungstabelle im Anhang Tabelle 13-19). Die Simulation von Ag₂Mn₈(PO₄)₆ gibt die Reflexlagen des experimentellen

Diffraktogramms gut wieder, die simulierten Intensitäten stimmen jedoch nicht gut mit den experimentell beobachteten überein.

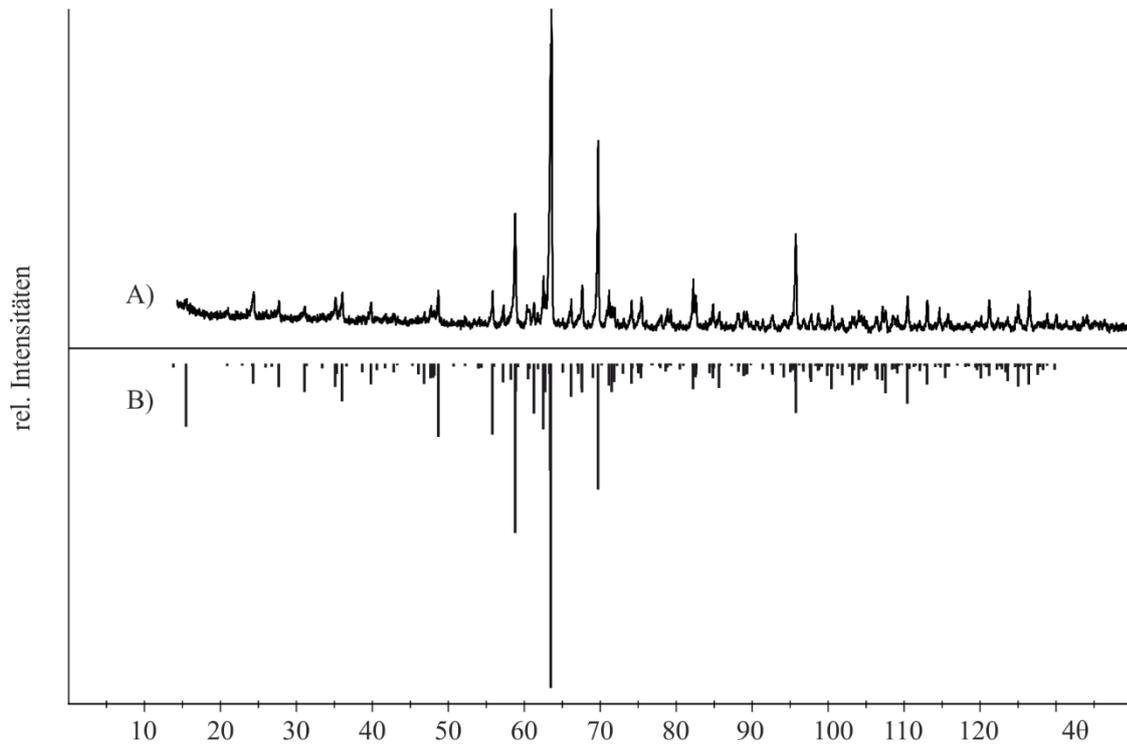


Abbildung 11.2: $\text{Ag}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ Guinieraufnahme des Reaktionsprodukts aus Experiment 261 (A) und Simulation nach $\text{Na}_{1,95}\text{Ca}_{0,78}\text{Mn}_{5,93}\text{Fe}_{1,34}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_6$ [129].

Struktur. $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Fe})_7^{\text{II}}(\text{PO}_4)_6$ ist das namensgebende Mineral des Fallowit-Strukturtyps [129] (Abbildung 11.3). Die komplexe Struktur enthält insgesamt 14 Metalllagen, welche teilweise Splitpositionen darstellen. Die $[\text{MO}_x]$ -Polyeder ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}; x = 5, 6$) sind größtenteils stark verzerrt. Die Phosphattetraeder sind über Ecken und Kanten mit den $[\text{MO}_x]$ -Polyedern verknüpft. Es gibt keine endständigen Sauerstoffatome an den Phosphatgruppen.

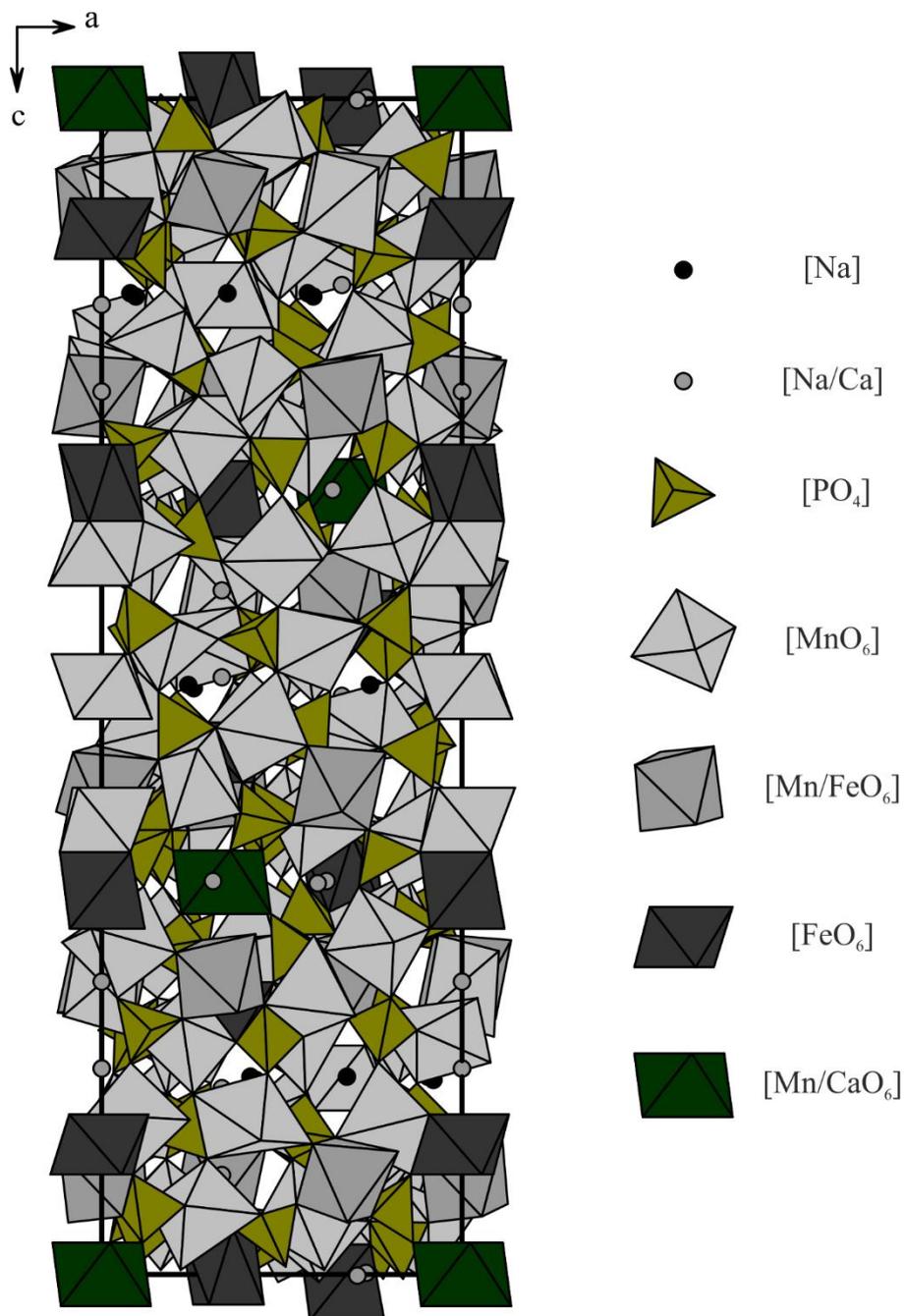


Abbildung 11.3: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Fe})_7(\text{PO}_4)_6$ [129].

Diskussion. Die Zielverbindung wurde bei Verwendung eines Überschusses (40 %) Ag_3PO_4 guinierrein hergestellt (Abbildung 11.1). Möglich ist, dass bei der hohen Temperatur $\vartheta = 680\text{ }^\circ\text{C}$ und der langen Reaktionszeit von 20 Tagen Phosphor in Form von P_4O_{10} ausgetrieben wurde und ein Teil des Silbers entweder thermisch reduziert als elementares Silber in die Glaswand diffundiert oder als röntgenamorpher Anteil der Probe als AgPO_3 vorliegt, weshalb überstöchiometrische Mengen Ag_3PO_4 bei der Synthese notwendig sind.

Ein weiterer Vertreter des Fillowitstrukturtyps ist $\text{Na}_{10}(\text{Na},\text{Mn})_7\text{Mn}_{43}(\text{PO}_4)_{36}$ ^[130] der genauen Zusammensetzung $\text{Na}_{14,11}\text{Mn}_{45,31}^{2,07+}(\text{PO}_4)_{36}$. Hier liegt Mangan teilweise in der Oxidationsstufe $\text{Ox}(\text{Mn}) = +3$ vor. Im Fall des neuen Silber-mangan-phosphats $\text{Ag}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ spricht jedoch weder die Farbe des Pulvers noch das Remissionsspektrum (Abbildung 11.4) dafür, dass Mn^{3+} in der Struktur enthalten ist. Im Unterschied zum pinkfarbenen Natrium-mangan(II/III)-orthophosphat, ist das Silber-mangan(II)-orthophosphat schwach rosa. Im Remissionsspektrum werden die für Mangan(II)-Verbindungen typischen, spinverbotenen Elektronenübergänge $\tilde{\nu}_1(^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{G}))$, $\tilde{\nu}_2(^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow ^4\text{E}_g(\text{G}))$ und $\tilde{\nu}_3(^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow ^4\text{A}_{1g}(\text{G}))$ beobachtet^[131].

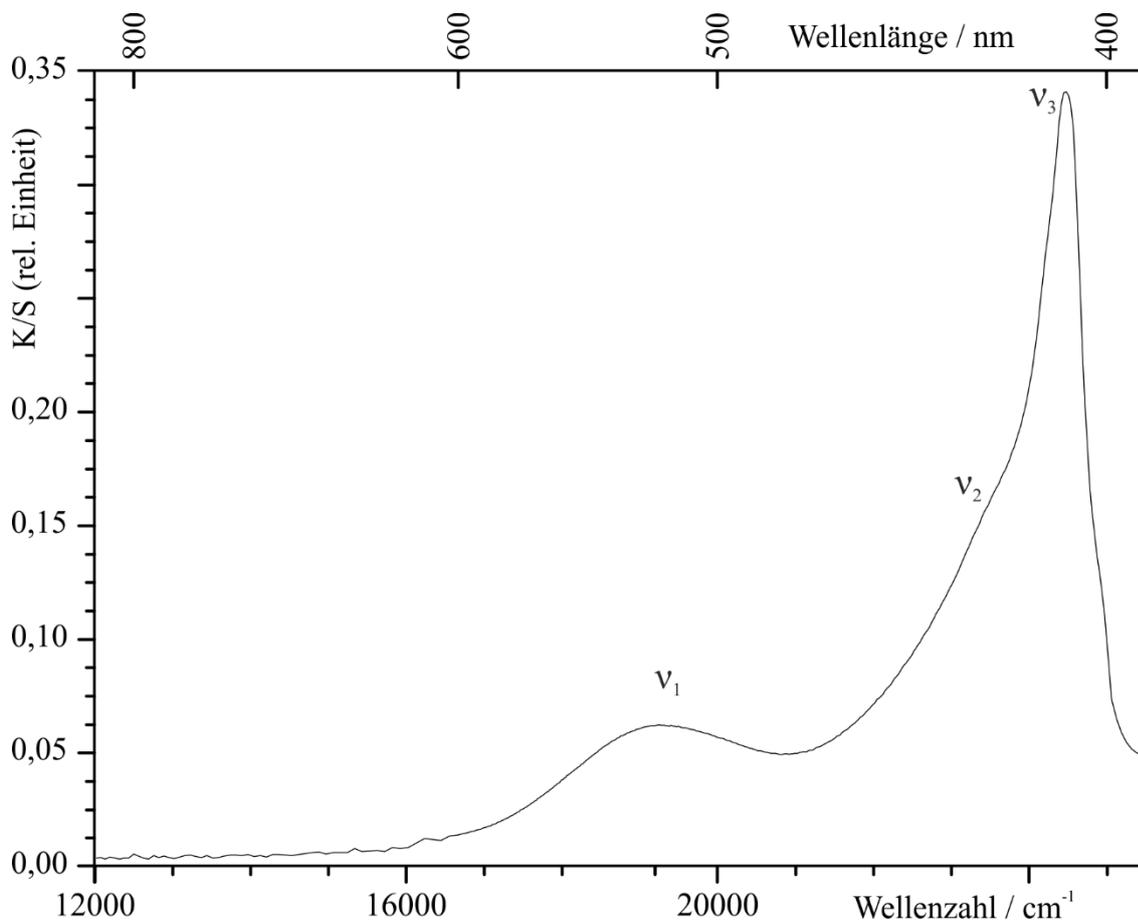


Abbildung 11.4: $\text{Ag}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$. Remissionsspektrum des Pulvers aus Experiment JH317.

11.3 Deinterkalation von polynären Silber-mangan-phosphaten

Es wurden einige ergänzende Versuche zu den Vorarbeiten von MOSYMOW durchgeführt. Dabei wurden Brom und NO_2BF_4 als Oxidationsmittel eingesetzt. Bei keinem der Experimente bildete sich eine neue Verbindung. Auch die Entstehung von „ $\text{Mn}_5^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ “ aus $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurde nicht beobachtet. Hier kam es stattdessen zur Zersetzung des Ausgangsmaterials. Die Experimente sind in Tabelle 11-2 zusammengefasst.

Tabelle 11-2: Experimente zur Deinterkalation von Silber-manganphosphaten. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Nr.	Edukte Lösemittel	Einwaage (mg / mL) ^{a)}	(mmol)	t (d)	Produkte (nach Guinieraufnahme)
244	AgMnPO ₄ Br ₂ Acetonitril	137,7 0,5 5,0	0,53 9,76	2	AgMnPO ₄ , AgBr
246	AgMnP ₂ O ₇ Br ₂ Acetonitril	553,8 0,5 5,0	1,64 9,76	2	AgMnP ₂ O ₇ , AgBr
304	Ag ₂ Mn ₃ (P ₂ O ₇) ₂ NO ₂ BF ₄ Acetonitril	198,63 550 3,0	0,29 0,9	4	Mn ₂ P ₄ O ₁₂ , AgMn(PO ₃) ₃ , Mn ₂ O ₃ , Ag ₂ O
305	Ag ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ NO ₂ BF ₄ Acetonitril	62,72 470 3,0	0,14 0,8	4	vollständig gelöst

^{a)} Angaben für Brom und Acetonitril in mL, restliche Angaben in mg.

12 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Familie der Silber-übergangsmetall-phosphate um einige Vertreter erweitert. Die isotypen Pyrophosphate $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ und $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ sowie das gemischt-anionische Phosphat $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ werden erstmals beschrieben und ihre Pulverdiffraktogramme anhand von isotypen Verbindungen indiziert. Die Struktur des neuen Phosphats $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ konnte mittels Einkristallstrukturanalyse bestimmt und verfeinert werden. Für das in der Literatur beschriebene „ $\text{Ag}_3\text{Ni}_6(\text{PO}_4)_6$ “^[61] wurde die korrekte Summenformel zu $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ bestimmt und die Kristallstruktur mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. Für „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_6$ “^[61] wurde eine Zusammensetzung ermittelt, die nahe $\text{Ag}_4\text{Cd}_7(\text{PO}_4)_6$ liegt. Die Kristallstruktur dieser Verbindung ist noch unbekannt. Für AgCdPO_4 wurden erstmals die Gitterparameter bestimmt. Das bereits in einer früheren Dissertation^[27] als Nebenphase beobachtete Phosphat $\text{Ag}_2\text{Mn}_8^{\text{II}}(\text{PO}_4)_6$ wurde erstmals phasenrein dargestellt. Zudem wurde dessen Struktur dem Fallowit-Typ zugeordnet und das zugehörige Pulverdiffraktogramm anhand von $\text{Na}_{1,95}\text{Ca}_{0,78}\text{Mn}_{5,93}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,34}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_6$ ^[129] indiziert. Die Gitterparameter, welche im Zuge dieser Arbeit erstmals bestimmt wurden, sind in Tabelle 12-1 zusammengefasst.

Tabelle 12-1: Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Gitterparameter.

Phosphat	<i>a</i> (Å)	<i>a</i> (°)	Phosphat	<i>a</i> (Å)	<i>a</i> (°)
Kristallsystem	<i>b</i> (Å)	<i>β</i> (°)	Kristallsystem	<i>b</i> (Å)	<i>β</i> (°)
	<i>c</i> (Å)	<i>γ</i> (°)		<i>c</i> (Å)	<i>γ</i> (°)
AgCdPO_4	5,893(3)	73,14(6)	$\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	5,327(1)	80,30(2)
triklin	6,828(5)	80,98(6)	triklin	6,326(1)	81,03(2)
	9,919(7)	77,19(5)		16,597(3)	72,87(2)
$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	5,487(1)	81,52(1)	$\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$	10,6025(9)	
triklin	6,774(1)	82,65(2)	monolin	14,0082(11)	104,502(3)
	16,490(2)	72,69(2)		6,4705(5)	
$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$	5,466(1)	81,57(1)	$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$	17,876(3)	
triklin	6,853(1)	90,35(2)	orthorhombisch	10,737(3)	
	17,849(3)	71,98(2)		6,259(1)	
$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m2}$	6,742(4)		$\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	6,3786(13)	64,837(30)
monoklin	18,049(6)	96,01(5)		9,4100(19)	80,362(30)
	6,7187(7)			10,8700(22)	73,051(30)
$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m3}$	6,7505(5)		$\text{Ag}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$	15,420(2)	
monoklin	8,5811(5)	101,66(5)	trigonal	43,543(8)	
	4,6626(3)				

Die Phasenverhältnisse im System $\text{AgO}_{0,5}$ / NiO / $\text{PO}_{2,5}$ wurden eingehend untersucht. So wurden zahlreiche Gleichgewichtsbeziehungen aufgedeckt (vgl. Phasendreieck Abbildung 12.1).

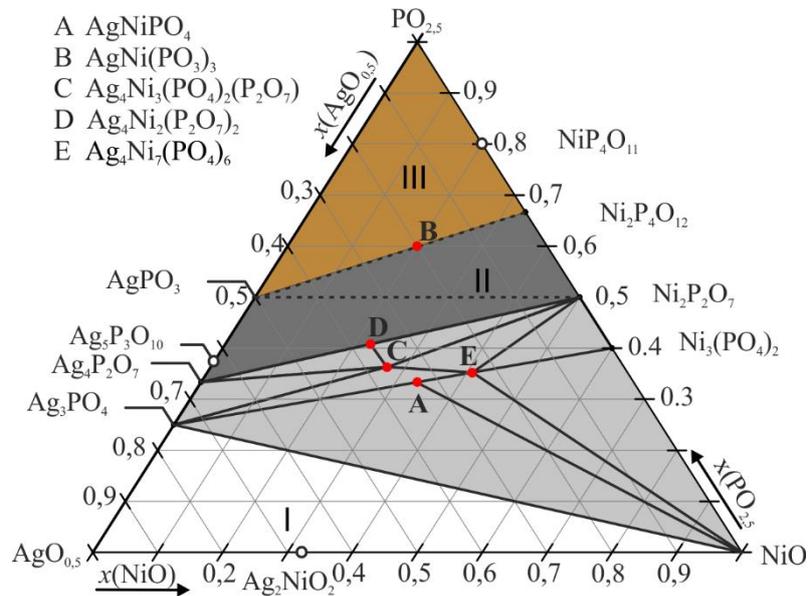


Abbildung 12.1: Phasendiagramm für das System $\text{AgO}_{0,5}$ / NiO / $\text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 700$ °C. Hellgraue Bereiche und schwarze Linien veranschaulichen Gleichgewichtsbeziehungen. Gestrichelte Linien zeigen Gleichgewichtsbeziehungen unter der Annahme, dass geschmolzenes AgPO_3 vorliegt. Im Bereich I kommt es zur thermischen Reduktion von Ag_2O zu Silber, im Bereich II liegt keine kristalline silberhaltige Phase vor, im Bereich III existieren keine kristallinen Phasen.

Die meisten Phosphate wurden durch Eindampfen einer salpetersauren Lösung der stöchiometrisch eingesetzten Edukte und anschließendes Tempern erhalten. Einige multinären Silberphosphate wurden jedoch nur durch Ionenaustausch bei vergleichsweise niedriger Temperatur hergestellt ($\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$, $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Ag}_7\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ und $\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$). Dazu wurde jeweils zunächst das isotype, multinäre Natriumphosphat synthetisiert. Anschließend wurde dieses entweder durch mehrfaches Einengen in einer gesättigten Silbernitratlösung oder in einer Silbernitratschmelze bei $\vartheta = 225$ °C umgesetzt. Im Falle von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ und $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ gelang es, zunächst die Natriumverbindung zu kristallisieren und durch Ionenaustausch anschließend Kristalle der Silber-nickel(II)-phosphate zu erhalten. Diese wurden mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Möglichkeit der Synthese durch Ionenaustausch setzt eine erhöhte Beweglichkeit der Na^+ - bzw. Ag^+ -Ionen voraus. In beiden, durch Einkristallstrukturanalyse charakterisierten Phosphaten wurden Kanäle gefunden, in welchen die Silberionen relativ frei beweglich sind (Abbildung 12.2). In den Verfeinerungen der Strukturen wurden zahlreiche teilbesetzte Silberlagen eingeführt, was ebenfalls für eine hohe Ionenbeweglichkeit spricht.

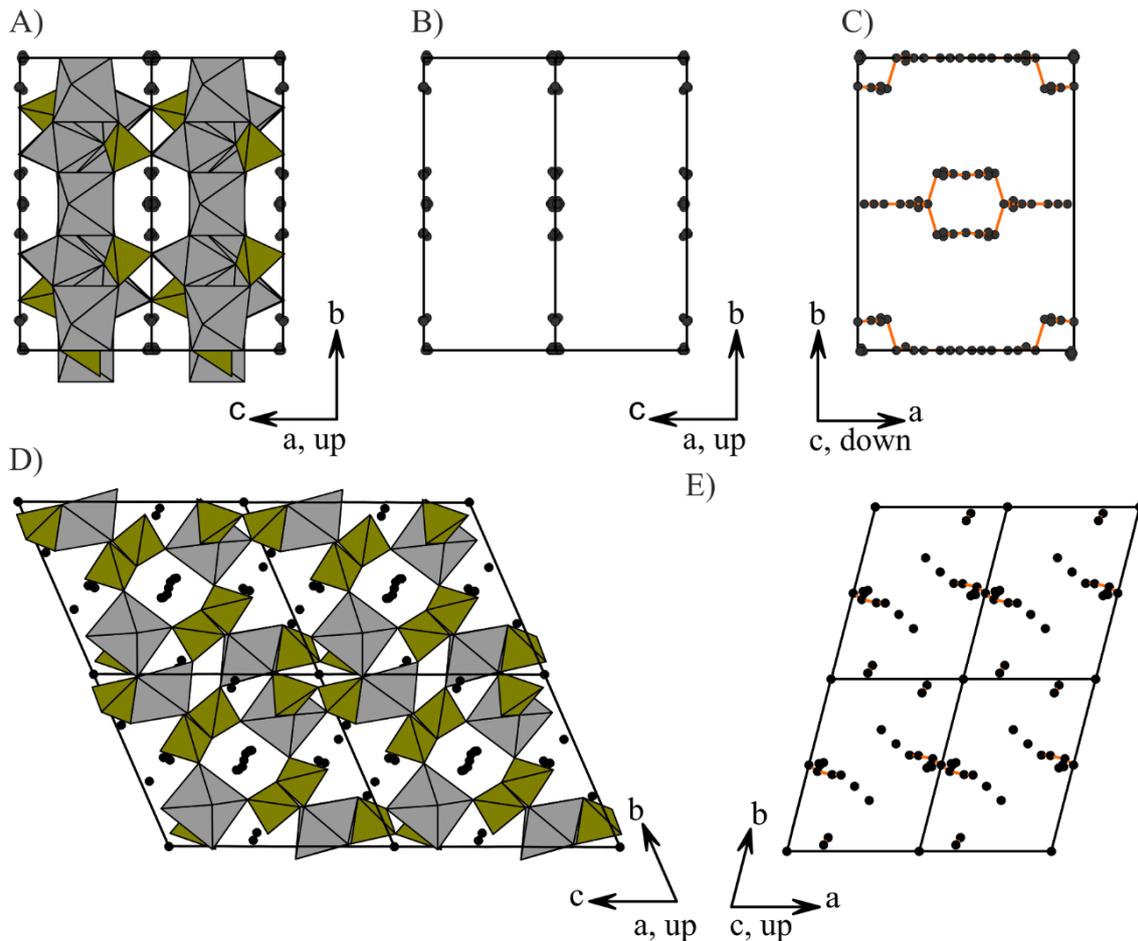
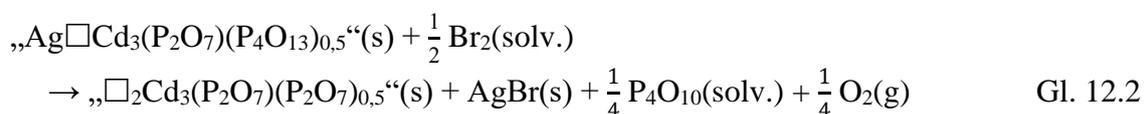
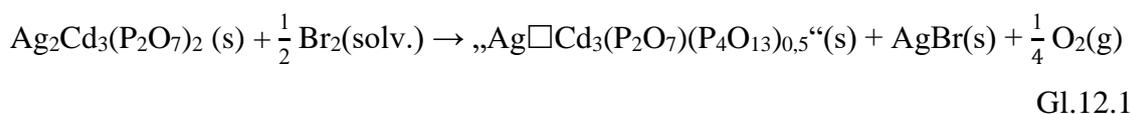
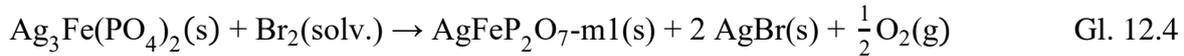
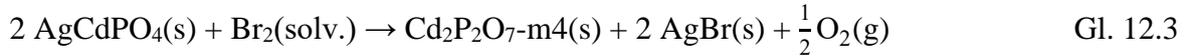


Abbildung 12.2: Projektion der Kristallstrukturen von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ (A) und $\text{Ag}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (D); Darstellung der Ag^+ -Ionen innerhalb der Strukturen (B, C, E).

Die neuen, sowie einige literaturbekannte Silber-übergangsmetall-phosphate wurden in Deinterkalationsexperimenten umgesetzt. Dabei wurden die Oxidationsmittel Brom, Iod und NO_2BF_4 verwendet. Experimente mit Brom oder NO_2BF_4 wurden in Acetonitril bei Raumtemperatur oder unter Rückfluss durchgeführt. Reaktionen mit Iod erfolgten in evakuierten Kieselglasampullen bei $150\text{ °C} \leq \vartheta \leq 300\text{ °C}$. Durch Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ wurde eine metastabile Form von Cadmiumpyrophosphat $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ erhalten. Der bei dieser Reaktion freigesetzte Phosphor wurde als Phosphat im Waschwasser nachgewiesen. Die Reaktionsgleichung lässt sich gemäß Gl. 12.1 und 12.2 in zwei Stufen formulieren. Beim Nachtempern der Probe bilden sich weitere metastabile Formen ($\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m2}$ und -m3) bevor letztlich thermodynamisch stabiles $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ vorliegt.



Für AgCdPO_4 und $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ wurde durch Kondensation von Orthophosphatgruppen die Bildung weiterer metastabiler Formen von $M_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Cd}, \text{Cu}$) beobachtet (Gl. 12.3 und 12.4). Durch Nachtempern werden diese ebenfalls zu thermodynamisch stabilem Pyrophosphat umgesetzt.



Für $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m2}$ konnte mittels Strukturlösung im Realraum eine Struktur gefunden werden, durch die das Diffraktogramm gut beschrieben wird. Die Struktur von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m3}$ zeigt große Ähnlichkeit zur Thortveitit-Struktur. Ausgehend von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, welches in dieser kristallisiert wurde eine Simulation erstellt, die das Diffraktogramm zufriedenstellend beschreibt. Tabelle 12-2 zeigt eine Zusammenfassung der Deinterkalationsexperimente.

Tabelle 12-2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Deinterkalationsexperimente

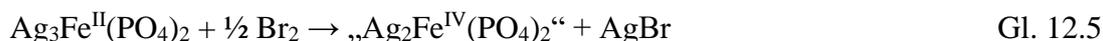
Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukt ^{a)}	Oxidationsmittel ^{b)}
$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$	Br_2
$\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	unbekanntes Produkt	NO_2BF_4
$\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	keine Reaktion	Br_2
$\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	„ $\text{Ag}_{0,7}\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “	Br_2
$\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$	Zersetzung	NO_2BF_4
AgMnP_2O_7	Zersetzung	NO_2BF_4
$\text{Ag}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4$	AgFeP_2O_7	I_2
AgCdPO_4	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m4}$	Br_2
$\alpha\text{-AgCuPO}_4$	$\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	I_2
$\beta\text{-AgCuPO}_4$	$\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$	I_2
AgMnPO_4	keine Reaktion	Br_2
$\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$	$\text{AgFeP}_2\text{O}_7\text{-m1}$	$\text{Br}_2, \text{NO}_2\text{BF}_4$
$\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	keine Reaktion	Br_2
$\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$\text{AgFe}_2(\text{PO}_4)(\text{P}_2\text{O}_7)$	$\text{Br}_2, \text{NO}_2\text{BF}_4$
$\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$	$\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$ ^{c)}	$\text{Br}_2, \text{NO}_2\text{BF}_4$
$\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$	keine Reaktion	I_2, B_2
$\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$	keine Reaktion	I_2

^{a)} Bei allen Reaktionen mit Brom oder Iod wird der Ausbau von Silber durch die Bildung von AgX angezeigt.

^{b)} Reaktionen mit Brom in Acetonitril, $25^\circ\text{C} \leq 9 \leq 85^\circ\text{C}$. Reaktionen mit NO_2BF_4 in Acetonitril bei Raumtemperatur. Reaktionen mit Iod in evakuierten Kieselglasampullen, $150^\circ\text{C} \leq 9 \leq 300^\circ\text{C}$.

^{c)} Wenige Reflexe sind im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial leicht verschoben.

In keinem Fall wurde im Verlauf der Deinterkalationsexperimente der Ausbau von Silber von einer Oxidation des Übergangsmetalls (z.B. Gl. 12.5 bis 12.7) begleitet.



Für einige Vertreter der Substanzklasse $\text{Ag}_2M_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Mn}$) wurde eine Fehlordnung der Struktur in den thortveititähnlichen Schichten beobachtet. Diese bedingt eine veränderte Modulation der Elektronendichte entlang der, zu diesen Schichten senkrecht stehenden kristallographischen c -Achse und damit einen deutlichen Intensitätsverlust des Reflexes (001). Die Röntgenpulveraufnahmen dieser Verbindungen lassen sich durch Simulationen von „ $\text{Ag}_{2-x}M_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ ($x = 0,3$ oder $0,4$) gut beschreiben, da weniger Silber zwischen den Schichten hier ebenfalls zu einer verringerten Elektronendichte führt.

Ein Vergleich der Gitterparameter der unterschiedlichen Vertreter des Typs $\text{Ag}_2M_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ zeigt den erwarteten Trend (Tabelle 12-1). Die Größe der Elementarzelle nimmt vom kleinsten Ion Zn^{2+} über Co^{2+} und Mn^{2+} bis zu Cd^{2+} zu. Die aus den Pulvern verfeinerten Werte für Silberzink-, Silbercobalt- und Silbermanganpyrophosphat mit Fehlordnung fallen jeweils geringfügig kleiner aus, als die in der Literatur aus Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Gitterparameter. Die größte Strukturelle Änderung zeigt sich durch die Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Der Parameter a in $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m1 ist etwas kleiner, b hingegen etwas größer als im Ausgangsmaterial. Am deutlichsten wirkt sich der Ausbau von $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ auf die c -Achse aus. Diese wird um 8,2 % gestreckt. Da senkrecht zur c -Achse die Schichten verlaufen, in denen im $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ die Silberatome lokalisiert sind ist es ersichtlich, dass die Struktur sich hier am leichtesten verändern kann.

13 Anhang

13.1 Ausgangsmaterialien

Tabelle 13-1: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete kommerzielle Ausgangsstoffe.

Verbindung	Hersteller	Reinheit
AgNO ₃	Grüssing, Filsum	99,5 %
	ChemPur, Karlsruhe	99,5 %
Ag ₂ O	Alfa Aesar, Landau	≥ 99 %
Cd	Fluka, München	99,99 %
Cd(NO ₃) ₂ ·4 H ₂ O	abcr, Karlsruhe	98 %
ZnO	Alfa Aesar, Landau	99,99 %
Zn (Pulver)	abcr, Karlsruhe	99,8 %
CuO	Merck, Darmstadt	reinst
Ni(OH) ₂	Abcr, Karlsruhe	98 %
Co (Pulver)	Merck, Darmstadt	99,8 %
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Alfa Aesar, Landau	≥ 98 %
Fe ₂ O ₃	Alfa Aesar, Landau	99,85 %
Mn (Pulver)	Alfa Aesar, Landau	99,3
(NH ₄) ₂ HPO ₄	Merck, Darmstadt	>99 %
NH ₄ H ₂ PO ₄	Riedel de Haen, Seelze	99 %
Orthophosphorsäure	Merck, Darmstadt	reinst
NO ₂ BF ₄	Alfa Aesar, Landau	96 %
Acetonitril	VWR, Darmstadt	99,9 %
Br ₂	Riedel de Haen, Seelze	99 %
I ₂	Grüssing, Filsum	reinst, doppelt subl.99,5 %
Citronensäure-Monohydrat	Merk, Darmstadt	99,5 %
NaPO ₃	Carl Roth, Karlsruhe	reinst
Na ₄ P ₂ O ₇	Sigma-Aldrich, Steinheim	≥ 99,0 %
Flusssäure (38 – 40 %)	Merck, Darmstadt	reinst
Salpetersäure (65 %)	Merck, Darmstadt	zur Analyse

Tabelle 13-2: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete nichtkommerzielle Ausgangsverbindungen. Alle Phosphate waren nach Ausweis der Röntgenpulverdiffraktogramme guinierrein.

Verbindung	Synthese aus	Syntheseweg
Ag ₃ PO ₄	AgNO ₃ und (NH ₄) ₂ HPO ₄	b)
AgPO ₃	AgNO ₃ , (NH ₄) ₂ HPO ₄	a)
Ag ₄ P ₂ O ₇	AgNO ₃ , (NH ₄) ₂ HPO ₄ ^{a)}	a)
Cd ₃ (PO ₄) ₂	Cd, (NH ₄) ₂ HPO ₄ ^{a)}	a)
Zn ₂ P ₂ O ₇	ZnO, NH ₄ H ₂ PO ₄ ^{a)}	a)
Ni ₃ (PO ₄) ₂	Ni(OH) ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄ ^{a)}	a)
Ni ₂ P ₂ O ₇	Ni(OH) ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄ ^{a)}	a)
Mn ₃ (PO ₄) ₂	Mn, (NH ₄) ₂ HPO ₄ ^{a)}	a)

^{a)} Synthese über nasschemisch hergestellte Vorläuferverbindungen

^{b)} Synthese über direkte Festkörperreaktion

13.2 Guinieraufnahmen

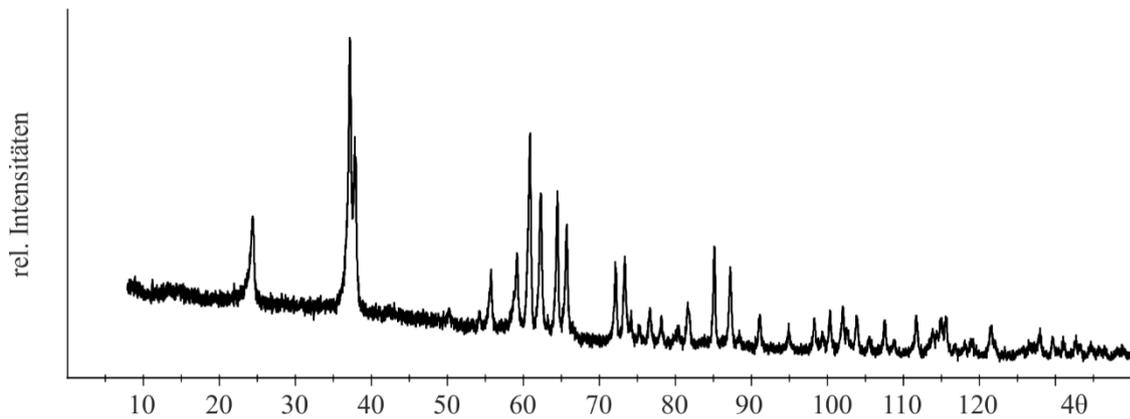


Abbildung 13.1: Guinieraufnahme des unbekannten Produkts aus der Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit NO_2BF_4 (Experiment BA013).

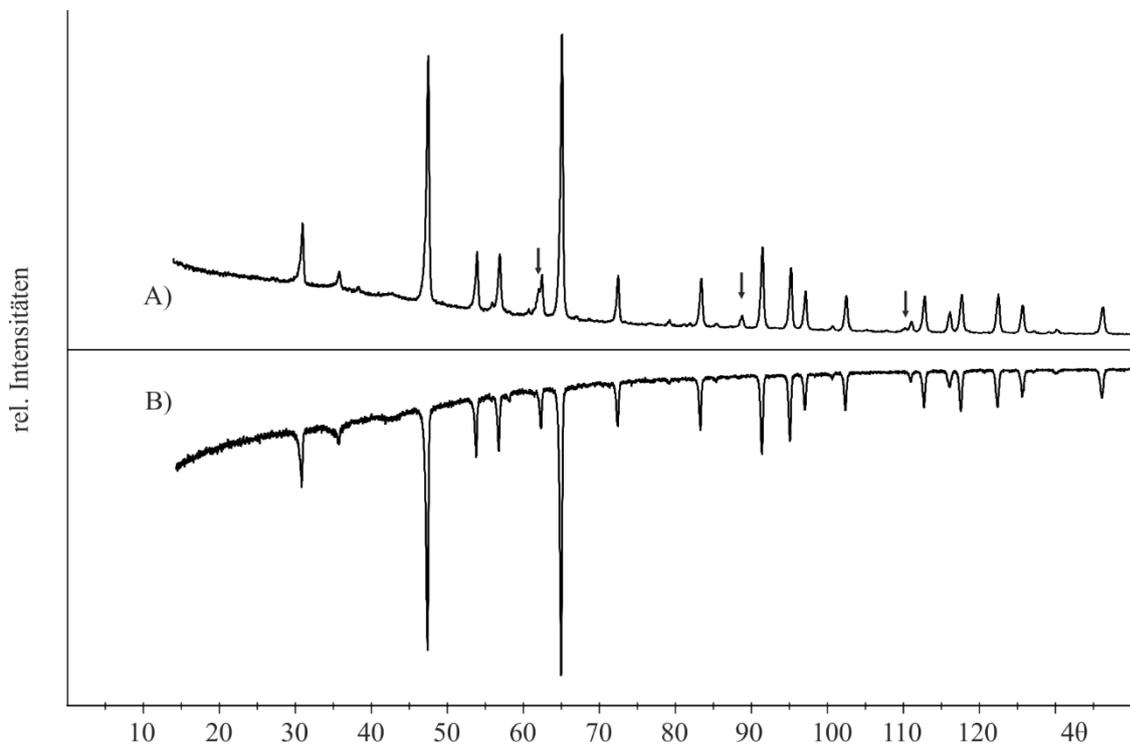


Abbildung 13.2: Deinterkalation von $\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$. A) Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 361 (A) und des Ausgangsmaterials (B); Pfeile: $\text{AgBr}^{[78]}$.

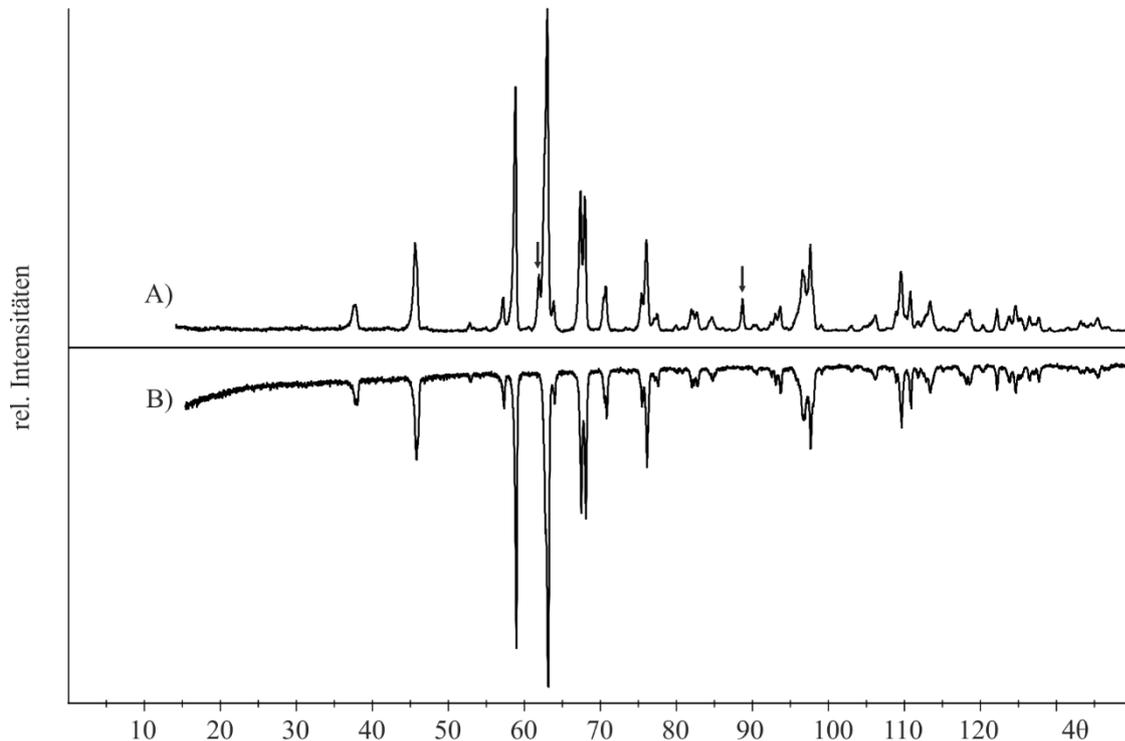


Abbildung 13.3: Deinterkalation von AgCdPO_4 mit Brom bei Raumtemperatur. Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 349 (A) und des Ausgangsmaterials (B); Pfeile: $\text{AgBr}^{[78]}$.

13.3 Indizierungstabellen und Reflexlisten

Tabelle 13-3: AgCdPO_4 . Indizierung des Pulverdiffraktogramms nach $\text{AgCoPO}_4^{[65]}$ mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \left| \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \right| \cdot 1000$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	I_{obs}	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$
0	1	-1	37,283	37,186	0,14	86	79	4,7558
0	0	2	37,543	37,515	0,04	57	78	4,7232
1	1	2	45,194	45,257	0,11	228	257	3,9315
1	-1	0	45,307	45,287	0,03	199	208	3,9218
0	1	-2	52,396	52,409	0,03	42	22	3,3987
0	0	3	56,637	56,715	0,16	225	104	3,1488
0	2	2	58,353	58,363	0,02	1000	816	3,0581
2	1	1	62,278	62,229	0,11	630	1000	2,8697
2	0	0	62,523	62,608	0,19	449	1000	2,8588
0	2	-1	63,406	63,397	0,02	180	100	2,8199
1	2	-1	66,925	66,953	0,07	578	452	2,6756
1	0	-3	67,605	67,543	0,15	563	460	2,6494
2	0	2	70,022	70,000	0,06	56	102	2,5607
2	1	-1	70,280	70,290	0,03	151	145	2,5516
2	2	2	74,957	74,945	0,03	107	113	2,3976
2	-1	-1	75,580	75,574	0,02	247	306	2,3786

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle 13-4: „Ag₃Cd₆(PO₄)₅“. Beugungswinkel $4\theta_{\text{obs}}$, relative Intensität I_{rel} .

$4\theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}}$
34,40	46	62,18	1000	75,76	32	98,58	32
45,66	139	64,46	29	79,82	39	100,80	22
47,26	59	65,22	38	82,28	63	111,58	43
50,70	25	67,66	517	88,80	49		
57,08	144	69,86	16	93,08	233		

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle 13-5: AgCd(PO₃)₃. Indizierung des Pulverdiffraktogramms nach BaSn_{0,77}Ti_{0,23}(SiO₃)₃^[68] mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	I_{obs}	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$
1	0	0	30,911	30,934	0,03	364	161	5,7283
0	0	2	35,760	35,813	0,07	67	47	4,9566
1	0	2	47,435	47,448	0,02	905	729	3,7482
1	1	0	53,872	53,906	0,07	256	256	3,3072
1	1	1	56,850	56,790	0,12	111	171	3,1372
2	0	0	62,402	62,411	0,02	183	128	2,8641
1	1	2	65,037	65,026	0,03	1000	1000	2,7511
0	0	4	72,430	72,395	0,09	134	147	2,4783
1	0	4	79,176	79,195	0,05	22	14	2,2745
2	1	0	83,360	83,360	0,00	140	158	2,1651
2	1	1	85,420	85,388	0,10	53	17	2,1152
1	1	4	91,415	91,411	0,01	262	264	1,9832
3	0	0	95,162	95,157	0,02	171	226	1,9094
2	0	4	97,071	97,085	0,05	164	253	1,8741
3	0	2	102,453	104,491	0,13	213	145	1,7818
2	2	0	111,048	110,994	0,19	75	56	1,6503
2	1	4	112,761	112,753	0,03	174	130	1,6305
3	1	0	116,003	116,051	0,18	61	60	1,5887
2	2	2	117,636	117,631	0,02	132	136	1,5686

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle 13-6: Ag₂Cd₃(P₂O₇)₂. Indizierung des Pulverdiffraktogramms nach Ag₂Mn₃(P₂O₇)₂^[69] mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	I_{obs}	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$
0	0	1	10,871	10,794	0,03	105	66	16,2452
0	1	-1	30,787	30,790	0,00	155	90	5,7511
1	0	0	33,957	33,951	0,01	98	76	5,2177
0	1	3	40,343	40,392	0,07	515	370	4,3984
0	0	4	43,731	43,752	0,03	24	23	4,0613
1	0	3	45,137	45,172	0,06	38	32	3,9364
1	0	-3	49,409	49,402	0,01	25	51	3,6006
1	-1	2	54,431	54,412	0,04	216	213	3,2739
0	2	0	55,498	55,502	0,01	156	103	3,2121
1	2	2	56,923	56,932	0,02	369	338	3,1333
0	2	2	57,311	57,302	0,02	163	186	3,1125
0	2	-1	57,852	57,892	0,08	259	337	3,0840

Fortsetzung von Tabelle 13-6.

1	-1	-3	59,663	59,662	0,00	272	406	2,9925
1	2	3	60,371	60,392	0,05	174	140	2,9582
1	0	5	62,156	62,152	0,01	1000	1000	2,8752
1	2	-2	63,977	63,962	0,03	244	196	2,7954
1	2	4	65,577	65,572	0,01	211	212	2,7290
2	1	0	66,324	66,322	0,01	409	376	2,6991
0	2	-3	68,056	68,031	0,06	98	83	2,6324
2	0	1	68,591	68,581	0,02	243	192	2,6125
1	1	-5	71,852	71,861	0,02	306	195	2,4976
2	2	3	77,233	77,249	0,05	71	75	2,3295
2	0	-3	79,249	79,239	0,03	194	193	2,2726
1	3	1	80,388	80,369	0,05	48	62	2,2417
2	-1	-2	85,557	85,567	0,03	132	141	2,1120
1	1	8	90,991	90,975	0,05	116	85	1,9920
0	2	-7	102,21	102,22	0,03	107	71	1,7857

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle 13-7: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit NO_2BF_4 bei 0°C . Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechnet 4θ -Werten.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$
1	1	0	24,40	24,44	0,04	7,2514
1	1	1	37,20	37,28	0,08	4,7673
0	2	0	37,86	37,88	0,02	4,6834
3	1	0	50,32	50,32	0,00	3,5360
0	0	2	54,32	54,36	0,04	3,2802
3	0	1	55,54	55,84	0,30	3,2099
3	1	1	58,78	58,82	0,04	3,0365
1	3	0	59,26	59,28	0,02	3,0124
1	1	2	60,70	61,00	0,30	2,9431
4	0	0	62,42	62,42	0,00	2,8639
2	0	2	64,60	64,60	0,00	2,7692
2	3	0	65,28	65,82	0,54	2,7415
2	3	1	71,74	72,20	0,46	2,5017
4	2	0	73,50	73,48	0,02	2,4433
3	3	0	74,34	74,34	0,00	2,4172
2	2	2	75,42	75,40	0,02	2,3837
0	4	0	76,82	76,80	0,02	2,3417
3	3	-1	78,30	78,30	0,00	2,2993
0	1	3	84,82	85,28	0,46	2,1295
2	4	-1	87,22	87,38	0,16	2,0736

Tabelle 13-8: Cd₂P₂O₇-m1. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4 θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<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}	<i>d</i> _{calc} (Å)
0	0	1	10,02	10,00	0,01	1000	1000	17,6298
0	0	2	20,05	19,97	0,06	77	74	8,8149
0	1	1	27,75	27,62	0,14	35	100	6,3760
0	1	-1	30,72	30,81	0,10	0	49	5,7637
0	1	2	31,43	31,42	0,02	111	29	5,6345
1	0	0	34,14	34,09	0,06	33	79	5,1898
0	1	-2	36,55	36,61	0,08	71	205	4,8504
0	1	3	37,55	37,54	0,01	71	99	4,7228
1	0	-2	38,70	38,73	0,05	66	32	4,5833
1	0	2	40,62	40,64	0,03	0	102	4,3689
1	1	-2	42,93	43,03	0,15	0	40	4,1359
0	1	-3	43,99	43,99	0,01	9	67	4,0375
1	0	3	46,92	46,90	0,04	44	24	3,7884
1	1	-3	49,07	49,02	0,09	0	40	3,6250
1	0	-4	51,54	51,56	0,03	115	56	3,4541
1	0	4	54,46	54,47	0,03	65	301	3,2722
1	-1	-3	55,57	55,58	0,03	65	135	3,2083
1	2	2	56,49	56,50	0,02	141	189	3,1567
1	2	-1	57,42	57,42	0,01	0	60	3,1065
0	2	-1	57,88	57,89	0,01	20	374	3,0824
0	2	-2	62,01	61,97	0,10	43	61	2,8819
0	2	4	63,47	63,50	0,08	0	258	2,8172
2	1	-1	66,67	66,74	0,17	29	174	2,6855
2	0	0	69,07	69,01	0,16	6	151	2,5949
1	2	5	70,61	70,64	0,06	0	39	2,5400
0	1	-6	70,96	70,93	0,08	8	26	2,5280
1	1	-6	73,53	73,64	0,29	5	38	2,4424
2	2	1	74,07	74,16	0,23	1	27	2,4252
1	-1	-6	74,56	74,65	0,25	28	82	2,4100
2	0	3	77,32	77,29	0,07	43	56	2,3271
1	0	-7	77,70	77,76	0,18	1	27	2,3162
1	1	7	78,31	78,39	0,22	20	23	2,2987
1	-2	2	80,07	80,09	0,05	0	58	2,2502
0	2	-5	81,54	81,53	0,03	0	101	2,2114
2	0	4	82,59	82,63	0,11	4	123	2,1844
0	3	2	83,41	83,42	0,03	4	98	2,1639
0	3	0	84,15	84,14	0,04	24	104	2,1457
1	-2	3	84,77	84,81	0,12	3	61	2,1307
2	0	-6	90,60	90,63	0,09	1	51	2,0001
0	3	6	96,85	96,81	0,13	0	21	1,8782
1	2	-7	96,92	96,90	0,08	0	23	1,8768
3	1	1	100,88	100,81	0,24	22	55	1,8078
0	2	9	101,16	101,11	0,19	0	39	1,8030
0	1	-9	101,50	101,52	0,07	2	49	1,7975
1	-1	8	102,90	102,87	0,09	0	28	1,7746
2	-2	-3	104,26	104,28	0,07	2	20	1,7530
2	-2	1	105,27	105,27	0,02	0	50	1,7374

Fortsetzung von Tabelle 13-8.

0	3	-5	106,57	106,57	0,02	4	27	1,7177
1	-3	2	107,17	107,14	0,08	0	66	1,7089
1	4	3	108,04	108,00	0,15	25	29	1,6960
0	3	-6	113,81	113,80	0,02	1	27	1,6168
2	4	3	114,60	114,63	0,08	0	55	1,6064
1	2	-9	115,89	115,88	0,03	1	42	1,5902
2	1	-9	116,44	116,38	0,22	16	26	1,5833
2	-2	4	117,13	117,13	0,00	23	36	1,5748
0	4	-2	119,94	119,97	,010	7	56	1,5412

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle 13-9: Cd₂P₂O₇-m2. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4 θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	4 θ_{calc}	4 θ_{obs}	Δ	<i>I_{calc}</i> ^{a)}	<i>I_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i> (Å)
0	2	0	9,79	9,70	0,09	13	52	9,11
1	0	0	13,19	13,27	0,08	152	119	6,66
1	2	0	16,46	16,44	0,02	49	340	5,39
1	0	-1	17,72	17,79	0,07	83	165	4,98
1	1	-1	18,39	18,45	0,06	83	156	4,81
1	2	-1	20,28	20,30	0,02	0	194	4,37
1	3	-1	23,10	23,15	0,05	74	151	3,84
1	4	0	23,75	23,86	0,11	1	139	3,73
2	0	0	26,57	26,67	0,10	6	113	3,34
2	1	0	27,03	27,09	0,06	5	591	3,23
2	2	0	28,38	28,47	0,09	94	1000	3,13
2	1	-1	28,92	28,96	0,04	16	324	3,08
0	6	0	29,67	29,72	0,05	793	907	3,00
2	1	1	31,45	31,48	0,03	221	194	2,84
1	6	0	32,60	32,64	0,04	17	291	2,74
2	4	0	33,27	33,30	0,03	142	252	2,69
2	3	1	34,52	34,48	0,04	156	221	2,60
2	5	0	36,55	36,55	0,00	41	74	2,46
2	4	1	37,02	37,09	0,07	58	76	2,42
2	3	-2	38,97	39,00	0,03	42	251	2,31
1	5	2	40,08	40,38	0,30	8	341	2,23
3	1	0	40,64	40,68	0,04	40	236	2,22
3	0	-1	41,19	41,19	0,00	42	56	2,19
3	1	-1	41,51	41,63	0,12	25	123	2,17
1	8	0	42,23	42,22	0,01	73	92	2,14
3	2	-1	42,44	42,54	0,10	2	214	2,12
3	4	-1	46,03	46,02	0,01	18	52	1,97
-2	0	3	46,49	46,75	0,26	3	48	1,94
2	6	2	50,60	50,84	0,24	12	78	1,79
1	5	3	51,20	51,37	0,17	3	37	1,78
2	0	3	51,55	51,68	0,13	19	116	1,77
1	10	0	52,46	52,45	0,01	4	93	1,74
3	3	2	53,84	53,84	0,00	7	52	1,70
1	6	3	54,09	54,27	0,18	6	52	1,69
4	0	0	54,71	55,00	0,29	1	110	1,67

Fortsetzung von Tabelle 13-9.

0	1	4	55,18	55,26	0,08	17	258	1,66
-1	1	4	55,47	55,59	0,12	1	37	1,65
2	9	1	55,83	56,05	0,22	37	129	1,64
-1	8	3	58,81	59,02	0,21	29	161	1,56
4	3	1	60,26	60,48	0,22	5	20	1,53

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle 13-10: $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}	d_{calc} (Å)
0	0	1	10,86	10,75	0,11	318	340	16,26
0	0	2	21,75	21,67	0,08	3	12	8,13
0	1	-1	32,82	32,76	0,06	118	105	5,40
1	1	1	38,50	38,48	0,02	25	33	4,61
0	1	3	41,21	41,19	0,02	156	134	4,30
0	0	4	43,70	43,64	0,06	38	32	4,06
1	0	3	45,27	45,25	0,02	67	74	3,93
1	1	3	45,85	45,80	0,05	5	13	3,77
0	1	-3	47,00	47,02	0,02	15	32	3,78
1	-1	-1	53,12	53,12	0,00	17	21	3,35
0	0	5	54,82	54,82	0,00	47	45	3,25
1	1	-3	56,11	56,13	0,02	56	80	3,18
1	-1	2	56,41	56,47	0,06	50	92	3,16
1	0	-4	59,37	59,39	0,02	439	385	3,01
1	2	2	60,04	60,02	0,02	310	933	2,97
0	2	2	60,78	60,79	0,01	149	933	2,94
1	0	5	61,89	61,89	0,00	1000	1000	2,89
1	2	3	62,93	62,90	0,03	126	164	2,84
1	1	-4	64,73	64,68	0,05	71	96	2,76
0	1	-5	65,94	65,95	0,01	27	42	2,71
0	2	-2	66,29	66,33	0,04	125	145	2,70
1	2	4	67,57	67,56	0,01	237	273	2,65
2	1	1	67,84	67,76	0,08	157	150	2,64
1	2	-2	68,31	68,36	0,05	102	120	2,62
2	0	1	70,52	70,52	0,00	190	178	2,54
1	0	6	71,51	71,54	0,03	37	51	2,51
0	2	-3	72,10	72,09	0,01	41	34	2,49
1	2	5	73,69	73,74	0,05	62	87	2,44
1	1	-5	74,16	74,16	0,00	212	186	2,42
1	-1	-5	76,32	76,27	0,05	44	70	2,36
2	0	-2	76,83	76,86	0,03	18	30	2,34
0	0	7	77,49	77,54	0,05	21	35	2,32
2	2	1	78,02	78,05	0,03	49	84	2,30
2	2	0	79,53	79,53	0,00	27	40	2,26
1	-2	-2	79,90	79,91	0,01	49	80	2,25
1	2	6	80,99	81,01	0,02	19	29	2,23
2	0	-3	82,02	82,03	0,01	121	108	2,20
1	-2	-3	83,30	83,34	0,04	53	64	2,17
1	1	-6	84,20	84,19	0,01	11	26	2,14

Fortsetzung von Tabelle 13-10.

1	-1	6	84,89	84,91	0,02	86	136	2,13
1	-2	3	86,43	86,35	0,08	78	68	2,09
0	1	8	90,36	90,32	0,04	90	165	2,01

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.Tabelle 13-11: X1. Beugungswinkel $4\theta_{\text{obs}}$, relative Intensität I_{rel} .

$4\theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$I_{\text{rel}}^{\text{a)}}$
27,3	226	47,62	58	51,78	145	59,04	1000
30,48	82	48,42	579	49,42	284	72,68	957
41,22	175	50,88	238	56,78	383		

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.Tabelle 13-12: $\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	I_{obs}	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$
2	1	0	30,410	30,403	0,01	152	159	5,8221
2	1	1	35,343	35,371	0,04	445	477	5,0147
0	0	2	35,918	35,932	0,02	430	436	4,935
2	1	2	47,226	47,189	0,06	637	660	3,7646
0	2	2	48,994	48,992	0,00	889	945	3,6307
4	0	0	51,348	51,355	0,01	392	491	3,4668
4	2	0	61,372	61,346	0,06	270	376	2,9111
2	1	3	62,399	62,387	0,03	147	91	2,8643
0	4	0	66,806	66,771	0,08	318	369	2,6802
4	2	2	71,562	71,575	0,03	1000	1000	2,5073
0	0	4	72,758	72,756	0,01	121	84	2,4675
0	4	2	76,356	76,378	0,06	177	163	2,3553
2	3	3	78,792	78,819	0,08	195	189	2,2852
6	1	1	81,886	81,901	0,04	228	234	2,2024
4	2	3	82,758	82,741	0,05	84	85	2,1801
4	4	0	85,201	85,202	0,00	71	88	2,1204
2	5	1	90,334	90,304	0,09	192	165	2,0057
2	5	2	96,097	96,085	0,04	81	134	1,8919
4	2	4	96,622	96,645	0,07	206	134	1,8823
0	4	4	100,427	100,425	0,01	157	135	1,8153
4	6	0	116,041	116,061	0,07	153	135	1,5883
8	2	2	117,995	117,980	0,06	60	105	1,5643
6	3	4	121,311	121,298	0,05	54	38	1,5254
4	6	2	122,513	122,517	0,02	168	114	1,5119
8	4	0	127,803	127,814	0,04	139	75	1,4555

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle 13-13: AgNiPO₄. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4 θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<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}	<i>d</i> _{calc} (Å)
1	0	0	19,712	19,776	0,05	92	58	8,9663
0	0	1	28,86	28,884	0,03	232	136	6,1330
1	0	1	38,998	39,1	0,15	106	119	4,5486
2	0	0	39,573	39,649	0,11	62	51	4,4831
1	-1	0	41,092	41,124	0,05	36	38	4,3191
2	0	-1	42,658	42,69	0,05	117	93	4,1622
2	1	-1	47,518	47,496	0,04	113	60	3,7418
0	1	1	48,461	48,513	0,09	70	63	3,6700
2	1	0	48,774	48,762	0,02	84	71	3,6468
1	-1	1	49,614	49,65	0,07	66	42	3,5860
1	1	1	53,668	53,689	0,04	1	30	3,3196
2	0	1	54,922	54,976	0,11	45	46	3,2451
1	0	-2	56,438	56,532	0,19	44	75	3,1597
0	0	2	58,19	58,178	0,03	12	40	3,0665
3	0	0	59,739	59,704	0,08	222	155	2,9888
2	0	-2	61,6	61,689	0,20	1000	1000	2,9005
3	1	0	65,04	65,022	0,04	466	708	2,7509
1	2	-1	66,867	66,887	0,05	743	744	2,6778
0	2	0	67,906	67,935	0,07	396	232	2,6380
1	-1	2	70,634	70,689	0,14	566	470	2,5392
3	-1	0	72,611	72,586	0,06	518	429	2,4723
2	2	0	74,625	74,612	0,03	97	101	2,4079
3	-1	-1	74,965	74,951	0,04	72	101	2,3973
1	-2	1	76,086	76,049	0,10	157	92	2,3633
1	2	-2	77,702	77,746	0,12	67	64	2,3160
1	1	2	78,804	78,794	0,03	151	282	2,2849
3	1	1	80,258	80,281	0,06	115	65	2,2451
1	-2	-1	82,134	82,098	0,10	225	222	2,1960
4	1	0	83,491	83,486	0,01	81	203	2,1618
2	-1	2	83,961	83,905	0,16	115	168	2,1503
4	1	-2	85,193	85,263	0,21	57	167	2,1206
1	0	-3	85,477	85,513	0,11	122	202	2,1139
3	2	-2	86,265	86,282	0,05	40	49	2,0955
4	0	-2	86,891	86,831	0,18	61	49	2,0811
2	0	-3	87,342	87,29	0,16	35	27	2,0709
2	-2	1	87,927	87,969	0,13	27	31	2,0578
2	2	1	88,901	88,858	0,13	63	59	2,0364
1	-2	2	89,577	89,617	0,12	28	26	2,0218
1	2	-3	97,409	97,317	0,30	51	52	1,8680
1	-2	-2	100,043	100,063	0,07	19	46	1,8218
3	2	-3	101,452	101,452	0,00	225	236	1,7982

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle 13-14: $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \left| \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \right| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}}$	I_{obs}	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$
0	1	1	31,75	31,76	0,02	588	220	5,58
0	2	0	33,00	33,24	0,31	64	23	5,37
2	0	1	33,60	33,60	0,00	37	20	5,27
2	1	1	37,47	37,46	0,01	15	38	4,73
2	2	0	38,54	38,54	0,01	399	71	4,60
4	0	0	39,70	39,69	0,01	123	29	4,47
4	1	0	43,04	43,06	0,04	235	40	4,13
2	2	1	47,26	47,27	0,00	20	70	3,76
4	0	1	48,22	48,40	0,32	81	21	3,69
1	3	0	50,71	50,77	0,10	126	112	3,51
4	1	1	51,03	51,03	0,02	189	16	3,49
4	2	0	51,84	51,83	0,02	40	17	3,43
2	3	0	53,62	53,65	0,06	151	43	3,32
0	0	2	54,59	54,59	0,01	8	62	3,26
0	3	1	56,83	56,83	0,00	219	177	3,14
1	1	2	57,99	58,19	0,41	329	139	3,08
4	2	1	58,71	58,71	0,02	755	280	3,04
5	1	1	59,31	59,34	0,09	239	143	3,01
2	3	1	60,31	60,33	0,04	348	541	2,96
2	1	2	60,57	60,55	0,06	291	540	2,95
6	1	0	62,25	62,27	0,03	287	279	2,87
0	2	2	64,12	64,11	0,03	901	658	2,79
6	0	1	66,04	66,03	0,03	494	400	2,71
0	4	0	66,70	66,61	0,23	959	1000	2,68
2	2	2	67,26	67,27	0,02	1000	488	2,66
4	0	2	67,96	67,97	0,02	183	222	2,64
6	1	1	68,17	68,47	0,02	54	222	2,63
6	2	0	68,73	68,81	0,03	652	235	2,61
4	3	1	69,81	69,81	0,00	180	285	2,57
4	1	2	70,04	70,03	0,04	299	285	2,56
5	3	0	70,92	70,85	0,18	12	13	2,53
3	2	2	71,01	70,95	0,16	28	13	2,56
6	2	1	74,25	74,27	0,04	639	254	2,42
1	3	2	75,19	75,16	0,08	218	12	2,39
4	2	2	75,99	75,98	0,01	31	12	2,37
2	3	2	77,26	77,26	0,00	21	15	2,33
3	3	2	80,61	80,64	0,09	131	21	2,24
6	0	2	81,95	81,96	0,03	34	43	2,20
6	1	2	83,74	83,72	0,04	108	107	2,16
4	3	2	85,11	85,16	0,15	94	128	2,12
2	0	3	85,45	85,44	0,01	187	233	2,11
0	4	2	87,23	87,22	0,03	150	101	2,07
0	5	1	88,74	88,87	0,07	213	76	2,04
8	2	1	92,21	92,22	0,03	92	76	1,97
4	0	3	92,73	92,73	0,01	111	26	1,96
4	1	3	94,35	94,34	0,02	51	69	1,93
8	3	0	95,91	95,86	0,17	11	57	1,90

Fortsetzung von Tabelle 13-14.

4	4	2	96,70	96,72	0,06	225	37	1,88
6	3	2	97,04	97,06	0,05	172	80	1,87
0	3	3	97,88	94,88	0,00	48	67	1,86
8	0	2	98,77	98,80	0,10	81	17	1,84
4	2	3	99,08	99,08	0,02	33	18	1,84
5	1	3	99,46	99,40	0,22	89	16	1,83

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.Tabelle 13-15: $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	I_{obs}	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$
1	1	1	31,527	31,527	0,06	220	126	5,6257
1	2	1	41,694	41,694	0,04	197	128	4,2545
2	0	-1	60,374	60,373	0,00	274	340	2,9581
0	3	0	66,545	66,545	0,02	942	1000	2,6907
1	-1	-4	73,187	73,187	0,00	242	226	2,4535
1	-3	-2	73,947	73,947	0,00	198	157	2,4292
2	-3	1	110,054	110,054	0,01	106	242	1,6674

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.Tabelle 13-16: $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	$I_{\text{calc}}^{\text{a)}$	I_{obs}	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$
1	3	0	41,78	41,74	0,06	171	111	4,2485
1	3	1	53,03	53,01	0,04	189	126	3,3585
3	1	0	53,50	53,48	0,05	422	511	3,3297
3	1	-1	54,19	54,16	0,07	424	495	3,2881
1	1	-2	56,72	56,74	0,04	75	198	3,1444
0	0	2	56,98	57,00	0,04	134	200	3,1302
2	4	0	61,77	61,74	0,07	371	343	2,8927
0	2	2	62,55	62,54	0,03	590	968	2,8574
2	4	-1	64,38	64,36	0,04	191	290	2,7784
3	3	0	64,76	64,78	0,05	529	699	2,7625
1	5	0	66,28	66,27	0,02	436	768	2,7009
3	1	1	66,74	66,73	0,01	271	389	2,6829
1	3	-2	67,49	67,50	0,04	1000	1000	2,6539
3	1	-2	68,42	68,43	0,03	272	459	2,6188
4	0	-1	68,43	68,43	0,02	182	459	2,6186
3	3	1	76,25	76,27	0,05	137	183	2,3585
0	6	0	77,13	77,12	0,03	202	159	2,3326
3	5	0	83,24	83,25	0,03	129	231	2,1682
1	5	-2	85,45	85,46	0,02	183	383	2,1145
4	4	-1	86,22	86,22	0,01	162	221	2,0965
0	0	3	86,64	86,64	0,01	150	259	2,0868
3	1	2	88,42	88,42	0,02	140	130	2,0468
3	1	-3	90,64	90,62	0,07	105	146	1,9993

Fortsetzung von Tabelle 13-16.

2	4	2	91,09	91,09	0,00	126	117	1,9900
3	5	-2	94,06	94,09	0,08	110	126	1,9304

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle 13-17: $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}	d_{calc} (Å)
0	0	1	10,91	10,90	0,01	721	689	16,1818
0	0	2	21,85	21,84	0,01	16	80	8,0909
0	1	-1	32,58	32,54	0,04	133	184	5,4371
1	1	2	40,90	40,76	0,21	35	144	4,3392
0	1	3	41,05	41,19	0,21	117	144	4,3232
1	0	3	45,57	45,55	0,02	85	162	3,8999
0	0	5	55,07	55,22	0,30	36	99	3,2364
1	-1	2	56,33	56,30	0,05	37	131	3,1657
0	2	0	58,97	58,97	0,00	235	364	3,0267
1	0	-4	59,21	59,18	0,05	443	606	3,0150
1	2	2	59,66	59,73	0,17	282	368	2,9928
0	2	2	60,18	60,12	0,12	173	306	2,9674
1	-1	-3	61,32	61,44	0,28	313	488	2,9135
1	0	5	62,39	62,37	0,03	1000	1000	2,8648
2	1	1	67,77	67,66	0,26	171	477	2,6431
2	1	0	68,72	68,76	0,11	291	335	2,6077
2	0	1	70,47	70,51	0,12	185	249	2,5451
2	1	-1	71,45	71,49	0,10	13	87	2,5110
1	0	6	72,09	72,08	0,02	44	101	2,4895
1	1	-5	74,04	74,01	0,06	209	280	2,4263
1	-1	-5	75,96	75,86	0,27	62	117	2,3670

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle 13-18 AgFeP_2O_7 -m1. Beugungswinkel $4\theta_{\text{obs}}$, relative Intensität I_{rel} .

$4\theta_{\text{obs}}$	I_{rel} ^{a)}						
21,15	856	24,42	284	34,88	605	40,58	392
47,54	189	49,64	391	50,88	331	55,76	939
59,86	357	62,06	721	64,22	471	69,54	1000
74,52	385	75,06	30	80,52	174	82,54	248
87,08	107	88,76	184	97,66	163		

a) Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

Tabelle 13-19: $\text{Ag}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = |\sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}}| \cdot 1000$.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	Δ	I_{calc} ^{a)}	I_{obs}	d_{calc} (Å)
1	0	2	1,52	15,43	0,05	274	47	11,3837
0	0	6	24,37	24,40	0,03	151	91	7,2572
2	0	2	27,72	27,71	0,01	128	67	6,3839
2	0	4	31,11	31,14	0,03	155	59	5,6919
1	0	8	35,16	35,17	0,01	146	83	5,0404
2	1	2	36,05	36,04	0,02	118	94	4,9172
3	0	0	39,86	39,80	0,08	142	71	4,4516
2	2	3	47,72	47,71	0,02	543	75	3,7260
2	1	8	48,05	48,05	0,01	398	74	3,7011
3	1	2	48,71	48,67	0,07	871	113	3,6515
4	0	4	55,86	55,82	0,07	426	112	3,1919
2	1	11	57,27	57,27	0,01	92	79	3,1149
3	2	2	58,83	58,80	0,08	551	343	3,0339
4	1	3	62,56	62,55	0,03	242	153	2,8572
3	0	12	63,58	63,59	0,02	1000	1000	2,8126
4	0	10	67,60	67,65	0,10	155	126	2,6495
3	3	0	69,76	69,75	0,03	698	517	2,5701
4	2	1	71,20	71,20	0,02	117	123	2,5196
4	3	1	82,26	82,29	0,09	97	125	2,1927
4	3	2	82,59	82,57	0,04	17	95	2,1844
4	3	8	88,91	88,89	0,07	47	60	2,0361
1	0	22	92,67	92,64	0,09	53	44	1,9579
5	1	14	95,70	95,75	0,17	221	283	1,8994

^{a)} Intensität normiert auf 1000 für den stärksten Reflex.

13.4 Anisotrope Auslenkungsparameter

Tabelle 13-20: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å) für $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni1	0,0138(9)	0,0073(7)	0,0111(8)	0,0000	0,0031(7)	0,0000
Ni2	0,0099(4)	0,0086(4)	0,0059(4)	0,0001(3)	0,0009(3)	-0,0003(3)
Ni3	0,0133(7)	0,0134(6)	0,0125(6)	0,0000(0)	0,0013(5)	0,00000(0)
P1	0,0108(8)	0,0080(7)	0,0053(7)	0,0001(6)	0,0011(6)	0,0003(7)
P2	0,0090(10)	0,0049(9)	0,0095(10)	0,0000(0)	0,0017(9)	0,0000(0)
O1	0,0138(23)	0,0097(21)	0,0072(20)	-0,0019(17)	0,0038(18)	-0,0036(19)
O2	0,0136(23)	0,0104(21)	0,0067(20)	-0,0013(17)	0,0000(18)	-0,0002(19)
O3	0,0105(22)	0,0076(20)	0,0057(19)	0,0016(16)	0,0016(17)	0,0025(18)
O4	0,0109(23)	0,0074(21)	0,0140(23)	0,0059(18)	0,0026(19)	0,0023(18)
O5	0,0150(25)	0,0139(23)	0,0059(20)	-0,0017(17)	0,0007(18)	-0,0015(20)
O6	0,0150(40)	0,0234(42)	0,0157(38)	0,0000(0)	-0,0015(31)	0,0000(0)
O7	0,0155(37)	0,0151(34)	0,0204(39)	0,0000(0)	0,0134(32)	0,0000(0)

Tabelle 13-21: Anisotrope Auslenkungsparameter (Å) für $\text{Ag}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni1	0,0067(6)	0,0100(6)	0,0067(6)	-0,0041(5)	-0,0017(4)	0,0004(4)
Ni2	0,0087(6)	0,0091(6)	0,0076(6)	-0,0051(5)	-0,0030(5)	0,0023(5)
P1	0,0098(11)	0,0092(11)	0,0089(11)	-0,0050(9)	-0,0042(9)	0,0016(9)
P2	0,0087(11)	0,0206(15)	0,0112(13)	-0,0088(11)	-0,0060(10)	0,0068(10)
P3	0,0077(11)	0,0110(12)	0,0050(11)	-0,0038(9)	-0,0033(8)	0,0021(9)
P4	0,0054(10)	0,0134(12)	0,0071(11)	-0,0059(10)	-0,0007(9)	0,0006(9)
O1	0,0265(48)	0,0138(40)	0,0141(40)	0,0002(33)	-0,0086(36)	-0,0052(18)
O2	0,0214(44)	0,0218(44)	0,0128(39)	-0,0062(35)	-0,0074(34)	-0,0056(18)
O3	0,0264(49)	0,0206(46)	0,0121(40)	-0,0067(35)	-0,0041(36)	0,0062(20)
O4	0,0110(35)	0,0106(35)	0,0239(45)	-0,0071(33)	-0,0103(33)	0,0053(17)
O5	0,0359(63)	0,0218(51)	0,0726(94)	-0,0346(60)	-0,0339(64)	0,0101(34)
O6	0,0246(59)	0,0722(104)	0,0170(54)	-0,0015(60)	-0,0028(46)	0,0135(44)
O7	0,0094(33)	0,0121(36)	0,0167(39)	-0,0041(31)	-0,0064(30)	0,0008(15)
O8	0,0226(43)	0,0109(36)	0,0101(36)	-0,0042(30)	-0,0045(32)	-0,0010(16)
O9	0,0163(39)	0,0117(36)	0,0127(37)	-0,0039(30)	-0,0012(31)	-0,0005(16)
O10	0,0047(31)	0,0210(41)	0,0148(39)	-0,0078(33)	-0,0055(28)	0,0051(16)
O11	0,0137(37)	0,0143(37)	0,0078(33)	-0,0049(29)	-0,0001(28)	0,0051(16)
O12	0,0094(37)	0,0175(44)	0,0460(67)	-0,0096(44)	-0,0069(41)	-0,0020(23)
O13	0,0087(35)	0,0306(51)	0,0105(37)	-0,0024(35)	-0,0048(29)	-0,0020(19)
O14	0,0089(35)	0,0262(48)	0,0266(49)	-0,0197(41)	0,0002(34)	0,0036(19)
Ag1	0,0484(11)	0,0716(14)	0,0641(14)	-0,0234(11)	0,0022(10)	-0,0057(10)

14 Verzeichnisse

14.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Projektion der Kristallstruktur von LiFePO_4 ^[18]	10
Abbildung 3.1: Allgemeiner Strahlengang einer Guinierkamera	15
Abbildung 3.2: EDX-Aufnahme von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m1 mit von Silber emittierter Röntgenstrahlung (rote Linien). Die von Kupfer hervorgerufenen Signale stammen vom Probenträger	17
Abbildung 4.1: AgCdPO_4 . Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment JN3 (A) und Simulation von AgCdPO_4 nach AgCoPO_4 ^[65] mit verfeinerten Gitterparametern (B)	22
Abbildung 4.2: AgCdPO_4 . Projektion der Kristallstruktur entlang [010]; links: Stränge aus $[\text{CdO}_6]$ -Oktaedern; rechts: mit verbrückenden $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern und Silberatomen	22
Abbildung 4.3: „ $\text{Ag}_3\text{Cd}_6(\text{PO}_4)_5$ “. Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment 350 (A); experimentelle Daten von QUARTON als Strichdiagramm (schwarz) ^[61] , Simulation von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[64] (rot) (B)	23
Abbildung 4.4: $\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$. Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment 389 (A); Simulation nach $\text{BaSn}_{0,77}\text{Ti}_{0,23}(\text{SiO}_3)_3$ ^[68] mit verfeinerten Gitterparametern (B)	24
Abbildung 4.5: $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment 335 (A); Simulation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ nach $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[69] mit verfeinerten Gitterparametern (B)	25
Abbildung 4.6: Projektionen der Kristallstrukturen von $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ entlang [100] (a) und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[70] entlang [010] (b)	26
Abbildung 4.7: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Produktgemenges direkt nach der Deinterkalation (A) und nach anschließender Flotation (B). Pfeile: AgBr	27
Abbildung 4.8: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials (A) und des Produkts aus Experiment 336 (B); C) Simulation von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m1 nach $\text{Ag}_2\text{Mn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[69] mit verfeinerten Gitterparametern	30
Abbildung 4.9: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Berechnete Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses $I(001) / I(105)$ von in der Elementarzelle enthaltenem Silber	31
Abbildung 4.10: „ $\text{Ag}_{0,7}\square_{1,3}\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “. A) Guinieraufnahme des Produkts aus Experiment 380 nach Abtrennung von AgBr ; B) Simulation von „ $\text{Ag}_{0,7}\square_{1,3}\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “; Pfeile: AgBr ^[78]	32
Abbildung 4.11: $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m2. Guinieraufnahme des Produkts (A) und des Ausgangsmaterials $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m1 (B)	33
Abbildung 4.12: $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m2. Guinieraufnahme des Produkts (A) und des Ausgangsmaterials $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m1 (B); der Reflex (001) wurde abgeschnitten, skaliert auf den zweitstärksten Reflex	33
Abbildung 4.13: : Projektion des Modells der Kristallstruktur von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m2 entlang [100]	34
Abbildung 4.14: $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m2. Guinieraufnahme (A) und Simulation (ENDEAVOUR ^[79]) (B)	35
Abbildung 4.15: $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m3. Guinieraufnahme (A) und Simulation nach $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[71] (B); Pfeile: $\text{Cd}(\text{PO}_3)_3$ ^[80]	36
Abbildung 4.16: A) Guinieraufnahme von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -m1 nach Tempern bei 500 °C, 4W; B) Simulation von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[64]	36
Abbildung 4.17: Experimentelle ³¹ P-MAS-NMR-Spektren der erhaltenen Phasen. Pfeile kennzeichnen nicht identifizierbare Nebenphase. Die, mit einem Dreieck markierte Schulter, im untersten Spektrum resultiert aus einem, bei der Messung dejustierten magischen Winkel	38
Abbildung 4.18: Deinterkalation von AgCdPO_4 . Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials AgCdPO_4 (A), des Reaktionsproduktes nach Deinterkalation (B) und nach Tempern des Deinterkalationsprodukts bei 350 °C (C); Simulation von $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ^[64] ; Pfeile: AgBr ^[78] ; *: nicht eindeutig zuzuordnende Reflexe	40
Abbildung 4.19: ³¹ P-MAS-NMR-Spektren von AgCdPO_4 , dem Deinterkalationsprodukt und $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	41

Abbildung 4.20: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahmen von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (A); $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m1}$ (B); $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m2}$ (C); $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-m3}$ (D); $\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7^{[64]}$ (E).	44
Abbildung 5.1: $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 333 (A); Simulation von „ $\text{Ag}_{1,6}\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ (B); Simulation von $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (B). Beide Simulationen nach isotyper Cobaltverbindung ^[85]	47
Abbildung 5.2: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterial (A), des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung mit Brom (B) und des Reaktionsprodukts nach Waschen mit Natriumthiosulfatlösung (C); Pfeile: $\text{AgBr}^{[78]}$	49
Abbildung 6.1: AgCuPO_4 . A) Projektion der Kristallstruktur der α -Form ^[92] entlang [010]; B) Projektion der β -Form ^[88] entlang [001].	51
Abbildung 6.2: α - AgCuPO_4 . A) Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Exp. 139; B) Simulation nach ^[92]	52
Abbildung 6.3: β - AgCuPO_4 . A) Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 144; B) Simulation nach ^[88]	52
Abbildung 6.4: Guinieraufnahmen zu Deinterkalationsversuchen an α - bzw. β - AgCuPO_4 mit Iod; mit Simulationen von γ - $\text{AgI}^{[99]}$ (blau), β - $\text{AgI}^{[100]}$ (grün), „ $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x$ “ I mit angepasstem Gitterparameter (gelb), β - AgCuPO_4 (grau), α - AgCuPO_4 (schwarz) und α - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (rot) ^[75]	55
Abbildung 7.1: Phasendiagramm für das System $\text{AgO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 700$ °C. Offene Kreise markieren die experimentellen Einwaagen mit Experimentnummern sowie Randphasen, die keine Gleichgewichtsphasen darstellen; rote Punkte zeigen quarternäre Verbindungen, schwarze Punkte die ternären Gleichgewichtsrandphasen. Hellgraue Bereiche und schwarze Linien stellen Gleichgewichtsbeziehungen dar. Im dunkelgrauen Bereich (II) liegt keine kristalline silberhaltige Phase vor, im braunen Bereich (III) existieren keine kristallinen Phasen. Gestrichelte Linien zeigen Gleichgewichtsbeziehungen unter der Annahme, dass amorphes AgPO_3 vorliegt. Im weißen Bereich (I) kommt es zur thermischen Reduktion von Ag^+ zu Silber.	60
Abbildung 8.1: $\text{AgNi}(\text{PO}_3)_3$. Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 43 (A); Simulation analog $\text{AgZn}(\text{PO}_3)_3^{[81]}$ (B).	61
Abbildung 8.2: AgNiPO_4 . A) Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 36; B) Simulation analog $\text{AgCoPO}_4^{[65]}$; Pfeile: nicht zuzuordnende Fremdreﬂexe.	63
Abbildung 8.3: $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$. Guinieraufnahme des Reaktionsprodukts aus Versuch 173 (A); Simulation nach $\text{Na}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6^{[111]}$ mit angepassten Gitterparametern (B); experimentelle Daten von QUARTON für „ $\text{Ag}_3\text{Ni}_6(\text{PO}_4)_5$ “ als Strichdiagramm ^[111] (C); Pfeile: $\text{Ag}_3\text{PO}_4^{[106]}$	65
Abbildung 8.4: $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$. Projektion der Kristallstruktur (A); Darstellung der Ag^+ -Ionen (B, C); mit Ag-Ag-Abständen $0,266(26) \text{ \AA} \leq d(\text{Ag-Ag}) \leq 1,585(43) \text{ \AA}$ (orange Linien).	70
Abbildung 8.5: $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$. Darstellung der $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder entlang [010] (A); Projektion der gesamten Kristallstruktur entlang [100] (B).	71
Abbildung 8.6: $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$. ORTEP-Darstellung der $[\text{NiO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder mit interatomaren Abständen (Å).	71
Abbildung 8.7: $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Projektion der Kristallstruktur entlang [001].	73
Abbildung 8.8: $\text{Ag}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$. Guinieraufnahme des Reaktionsprodukts aus Experiment 162 (A); Simulation analog $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)^{[114]}$ mit angepassten Gitterparametern (B).	74
Abbildung 8.9: $\text{Ag}_4\text{Ni}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Reaktionsprodukts aus Versuch 172 (A) mit Simulation nach Einkristallstrukturanalyse (B) und Simulation analog $\text{Na}_{3,64}\text{Ni}_{2,18}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{[116]}$ mit verfeinerten Gitterparametern (C); Pfeile: $\text{Ag}_3\text{PO}_4^{[106]}$	75
Abbildung 8.10: $\text{Ag}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Projektion der Kristallstruktur entlang [100] (A); Darstellung der Ag^+ -Ionen (B) mit interatomaren Ag-Ag-Abständen $0,125(19) \text{ \AA} \leq d(\text{Ag-Ag}) \leq 1,061(31) \text{ \AA}$ (orange Linien); die roten Kugeln zeigen die vollbesetzte Lage Ag1.	79
Abbildung 8.11: $\text{Ag}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. ORTEP-Darstellung der $[\text{NiO}_6]$ -Oktaeder, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder und Polyeder-Verknüpfung.	80
Abbildung 9.1: „ $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “. Guinieraufnahme (A) mit Simulation für „ $\text{Ag}_{1,7}\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ (B) und $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{[85]}$ (C).	82

- Abbildung 9.2: Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Guinieraufnahme des Produkts (A) mit Simulation für „ $\text{Ag}_{0,7}\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ “ (B) „ $\text{Ag}_{0,5}\text{Co}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (C); Pfeile: $\text{AgBr}^{[78]}$ 83
- Abbildung 10.1: Projektionen der Kristallstrukturen von $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{[119]}$ (A), $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3^{[119]}$ (B), $\gamma\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3^{[119]}$ (C), $\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4^{[119]}$ (D), $\text{AgFeP}_2\text{O}_7^{[118]}$ (E) und $\text{Ag}_7\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_4^{[117]}$ bei Raumtemperatur (F). Die Blickrichtungen wurden so gewählt, dass Kanäle bzw. Schichten mit Ag^+ -Ionen erkennbar sind..... 86
- Abbildung 10.2: Deinterkalation von $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials (A), des Reaktionsprodukts aus Experiment 395 nach Waschen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (B), Exp. 396 (C) und Exp. 247 (D), Simulation des Ausgangsmaterials^[119] (rot) und $\text{AgBr}^{[78]}$ (E). 91
- Abbildung 10.3: Deinterkalation von $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials (A), des Reaktionsprodukts aus Experiment 397 (B) und Exp. 398 (C) mit Simulation^[119] (D). Die gestrichelten Linien sollen verdeutlichen, dass die Reflexlagen in allen Diffraktogrammen die gleichen sind..... 93
- Abbildung 10.4: Deinterkalation von $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials (A), Simulation (B), Guinieraufnahme des Reaktionsprodukts aus Experiment 399 nach Waschen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (C) und Exp. 400 (D) mit Simulation von „ $\text{Ag}_{0,91}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4$ “ nach $\alpha\text{-Ag}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3^{[119]}$ (rot); Pfeile: Reflexe konnten mit orthorhombischer Zelle indiziert werden (Tabelle 10-5). 95
- Abbildung 10.5: Deinterkalation von $\text{Ag}_3\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4$. Guinieraufnahme des Ausgangsmaterials (A), des Reaktionsprodukts aus Exp. 401 (B) und Exp. 402 (C) mit Simulation^[119] (D). Die gestrichelten Linien sollen verdeutlichen, dass die Reflexlagen in allen Diffraktogrammen bis auf den Reflex (311) (rot) die gleichen sind; Pfeil: nicht zuzuordnender Reflex bei $4\theta = 62,0^\circ$ 96
- Abbildung 11.1: Quasibinäarer Schnitt $\text{AgMnPO}_4 / \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. Offene Kreise markieren die experimentellen Einwaagen mit Experimentnummern, der rote Kreis markiert gleichzeitig die ideale Zusammensetzung des Fillowits $\text{AgMn}_4(\text{PO}_4)_3$, schwarze Punkte zeigen die ternären Gleichgewichtsrandphasen; bei Einwaage auf den grünen Kreis wurde $\text{Ag}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ phasenrein erhalten. 99
- Abbildung 11.2: $\text{Ag}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$ Guinieraufnahme des Reaktionsprodukts aus Experiment 261 (A) und Simulation nach $\text{Na}_{1,95}\text{Ca}_{0,78}\text{Mn}_{5,93}^{\text{II}}\text{Fe}_{1,34}^{\text{II}}(\text{PO}_4)_6^{[129]}$ 100
- Abbildung 11.3: Projektion der Kristallstruktur von $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Fe})_7^{\text{II}}(\text{PO}_4)_6^{[129]}$ 101
- Abbildung 11.4: $\text{Ag}_2\text{Mn}_8(\text{PO}_4)_6$. Remissionsspektrum des Pulvers aus Experiment JH317..... 102
- Abbildung 12.1: Phasendiagramm für das System $\text{AgO}_{0,5} / \text{NiO} / \text{PO}_{2,5}$ bei $\vartheta = 700^\circ\text{C}$. Hellgraue Bereiche und schwarze Linien veranschaulichen Gleichgewichtsbeziehungen. Gestrichelte Linien zeigen Gleichgewichtsbeziehungen unter der Annahme, dass geschmolzenes AgPO_3 vorliegt. Im Bereich I kommt es zur thermischen Reduktion von Ag_2O zu Silber, im Bereich II liegt keine kristalline silberhaltige Phase vor, im Bereich III existieren keine kristallinen Phasen..... 105
- Abbildung 12.2: Projektion der Kristallstrukturen von $\text{Ag}_4\text{Ni}_7(\text{PO}_4)_6$ (A) und $\text{Ag}_2\text{Ni}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (D); Darstellung der Ag^+ -Ionen innerhalb der Strukturen (B, C, E)..... 106
- Abbildung 13.1: Guinieraufnahme des unbekanntes Produkts aus der Deinterkalation von $\text{Ag}_2\text{Cd}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ mit NO_2BF_4 (Experiment BA013). 110
- Abbildung 13.2: Deinterkalation von $\text{AgCd}(\text{PO}_3)_3$. A) Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 361 (A) und des Ausgangsmaterials (B); Pfeile: $\text{AgBr}^{[78]}$ 110
- Abbildung 13.3: Deinterkalation von AgCdPO_4 mit Brom bei Raumtemperatur. Guinieraufnahme des Reaktionsproduktes aus Experiment 349 (A) und des Ausgangsmaterials (B); Pfeile: $\text{AgBr}^{[78]}$ 111

14.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Standardbildungsenthalpien für M_2O , M_3PO_4 , MBr ($M = Li, Na, K, Ag$) und P_4O_{10}	12
Tabelle 1-2: Berechnete Standardreaktionsenthalpien für die Bildung von $AgBr$ aus den Oxiden M_2O nach Gl. 1.1 und Orthophosphaten M_3PO_4 nach Gl. 1.7 ($M = Li, Na, K, Ag$).....	12
Tabelle 3-1: Chemische Verschiebung δ_{iso} von Phosphatgruppen mit unterschiedlichem Kondensationsgrad (Q^0 bis Q^2) im ^{31}P -NMR-Spektrum.....	18
Tabelle 4-1: Experimente zur Synthese von $AgCdPO_4$, „ $Ag_3Cd_6(PO_4)_5$ “, $AgCd(PO_3)_3$ und $Ag_2Cd_3(P_2O_7)_2$	20
Tabelle 4-2: Experimente zur Deinterkalation von $Ag_2Cd_3(P_2O_7)_2$ und weiteren Silber-cadmiumphosphaten.....	27
Tabelle 4-3: Experimente zum unvollständigen Ausbau von $Ag_4P_2O_7$ aus $Ag_2Cd_3(P_2O_7)_2$	31
Tabelle 4-4: Deinterkalation von $Ag_2Cd_3(P_2O_7)_2$. Erhaltene Phosphate mit Gitterparametern.....	43
Tabelle 5-1: Experimente zur Synthese von $Ag_2Zn_3(P_2O_7)_2$ über nasschemische Route und direkte Festkörperreaktion.	47
Tabelle 5-2: Experimente zur Synthese von $Ag_2Zn_3(P_2O_7)_2$ über nasschemische Route in Teflon und Porzellengefäßen.....	48
Tabelle 6-1: Experimente zur Synthese von α - und β - $AgCuPO_4$ über die nasschemische Route.....	53
Tabelle 6-2: Experimente zur Deinterkalation von α - und β - $AgCuPO_4$	53
Tabelle 7-1: Gleichgewichtsexperimente im System $AgO_{0,5} / NiO / PO_{2,5}$	57
Tabelle 8-1: Experimente zur Synthese von $AgNi(PO_3)_3$	62
Tabelle 8-2 Experimente zur Synthese von $AgNiPO_4$	63
Tabelle 8-3 Versuche zur Synthese von $Ag_4Ni_7(PO_4)_6$	66
Tabelle 8-4 Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $Ag_4Ni_7(PO_4)_6$	67
Tabelle 8-5 Lageparameter, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter für $Ag_4Ni_7(PO_4)_6$	68
Tabelle 8-6: Interatomare Abstände (\AA) in $Ag_4Ni_7(PO_4)_6$ für $[NiO_6]$ - und $[PO_4]$ -Polyeder.	68
Tabelle 8-7: Interatomare Abstände $d(Ag-O)$ (\AA) in $Ag_4Ni_7(PO_4)_6$	69
Tabelle 8-8: Interatomare Abstände $d(Ag-Ag)$ (\AA) in $Ag_4Ni_7(PO_4)_6$. Gezeigt sind die 17 kürzesten Abstände.	69
Tabelle 8-9 Versuche zur Synthese von $Ag_4Ni_3(PO_4)_2(P_2O_7)$	72
Tabelle 8-10: Versuche zur Synthese von $Ag_4Ni_2(P_2O_7)_2$	75
Tabelle 8-11: Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturverfeinerung von $Ag_4Ni_2(P_2O_7)_2$	76
Tabelle 8-12 Lageparameter, Besetzungsfaktoren und isotrope Auslenkungsparameter für $Ag_2Ni_4(P_2O_7)_2$	77
Tabelle 8-13: Interatomare Abstände (\AA) in $Ag_2Ni_4(P_2O_7)_2$ für $[NiO_6]$ - und $[PO_4]$ -Polyeder.	78
Tabelle 8-14: Interatomare Abstände $d(Ag-O)$ (\AA) in $Ag_2Ni_4(P_2O_7)_2$	78
Tabelle 8-15: Interatomare Abstände $d(Ag-Ag)$ (\AA) in $Ag_2Ni_4(P_2O_7)_2$. Gezeigt sind die 9 kürzesten Abstände.	78
Tabelle 8-16: Experimente zur Deinterkalation von $AgNi(PO_3)_3$ und $Ag_4Ni_3(PO_4)_2(P_2O_7)$	81
Tabelle 10-1: Experimente zur Synthese von Silber-eisen(III)-phosphaten sowie $Na_7Fe_3(P_2O_7)_4$ und $Na_3Fe_2(PO_4)_3$	87
Tabelle 10-2: Experimente zur Deinterkalation von Silber-eisen(III)-phosphate.	88
Tabelle 10-3: EDX-Analyse von $Ag_3Fe(PO_4)_2$ und dessen Deinterkalationsprodukten.	90
Tabelle 10-4: EDX-Analyse von α - $Ag_3Fe_2(PO_4)_3$ und dessen Deinterkalationsprodukten.....	92

Tabelle 10-5: α -Ag ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ . Indizierung der zusätzlichen Reflexe mit einer orthorhombischen Zelle mit $a' = 8,774 \text{ \AA}$; $b' = 15,1970 \text{ \AA}$; $c' = 22,110 \text{ \AA}$ (vgl. hex. Zelle $a = 8,774 \text{ \AA}$; $c = 22,110 \text{ \AA}$).	94
Tabelle 10-6: EDX-Analyse von γ -Ag ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃ und dessen Deinterkalationsprodukten.	94
Tabelle 10-7: EDX-Analyse von Ag ₃ Fe ₃ (PO ₄) ₄ und der Deinterkalationsprodukte.	96
Tabelle 11-1: Experimente zur Synthese von Ag ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ . Alle Experimente wurden bei $\vartheta = 680 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ d}$ getempert.	99
Tabelle 11-2: Experimente zur Deinterkalation von Silber-manganphosphaten. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.	103
Tabelle 12-1: Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Gitterparameter.	104
Tabelle 12-2: Zusammenfassung der Ergebnisse der Deinterkalationsexperimente.	107
Tabelle 13-1: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete kommerzielle Ausgangsstoffe.	109
Tabelle 13-2: Im Rahmen dieser Arbeit verwendete nichtkommerzielle Ausgangsverbindungen. Alle Phosphate waren nach Ausweis der Röntgenpulverdiffraktogramme guinierrein.	109
Tabelle 13-3: AgCdPO ₄ . Indizierung des Pulverdiffraktogramms nach AgCoPO ₄ ^[65] mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	111
Tabelle 13-4: „Ag ₃ Cd ₆ (PO ₄) ₅ “. Beugungswinkel $4\theta_{\text{obs}}$, relative Intensität I_{rel} .	112
Tabelle 13-5: AgCd(PO ₃) ₃ . Indizierung des Pulverdiffraktogramms nach BaSn _{0,77} Ti _{0,23} (SiO ₃) ₃ ^[68] mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	112
Tabelle 13-6: Ag ₂ Cd ₃ (P ₂ O ₇) ₂ . Indizierung des Pulverdiffraktogramms nach Ag ₂ Mn ₃ (P ₂ O ₇) ₂ ^[69] mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	112
Tabelle 13-7: Deinterkalation von Ag ₂ Cd ₃ (P ₂ O ₇) ₂ mit NO ₂ BF ₄ bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechnet 4θ -Werten.	113
Tabelle 13-8: Cd ₂ P ₂ O ₇ -m1. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	114
Tabelle 13-9: Cd ₂ P ₂ O ₇ -m2. Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	115
Tabelle 13-10: Ag ₂ Zn ₃ (P ₂ O ₇) ₂ . Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	116
Tabelle 13-11: X1. Beugungswinkel $4\theta_{\text{obs}}$, relative Intensität I_{rel} .	117
Tabelle 13-12: AgNi(PO ₃) ₃ . Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	117
Tabelle 13-13: AgNiPO ₄ . Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	118
Tabelle 13-14: Ag ₄ Ni ₃ (PO ₄) ₂ (P ₂ O ₇). Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	119
Tabelle 13-15: Ag ₄ Ni ₂ (P ₂ O ₇) ₂ . Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	120
Tabelle 13-16: Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ . Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	120
Tabelle 13-17: Ag ₂ Co ₃ (P ₂ O ₇) ₂ . Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	121
Tabelle 13-18 AgFeP ₂ O ₇ -m1. Beugungswinkel $4\theta_{\text{obs}}$, relative Intensität I_{rel} .	121
Tabelle 13-19: Ag ₂ Mn ₈ (PO ₄) ₆ . Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit beobachteten und berechneten 4θ -Werten und Intensitäten. $\Delta = \sin 2\theta_{\text{calc}} - \sin 2\theta_{\text{obs}} \cdot 1000$.	122
Tabelle 13-20: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA) für Ag ₄ Ni ₇ (PO ₄) ₆ .	123
Tabelle 13-21: Anisotrope Auslenkungsparameter (\AA) für Ag ₂ Ni ₄ (P ₂ O ₇) ₂ .	123

14.3 Literaturverzeichnis

- [1] R. Lin, Y. Ding, *Materials* **2013**, 6, 217.
- [2] H. Onoda, *J. Soc. Inorg. Mat.* **2013**, 20, 62.
- [3] H. Zhao, Z.-Y. Yuan, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 330.
- [4] R. Glaum, *Habilitationsschrift*, Universität Gießen, **1999**.
- [5] Gmelin Institut FIZ Karlsruhe, *ICSD-Datenbank: RETRIEVE Version 2.01*, Gmelin Institut FIZ Karlsruhe.
- [6] Powder Diffraction File, JCPDS - International Centre for Diffraction Data, *PDF*.
- [7] K. Panagiotidis, *Dissertation*, Universität Bonn, **2009**.
- [8] G. J. Hutchings, *J. Mat. Chem.* **2004**, 3385.
- [9] O. M. Musa, *Handbook of Maleic Anhydride Based Materials*, Springer International Publishing, Cham, **2016**.
- [10] B. Ellis, P. Subramanya Herle, Y.-H. Rho, L. F. Nazar, R. Dunlap, L. K. Perry, D. H. Ryan, *Faraday Discuss* **2007**, 134, 119.
- [11] B. Writer, *Lithium-Ion Batteries*, Springer International Publishing, Heidelberg, **2019**.
- [12] A. Urban, D.-H. Seo, G. Ceder, *npj Comput Mater* **2016**, 2, 1126.
- [13] H.-K. Song, K. T. Lee, M. G. Kim, L. F. Nazar, J. Cho, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 3818.
- [14] M. S. Whittingham, *Chem. Rev.* **2004**, 4271.
- [15] A. Rougier, I. Saadoun, P. Gravereau, P. Willmann, C. Delmas, *Solid State Ion.* **1996**, 90, 83.
- [16] D. Guyomard, J. M. Tarascon, *Solid State Ion.* **1994**, 69, 222.
- [17] D. J. Sollmann, *Nachrichten aus der Chemie* **2007**, 55, 979.
- [18] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1188.
- [19] C. Delacourt, P. Poizot, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, C. Masquelier, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 93.
- [20] S. Patoux, C. Wurm, M. Morcrette, G. Rousse, C. Masquelier, *J. Power Sources* **2003**, 278, 119.
- [21] H. Huang, S.C. Yin, T. Kerr, N. Taylor, L. F. Nazar, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1525.
- [22] S.-C. Yin, H. Grondey, P. Strobel, M. Anne, L. F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10402.
- [23] G. Rousse, C. Wurm, M. Morcrette, J. Rodriguez-Carvajal, J. Gaubicher, C. Masquelier, *Int. J. Inor. Mat.* **2001**, 881.
- [24] M. Smirnov, N. Mazhenov, N. Aliouane, P. Saint-Grégoire, *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, 22, 225403.
- [25] Y. Song, P. Y. Zavalij, M. Suzuki, M. S. Whittingham, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5778.
- [26] K. Snyder, *Dissertation*, Universität Bonn, **2013**.
- [27] E. Mosymow, *Dissertation*, Universität Bonn, **2015**.
- [28] A. Wolfshohl, *Dissertation*, **2019**.
- [29] H. Lux, *Zeitschr. Elektrochem.* **1939**, 45, 303.
- [30] H. Flood, T. Förland, L. G. Sillén, A. Linnasalmi, P. Laukkanen, *Acta Chem. Scand.* **1947**, 1, 592.
- [31] D. R. Lide (Hrsg.) *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton, **2005**.

- [32] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical data of elements and compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [33] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, G. Ceder, K. Cho, J. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 1354.
- [34] https://www.heraeus.com/de/hca/fused_silica_quartz_knowledge_base_1/properties_1/properties_hca.html, *aufgerufen am 13.07.2019*.
- [35] K. P. J. Kingsley, *Mater. Lett.* **1988**, *6*, 427.
- [36] F. I. S.L. González-Cortés, *Appl. Catal. A* **2013**, *452*, 117.
- [37] G. Holzer, M. Fritsch, M. Deutsch, J. Härtwig, E. Förster, *Phys. Rev. A* **1997**, *56*, 4554.
- [38] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. Royal Soc. A* **1913**, *88*, 428.
- [39] J. M. Y. Amemiya, *Nature* **1988**, *336*, 89.
- [40] K. B. H. Putz, *Match!: Phase Identification from Powder Diffraction*, Crystal Impact, Bonn, **2003-2012**.
- [41] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Cryst.* **1977**, *10*, 73.
- [42] R. Hübelthal, *Programm Gina*, Universität Gießen, **1991**.
- [43] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **1990**, *46*, 467.
- [44] H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 600.
- [45] H. H. J. Karle, *Acta Cryst.* **1952**, *10*, 267.
- [46] G.M. Sheldrick, „*SHELXL-97: A Program Package for Crystal-Structure Solution and Refinement*”, Göttingen, **1997**.
- [47] 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*”, University of Glasgow, **1997-2003**.
- [48] https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Periodic_Table_and_X-ray_Energies.pdf, *aufgerufen am 16.08.2019*.
- [49] Atta-ur-Rahman, *Nuclear Magnetic Resonance. Basic Principles*, Springer US, New York, NY, **1986**.
- [50] D. R. Viji, *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy*, Springer Science+Business Media LLC, Boston, MA, **2006**.
- [51] G. L. Turner, K. A. Smith, R. J. Kirkpatrick, E. Oldfield, *J. Magn. Reson.* **1986**, *70*, 408.
- [52] K. H. S. Hayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3061.
- [53] F. Fayon, D. Massiot, K. Suzuya, D. L. Price, *J. Non-Cryst. Solids* **2001**, *283*, 88.
- [54] C. J. D. Ehart, *Z. Physik. Chem.* **1989**, *165*, 55.
- [55] K. Panagiotidis, R. Glaum, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, H. Görzel, *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 2371.
- [56] W. A. Dollase, M. Feike, H. Förster, T. Schaller, I. Schnell, A. Sebald, S. Steuernagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3807.
- [57] B. Moreno, C. O. Rodrigues, B. N. Bailey, J. A. Urbina, S. N.J. Moreno, R. Docampo, E. Oldfield, *FEBS Letters* **2002**, *523*, 207.
- [58] C. J. D. Ehart, *Z. Physik. Chem.* **1988**, *159*, 89.

- [59] L. Griffiths, A. Root, R. K. Harris, K. J. Packer, A. M. Chippendale, F. R. Tromans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2247.
- [60] F. Fayon, C. Bessada, J.-P. Coutures, D. Massiot, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5212.
- [61] M. Quarton, M.-T. Oumba, W. Freundlich, *Rev. Chim. Miner.* **1984**, *21*, 311.
- [62] Pouchot, Tordjman, Durif, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1966**, *89*, 405.
- [63] H. K. T. Yamada, *J. Cryst. Growth* **1983**, *64*, 558.
- [64] W. Bouchelaghem, M. R. Benloucif, M. Mayoufi, A. Benmoussa, K. J. Schenk, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, 99.
- [65] I. Tordjman, J. C. Guitel, A. Durif, M. T. Averbuch, R. Masse, *Mat. Res. Bul.* **1978**, *13*, 983.
- [66] J. S. G. Meyer, *SOS-Programmpaket zur Auswertung von Guinier-Aufnahmen*, Universität Gießen, **1980**.
- [67] K. M. S. Etheredge, S.-J. Hwu, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5013.
- [68] F. C. Hawthorne, *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie* **1987**, *1987*, 16.
- [69] J. Bennazha, F. Erragh, A. Boukhari, E. M. Holt, *J. Chem. Cryst.* **2000**, *30*, 705.
- [70] E. E. Foord, S. D. Birmingham, F. Demartin, T. Pilati, C. M. Gramaccioli, F. Lichte, *Can. Min.* **1993**, *31*.
- [71] K. Lukaszewicz, R. Smajkiewicz, *Roczniki Chemii* **1961**, *35*, 741.
- [72] T. Stefanidis, A. G. Nord, *Z. Kristallogr.* **1982**, *159*, 255.
- [73] D. Kobashi, S. Kohara, J. Yamakawa, A. Kawahara, *Acta Cryst. C* **1997**, *53*, 1523.
- [74] K. Lukaszewicz, *Acad. Pol. Sci. Chem* **1967**, *15*, 47.
- [75] H. Effenberger, *Acta Cryst. C* **1990**, *46*, 691.
- [76] P.E. Werner, *J. Appl. Cryst.* **1985**, *18*, 367.
- [77] D. L. A. Boultif, *J. Appl. Cryst.* **2004**, *37*, 724.
- [78] H. Takahashi, S. Tamaki, S. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1987**, *56*, 3593.
- [79] H. P. K. Brandenburg, *Endeavour: Structure Solution from Powder Diffraction*, Crystal Impact, **2015**.
- [80] M. Bagieu-Beucher, J.C. Cuitel, I. Tordjman, A. Durif, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.* **1974**, *97*, 481.
- [81] M. T. Averbuch-Pouchot, A. Durif, *J. Solid State Chem.* **1983**, *49*, 341.
- [82] I. Belharouak, C. Parent, P. Gravereau, J. P. Chaminade, G. Le Flem, B. Moine, *J. Solid State Chem.* **2000**, *149*, 284.
- [83] R. P. Hammond, J. Barbier, C. Gallardo, *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 177.
- [84] A. Assani, M. Saadi, L. El Ammari, *Acta Cryst. E* **2010**, *66*, 74.
- [85] J. Bennazha, F. Erragh, A. Boukhari, E. M. Holt, *J. Chem. Cryst.* **2000**, *30*, 705.
- [86] R. Steadman, *Nature* **1964**, *201*, 63.
- [87] R. Steadman, P. M. Nuttall, *Acta Cryst* **1963**, *16*, 1.
- [88] Quarton, M. , Oumba, T., *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18*, 967.
- [89] M. Laugt, M. L. Néel, *Acad. Sc. Paris* **1968**, *25*, 1489.
- [90] T. Schuffenhauer, J. Feller, H. Borrmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **2010**, *636*, 2081.

- [91] J.-P. Häbel, *Diplomarbeit*, Universität Bonn, **2013**.
- [92] H. Ben Yahia, E. Gaudin, J. Darriet, D. Dadi, M. Whangbo, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*.
- [93] D. A. Keen, S. Hull, *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, *7*, 5793.
- [94] M. Yashima, Q. Xu, A. Yoshiasa, S. Wada, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 4393.
- [95] Y. Yude, H. Boysen, H. Schulz, *Z. Kristallogr.* **1990**, *191*, 79.
- [96] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751.
- [97] N. H. Kolkmeijer, W.J.D. van Dobbenburgh, H. A. Boekenoogen, *Proc. R. Neth. Acad. Arts Sci.* **1928**, *31*, 1014.
- [98] L. H. Adams, B. L. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1962**, *48*, 983.
- [99] A. Purwanto, E. Kartini, T. Sakuma, M. F. Collins, T. Kamiyama, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 47.
- [100] R. J. Cava, F. Reidinger, B. J. Wuensch, *Solid State Commun.* **1977**, *24*, 411.
- [101] A. D. M. Averbuch-Pouchot, *J. Solid State Chem.* **1983**, *49*, 341.
- [102] L. Novaković, M. Napijalo, J. Dojčilović, M. Napijalo, Z. Nikolić, *Sol. State Phen.* **1998**, *61*, 165.
- [103] J. Escobal, J.L. Pizarro, J.L. Mesa, J.M. Rojo, B. Bazan, M.I. Arriortua, T. Rojo, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2626.
- [104] A. G. Nord, *Acta Chem. Scand. A* **1983**, *37*, 539.
- [105] A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, *Acta Cryst. C* **1995**, *51*, 1047.
- [106] M. N. Deschizeaux-Cheruy, J. J. Aubert, J. C. Joubert, Capponi, *Solid State Ion.* **1982**, *7*, 171.
- [107] E. Hammer, *Staatsexamensarbeit*, Universität Bonn, **2006**.
- [108] J. D. Lee, *J. Chem. Soc., A* **1968**, 2881.
- [109] K. V. Terebilenko, I. V. Zatovsky, I. V. Ogorodnyk, V. N. Baumer, N. S. Slobodyanik, *Acta Cryst. E* **2011**, *67*, i22.
- [110] M. Schreyer, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 643.
- [111] J. Moring, E. Kostiner, *J. Solid State Chem.* **1986**, *62*, 105.
- [112] A. Olbertz, D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, *Z. Kristallogr.* **1998**, *2013*, 241.
- [113] R. Ben Smail, T. Jouini, *Acta Crystallog.* **2002**, *58*, i61-2.
- [114] P. G. Nagorny, A. A. Kapshuk, A. N. Sobolev, N. V. Golego, *Kristallografiya* **1996**, *41*, 835.
- [115] F. Sanz, C. Parada, J. M. Rojo, C. Ruíz-Valero, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1334.
- [116] F. Erragh, A. Boukhari, F. Abraham, B. Elouadi, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 323.
- [117] E. Quarez, O. Mentré, Y. Oumellal, C. Masquelier, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 998.
- [118] K. V. Terebilenko, A. A. Kirichok, V. N. Baumer, M. Sereduk, N. S. Slobodyanik, P. Gütllich, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1473.
- [119] G. Becht, *phd thesis*, Clemson University, **2008**.
- [120] H. Kick, *Masterarbeit*, Universität Bonn, **2019**.
- [121] A. Karbstein, *Masterarbeit*, Universität Bonn, **2016**.
- [122] M. A. Strelkov, M. G. Zhizhin, L. N. Komissarova, *Journal of Solid State Chemistry* **2006**, *179*, 3664.

- [123] Y. Zhang, K.C. Kirshenbaum, A.C. Marschilok, E.S. Takeuchi, K.J. Takeuchi, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 7619.
- [124] J. S. N. Fanjat, *J. Magn. Magn. Mater* **1992**, 104-107, 933.
- [125] H. B. Yahia, E. Gaudin, J. Darriet, *Z. Naturforsch. B* **2009**, 64, 875.
- [126] J. Bennazha, A. ElMaadi, A. Boukhari, E. M. Holt, *Solid State Sci.* **2001**, 3, 587.
- [127] E. V. Murashova, N. N. Chudinova, G. M. Balagina, *Zh. Neorg. Khim.* **2001**, 46, 1427.
- [128] Yu. A. Ivanov, M. A. Simonov, N. V. Belov, *Doklady Akademii Nauk SSSR* **1978**, 242, 599.
- [129] T. Araki, P. B. Moore, *Am. Mineral.* **1981**, 66, 827.
- [130] F. Hatert, P. Keller, F. Lissner, T. Schleid, *Acta Cryst. C* **2009**, 65, i52-3.
- [131] R. Glaum, H. Thauern, A. Schmidt, M. Gerk, *Z. anorg. allg. Chem.* **2002**, 628, 2800.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 201 bis November 2019 am
Institut für Anorganische Chemie
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
unter Leitung von Professor Dr. R. Glaum durchgeführt.

Ohne die Unterstützung einiger Personen wäre die Arbeit, wie sie hier vorliegt, nicht möglich gewesen. Für die vielfältige Hilfe die ich erhalten habe möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Robert Glaum für die ebenso interessante, wie herausfordernde Themenstellung danken. Ich danke ihm auch für die zahlreichen Hilfestellungen und Anregungen. Die vielen konstruktiven Gespräche haben mir sehr geholfen, die eigene Forschung in einem anderen Licht zu betrachten.

Für die Übernahme des Co-Referats danke ich Prof. Dr. Werner Mader.

Für die Durchführung der Einkristallstrukturanalysen danke ich Charlotte Rödde, Dr. Gregor Schnakenburg und Dr. Jörg Daniels. Letzterem danke ich darüber hinaus für die große Hilfe bei der Strukturverfeinerung.

Für die Aufnahme der UV/Vis-Spektren danke ich Volker Dietrich.

Dominic Lahr danke ich für lange Nachmittage am Transmissionselektronenmikroskop im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. Mader.

Benjamin Aymans und Michael Eiden möchte ich für ihre wertvolle Arbeit im Rahmen ihrer Bachelorarbeiten danken.

Ein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis Glaum. Dank euch war es immer eine Freude ins Labor zu kommen. Ich konnte immer ein offenes Ohr, sowohl für wissenschaftliche als auch für freundschaftliche Gespräche finden. Die unzähligen mittäglichen Skat- und Doppelkopfrunden sowie die Friday- und Feierabend-Bierchen waren Gold wert.

Einigen Wegbegleitern im Arbeitskreis gebührt besonderer Dank. An erster Stelle danke ich Anke Wolfshohl dafür, dass sie mir im Vertiefungspraktikum bei meinen ersten Stehversuchen in der Festkörperchemie Händchen gehalten hat. Ebenfalls danke für die Aufnahme einiger EDX-Spektren. Schließlich und ganz besonders danke ich Dir für die inzwischen langjährige Freundschaft. Gleiches gilt für Tomas Linden, Halil Shaqiri und Sarah Kollek, die mir vor allem die ersten Jahre im Arbeitskreis unvergessen gemacht haben. Weiter möchte ich Knut Wittich

und Branimir Raguz für unzählige Spielabende danken, sowie Anna Bronova, Alexander Karbstein und Helena Kick für ihre jahrelangen erfolgreichen Bemühungen den Arbeitskreis auch abseits der Forschung zusammen zu halten. Branimir danke ich zudem, neben Markus Weber für die Aufnahme und Diskussion der FK-NMR-Spektren.

Stellvertretend für alle weiteren Wegbegleiter durch das Studium, die ihren Weg leider nicht in die Festkörperchemie finden konnten, danke ich der gesamten Gang.

Schließlich möchte ich meinen Eltern Heike und Andreas danken, die mich auf meinem Weg durchs Studium begleitet haben. Bei euch konnte ich immer die nötige Entspannung und Zerstreuung finden. Ohne eure finanzielle Unterstützung während des Studiums wäre vieles nicht möglich gewesen.

Zum Schluss danke ich meiner Frau Sabrina. Danke dafür, dass Du all die Jahre an meiner Seite stehst. Und danke dafür, dass Du vor allem dann, wenn ich ab und an ins Zweifeln gekommen war, an mich geglaubt hast. Ich liebe dich.

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis selbständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen benutzt und die Zitate kenntlich gemacht habe.

Bonn, den 28.11.2019