

Synthese und Charakterisierung polynärer Rhodiumphosphate

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Alexander Karbstein
aus Bergisch Gladbach

Bonn
2021

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

1. Referent: Prof. Dr. Robert Glaum
2. Referent: Prof. Dr. Werner Mader
3. Referent: Prof. Dr. Sigurd Höger
4. Referent: Prof. Dr. Thorsten Geisler-Wierwille

Tag der Promotionsverteidigung: 01.04.2022

Erscheinungsjahr: 2022

Meiner Familie

*„Wer sich Steine zurechtlegen kann, über die er stolpert, hat Erfolg in den
Naturwissenschaften.“*

Erwin Chargaff

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Wissenschaftlicher Hintergrund	1
1.2	Zielsetzung der Arbeit	3
2	Quasibinäre Rhodiumphosphate	5
2.1	Rhodium(III)-metaphosphat	5
2.1.1	Einleitung	5
2.1.2	Synthese	6
2.1.3	Deutung der Phasenbildung	12
2.1.4	Charakterisierung von Rhodium(III)-metaphosphat (<i>C</i> -Typ) . .	14
2.2	Rutilähnliche Strukturen	18
2.2.1	Einleitung	18
2.2.2	Die Verbindung Rh_2VPO_8	19
2.2.2.1	Synthese	20
2.2.2.2	Charakterisierung mittels Röntgenbeugung am Pulver	22
2.2.2.3	Einkristallstrukturanalyse	24
2.2.2.4	Beschreibung des Strukturmodells	27
2.2.2.5	Beurteilung des Strukturmodells von Rh_2VPO_8	30
2.2.2.6	Physikalische Charakterisierung von Rh_2VPO_8	32
2.2.3	Das quasibinäre System $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{P}_4\text{O}_{10}$	35
2.2.3.1	Synthese	35
2.2.3.2	Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie	37
2.2.3.3	Interpretation der Ergebnisse	39
3	Das System $\text{Ag}_2\text{O-Rh}_2\text{O}_3\text{-P}_4\text{O}_{10}$	40
3.1	Einleitung	40
3.2	Synthese und Gleichgewichtsuntersuchungen	40
3.3	Phasenbestand und Gleichgewichtsbeziehungen	44
3.4	Polynäre Silberrhodium(III)-phosphate	46
3.4.1	AgRhP_2O_7	46
3.4.1.1	Darstellung und Untersuchung mittels Röntgenpulver- diffraktometrie	46
3.4.1.2	Kristallisation	46
3.4.1.3	Einkristallstrukturanalyse	50
3.4.1.4	Beschreibung der Kristallstruktur beider Formen von AgRhP_2O_7	54
3.4.1.5	Physikalische Charakterisierung von AgRhP_2O_7	58
3.4.2	$\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	64

3.4.2.1	Darstellung und Untersuchung mittels Röntgenpulver-	
	diffraktometrie	64
3.4.2.2	Strukturlösung und -verfeinerung	65
3.4.2.3	Beschreibung der Kristallstrukturen	70
3.4.2.4	Physikalische Charakterisierung	72
3.4.3	AgRh(PO ₃) ₄	76
4	Rhodium-enthaltende Monophosphat-Wolframbronzen	78
4.1	Synthese	79
4.2	Phasenbildung und -zersetzung	84
4.3	Einkristallstrukturverfeinerungen	87
4.4	Beschreibung der Kristallstrukturen	92
4.5	Elektronenmikroskopische Untersuchungen	94
4.6	Physikalische Charakterisierung der (Rh,W)-MPTB	96
4.7	Interpretation der Ergebnisse	98
5	Zusammenfassung	100
6	Präparative Methoden	105
6.1	Festkörperreaktionen	105
6.2	Kieselglasampullen	106
6.3	Multifunktionelle Vakuumapparatur	107
6.4	Öfen	107
6.5	Chemischer Gasphasentransport	108
6.6	Solution Combustion Synthesis	109
7	Analytische Methoden	111
7.1	Röntgenbeugung	111
7.1.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	111
7.1.2	Rietveldverfeinerungen	113
7.1.3	Strukturlösung und -verfeinerung mit Energieoptimierung	116
7.1.4	Einkristallstrukturanalyse	117
7.2	Elektronenmikroskopie	119
7.3	Spektroskopische Untersuchungsmethoden	121
7.3.1	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	121
7.3.2	UV/vis/NIR-Spektroskopie	123
7.3.3	IR-Spektroskopie	126
7.3.4	MAS-NMR-Spektroskopie	126
7.4	Magnetische Messungen	128
7.5	Leitfähigkeitsmessungen	133
8	Ausgangsverbindungen	135
9	Literaturverzeichnis	137

10 Anhang	146
10.1 Guinieraufnahmen	146
10.2 Thermodynamische Daten der (Rh,W)-MPTBs	149
10.3 EDX-Analysen	150
10.4 Tabellen zur Indizierung der Pulverdiffraktogramme	150
10.5 Rietveldverfeinerungen	164
10.6 Präzessionsaufnahmen	166
10.7 IR-Messungen	170
Abbildungsverzeichnis	174
Tabellenverzeichnis	180
Danksagung	183

1 Einleitung

1.1 Wissenschaftlicher Hintergrund

Nach der Entdeckung des Rhodiums im Jahr 1803 durch William Hyde Wollaston spielte das Element zunächst eine unbedeutende Rolle und entwickelte sich erst in den letzten Jahrzehnten zu einem der weltweit gefragtesten Metalle. [1] Dies ist vor allem auf seine katalytischen Eigenschaften zurückzuführen. Die häufigste Verwendung findet Rhodium neben Palladium und Platin als Bestandteil des Drei-Wege-Katalysators. [2] Seit der flächendeckenden Einführung des Automobil-Abgaskatalysators im Jahr 1985 ist die Nachfrage nach Rhodium als Katalysator sprunghaft angestiegen, was sich auch in einer rasanten Preisentwicklung während der letzten Jahrzehnte zeigt (monatlicher Durchschnitt: Januar 1972: 6269 \$/kg; März 2021: 777019 \$/kg). [3] Die Preisentwicklung unterliegt großen Schwankungen, da die Verfügbarkeit von Rhodium als Nebenprodukt an die Förderung anderer Metalle wie Platin oder Nickel gekoppelt ist. [4] Neben einer steigenden Verwendung von Rhodium für spezielle Anwendungen (Beschichten von Spiegeln und Schmuck, Rh/Pt-Thermoelemente, Neutronenflussdetektoren) werden die katalytischen Eigenschaften zunehmend in der chemischen Industrie angewendet. [5] Bekannte Beispiele sind Hydrierungen (Wilkinson-Katalysator [6]) und die Hydroformylierung von Alkenen [7] sowie die Carbonylierung von Methanol [8], für die Rhodium eine hohe katalytische Aktivität aufweist.

Die katalytischen Eigenschaften sind dabei an die Oxidationsstufe und die chemische Umgebung von Rhodium gekoppelt. Im Metall liegt das Fermienergielevel oberhalb der antibindenden Molekülorbitale von NO, sodass durch einen Ladungstransfer die N-O-Bindung geschwächt wird und eine Reduktion zu Stickstoff stattfinden kann (Abgaskatalysator). [9] Die Oxidationsstufe +I (d^8 , quadratisch planar) tritt als katalytisch aktive Zwischenstufe bei Hydrierungen und Hydroformylierungen auf. [5] Für die Oxidationsstufe +II werden üblicherweise dinukleare Komplexe beobachtet (Rh_2^{4+} , diamagnetisch), ein bekannter Vertreter ist beispielsweise der $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -Komplex („paddlewheel“). [10] Derivate verschiedener Rhodium(II)-Komplexe finden Verwendung zum Abbau von Diazogruppen, Silylierungen oder Hydrosilylierungen. [11] Neben Rhodium-katalysierten Reduktionen, welche vor allem mit niedrigen Oxidationsstufen von Rhodium stattfinden, können auch Oxidationsreaktionen durchgeführt werden. So kann Rhodiummetall beispielsweise als Katalysator zur partiellen Oxidation von Methan bei der Gewinnung von Synthesegas eingesetzt werden. [12] Zudem können mit Rhodium in den höheren Oxidationsstufen (+III,+IV) katalytische Oxidationsreaktionen durchgeführt werden, wie die Oxidation von Ethylen zu Acetaldehyd mit RhCl_3 [13] oder die Carboxylierung von Arylverbindungen [14].

Vielversprechend erscheint für einige der im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchenden Rhodiumphosphate die Überprüfung ihrer katalytischen Eigenschaften. Interessant sind

dabei die partielle Oxidation von Propan und Butan, welche durch direkte Umsetzung mit Sauerstoff in höherwertige Produkte wie beispielsweise Acrolein/Acrylsäure [15] oder Maleinsäureanhydrid [16] umgewandelt werden können. Als Katalysator dient hierbei $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$. [17] Im Rahmen dieser Arbeit soll erforscht werden, ob Rhodiumphosphate ebenfalls als Katalysatoren zur selektiven Oxidation von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen genutzt werden können. Hierfür sollen neben den quasibinären auch multinäre Rhodiumphosphate untersucht werden, wie die zu Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation unbekannteren Rhodium-enthaltenden Monophosphat-Wolframbronzen und die verschiedenen Silberrhodiumphosphate.

Bis zur Anfertigung dieser Arbeit war die Zahl an kristallographisch charakterisierten Rhodiumphosphaten klein (RhPO_4 [18], $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ *C*-Typ [19]). Im Fall von quasiternären Rhodiumphosphaten sind bisher nur $\text{Rh}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ [20] und $\text{Rh}(\text{Si}_2\text{O})(\text{PO}_4)_3$ [21] beschrieben worden. Zielsetzung dieser Arbeit ist neben der physikalischen Charakterisierung besonders die kristallographische Untersuchung der Rhodiumphosphate. Hilfreich sollte dabei die Möglichkeit sein, Rhodiumphosphate über chemischen Gasphasentransport kristallisieren zu können (vgl. RhPO_4 [18], $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ [19]). Genauer untersucht wurde das Transportverhalten von Rh_2O_3 mit Cl_2 von Görzel. Aus dessen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass ternäre und quaternäre Rhodiumverbindungen transportiert werden können. [22] Anhand der so zu erhaltenden Einkristalle sollen die Strukturen aufgeklärt und analysiert werden. Einige Rhodiumverbindungen, wie beispielsweise Rhodium(III)arsen(V)oxid, zeigen unerwartete Kristallstrukturen. In der Rutilstruktur von RhAsO_4 sind beide Kationen statistisch auf einer Position verteilt, was aufgrund von deren unterschiedlichem kristallchemischem Verhalten ungewöhnlich erscheint. [18]

Die kleine Zahl der bisher bekannten Rhodiumphosphate ist zudem physikalisch unzureichend charakterisiert. Untersuchungen existieren für vergleichbare Verbindungen wie Rhodiumfluoride (K_3RhF_6 [23]) oder Komplexe mit oxidischen Liganden ($[\text{Rh}(\text{Ox})_3]^{3-}$ bzw. $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [24]). Zu Beginn der vorliegenden Arbeit lag keine Ligandenfeldanalyse eines $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Chromophors vor. Diese Lücke soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand literaturbekannter sowie neuer Rhodiumverbindungen geschlossen werden. Dazu sollen Ligandenfeldanalysen im Rahmen des angular overlap model (AOM) durchgeführt werden. [25–27] Als experimentelle Grundlage dafür sollen UV/vis/NIR-Spektroskopie und das magnetische Verhalten der Rhodium(III)-verbindungen gemessen werden.

Das Reaktionsverhalten und die Kristallchemie von Rhodium(III) ähnelt denen anderer dreiwertiger Metallkationen. Kristallchemisch ähnlich sind Ruthenium(III)-verbindungen, was sich beispielsweise bei den isotypen Metaphosphaten (*C*-Typ) zeigt. Von Rutheniummetaphosphat sind zusätzlich eine trikline Form sowie der *B*-Typ bekannt. [28] Vergleichbare Verbindungen werden für Rhodium(III) erwartet. Neben Ruthenium ist die Verwandtschaft von Rhodium(III) (d^6 -System) zu Chrom(III) (d^3 -System) hervorzuheben. Beide Kationen bevorzugen dieselbe Koordinationsgeometrie (oktaedrisch) und haben ähnliche Ionenradien (für oktaedrische Koordination: Ionenradius (Cr^{3+}) = 0,62 Å, Ionenradius (Rh^{3+}) = 0,67 Å). [29] Wolfshohl führte

Untersuchungen im System $\text{Ag}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_4\text{O}_{10}$ durch und konnte dabei eine ganze Reihe neuer Phosphate synthetisieren und charakterisieren. [30] Eine Untersuchung des Systems $\text{Ag}_2\text{O-Rh}_2\text{O}_3\text{-P}_4\text{O}_{10}$ erschien daher vielversprechend. Bei Silberoxid handelt es sich um ein stark basisches Oxid, dessen Basenstärke zwischen den Alkalimetalloxiden und den Erdalkalimetalloxiden einzuordnen ist. [31] Die Basizität im Festkörper kann mit der Säure-Base Theorie nach Lux und Flood charakterisiert werden, welche auf die Affinität von Verbindungen zur Abgabe (Base) oder Aufnahme (Säure) von Oxidionen (O^{2-}) zurückgreift. [32, 33] Da die Oxidationsstufe +IV bei Rhodium vor allem in Perowskiten mit basischen Oxiden zu finden ist (vgl. CaRhO_3 [34], BaRhO_3 [35]), sollte untersucht werden, ob dies auch in Silberrhodiumphosphaten möglich ist.

Kürzlich konnte gezeigt werden, dass der Einbau von Vanadium in Wolframphosphate mit thermodynamisch metastabiler, ReO_3 -ähnlicher Struktur zu katalytisch aktiven Materialien für die partielle Oxidation von Butan zu Maleinsäure führt. [36] Für die vorliegende Dissertation war die Substitution des Vanadiums durch Rhodium und die Untersuchung der daraus folgenden katalytischen Eigenschaften von Interesse. Die Substitution von W^{5+} durch geeignete Kombinationen von W^{6+} und einem weiteren Übergangsmetallkation ist möglich und führt zu multinären Monophosphat-Wolframbronzen (*mixed-metal* MPTB, *mm*-MPTB). [37] Roy untersuchte die Substitution von W^{5+} in WOPO_4 mit verschiedenen Übergangsmetallen. [38] Für die Substitution mit Rhodium wurde statt der erwarteten (Rh,W)-MPTB $\text{Rh}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{OPO}_4$ das gemischte Orthopyrophosphat $\text{Rh}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ [20] mit gleicher Bruttozusammensetzung erhalten. Andere Zusammensetzungen von (Rh,W)-MPTB wurden von Roy nicht untersucht. Bei der Substitution mit dem chemisch eng verwandten Chrom wurden jedoch die (Cr,W)-MPTB erhalten. Daher sollte die Substitution von W^{5+} durch eine Kombination $\text{Rh}^{3+}/\text{W}^{6+}$ für (Rh,W)-MPTB mit anderen Zusammensetzungen überprüft werden.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung neuer Rhodium-oxo-verbindungen. Zum einen sollen einfache, quasibinäre Rhodiumphosphate wie das Rhodiummetaphosphat näher untersucht werden, von welchem bisher nur der *C*-Typ in der Literatur beschrieben ist. [19]. Ziel ist die Untersuchung der Phasenbildung bei $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. Anschließend sollen die entstandenen Produkte mittels UV/vis/NIR-Spektroskopie und magnetischer Messungen charakterisiert werden. Anhand der Ergebnisse dieser Messungen soll die Ligandenfeldanalyse für den $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Chromophor erfolgen. Daneben soll untersucht werden, ob für Rhodium gemischte Oxid-Phosphate existieren. In Anlehnung an die dreiwertigen Oxid-Phosphate $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ [39] oder $\text{Eu}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ [40] soll die Existenz möglicher Verbindungen wie " $\text{Rh}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ " überprüft werden. Ferner sollen die ungewöhnlichen, rutilartigen Strukturen von RhVO_4 [41] oder RhAsO_4 [42] näher betrachtet werden. In diesem Zusammenhang soll versucht werden, ob ein Einbau von Phosphat in die Strukturen möglich ist und welche

strukturellen Konsequenzen daraus folgen.

Zum anderen sollen komplexere, quaternäre Verbindungen untersucht werden. Dazu erschien die Kombination von Rhodiumphosphaten mit zwei unterschiedlichen Metalloxiden sinnvoll, welche durch ihre gegensätzliche Säurestärke charakterisiert werden können. Einerseits soll Silberoxid als stark basisches Oxid und andererseits Wolframtrioxid als saures Oxid als Reaktionspartner verwendet werden.

Für das basische Silberoxid soll die Phasenbildung im System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ näher untersucht werden. In Anlehnung an Untersuchungen von Wolfshohl im System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ werden ähnliche Verbindungen erwartet (z. B. " AgRhP_2O_7 " oder der NASICON " $\text{Ag}_3\text{Rh}_2(\text{PO}_4)_3$ "). [30] Der Phasenbestand und die Gleichgewichtsbeziehungen sollen aufgeklärt werden. Neue Phosphate sollen dabei kristallographisch charakterisiert und gegebenenfalls physikalische Eigenschaften untersucht werden.

Für das saure Wolframoxid soll die Phasenbildung im System $\text{WO}_3-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ näher untersucht werden. Der Phasenbestand und die Gleichgewichtsbeziehungen sollen aufgeklärt werden. Besonderes Augenmerk soll dabei auf die (Rh,W)-MPTB und Intermediate mit ReO_3 -ähnlichen Röntgenpulverdiffraktogrammen gelegt werden. Die synthetisierten Verbindungen sollen kristallographisch, physikalisch und hinsichtlich ihres katalytischen Verhaltens charakterisiert werden.

2 Quasibinäre Rhodiumphosphate

2.1 Rhodium(III)-metaphosphat

2.1.1 Einleitung

Für Metaphosphate mit dreiwertigen Kationen sind eine Vielzahl an Kristallstrukturen bekannt. Diese unterscheiden sich vor allem durch die Verknüpfung der Phosphatgruppen zu Ringen (*cyclo-*) oder Ketten (*catena-*Metaphosphate). Die unterschiedlichen Polymorphe werden als *A-* bis *F-*Typ bezeichnet, wobei nur für den *A-*, *B-*, *C-*Typ sowie eine weitere triklin Form eines *catena-*Metaphosphates Kristallstrukturanalysen vorliegen. [43] Die Einteilung *A* bis *F* wurde von P. Remy und A. Boullé beschrieben und beruht auf gleichen Beugungsbildern isotyper Verbindungen. [44] Eine Übersicht der charakteristischen Verknüpfung der Phosphatgruppen in diesen Kristallstrukturen sowie typische Vertreter von *cyclo-* und *catena-*Metaphosphaten ist in Abb. 2.1.1 dargestellt.

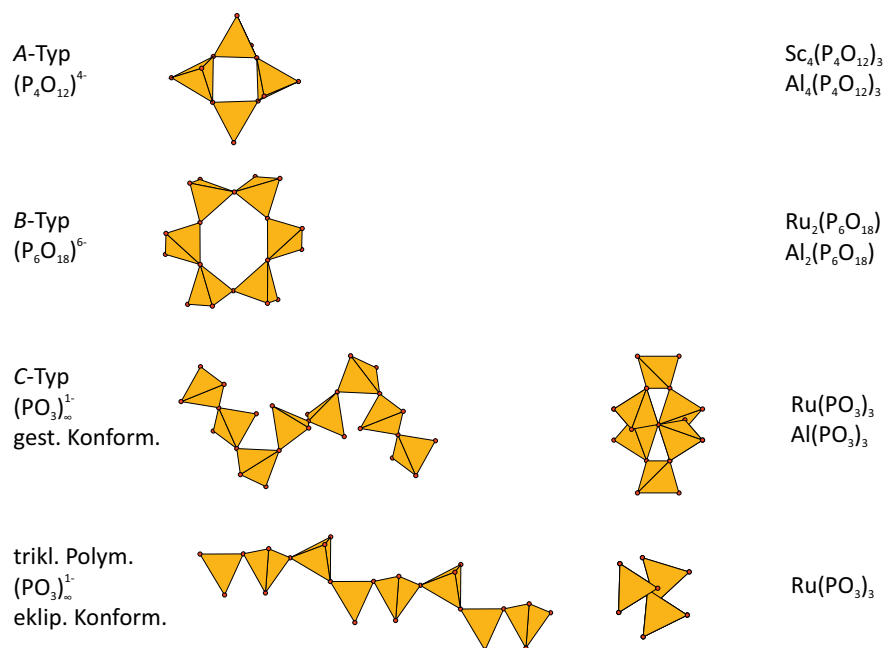


Abbildung 2.1.1: Verschiedene cyclische- und kettenförmige Anionen von MP₃O₉.

Charakteristisch für den sogenannten *A*-Typ der Metaphosphate sind vier [PO_{2/1}O_{2/2}]-Einheiten, welche zu einem Ring zusammengeslossen sind. Beobachtet werden die *cyclo*-Tetrametaphosphatanionen bei Sc₄(P₄O₁₂)₃ [45] und Al₄(P₄O₁₂)₃ [46]. Für

$\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ sind weiterhin der *B*-Typ (*cyclo*-Hexametaphosphat) [47] sowie der *C*-Typ [48] bekannt. Der *B*-Typ, *C*-Typ und eine weitere, trikline Form wurden bei den kristallchemisch ähnlichen Ruthenium(III)-metaphosphaten beobachtet. Wird die Vorläuferverbindung $\text{H}_2\text{RuP}_3\text{O}_{10}$ unter Luftabschluss auf $650\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, bildet sich der sogenannte *B*-Typ. Wird die Vorläuferverbindung unter Luftabschluss jedoch nur auf $400\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, bildet sich eine trikline Form mit unendlicher Phosphatkette aus, deren Konformation sich von der im *C*-Typ unterscheidet. Werden diese Polymorphe über $750\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, entsteht aus beiden der thermodynamisch stabile *C*-Typ. [28, 49]

Von Rhodium(III)-metaphosphat war zu Beginn der vorliegenden Arbeit nur der *C*-Typ bekannt. Dieser wurde in Form oranger Kristalle beim chemischen Gasphasentransport im Temperaturgefälle $950 \rightarrow 850\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten und kristallographisch charakterisiert. [19] Da Rh^{3+} -Ionen ein ähnliches kristallchemisches Verhalten wie Ruthenium(III) aufweisen, soll das Auftreten weiterer Polymorphe bei $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ während der Phasenbildung untersucht und eine Ligandenfeldanalyse beim *C*-Typ von Rhodium(III)-metaphosphat durchgeführt werden.

2.1.2 Synthese

Zur Synthese der Polymorphe von Rhodium(III)-metaphosphat wurde eine Methode ähnlich zu der von Ruthenium(III)-metaphosphat angewandt. [28] Zunächst wurde $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ (cs. 550 mg) mit einer stöchiometrischen Menge an $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ in Wasser gelöst. Alternativ wurde $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ in einer stöchiometrischen Menge verdünnter Phosphorsäure ($c = 0,944\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) gelöst. Die Lösungen wurden in Goldtiegel ($V = 25\text{ ml}$) überführt und bei $150\text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Trockene erhitzt. Der Goldtiegel wurde daraufhin für wenige Stunden in ein Sandbad ($\vartheta = 250\text{ }^\circ\text{C}$) gestellt und anschließend in einen Kammerofen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ überführt. Das nach den entsprechenden Temperschritten entstandene dunkle Pulver wurde im Mörser verrieben. Im Anschluss folgten weitere Temperschritte, wobei die Phasenbildung mittels Röntgenpulveraufnahmen verfolgt wurde. Lagen während der Phasenbildung reduktive Bedingungen vor (beispielsweise durch die Zersetzung von Ammonium bei hohen Temperaturen), wurde die Bildung von elementarem Rhodium beobachtet. Daher wurden alle Experimente an Luft durchgeführt.

Nach Beobachtung von Röntgenpulverdiffraktogrammen, welche starke Ähnlichkeit zu jenen der triklinen Form von Ruthenium(III)-metaphosphat aufwiesen, wurden Experimente zur Einkristallzüchtung unternommen. Dazu wurde $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$, welches zunächst nur bis $400\text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurde, im Goldtiegel mehrfach mit wenigen Tropfen konzentrierter Phosphorsäure gelöst und die Säure anschließend in einem Kammerofen bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ über mehrere Tage verdampft. Außerdem wurde unter hydrothermalen Bedingungen (Teflonautoklav bei $500\text{ }^\circ\text{C}$, 85%ige H_3PO_4 , 70% Befüllungsgrad, 7 d Reaktionszeit) versucht, die Kristallgröße zu erhöhen. Allerdings konnten bei keiner dieser Methoden Einkristalle in ausreichender Größe für Röntgenbeugungsexperimente erhalten werden.

Tabelle 2.1.1: Zusammenfassung der Experimente zur Synthese von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$.

Nr.	Edukte	Einwaage [mg];[ml] ^{a)}	[mmol]	ϑ [°C]	t [d]	Produkte nach <i>IP</i> -Guinier
1	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	578,95	2,0	400	2	amorph
	$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	696,19	6,0	600	2	Rh, $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>C</i> -Typ, trikl. Form)
2	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ $\text{H}_3\text{PO}_4^{\text{b)}$	573,58 6,36	2,0 6,0	800	2	Rh, $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>C</i> -Typ)
				400	3	amorph
				600	2	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>B</i> -Typ, <i>C</i> -Typ, trikl. Form)
				700	1	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>B</i> -Typ, <i>C</i> -Typ, trikl. Form)
3	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ $\text{H}_3\text{PO}_4^{\text{b)}$	331,81 3,65	1,2 3,5	800	1	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>B</i> -Typ, <i>C</i> -Typ, trikl. Form)
				900	1	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>C</i> -Typ)
				250	1	amorph
				300	1	amorph
				400	1	amorph
				500	1	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>B</i> -Typ, trikl. Form)
4a	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ $\text{H}_3\text{PO}_4^{\text{b)}$	252,64 5,56	0,9 5,3	800	1	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>B</i> -Typ, <i>C</i> -Typ, trikl. Form)
				400	5	amorph
4b	Rückstand 4a H_3PO_4 (85%)	278,36 0,4	0,8 5,9	450	5	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>B</i> -Typ, <i>C</i> -Typ, trikl. Form), unbek. Reflexe
				800	1	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>C</i> -Typ)
5a	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ $\text{H}_3\text{PO}_4^{\text{b)}$	554,19 6,10	1,9 5,8	400	4	amorph
				500	4	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>B</i> -Typ, <i>C</i> -Typ, trikl. Form)
5b ^{c)}	Rückstand 5a H_3PO_4 (85%)	612,56 0,5	1,8 7,3	400	5	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>C</i> -Typ)
6	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ $\text{H}_3\text{PO}_4^{\text{b)}$	1469,80 16,16	5,1 15,3	900	1	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>C</i> -Typ)

a) Feststoffe: Angabe in mg; Flüssigkeiten: Angabe in ml

b) $c = 0,944 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

c) vierfache Wiederholung

Der Verlauf der Phasenbildung bei der Synthese von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ wurde mittels Guinier-aufnahmen verfolgt (s. Abb. 2.1.2). Beim Nachtempnern aller Experimente bei 500°C bildete sich ein Phasengemenge, in dem die trikline Form, der *B*-Typ von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ und Reflexe einer weiteren, unbekannt Phase identifiziert wurden. Während der Phasenbildung beginnt aus einem amorphen, dunklen Pulver beim Tempnern auf 400°C eine Kristallisation, welche durch zwei stark verbreiterte Reflexe auf dem amorphen Untergrund zu erkennen ist. Zwischen 500°C und 800°C treten deutlich Reflexe eines Gemenges aus trikliner Form, *B*-Typ und unbekannter Reflexe hervor. Weiteres Tempnern auf 900°C führt zu einer Umwandlung der verschiedenen Phasen des Gemenges zu dem in der Literatur beschriebenen *C*-Typ von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (s. Anhang Abb. 10.1.1). [19] Bei 950°C an Luft beginnt dessen Zersetzung zu Rhodium(III)-orthophosphat und gasförmigem Phosphorpentoxid.

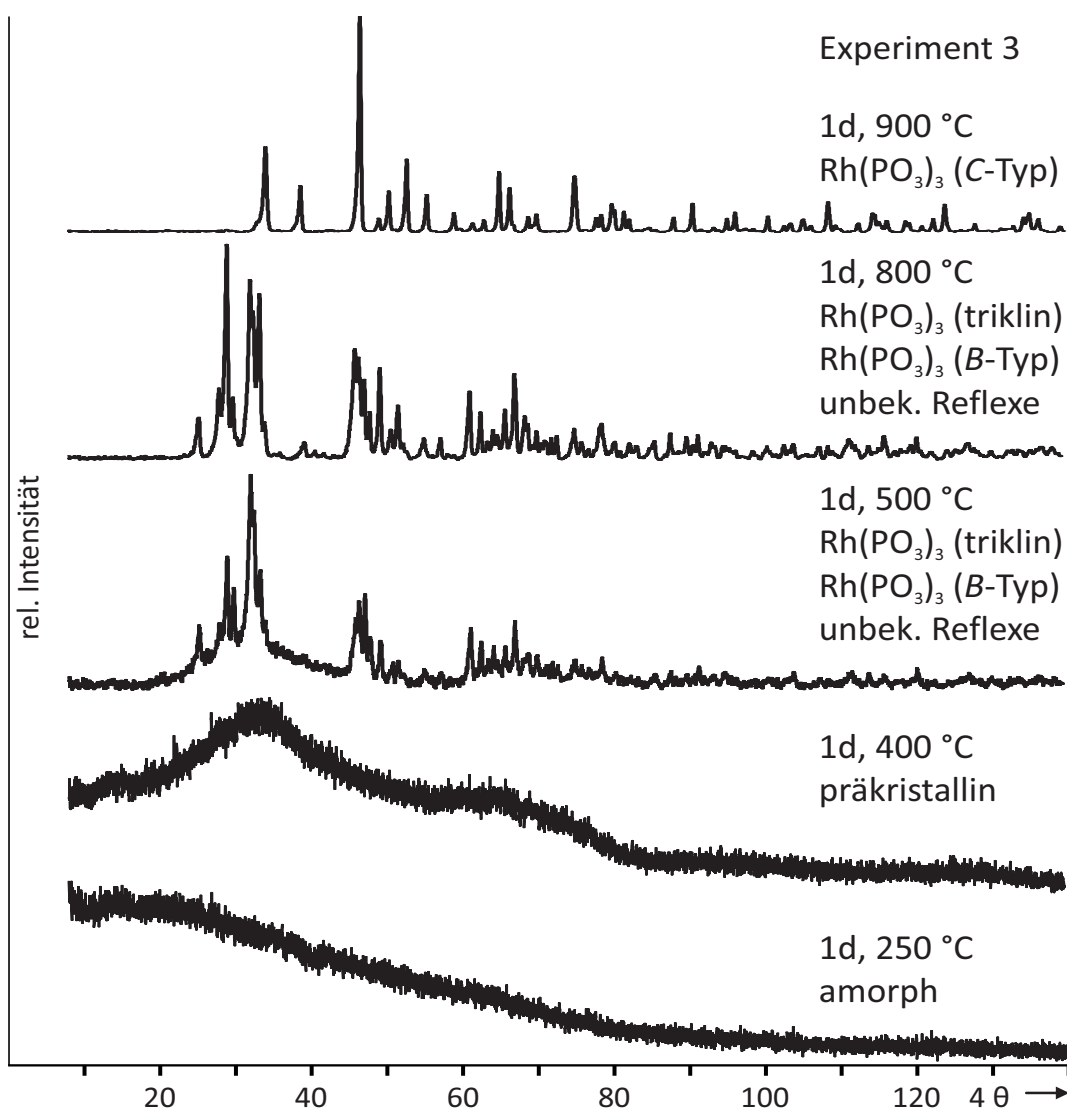


Abbildung 2.1.2: Phasenbildung bei der Synthese von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. Pulverdiffraktogramme nach verschiedenen Tempersritten (vgl. Tab. 2.1.1, Exp. 3).

Beim Versuch Einkristalle aus dem Phasengemenge durch wiederholtes Lösen und Verdampfen mit konzentrierter Phosphorsäure in einem Goldtiegel zu züchten (s. Experimente 4 und 5), konnten keine erkennbar großen Einkristalle erhalten werden. Stattdessen wandelten sich die verschiedenen Formen in die bisher nicht beobachtete, triklinische Form von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ analog zu $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ [28] um. Diese wurde so phasenrein erhalten (s. Abb. 2.1.3).

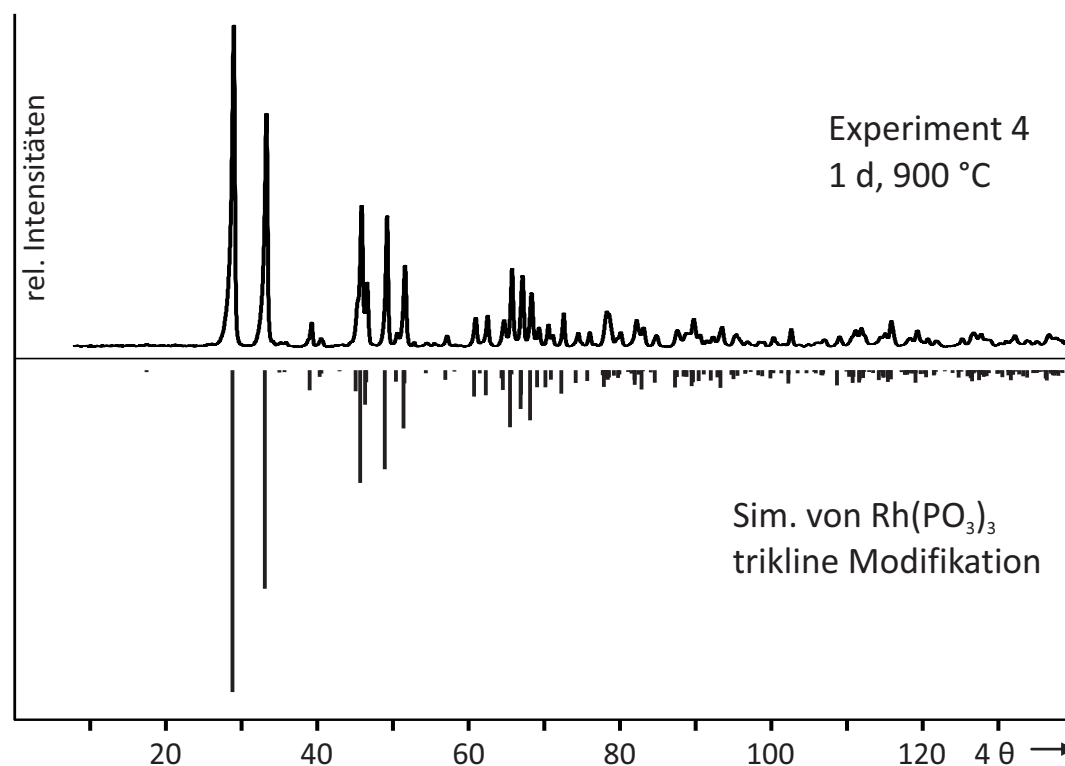


Abbildung 2.1.3: Pulverdiffraktogramm von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (trikline Form) im Vergleich zu einer Simulation basierend auf $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ [28] mit angepassten Gitterparametern.

In dem Phasengemenge von Experiment 3 konnten zwei Polymorphe identifiziert werden. Der größte Anteil (64 % nach quantitativer Phasenanalyse mit dem Programm MATCH!) kann der triklinischen Form von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ zugeordnet werden. Eine zweite Phase konnte einem Rhodium(III)-metaphosphat im *B*-Typ ähnlich zu $\text{Ru}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$ [28] zugerechnet werden (36 % nach MATCH!). Weitere Versuche, diese Phase separat zu erhalten, schlugen fehl. Die beiden Phasen erklären allerdings noch nicht alle beobachteten Reflexe (s. Abb. 2.1.4). Ein Indizierungsversuch mit 7 Reflexen führte zu keinem sinnvollen Ergebnis.

Mithilfe des Programms SOS (vgl. Abschnitt 7.1.1) wurden die Gitterparameter der triklinischen Form sowie des *B*- und *C*-Typs von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ verfeinert (Indizierungstabellen s. Anhang Tab. 10.4.1, 10.4.2 und 10.4.3) und sind in Tab. 2.1.2 dargestellt.

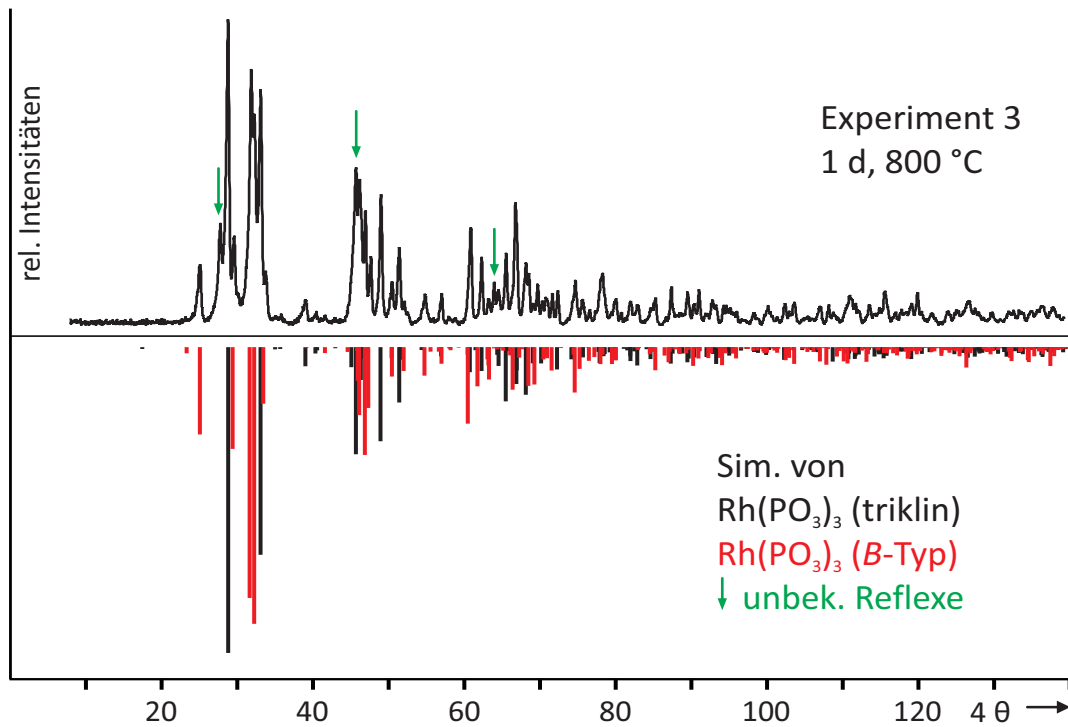


Abbildung 2.1.4: Pulverdiffraktogramm des Phasengemisches von Rh(PO₃)₃ (Experiment 3) im Vergleich zu einer Simulation der triklinen Form (schwarz) und des B-Typs (rot) von Rh(PO₃)₃ (nach Ru(PO₃)₃ [28] mit angepassten Gitterparametern nach SOS). Grüne Pfeile markieren unbekannte Reflexe.

Tabelle 2.1.2: Übersicht der Gitterparameter verschiedener Polymorphe von Rh(PO₃)₃ im Vergleich zu Literaturangaben.

Gitterparameter	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
Rh(PO ₃) ₃ trikl. Typ ^{a)}	4,962(1)	6,978(1)	10,217(1)	98,37(1)	92,26(1)	92,47(1)
Ru(PO ₃) ₃ [28] ^{b)}	5,030(1)	6,957(1)	10,324(2)	98,61(1)	92,45(2)	92,31(2)
Rh ₂ (P ₆ O ₁₈) B-Typ ^{a)}	6,289(8)	15,164(2)	8,323(4)	90	106,75(7)	90
Ru ₂ (P ₆ O ₁₈) B-Typ [28] ^{b)}	6,292(2)	15,276(2)	8,365(2)	90	106,54(2)	90
Rh(PO ₃) ₃ C-Typ ^{a)}	13,011(3)	6,344(1)	9,297(2) ^{c)}	90	127,16(2)	90
Rh(PO ₃) ₃ C-Typ [19] ^{b),c)}	13,002(8)	19,065(9)	9,296(4)	90	127,04(3)	90
Ru(PO ₃) ₃ C-Typ [49] ^{b),e)}	13,167(6)	19,187(3)	10,578(5)	90	135,01(5)	90

a) Diese Arbeit

b) Daten aus Einkristallstrukturanalysen bei Raumtemperatur

c) Die schwachen Reflexe der dreifache Überstruktur wurden nicht beobachtet

d) dreifache Überstruktur entlang der b-Achse

e) Gitterparameter aus der ursprünglichen Aufstellung der monoklinen Zelle in der Literatur [49]; zum besseren Vergleich Verdreifachung der b-Achse

Der Verlauf der Phasenbildung bei der Synthese von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ wurde auch mittels ^{31}P -MAS-NMR Spektroskopie verfolgt (s. Abb. 2.1.5). Bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 20 kHz konnten für alle auftretenden Phasen die isotropen Verschiebungen im Vergleich zu Phosphorsäure ermittelt werden. Insgesamt wurden drei Spektren von drei unterschiedlichen Ansätzen aufgenommen. Ein Spektrum des Phasengemenges aus Experiment 3 (500 °C) zeigt insgesamt fünf Resonanzen, welche verbreitert sind und sich teilweise überlagern. Zudem ist ein parabelförmiger Untergrund unter allen Resonanzen zu erkennen. In Experiment 5 wurde ein Phasengemenge mehrfach in H_3PO_4 aufgelöst, wodurch sich nach Guinieraufnahmen die triklin Form von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ anreichert, während der *B*-Typ verschwindet. Nach dem ersten Umkristallisieren enthält die Probe $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (triklin) und noch geringe Mengen einer unbekannt Phase. Drei Resonanzen sind deutlich zu erkennen, während drei weitere mit geringerer Intensität weiter ins Hochfeld verschoben sind. Der zuvor bei Experiment 3 beobachtete Untergrund ist nach dem wiederholten Auflösen bei Experiment 5 nicht mehr erkennbar. Experiment 6 zeigt, dass für über 800 °C erhitzte Proben $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ ausschließlich im *C*-Typ vorliegt. Das NMR-Spektrum zeigt insgesamt sechs Resonanzen, welche im Vergleich zu den vorherigen Spektren ins Hochfeld verschoben sind. Beim Betrachten der integrierten Intensitäten zeigt sich, dass bei der intensivsten Resonanz drei Signale zusammenfallen. Eine Übersicht der chemischen Verschiebungen und Intensitätsverhältnisse ist in Tab. 2.1.3 zusammengefasst.

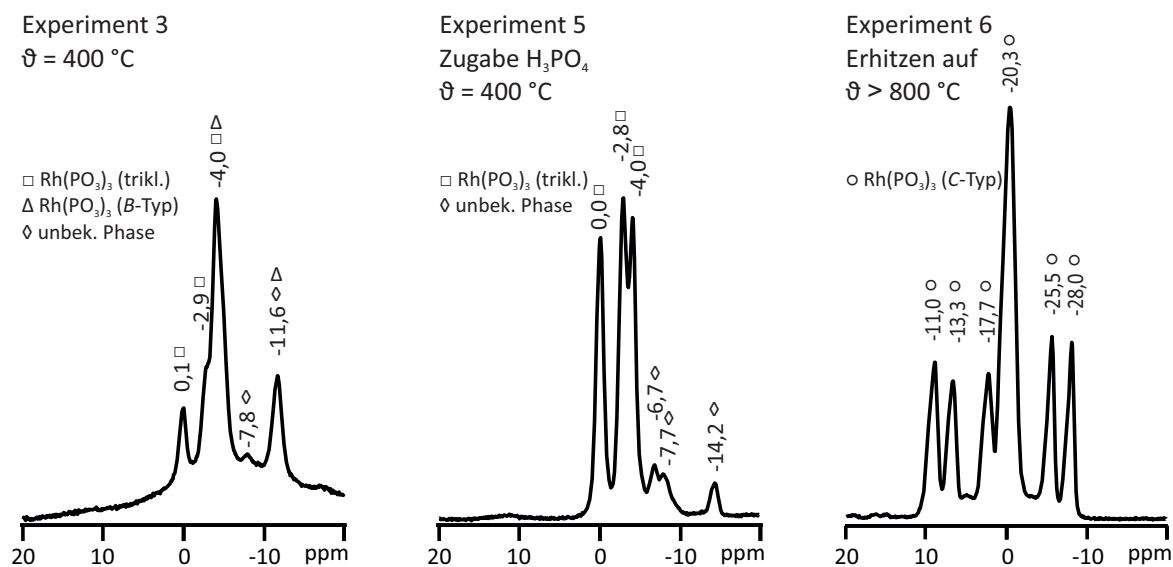


Abbildung 2.1.5: Übersicht der ^{31}P -MAS-NMR Spektren verschiedener Proben von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (Experimente s. Tab. 2.1.1).

Tabelle 2.1.3: Übersicht zu den ^{31}P -MAS-NMR Daten der verschiedenen Polymorphe von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$.

Verbindung	P-Lagen	δ_{iso}	Intensitätsverhältnis
$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (triklin)	3	0,1; -2,9; -4,0	1:1:1
$\text{Rh}_2(\text{P}_6\text{O}_{18})$ <i>B</i> -Typ	3	-4,0; -11,6	2:1
$\text{Li}_6(\text{P}_6\text{O}_{18})$ [50]	3	-19,7; -25,3	2:1
$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ unbek. Polym.	3	-6,7; -7,7; -14,2	1:1:1
$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ <i>C</i> -Typ	9	-11,0; -13,3; -17,7; - 20,3; -25,5; -28,0	1:1:1:4:1:1
$\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ <i>C</i> -Typ [51]	9	-4,8; -7,2; -13,0; -17,3; - -18,9; -27,3; -30,9	1:1:1:3:1:1:1

2.1.3 Deutung der Phasenbildung

Zu Beginn der Synthese ($\vartheta \leq 400^\circ\text{C}$) liegt nach pulverdiffraktometrischen Aufnahmen ein amorphes Pulver vor. Das Auftreten von „ $\text{H}_2\text{RhP}_3\text{O}_{10}$ “, in Analogie zur entsprechenden Rutheniumverbindung [28], wurde nicht beobachtet. NMR-Untersuchungen von wässrigen Rhodium(III)-lösungen mit Phosphorsäure zeigen, dass bei Temperaturen unter 150°C mehrkernige Komplexe vorliegen, bei denen das Phosphatanion eine verbrückende Funktion erfüllt. [52] Bei Temperaturerhöhung neigen die polynuklearen Rhodiumkomplexe zum Zerfall und ab 400°C beginnt bereits eine Kristallisation, welche zu dem in Experiment 3 beobachteten Gemenge mit mehreren Phasen von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ führt. Das Vorliegen mehrerer unterschiedlicher Rhodiumvorläuferverbindungen kann zu verschiedenen Phasen führen, was auf eine kinetische Kontrolle der Phasenbildung schließen lässt. Anders als die analogen Rutheniumverbindungen sind die verschiedenen Polymorphe von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ thermisch stabiler und zersetzen sich statt ab 750°C erst über 800°C . [28]

Laut Ostwald-Volmer-Regel entsteht aus einem energiereichen Zustand nicht unmittelbar der energetisch günstigste Zustand, welcher meist über mehrere metastabile Zwischenschritte erreicht wird. [53] So entstehen aus einer übersättigten Schmelze von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ zuerst metastabile Formen (Bildung eines Phasengemisches). Längeres Tempern des Phasengemisches von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ bei 900°C führt zu einer Umwandlung aller Polymorphe in den *C*-Typ. Für eine Aussage über die Stabilität der einzelnen Polymorphe kann auch die röntgenographische Dichte der Rhodiumverbindungen herangezogen werden (D_{calc} (*B*-Typ) = $2,97\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, D_{calc} (trikl. Mod.) = $3,24\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, D_{calc} (*C*-Typ) = $3,69\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; Rechnungen basierend auf Strukturmodellen isotyper Rutheniumverbindungen [28, 49] mit angepassten Gitterparametern).

Die Bildung der phasenreinen, triklinen Form von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ nach wiederholtem Auflösen in H_3PO_4 kann durch deren höhere Dichte im Vergleich zum *B*-Typ begründet

werden. Bei niedrigen Temperaturen ist die trikline Form dem *C*-Typ gegenüber kinetisch bevorzugt, da je zwei Sauerstoffatome von verknüpften Phosphatgruppen der triklinen Form chelatartig Rhodium(III) koordinieren. Bei hohen Temperaturen erfolgt schließlich eine Phasenumwandlung in den *C*-Typ, bei dem die chelatartige Koordination zugunsten einer dichteren Kristallstruktur verloren geht (vgl. $\text{Ir}(\text{PO}_3)_3$ [51]). Eine Übersicht des Verlaufs der Phasenbildung befindet sich in Abb. 2.1.6

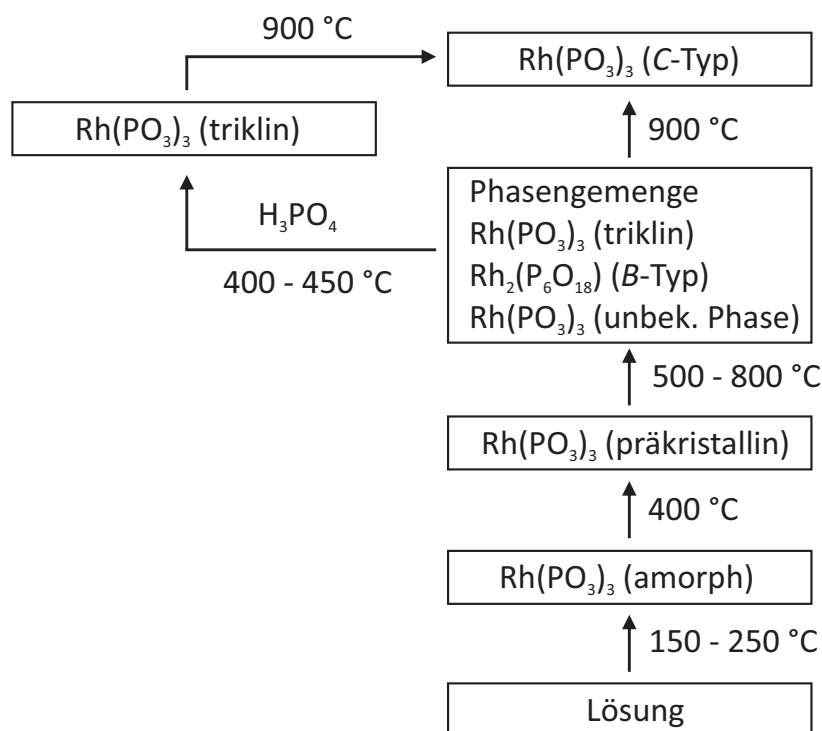


Abbildung 2.1.6: Verlauf der Phasenbildung von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$.

Die Gitterparameter a , b und c der triklinen Form sowie des *B*-Typs von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ sind im Vergleich zu jenen der isotypen Rutheniumverbindungen kleiner (s. Tab. 2.1.2). Bei gleicher Koordinationszahl und Ladung nimmt die d -Blockkontraktion in einer Periode zu, daher ist der Ionenradius nach Shannon mit $0,67\text{ \AA}$ für Rh^{3+} in oktaedrischer Koordination kleiner als der von Ru^{3+} mit $0,68\text{ \AA}$. [29] Eine Ausnahme davon bildet der Gitterparameter b der triklinen Form von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$, welcher größer als der von $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ (triklin) ist und möglicherweise auf geringfügige Unterschiede der Kristallstrukturen hindeutet. Die hohe Standardabweichung der Gitterparameter des *B*-Typs von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ folgt aus der geringen Anzahl an Reflexen, die zweifelsfrei im Phasengemenge von Experiment 3 zugeordnet werden konnten (17 Reflexe, s. Anhang Indizierungstabelle 10.4.2).

Die Phasenbildung kann zudem anhand der ^{31}P -MAS-NMR Spektren verfolgt werden. Der stark verbreiterte Untergrund in Experiment 3 ist auf einen großen Anteil amorphen Materials zurückzuführen. Bei der Synthese von RhPO_4 aus $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und H_3PO_4 wird amorphes Material bis $700\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet, was darauf hindeutet, dass Rhodiumverbindungen erst bei erhöhten Temperaturen vollständig kristallisieren. [18] Die triklin Form von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ liegt im Phasengemenge von Experiment 3 ($500\text{ }^\circ\text{C}$) wie auch mit erhöhtem Anteil in Experiment 5 ($500\text{ }^\circ\text{C}$) vor. In der Kristallstruktur liegen drei unterschiedliche Phosphorlagen mit den Resonanzen $\delta_{\text{iso}} = 0,1\text{ ppm}$, $\delta_{\text{iso}} = -2,9\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{iso}} = -4,0\text{ ppm}$ vor.

Der *B*-Typ der Metaphosphate tritt ebenfalls in den Phasengemengen von Experiment 3 auf und ist nach wiederholtem Auflösen in H_3PO_4 nicht mehr zu beobachten (Experiment 5). Dies trifft für die Resonanz mit der isotropen Verschiebung $\delta_{\text{iso}} = -11,6\text{ ppm}$ und zwei weitere Resonanzen, welche bei $\delta_{\text{iso}} = -4,0\text{ ppm}$ mit Resonanzen der triklinen Form zusammenfallen, für die drei unabhängigen Phosphorlagen des *B*-Typs zu. Im Vergleich zu einwertigen Kationen wie Lithium (s. Tab. 2.1.3) ist die Resonanz für den *B*-Typ von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ ins Tieffeld verschoben. Weitere Reflexe aus Experiment 3 und 5 deuten auf eine unbekannte Phase hin, welche drei Resonanzen mit geringer Intensität bei $\delta_{\text{iso}} = -14,2\text{ ppm}$, $\delta_{\text{iso}} = -7,7\text{ ppm}$ und $\delta_{\text{iso}} = -6,7\text{ ppm}$ aufweist.

Nach dem Erhitzen auf $900\text{ }^\circ\text{C}$ liegt $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ ausschließlich im *C*-Typ vor. Die integrierte Intensität lässt auf neun Resonanzen schließen, was sich mit neun Phosphorlagen in der Struktur deckt. Die Resonanzen des *C*-Typs sind im Vergleich zu jenen der triklinen Form und des *B*-Typs hochfeldverschoben.

2.1.4 Charakterisierung von Rhodium(III)-metaphosphat (*C*-Typ)

Neben der Synthese verschiedener Polymorphe von Rhodium(III)-metaphosphat wurde der literaturbekannte *C*-Typ auch physikalisch charakterisiert. Im Unterschied zu den anderen Polymorphen liegen vom *C*-Typ verfeinerte Einkristall-Strukturdaten und ein einphasiges, gelbes Pulver vor, von dem ein UV/vis/NIR-Spektrum aufgenommen wurde (s. Abb. 2.1.7). Deutlich zu erkennen sind zwei intensive Übergänge bei 21850 cm^{-1} und 28050 cm^{-1} sowie eine Bande mit geringer Intensität zwischen 16000 cm^{-1} und 17000 cm^{-1} . Aufgrund der steigenden Ligandenfeldaufspaltung (Δ_o) mit zunehmender Periode liegt Rhodium(III) im Unterschied zu einigen Cobalt(III)-Komplexen ausschließlich im $^1\text{A}_{1g}$ ($d^6\text{ LS}$) Grundzustand vor. Der erste Übergang bei 21850 cm^{-1} wird daher dem Übergang $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ und der zweite bei 28050 cm^{-1} dem Übergang $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ zugeordnet. Da bei der ersten Anregung ein Übergang eines Elektrons vom t_{2g} in den e_g Satz eines Oktaeders erfolgt, liegt die Energie des ersten Übergangs im Bereich der Höhe der Ligandenfeldaufspaltung. Eine genauere Auswertung aller $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder in der Kristallstruktur kann nach Tanabe und Sugano vorgenommen werden.

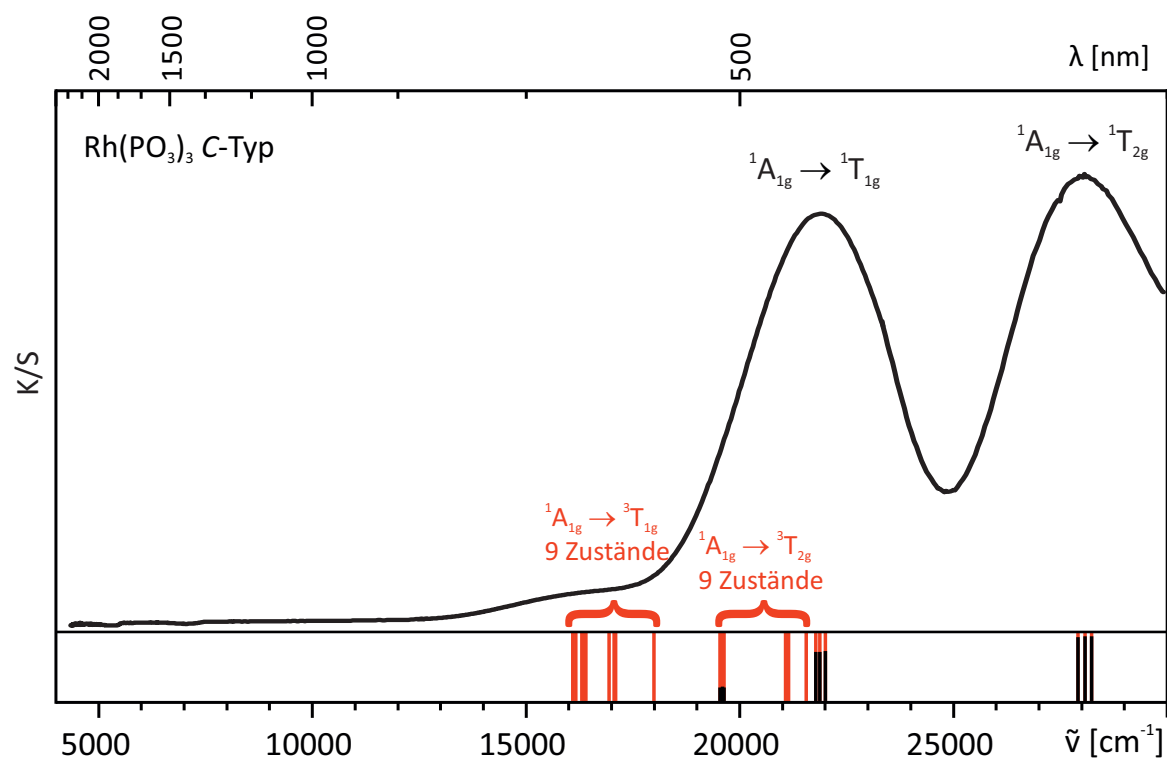


Abbildung 2.1.7: Pulverremissionsspektrum von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ). Angeregte Singulett- (schwarz) und Triplettzustände (rot) der besten Anpassung aus AOM sind als Striche dargestellt. Die Strichlänge gibt den Singulett-/Triplettanteil wieder.

Problematisch bei der Auswertung ist dabei der hohe Δ/B -Wert (53,75), welcher durch Extrapolation erhalten wurde. In Tab. 2.1.4 sind die erhaltenen Werte nach Tanabe und Sugano mit denen aus der besten Anpassung nach AOM und mit denen von K_3RhF_6 [23], $[\text{Rh}(\text{Ox})_3]^{3-}$ und $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ verglichen. Der Racahparameter B ist niedriger und die Ligandenfeldaufspaltung geringfügig höher als diese mittels AOM oder im Vergleich zu K_3RhF_6 erhalten werden. Dies ist auf Ungenauigkeiten bei der graphischen Auswertung zurückzuführen. Zudem können mithilfe von AOM die beiden 9-fach entarteten, spinverbotenen Triplettzustände ${}^3\text{T}_{1g}$ und ${}^3\text{T}_{2g}$ zugeordnet werden, welche sich im UV/vis/NIR-Spektrum als schwache Bande bei 16500 cm^{-1} und als Schulter der Bande des Zustands ${}^1\text{A}_{1g}$ bei 21850 cm^{-1} zeigen.

Das nephelauxetische Verhältnis β ergibt sich aus dem Racahparameter B im Verhältnis zu jenem des freien Ions B_0 . In der Literatur werden sehr unterschiedliche Werte für $B_0(\text{Rh}^{3+})$ angegeben. C. K. Jørgensen ermittelte aus verschiedenen experimentellen Daten von Rhodium(III)-Komplexen mithilfe der Slater-Condon-Shortley-Theorie einen Wert B_0 für das freie Ion von 720 cm^{-1} . [54] Neuere, theoretische Berechnungen führen zu $B_0 = 958\text{ cm}^{-1}$. [55] Aufgrund der großen Unterschiede beider Werte kann keine abschließende Aussage über das nephelauxetische Verhältnis getroffen werden.

Tabelle 2.1.4: Spektroskopische Daten und Ligandenfeldparameter von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ).

	B [cm^{-1}]	Δ_o [cm^{-1}]	β	E(I); E(II) ^{b)} [cm^{-1}]	Lit.
TS ^{a)}	440	23600	0,61 ^{c)} ; 0,46 ^{d)}	21850; 28050	diese Arb.
AOM	490	22600 ^{e)}	0,68 ^{c)} ; 0,51 ^{d)}	21800; 28100	diese Arb.
K_3RhF_6	460	22300	0,60 ^{c)}	21300; 27800	[23]
$[\text{Rh}(\text{ox})_3]^{3-}$	-	-	-	19200; 25100	[24]
$[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	-	-	-	25500; 32800	[24]

a) graphische Auswertung nach Tanabe & Sugano

b) E(I) = ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$; E(II) = ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$

c) $B_0 = 720$ [cm^{-1}] [54]

d) $B_0 = 958$ [cm^{-1}] [55]

e) Berechnet mit den AOM Parametern aus $\Delta_o = 3 e_\sigma - 4 e_\pi$ mit $e_\pi = 1/4 e_\sigma$

Neben der Auswertung der UV/vis/NIR-Spektren sollte das magnetische Verhalten von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ untersucht werden. Für den Grundzustand ${}^1\text{A}_{1g}$ im kugelsymmetrischen Ligandenfeld wird kein Spin- und Bahnmoment und damit diamagnetisches Verhalten erwartet. Aufgrund der Existenz energetisch höher liegender, angeregter Zustände folgt jedoch ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP) aus dem Zeemaneffekt 2. Ordnung (s. Abb. 2.1.8). Der Wert des TIP wurde aus der Geradensteigung einer Auftragung von $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ gegen T ermittelt und beträgt $\chi_{\text{TIP}} = 99,69 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der TIP liegt damit in derselben Größenordnung wie bei anderen Rhodium(III)-verbindungen (s. Tab. 2.1.5).

Tabelle 2.1.5: TIP bei verschiedenen Rhodium(III)-verbindungen.

	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$	RhCl_3 [56]	$[\text{Rh}_3\text{O}(\text{ac})_6(\text{py})_3]\text{ClO}_4$ [57]	Rh_2O_3 [58]
TIP [$10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{mol}}$] ^{a)}	100	85	280	150

a) Bezogen auf 1 Mol der Summenformel

Mithilfe des TIP kann bei einem ${}^1\text{A}_{1g}$ Grundzustand die Größe der Ligandenfeldaufspaltung Δ_o abgeschätzt werden (s. Gleichung 1). [27]

$$\chi_{\text{TIP}} = \frac{8N_A(\mu_B)^2}{\Delta_o} \quad (1)$$

Der TIP von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3 = 99,69 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ aus der magnetischen Messung führt zu $\Delta_o = 20924 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Genauigkeit der Ableitung mit jenem überein, der aus dem UV/vis/NIR-Spektrum ermittelt wurde.

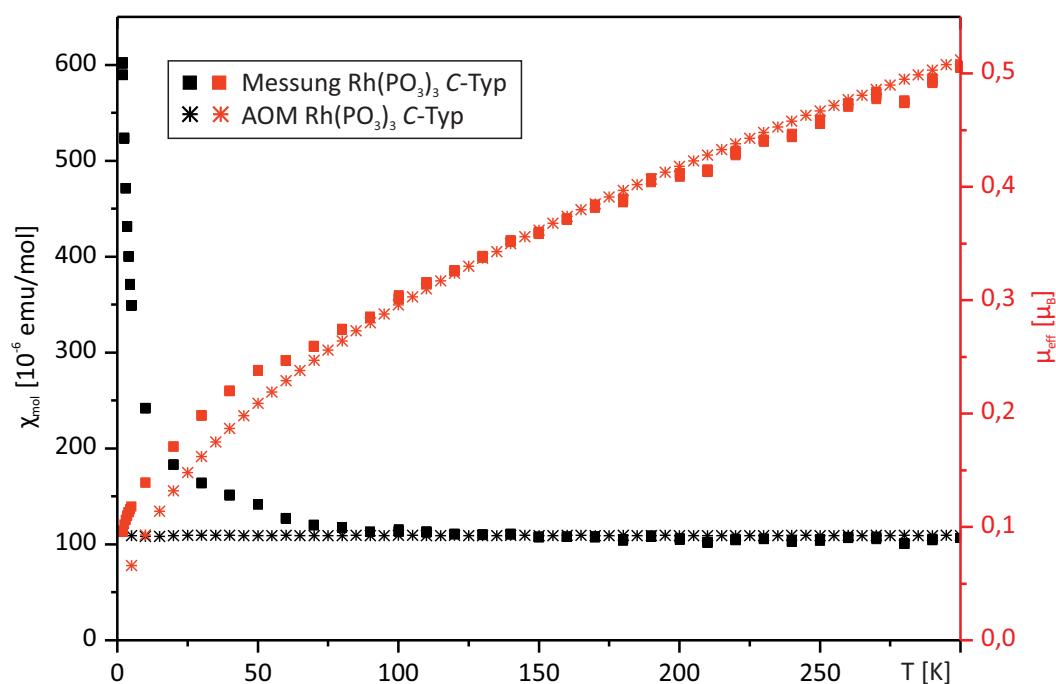


Abbildung 2.1.8: Magnetische Messung von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) im Vergleich zur besten Anpassung durch AOM.

Mithilfe des Programms CAMMAG (vgl. Abschnitt 7.3.2) wurden Rechnungen im Rahmen des AOM durchgeführt, um eine vollständige Beschreibung der elektronischen Struktur und damit des spektroskopischen und magnetischen Verhaltens zu erreichen. Damit können die Spin-Bahn-Kopplung ζ , der Orbitalreduktionsfaktor k sowie die Bindungsstärken $e_\sigma(\text{Rh-O})$ und $e_\pi(\text{Rh-O})$ berücksichtigt werden. Die Spin-Bahn-Kopplungskonstante des freien Ions wurde dabei aus theoretischen Berechnungen mit $\zeta_0 = 1408 \text{ cm}^{-1}$ übernommen und um den Wert von k reduziert. [55] Der Orbitalreduktionsfaktor k wurde anhand gängiger Werte abgeschätzt und auf 0,8 festgesetzt. Der AOM-Parameter $e_\pi(\text{Rh-O})$ wurde isotrop mit $1/4$ des Wertes von $e_\sigma(\text{Rh-O})$ angenommen. Der Racahparameter C wurde auf den vierfachen Wert von B gesetzt. Anschließend wurden der Racahparameter B und die Bindungsstärke $e_\sigma(\text{Rh-O})$ variiert, bis die Singulettanregungen sowie das berechnete magnetische Moment mit den experimentellen Daten übereinstimmten. Die Übergänge im Pulverremissionspektrum können so erklärt werden und das errechnete magnetische Moment stimmt mit dem experimentellen Wert gut überein. Abweichungen der magnetischen Messung zeigen sich bei tiefen Temperaturen, bei welchen ein steigendes χ im Rahmen der Ligandenfeldanalyse nicht beschrieben wird.

2.2 Rutilähnliche Strukturen

2.2.1 Einleitung

Die Kristallstruktur von Rutil war eine der ersten, die 1916 von Vegard durch Beugung am Einkristall bestimmt und beschrieben wurde. [59] Seitdem ist das Interesse und die Zahl bekannter Verbindungen und Derivate der Rutilstruktur vor allem seit dem Jahr 2000 stark gestiegen (Treffer im „Web of Science“ 1986: 209 und 2006: 3573). [60]

In der Rutilstruktur kristallisieren allgemein Verbindungen der Summenformel AB_2 wie beispielsweise TiO_2 . Die Anionen sind die packungsbildenden Teilchen, welche am besten als eine verzerrte hexagonal-dichteste Packung (hdp) beschrieben werden. Die Koordinationszahl eines Anions in der Rutilstruktur beträgt 11 im Vergleich zu einer unverzerrten hexagonal-dichtesten Packung (hdp) mit einer Koordinationszahl von 12. Trotz der resultierenden geringeren Raumerfüllung von 71,7% im Vergleich zu 74,1% der unverzerrten hdp ist die Rutilstruktur in der Natur weit verbreitet. [60]

Die Rutilstruktur wird in einer tetragonalen Zelle mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$ und zwei Formeleinheiten beschrieben. Ein Kation A ist sechsfach von Anionen B koordiniert, während ein Anion B nahezu trigonal-planar von drei Kationen A umgeben ist. Entlang der kristallographischen c -Achse bilden sich gerade Stränge kantenverknüpfter AB_6 -Oktaeder aus. Jede Rutilkette ist in der a, b -Ebene von vier anderen Ketten umgeben, welche über Eckenverknüpfung der Oktaeder verbunden sind (s. Abb. 2.2.1). Durch die unterschiedliche Verknüpfung sind die Oktaeder AB_6 leicht verzerrt, da der äquatoriale Abstand A-B entlang eines kantenverknüpften Oktaederstrangs geringer ist als der axiale Abstand A-B der eckenverknüpften Oktaeder. [61]

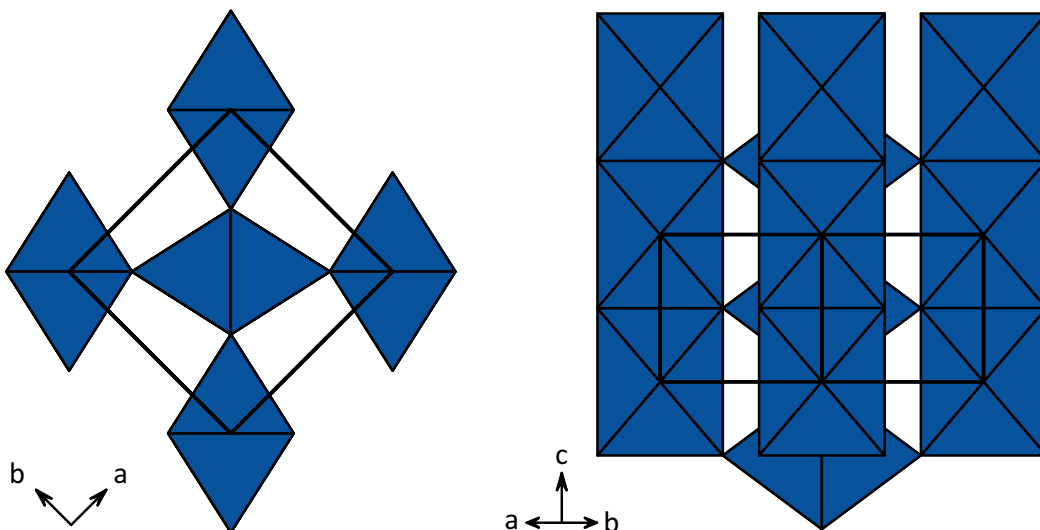


Abbildung 2.2.1: Kristallstruktur von Rutil entlang [001] und [110] [61].

Rhodium kann in die Kristallstruktur von Rutil eingebaut werden, wobei es oft anteilig mit anderen Metallen die Kationenlage besetzt. Die bevorzugte Oxidationsstufe von Rhodium ist dabei +III, sodass zum Ladungsausgleich höherwertige Kationen mit eingebaut werden. Eine andere Möglichkeit ist die Oxidation von Rhodium in die Oxidationsstufe +IV oder das Auftreten eines Sauerstoffdefizits bei geringen Mengen von Rhodium(III) in der Rutilstruktur. Eine Auflistung der bisher bekannten Strukturen gibt Tab. 2.2.1.

Tabelle 2.2.1: Übersicht bisher bekannter Rhodiumverbindungen, welche in der Rutilstruktur kristallisieren.

Verbindung	Strukturtyp	Raumgruppe	a [Å]	c [Å]	Literatur
RhO ₂	TiO ₂	$P4_2/mnm$	4,4862(5)	3,0884(5)	[62]
Rh _{0,5} V _{0,5} O ₂	TiO ₂	$P4_2/mnm$	4,567(1)	2,924(1)	[41]
Rh _{0,5} Nb _{0,5} O ₂	TiO ₂	$P4_2/mnm$	4,70186(8)	3,01685(6)	[63]
Rh _{0,5} Ta _{0,5} O ₂	TiO ₂	$P4_2/mnm$	4,6971(2)	3,0303(1)	[63]
Rh _{0,5} Sb _{0,5} O ₂	TiO ₂	$P4_2/mnm$	4,61289(6)	3,10721(4)	[63]
Rh _{0,5} As _{0,5} O ₂	TiO ₂	$P4_2/mnm$	4,460	2,973	[42]
Rh _{0,06} Ti _{0,94} O _y ^{a)}	TiO ₂	$P4_2/mnm$	4,6062(1)	2,9590(1)	[64]
Rh _{0,67} W _{0,33} O ₂	TiO ₂	$P4_2/mnm$	4,608(4)	3,033(4)	[65]
Cr _{1,6} Rh _{0,4} WO ₆	FeTa ₂ O ₆	$P4_2/mnm$	4,590(4)	8,895(4)	[65]
Cr _{1,8} Rh _{0,2} WO ₆	FeTa ₂ O ₆	$P4_2/mnm$	4,585(4)	8,879(4)	[65]

a) vgl. Gitterparameter TiO₂: $a = 4,60099(2)$ Å, $c = 2,96339(2)$ Å[66]

2.2.2 Die Verbindung Rh₂VPO₈

Die Summenformel Rh₂VPO₈ kann als Verbindung von RhVO₄ und RhPO₄ betrachtet werden. Beide Strukturen unterscheiden sich grundlegend. RhVO₄ kristallisiert in der Rutilstruktur, wobei Rhodium und Arsen beide die Oktaederlücken besetzen und dabei statistisch in der Struktur verteilt sind. [41] Im RhPO₄ liegt Rhodium in oktaedrischer und Phosphor in tetraedrischer Umgebung vor. Die Oktaeder sind im Unterschied zu Rutil nicht entlang einer Achse zu unendlichen Strängen verknüpft und werden durch Phosphattetraeder verbunden. [42] Interessant ist in diesem Kontext die Fragestellung, ob eine Verbindung aus RhVO₄ und RhPO₄ möglich ist. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob ein Mischkristall aus beiden Verbindungen gebildet wird, oder ob eine diskrete Verbindung entsteht. Denkbar wäre beispielsweise eine Verbindung ähnlich der CrVO₄-Struktur, da dort die charakteristischen Stränge der Rutilstruktur durch Tetraeder miteinander verknüpft sind. [67]

2.2.2.1 Synthese

Zur Synthese von Rh_2VPO_8 wurden verschiedene Methoden angewandt. Eine Synthese erfolgte über einen nasschemischen Weg, bei dem Rhodium(III)-nitratlösungen (Einzelheiten s. Abschn. 8; Tab. 2.2.2) mit NH_4VO_3 und H_3PO_4 bzw. $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ in entmineralisiertem Wasser gelöst wurden. Nach anschließendem Eindampfen der Lösung wurde der Rückstand bei höheren Temperaturen an Luft nachgetempert (Experimente 7, 9, 10). Alternativ wurde zuvor hergestelltes Rh_2O_3 (s. Abschn. 8) mit V_2O_5 bzw. NH_4VO_3 und $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ verrieben und anschließend getempert (Experimente 8, 11, 12). In den Experimenten 11 und 12 wurden Vorläuferverbindungen für Kristallisationsexperimente synthetisiert, daher wurden diese nur bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Quarzglasampullen wurden bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ als Tiegelmateriale benutzt. Bei höheren Temperaturen hafteten die Reaktanden zunehmend an der Glaswand fest, sodass dort Korundtiegel verwendet wurden. Als Produkt entstanden bei allen Experimenten schwarze, zusammengesinterte Festkörper.

Tabelle 2.2.2: Zusammenfassung der Experimente zur Synthese von Rh_2VPO_8 .

Nr.	Edukte	Einwaage [mg];[ml] ^{a)}	ϑ [mmol]	t [$^\circ\text{C}$]	t [h]	Produkt nach Tempern (Guinieraufnahme)
7	Rh-Lösung ^{b)}	10,00	0,12	150	6	keine Untersuchung
	NH_4VO_3	7,16	0,06	400	24	amorph
	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	6,96	0,06	500	24	amorph, RhO_2 -ähnlich
				700	24	amorph, RhO_2 -ähnlich
			900	24	Rh_2VPO_8	
8	Rh_2O_3	253,83	1,00	400	24	amorph
	NH_4VO_3	116,90	1,00	600	24	amorph, RhO_2 -ähnlich
	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	115,42	1,00	900	240	Rh_2VPO_8
9	Rh-Lösung ^{c)}	10,00	0,17	150	6	keine Untersuchung
	NH_4VO_3	15,02	0,13	700	24	RhVO_4
	H_3PO_4	0,42	0,04	900	24	Rh_2VPO_8 , RhVO_4
10	Rh-Lösung ^{c)}	10,00	0,17	150	6	keine Untersuchung
	NH_4VO_3	4,98	0,04	700	24	amorph, Rh_2VPO_8
	H_3PO_4	1,29	0,13	900	24	Rh_2VPO_8 , RhPO_4
11	Rh_2O_3	507,46	2,00	400	1	amorph
	V_2O_5	181,62	1,00	600	24	amorph, RhO_2 -ähnlich
	H_3PO_4	230,03	1,00			
12	Rh_2O_3	63,3	0,25	400	3	amorph
	V_2O_5	22,71	0,13	600	24	amorph, RhO_2 -ähnlich
	$(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$	29,31	0,25			

a) Feststoffe: Angabe in mg; Flüssigkeiten: Angabe in ml

b) $c = 0,012\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

c) $c = 0,017\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

Zur Kristallisation von Rh_2VPO_8 wurden drei unterschiedliche Methoden angewandt (s. Tab. 2.2.3). Mehrere Versuche, aus einer Schmelze durch Verdampfen oder nachträgliches Entfernen eines Flussmittels (v.a. P_4O_{10} und V_2O_5) Einkristalle zu züchten, schlugen fehl. Die so erhaltenen Kristalle waren entweder zu klein für eine Untersuchung, es fand keine Reaktion statt oder das Flussmittel reagierte mit den Edukten. Isothermes Tempern in einer evakuierten Quarzglasampulle mit PtCl_2 führte zu einem Aufschmelzen des Produkts und griff die Ampullenwand an, sodass im Produkt SiO_2 nachgewiesen werden konnte. Messbare Einkristalle konnten über einen chemischen Gasphasentransport von $1050\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 1000\text{ }^\circ\text{C}$ mit PtCl_2 und Te erhalten werden. Die transportierten Kristalle wiesen eine schwarze Farbe auf, kristallisieren in isometrischen Quadern und sind stark verwachsen. Auch die transportierte Menge an Kristallen ist sehr gering und beträgt nur wenige Milligramm. In Tabelle 2.2.3 ist eine Übersicht aller durchgeführten Experimente zur Einkristallzüchtung und der dabei entstandenen Produkte dargestellt.

Tabelle 2.2.3: Zusammenfassung der Kristallisationsexperimente zur Synthese von Rh_2VPO_8 . Ausgangsmaterial: Experimente 11 und 12 (s. Tab. 2.2.2)

Methode	Transportmittel/ Flussmittel	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Dauer [d] ^{d)}	Ergebnis (Senke)
Flux ^{a)}	K_2CO_3	25→950→700	0,4; 0,3; 2	Rh , V_2O_5 , VO_2
Flux ^{a)}	KCl	25→950→800	0,5; 0,5; 3,1	Rh_2O_3 , V_2O_5
Flux ^{b)}	$(\text{NH})_4\text{H}_2\text{PO}_4$	25→1000→700	0,5; 6; 0,5	Rh_2O_3 , V_2O_5
Flux ^{a)}	V_2O_5	25→1000→690	0,7; 3; 6,3	Al_2O_3 , RhVO_4
Flux ^{a)}	BaCl_2	25→1050→850	0,8; 3; 4,2	$\text{BaRh}_6\text{O}_{12}$
Flux ^{b)}	V_2O_5	25→1000→500	0,7; 12; 0,5	Rh_2VPO_8
CVT ^{c)}	PtCl_2Te	950 → 900	7	kein Transport
CVT ^{c)}	PtCl_2Te	1000 → 950	14	Rh_2VPO_8
CVT ^{c)}	PtCl_2	1000 → 950	14	Rh_2VPO_8
CVT ^{c)}	PtCl_2 , Te	1050 → 1000	10	Rh_2VPO_8
CVT ^{c)}	PtCl_2	1050 → 1000	10	Rh_2VPO_8
Tempern ^{c)}	PtCl_2 , Te	1150	4,2	Rh_2VPO_8 , SiO_2
Tempern ^{c)}	PtCl_2	1150	4,2	Rh_2VPO_8 , SiO_2

a) Korundtiegel

b) Glaskohlenstoff

c) Quarzampulle

d) Schmelzkristallisation: Aufheizdauer; Verweildauer; Abkühldauer

2.2.2.2 Charakterisierung mittels Röntgenbeugung am Pulver

Die Produkte der durchgeführten Experimente (s. Tab. 2.2.2) wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie ausgewertet. Bis 600 °C fand keine Reaktion der Edukte statt, bei höheren Temperaturen ($\vartheta \geq 700$ °C) zeigten sich wenige Reflexe von Rh_2VPO_8 (s. Abb. 2.2.2). Im Rahmen von Untersuchungen entlang des quasibinären Schnitts RhVO_4 - RhPO_4 wurden die Experimente 9 („ $\text{Rh}_2\text{V}_{1,5}\text{P}_{0,5}\text{O}_8$ “) und 10 („ $\text{Rh}_2\text{V}_{0,5}\text{P}_{1,5}\text{O}_8$ “) durchgeführt. Dabei zeigte sich in Beugungsaufnahmen neben Rh_2VPO_8 nur RhVO_4 bzw. RhPO_4 , wodurch eine Phasenbreite ausgeschlossen werden kann.

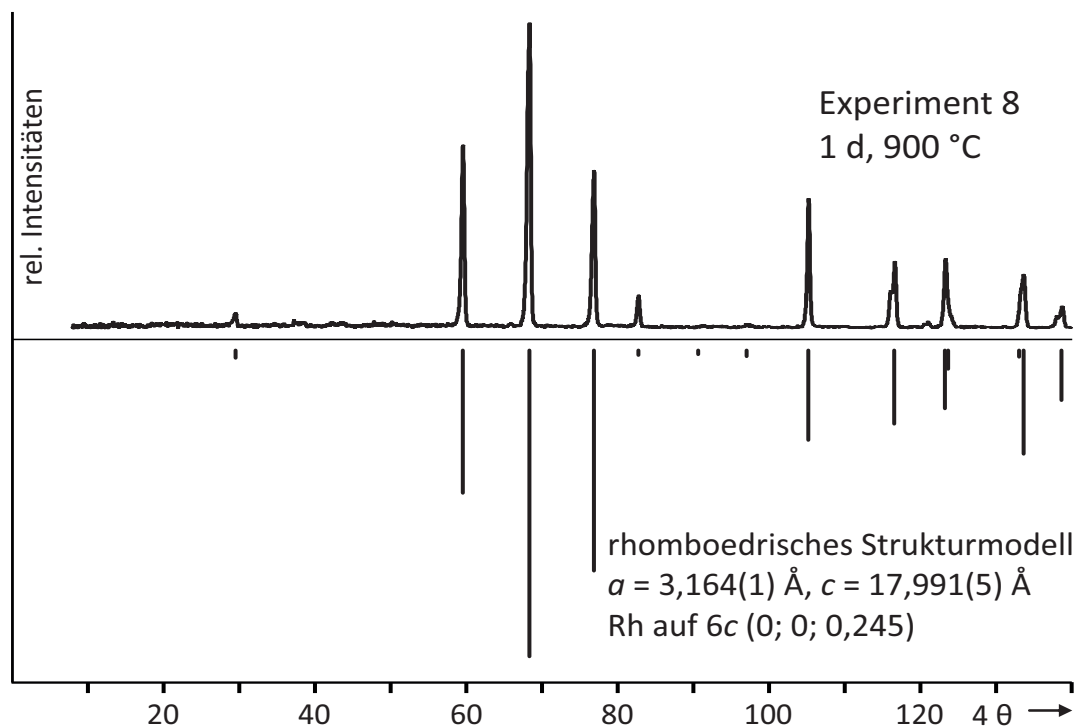


Abbildung 2.2.2: Pulverdiffraktogramm der unbek. Phase Rh_2VPO_8 aus Experiment 8 mit einer Simulation des rhomboedrischen Strukturmodells mit Rhodium.

Zur Kristallstrukturbestimmung wurde mit den Pulverdaten von Rh_2VPO_8 zunächst ein Indizierungsversuch mit dem Programm DICVOL [68] unternommen. Alle intensiven Reflexe konnten mit einer rhomboedrischen Zelle indiziert werden. Anschließend wurden die erhaltenen Gitterparameter mit dem Programm SOS optimiert, welches durch eine Korrektur mit einem Tiefquarz-Standard genauere Gitterparameter liefert (s. Anhang Tab. 10.4.4 $a = 3,164(1)$ Å; $c = 17,991(5)$ Å). Als Raumgruppe wurde anhand der Indizierung und den damit folgenden Auslöschungsbedingungen die Raumgruppe $R\bar{3}m$ bestimmt. Nach der Kenntnis der Metrik wurde versucht, eine Kristallstruktur aus den Pulverdaten mithilfe des Programms ENDEAVOUR zu ermitteln. Mehrere Versuche,

auch mit vorgegebenen Strukturfragmenten ($[\text{PO}_4]$ -Gruppen, $[\text{RhO}_6]$ -Gruppen), führten zu keiner sinnvollen Strukturlösung. Aus den Rechnungen konnten jedoch Rückschlüsse auf die Schwermetallpositionen (Rh, V, P) gezogen werden. Diese scheinen in der Struktur ähnlich zu einer kubisch dichtesten Packung angeordnet zu sein. Das einfachste Strukturmodell in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ enthält nur Rhodium auf der Wyckoff-Lage $6c$ mit den Koordinaten $(0, 0, 1/4)$. Der Abstand zwischen zwei Rhodiumatomen in der a, b -Ebene entspricht dem Gitterparameter a , entlang der c -Achse folgen die Rhodiumschichten in der Stapelfolge ABC aufeinander (s. Abb. 2.2.3). Eine Simulation anhand dieses rhomboedrischen Strukturmodells stimmt gut mit dem experimentellen Beugungsdiagramm überein. Die Aufspaltung der Reflexe bei höheren Winkeln wird jedoch nicht erklärt, was bereits auf eine zu kleine Elementarzelle oder eine Zelle mit zu hoher Symmetrie hindeutet. Das Modell kann zusätzlich verbessert werden, indem die Position von Rhodium geringfügig entlang der c -Achse verschoben wird (s. Abb. 2.2.2 Wyckoff-Lage $6c$ mit den Koordinaten $(0, 0, 0,245)$ statt $6c$ $(0, 0, 0,25)$). Dies führt zu einer geringen Verschiebung der Elektronendichte ober- und unterhalb der Stapelebenen ABC entlang der kristallographischen c -Achse und ist bereits ein Hinweis für eine ungleiche Verteilung der Schwermetalle Rh, V und P innerhalb der Schichten ABC.

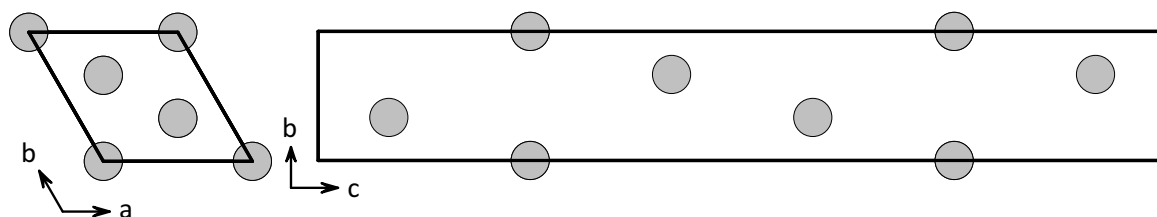


Abbildung 2.2.3: Rhomboedrisches Strukturmodell von Rh_2VPO_8 basierend auf Röntgenpulverdiffraktogrammen mit den Gitterparametern $a = 3,164(1) \text{ \AA}$; $c = 17,991(5) \text{ \AA}$ und Rhodium auf der Wyckoff-Lage $6c$ mit den Koordinaten $(0; 0; 0,245)$.

Rh_2VPO_8 wurde auch am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mittels Elektronenbeugung untersucht (s. Abb. 2.2.4). Auch dabei wurde trigonale Symmetrie gefunden. Die Elementarzelle aus der Röntgenpulverbeugung stimmt mit jener aus der Elektronenbeugung überein. Auffällig ist, dass entlang der a -Achse schwache Überstrukturreflexe erkennbar sind, welche zu einem 9-fach größeren Gitterparameter a ($a, b = 28,511 \text{ \AA}$) führen würden ($a_{\text{super}} = 9a_{\text{sub}}, b_{\text{super}} = 9b_{\text{sub}}, c_{\text{super}} = c_{\text{sub}}$). Zur Beschreibung der Struktur wäre demnach eine 81-fach vergrößerte Zelle im Vergleich zu der Elementarzelle aus der Röntgenpulverbeugung notwendig. Allerdings besitzt nur ein kleiner Teil dieser Reflexe eine signifikante Intensität, was im Einklang mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen steht.

Zusätzlich zur Beugung am Pulver konnte ein Einkristall untersucht werden. Die Indizierung des Einkristalls erfolgte in einer monoklinen, C -zentrierten Zelle mit den Gitterparametern $a = 5,4850(4) \text{ \AA}$; $b = 3,1666(2) \text{ \AA}$; $c = 6,2706(4) \text{ \AA}$ und $\beta = 106,952(2)^\circ$ (Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit dem monoklinen Modell s. Anhang Tab. 10.4.5). Die Zelle der monoklinen Indizierung kann in die rhomboedrische Zelle ($a = 3,164(1) \text{ \AA}$; $c = 17,991(5) \text{ \AA}$) transformiert werden. Die Umrechnung ist über die Beziehung $a_{hex} = 1/2a_{mono} + 1/2b_{mono}$, $b_{hex} = b_{mono}$, $c_{hex} = a_{mono} + 3b_{mono}$ gegeben. Die monokline sowie die hexagonale Elementarzelle sind mit unterschiedlichen Farben in der Elektronenbeugung dargestellt (s. Abb. 2.2.4).

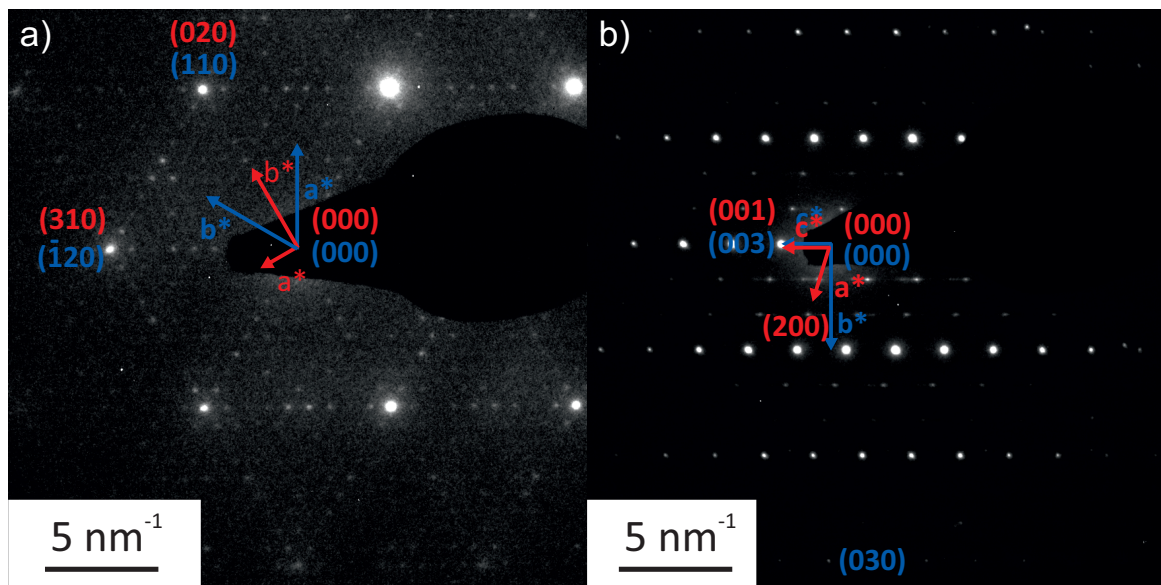


Abbildung 2.2.4: Elektronenbeugungsaufnahmen von Rh_2VPO_8 entlang $[001]$ (a) und $[100]$ bzw. $[010]$ (b)). Die reziproken Achsen und Indizierungen des rhomboedrischen Modells sind in blau und die des monoklinen Modells in rot dargestellt.

2.2.2.3 Einkristallstrukturanalyse

Für die Einkristallstrukturanalyse wurden die über chemischen Gasphasentransport gewonnenen Kristalle untersucht (s. Tab. 2.2.3). Deren Tendenz zur Verzwillingung ist sehr groß, weshalb ein sehr kleiner Einkristall mit den Abmessungen $0,024 \times 0,026 \times 0,036 \text{ mm}^3$ herausgesucht und vermessen wurde. Präzessionsaufnahmen des reziproken Raums (s. Abb. 10.6.1) zeigen diffuse Intensitäten, was auf Fehlordnung in der Struktur schließen lässt.

Für die Integration von Rh_2VPO_8 wurde eine monokline Zelle gewählt. Es treten integrale Auslöschbedingungen auf, welche zu einer C -zentrierten Zelle führen. Zonale und serielle Auslöschbedingungen führen zum Extinktionssymbol $C1\bar{1}$ und abhängig

von der Punktgruppe zu den möglichen Raumgruppen $C2$, Cm oder $C2/m$.

Während der Verfeinerung in verschiedenen Raumgruppen wurde festgestellt, dass zentrosymmetrische Raumgruppen ($C2/m$, $P\bar{1}$) deutlich schlechtere Ergebnisse lieferten. Das beste Modell wurde in der Raumgruppe $C2$ erhalten.

Im Rahmen der Strukturlösung wurden zunächst mit direkten Methoden zwei Startpunktlagen von Rhodium bestimmt. Die Position von zwei weiteren Lagen für Sauerstoff konnte mittels Differenzfourieranalyse ermittelt werden. Eine Rhodiuumlage wies ein Elektronendefizit auf, sodass auf dieser Position zusätzlich Vanadium und Phosphor verfeinert wurde. Die Verfeinerung gelang nur, wenn für Vanadium und Phosphor ein äquimolares Verhältnis angenommen wurde und die Position sowie die Auslenkungsparameter aller drei Atome zusammenhängend verfeinert wurden. Eine Verfeinerung in Übereinstimmung mit der Summenformel ohne Rhodium auf der zweiten Lage gelang nicht und führte zu einer 130%igen Besetzung mit Vanadium, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Zusätzlich wurde die Besetzung eines Sauerstoffatoms verfeinert, da auch hier Defizite in der Elektronendichte auftraten.

Die Auslenkungsparameter konnten bis auf ein Sauerstoffatom anisotrop verfeinert werden. Der Auslenkungsparameter für die gemischte Position von Rhodium, Vanadium und Phosphor liegt dabei höher, als dies für Metalle üblich ist. Die Elektronendichte ist in der monoklinen Zelle entlang in der a, b -Ebene verzerrt. Die Einführung eines Split-Atom-Modells mit Vanadium und Phosphor zur besserer Beschreibung dieser Elektronendichteverteilung führte zu keinem sinnvollen Ergebnis.

Durch die unabhängige Verfeinerung der Besetzung der dreifach besetzten Metallage und der Sauerstoffposition ergibt sich eine Summenformel, bei der keine Ladungsneutralität gegeben ist. Dabei ist der Besetzungsparameter der Sauerstoffposition vermutlich nicht genau bestimmt, da der Streuquerschnitt von Sauerstoff gering und der resultierende Fehler groß ist. Trotz guter Gütewerte weist das Modell Mängel auf, da die statistische Besetzung einer Lage mit drei kristallographisch sehr unterschiedlichen Atomen (Rh, V, P) fragwürdig erscheint. Eine Übersicht aller Verfeinerungs- und Atomparameter sind in den Tab. 2.2.4, 2.2.5 und 2.2.6 dargestellt.

Tabelle 2.2.4: Übersicht zu den kristallographischen Daten von Rh_2VPO_8 und dessen Strukturmodell.

Parameter	Werte der Verfeinerung
Strukturformel	Rh_2VPO_8
Summenformel	$Rh_{2,14}V_{0,92}P_{0,92}O_{5,94}$
Molmasse [g/mol]	390,62
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2$
Gitterparameter a [Å], b [Å], c [Å], β [°]	5,4850(4), 3,1666(2), 6,2706(4), 106,952(2)
Zellvolumen V [Å ³]	104,18
Zahl der Formeleinheiten Z	1

Fortsetzung Tabelle 2.2.4

Parameter	Werte der Verfeinerung
berechnete Dichte [g/cm ³]	5,61
F(000)	178,78
Kristallfarbe	schwarz
Kristallform	isometrische Quader
Kristallgröße [mm ³]	0,024 x 0,026 x 0,036
Röntgenstrahlung, Wellenlänge	Mo-K _{α1} , λ = 0,71073 Å
Temperatur	298
Absorptionskorrektur	semiempirisch (multiscan)
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	10,165
Extinktionskoeffizient	0,070(2)
Zwillingsgesetz, Anteil	$\bar{1} 0 0 0 \bar{1} 0 0 0 \bar{1}$, 30,9 %
gemessener Winkelbereich [°]	3,40 < θ < 34,99
Messbereich	-8 ≤ h ≤ 8, -5 ≤ k ≤ 5, -10 ≤ l ≤ 10
Zahl der gemessenen Reflexe	1971
Zahl der unabhängigen Reflexe	463
Parameter	28
Gütefaktor der Mittelung R_{int}	0,038
Gütwerte R_1 ^{a)} ; wR_2 ^{b)} [$F_0 < 4\sigma F_0$]	0,0319; 0,0741
Goof ^{c)}	1,099
Restelektronendichte min; max [e·Å ⁻³]	-1,76; 3,72

$$a) R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad b) wR_2 = \frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)} \quad c) Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2/m - n}{m - n}}$$

Tabelle 2.2.5: Übersicht der Wyckofflagen, Atompositionen und isotropen Auslenkungsparameter von Rh₂VPO₈.

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{iso/eq}$ [Å ²]
Rh2	2d	0,5	0,29261(2)	0,5	1	0,0066(3)
Rh1	2a	0,5	0,794(7)	1	0,07(4)	0,0317(7)
V1	2a	0,5	0,794(7)	1	0,465(4)	0,0317(7)
P1	2a	0,5	0,794(7)	1	0,465(4)	0,0317(7)
O1	4c	0,6138(9)	0,79(1)	0,3410(8)	1	0,008(1)
O2	4c	0,165(4)	0,74(1)	0,011(3)	0,48(4)	0,03(1)

Tabelle 2.2.6: Übersicht der anisotropen Auslenkungsparameter von Rh_2VPO_8 .

Atom	$U_{11} [\text{Å}^2]$	$U_{22} [\text{Å}^2]$	$U_{33} [\text{Å}^2]$	$U_{23} [\text{Å}^2]$	$U_{13} [\text{Å}^2]$	$U_{12} [\text{Å}^2]$
Rh2	0,0071(3)	0,0071(4)	0,0059(3)	0	0,0020(2)	0
Rh1	0,040(1)	0,042(1)	0,0107(7)	0	0,0034(5)	0
V1	0,040(1)	0,042(1)	0,0107(7)	0	0,0034(5)	0
P1	0,040(1)	0,042(1)	0,0107(7)	0	0,0034(5)	0
O1	0,008(1)	-	-	-	-	-
O2	0,05(1)	0,02(2)	0,008(6)	-0,001(6)	0,005(6)	0,02(2)

Anhand der verfeinerten Strukturparameter wurde die Simulation eines Pulverdiffraktogramms erstellt und mit einem Experimentellen verglichen (s. Abb. 2.2.5). Die Gitterparameter stammten dabei von einer Indizierung des experimentellen Pulverdiffraktogramms mit dem monoklinen Modell und einer Anpassung mithilfe des Programms SOS. Im Vergleich zu dem rhomboedrischen Modell der Röntgenpulverbeugung, welches ausschließlich Rhodium enthält, passt die Intensität der Reflexe des monoklinen Modells der Einkristallverfeinerung besser zu der experimentellen Pulverbeugung, da sogar Reflexe mit sehr geringer Intensität erfasst werden. Die Aufspaltung der Reflexe im höheren Winkelbereich kann nach wie vor jedoch nicht durch das monokline Strukturmodell beschrieben werden.

2.2.2.4 Beschreibung des Strukturmodells

In der Kristallstruktur von Rh_2VPO_8 sind die Sauerstoffatome in einer hexagonal dichtesten Packung (hdp) angeordnet. In der a,b -Ebene befinden sich dichtest gepackte Schichten von Sauerstoffatomen, welche entlang der Zonenachse $[103]$ in der Stapelfolge A B versetzt beschrieben werden können. Die Kationen der beiden Metalllagen sind in der a,b -Ebene entlang der Zonenachse $[103]$ analog einer kubisch dichtesten Packung (kdp) mit der Stapelfolge A B C angeordnet.

Die asymmetrische Einheit der Struktur besteht aus zwei Kationenlagen und zwei Sauerstofflagen. Aus der Verfeinerung wird ersichtlich, dass jeweils eine Kationenlage und eine Sauerstofflage unterschiedlich gut beschrieben sind. Gut beschrieben werden kann die Metalllage Rh2, welche vollständig mit Rhodium besetzt und von Sauerstoffatomen der Position O1 umgeben ist. Die daraus resultierenden, regulären Oktaeder (Abstände s. Abb. 2.2.6) sind über gemeinsame Kanten innerhalb der a,b -Ebene verknüpft und bilden dort eine Schicht aus (s. Abb. 2.2.7, graue Schicht). Für die Schicht lässt sich die *Niggli*-Formel $\frac{2}{\infty}[\text{RhO}_6]^-$ formulieren.

Die weiteren Polyeder, welche aus der mischbesetzten Kationenlage Rh1/V2/P1 und dem Sauerstoffatom O2 gebildet werden, sind aufgrund der Unzulänglichkeiten des

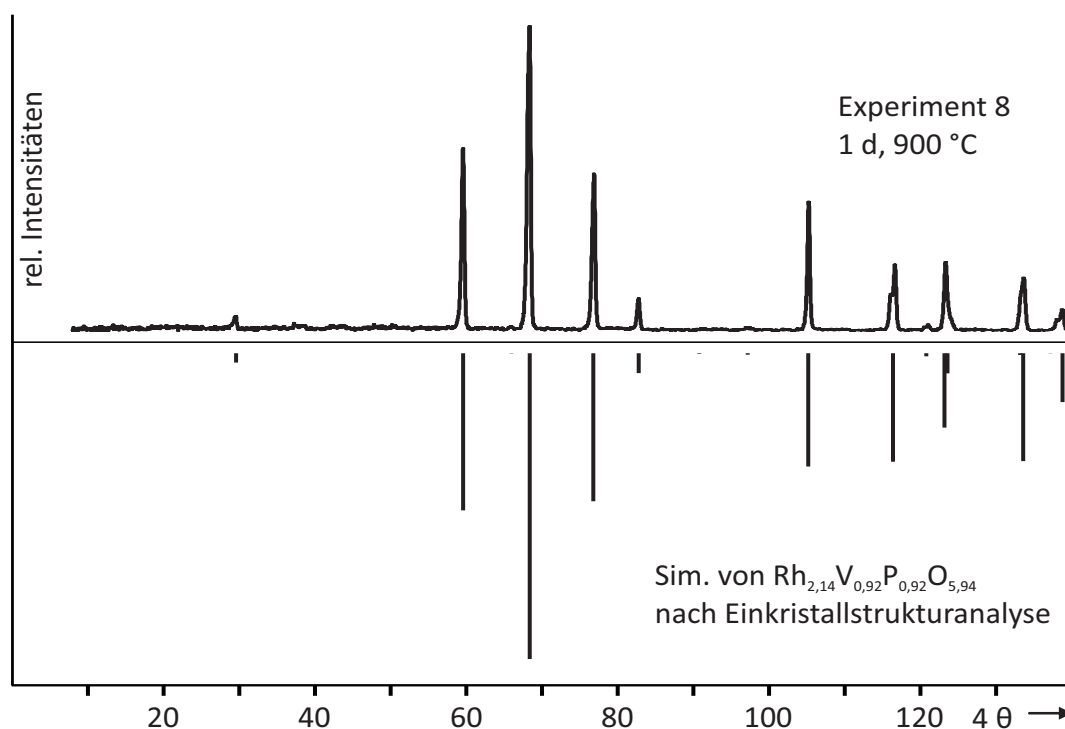


Abbildung 2.2.5: Pulverdiffraktogramm der unbek. Phase Rh_2VPO_8 aus Experiment 8 mit einer Simulation des monoklinen Strukturmodells ($C2$) aus Einkristalldaten mit Gitterparametern aus Pulverdaten nach SOS ($a = 5,482(3) \text{ \AA}$, $b = 3,164(1) \text{ \AA}$, $c = 6,266(2) \text{ \AA}$), $\beta = 106,91(2)^\circ$.

Strukturmodells schlecht beschrieben. Dies äußert sich beispielsweise in ungewöhnlich großen Auslenkungsparametern. Dabei sind die Auslenkungsparameter der Kationenlage tellerförmig und die der Sauerstofflage zigarrenförmig in der a, b -Ebene verzerrt, was zu sehr unterschiedlichen Abständen führt (Abstände s. Abb. 2.2.6). Die Kationenlage ist von zwei gegenüberliegenden Sauerstoffatomen O1 und sechs Sauerstoffatomen O2, welche nahezu in der a, b -Ebene liegen, umgeben. Die Besetzung des Sauerstoffatoms ist jedoch geringer als eins, sodass in der Struktur vermutlich unterschiedliche Polyeder vorliegen. Die durchschnittliche Koordinationszahl beträgt ungefähr fünf, jedoch kann keine Aussage getroffen werden, ob trigonale Bipyramiden oder andere Polyeder vorliegen. Die Polyeder sind in der a, b -Ebene über gemeinsame Kanten verknüpft und durch die Pyramidenspitzen zwischen den regulären Oktaederschichten verbunden, wodurch die Polyeder ähnlich der Rutilstruktur senkrecht zu der Oktaederschicht steht (s. Abb. 2.2.7).

Das monokline Modell der Einkristallverfeinerung und das aus Pulverdaten abgeleitete rhomboedrische Modell stehen in enger struktureller Verwandtschaft (s. Abb. 2.2.7).

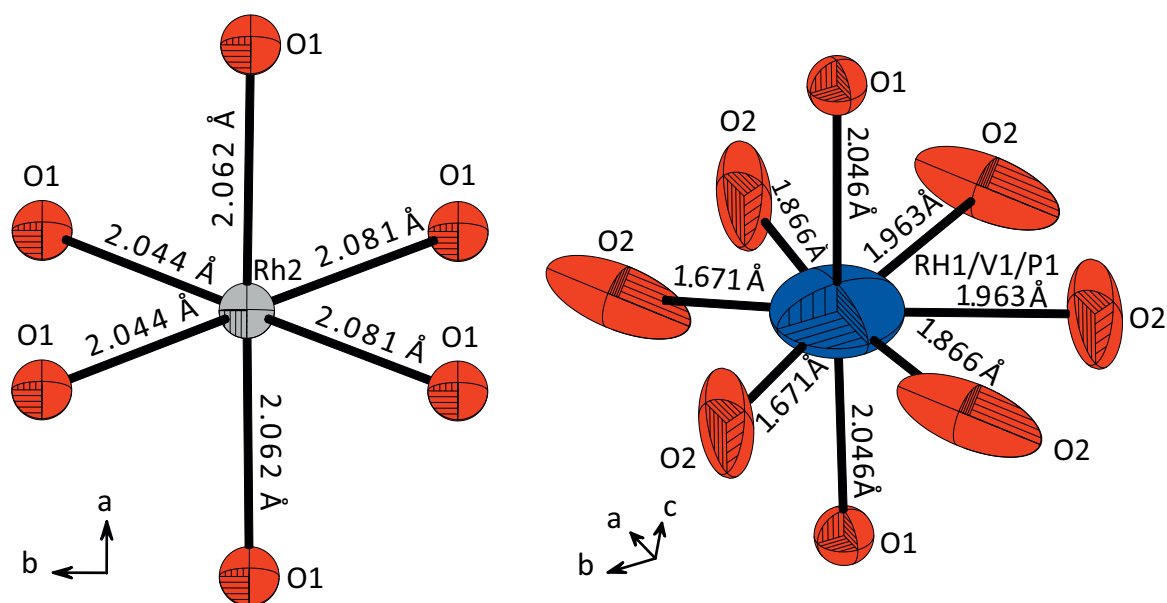


Abbildung 2.2.6: ORTEP-Darstellung der beiden Polyeder von Rh_2VPO_8 nach Einkristallstrukturanalyse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Ellipsoide beträgt 90 %.

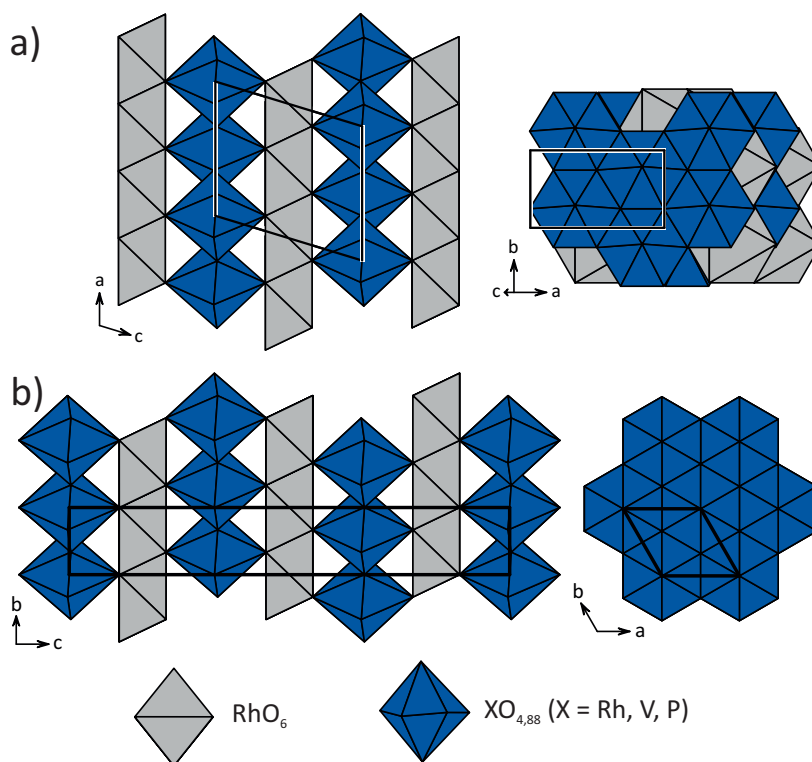


Abbildung 2.2.7: Polyederdarstellung von Rh_2VPO_8 nach Einkristallstrukturanalyse (a), monokline Aufstellung (C_2), entlang $[010]$ und $[103]$) im Vergleich zu der transformierten rhomboedrischen Aufstellung ($R\bar{3}m$) (b), entlang $[100]$ und $[001]$).

2.2.2.5 Beurteilung des Strukturmodells von Rh_2VPO_8

Für Rh_2VPO_8 kann mithilfe verschiedener Analysemethoden ein Strukturmodell abgeleitet werden. Aus Pulverdaten wurde eine rhomboedrische Zelle bestimmt, in welcher durch die Anordnung von Rhodiumatomen analog einer kubisch dichtesten Packung (kdp) das gemessene Diffraktogramm gut wiedergegeben wird. Durch den geringen Streuquerschnitt von Sauerstoff kann aus den Pulverdaten kein Rückschluss auf deren Position sowie die Kationenverteilung Rh, V, P gezogen werden.

Das Modell kann durch die Einkristallverfeinerung von Rh_2VPO_8 verbessert werden. Die Indizierung der Beugungsdaten erfolgte dabei in einer monoklinen Zelle, welche auch mit der rhomboedrischen Zelle aus den Pulverdaten in Einklang gebracht werden kann. Dabei finden sich Schichten regulärer $[\text{Rh}_2\text{O}_6]$ -Oktaeder innerhalb der monoklinen a, b -Ebene, welche mit Polyedern einer mischbesetzten Kationenlage und dem Sauerstoffatom O2 verbunden sind. Das verbesserte Modell aus der Einkristallbeugung beschreibt auch das experimentelle Pulverdiffraktogramm besser, ist jedoch trotz guter Gütewerte kritisch anzusehen. Die mischbesetzte Lage mit drei kristallchemisch sehr unterschiedlichen Kationen zu besetzen erscheint fragwürdig. Die Elektronendichte ist dabei innerhalb der a, b -Ebene verzerrt. Erwartet wird eine Verzerrung in Richtung der c -Achse, da so eine tetraedrische Koordination für Phosphor möglich wäre. Zudem folgt durch die Besetzung der gemischten Kationenlage mit Rhodium neben Vanadium und Phosphor und der Verfeinerung des Besetzungsfaktors von O2 eine Summenformel, die nicht mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Grund dafür könnte ein falscher Skalierungsfaktor durch die Verfeinerung der Kationenlage Rh2 ausschließlich mit Rhodium sein, obwohl dort bereits Vanadium statistisch verteilt sein könnte.

Ferner deuten Elektronenbeugungsaufnahmen Überstruktureffekte an, welche auf eine 81-fach vergrößerte Elementarzelle hindeuten ($9 \cdot a_{hex}, 9 \cdot b_{hex}$). Ein richtiges Strukturmodell kann demnach nur mit einer vergrößerten Elementarzelle beschrieben werden. Beim bisherigen Strukturmodell mit einer deutlich kleineren Elementarzelle überlagern auf einer Position alle unterschiedlichen Polyeder, sodass nur eine Mittelung beobachtet werden kann.

Ein Vergleich mit RhO_2 [62] (Rutilstruktur) zeigt, dass es teils ähnliche und teils abweichende Strukturelemente gibt. Analog zu der Rutilstruktur sind die Oktaeder über gemeinsame Kanten verknüpft. Zudem sind die einzelnen Schichten durch eckenverknüpfte und um 90° gedrehte Polyeder miteinander verbrückt. In der Struktur befinden sich ferner Oktaeder und für das Sauerstoffatom O2 eine trigonal-planare Koordination wieder. Im Unterschied zu der Rutilstruktur bilden die kantenverknüpften Oktaeder keine unendlichen Stränge aus, sondern sind schräg in der a, b -Ebene angeordnet. Zusätzlich ist das Sauerstoffatom O1 nicht trigonal-planar, sondern annähernd tetraedrisch von Kationen koordiniert.

Ähnlichkeit weist die Struktur von Rh_2VPO_8 zur Humitstrukturfamilie auf. Bei den Humitmineralien handelt es sich um Inselsilikate mit der Zusammensetzung $(\text{M}_2^{\text{II}}\text{SiO}_4)_m(\text{M}^{\text{IX}}\text{X})_2$. Das Mineral Humit $(\text{Mg,Fe})_7(\text{SiO}_4)_3(\text{F,OH})_2$ wurde 1813 von Jac-

ques Louis de Bournon untersucht und nach Sir Abraham Hume benannt. [69] Mineralien der Humitgruppe bestehen für das Kation M aus oktaedrisch koordiniertem Magnesium, welches durch andere Metalle (Fe, Mn, Ti, Zn) partiell substituiert sein kann und Schichten aus kantenverknüpften Oktaeder bildet. In diesen Schichten sind einzelne Oktaeder durch Inselsilikate ersetzt, welche mit Sauerstoffatomen der Oktaeder verknüpft sind. Ein ähnliches Verknüpfungsmuster der Poyleder wird für die Struktur von Rh_2VPO_8 vermutet, wobei Rhodium den Platz der M -Kationen einnimmt und Phosphat anstelle von Silikat vorliegt. 1969 gelang es Gibbs, die Kristallstruktur von $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$ aufzuklären. [70] Dies zählt bereits zu der Amphibolgruppe, in welcher das Magnesium ebenfalls oktaedrisch koordiniert ist und die Silikatgruppen untereinander eckenverknüpft sind (Kettensilikate). Im Unterschied zum Humit, in dessen Struktur die Tetraeder in allen Oktaederschichten verteilt sind, bilden sich in der Amphibolstruktur Schichten aus kantenverknüpften Oktaedern, welche durch Schichten eckenverknüpfter Silikate verbunden sind (s. Abb. 2.2.8). Die Strukturelemente von Rh_2VPO_8 sind ähnlich zu denen der Amphibolgruppe. Schichten kantenverknüpfter Oktaeder finden sich in beiden Strukturen wieder, welche im Fall der Amphibolgruppe durch Tetraeder und im Fall von Rh_2VPO_8 durch nicht näher bestimmte Polyeder verknüpft sind. Ein großer Unterschied besteht in der Verteilung der Kationen beider Strukturen zwischen den Oktaederschichten: In der Amphibolgruppe befinden sich die Siliziumkationen alternierend in den Schwerpunkten der Tetraederlücken, wohingegen die Kationen Rh, V, P von Rh_2VPO_8 alle in der Mitte der Polyederschicht liegen und der räumliche Abstand der Oktaederschichten größer als jener der Amphibolgruppe ist.

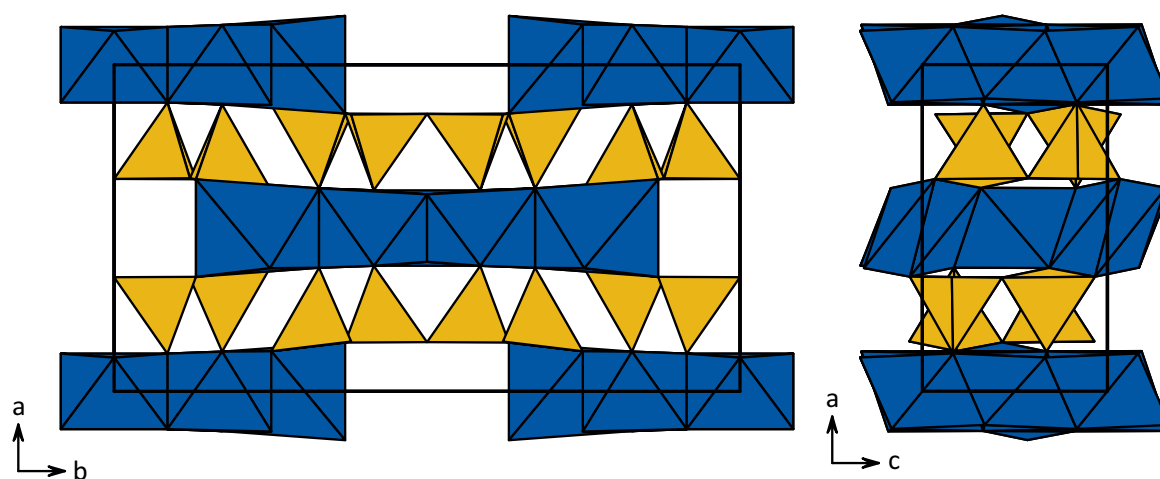


Abbildung 2.2.8: Polyederdarstellung der Kristallstruktur von $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$.

2.2.2.6 Physikalische Charakterisierung von Rh_2VPO_8

Zur physikalischen Charakterisierung wurden Proben von Rh_2VPO_8 mittels magnetischer Messungen, ^{31}P -MAS-NMR Spektroskopie und Leitfähigkeitsmessungen untersucht. Erwartet wurde eine Verbindung bestehend aus Rh^{3+} und V^{5+} , welche ein ähnliches Verhalten wie $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ zeigen sollte. Bereits die schwarze Farbe spricht gegen diese Erwartung.

Magnetische Messungen (s. Abb. 2.2.9) deuten auf paramagnetisches Verhalten hin. Da die Suszeptibilität temperaturabhängig ist, wird vermutet, dass dies auf das Vorhandensein von ungepaarten Elektronen zurückzuführen ist. Eine Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur zeigt hyperbolisches Verhalten, was nach der van Vleck Gleichung des mikroskopischen Magnetismus auf sehr hohe und gleichzeitig sehr niedrige angeregte Zustände schließen lässt (s. Fall 3 in Tab. 7.4.1). Analytisch kann daraus die Suszeptibilität als Kombination einer Curiekonstante (niedrige angeregte Zustände) und einem TIP (hohe angeregte Zustände) gefolgert werden. Eine Anpassung der Curiekonstante ergibt einen Wert von $C = 0,0333 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ und einen Korrekturterm α des TIPs in Höhe von $618 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$. In Abb. 2.2.9 ist der gemessene Magnetismus und die daraus berechneten Anteile des Spinmagnetismus und des TIPs dargestellt.

Das Vorhandensein von ungepaarten Elektronen kann nur erklärt werden, wenn Rhodium oxidiert und Vanadium gleichzeitig reduziert wird ($\text{Rh}_2^{\text{III}}\text{V}^{\text{V}}\text{P}^{\text{V}}\text{O}_8 \longleftrightarrow \text{Rh}^{\text{III}}\text{Rh}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{IV}}\text{P}^{\text{V}}\text{O}_8$) oder ein Sauerstoffdefizit oder -überschuss vorliegt. Für den Fall der gleichzeitigen Oxidation/Reduktion von Rhodium und Vanadium ist der Zusammenhang zum magnetischen Moment über folgende Beziehung gegeben (s. Gl. 2).

$$\chi_{ges} = (1-X)\chi_{\text{TIP}}(\text{Rh}^{3+}) + X\chi_{\text{TIP}}(\text{Rh}^{4+}) + X\chi_{\text{Curie}}(\text{Rh}^{4+}/\text{V}^{4+}) \quad (2)$$

Der beobachtete, gesamte TIP von $618 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ (bezogen auf 1 Mol Substanz - Rh_2VPO_8 ; auf ein Mol Rhodium $309 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$) setzt sich anteilig aus dem beider Oxidationsstufen von Rhodium zusammen. Während der TIP für Rh^{3+} -Verbindungen oft zwischen $50 \cdot 10^{-6}$ - $150 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ liegt, wird für Rh^{4+} -Verbindungen ein höherer TIP mit Werten zwischen $300 \cdot 10^{-6}$ - $600 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ beobachtet (jeweils bezogen auf 1 Mol Rhodium). Dennoch ist der experimentell bestimmte TIP ungewöhnlich hoch. Für den Spinmagnetismus der ungepaarten Elektronen folgt aus obiger Annahme, dass der Gesamtspin $S = 1$ ($S = 1/2 (\text{Rh}^{4+}) + S = 1/2 (\text{V}^{4+})$) beträgt. Wird die spin-only Näherung angenommen, kann aus dem linearen Teil des anteiligen Spinmagnetismus von $\mu_{\text{eff}} = 0,521 [\mu_{\text{B}}]$ (vgl. $\mu_{\text{eff}} = 2,83 [\mu_{\text{B}}]$ für zwei Mol ungepaarte Elektronen) die Anzahl der ungepaarten Elektronen auf einen Wert von 0,13 bestimmt werden (s. Abb. 2.2.9). Damit beträgt der Anteil X der obigen Gleichung 0,064 für Rh^{4+} und V^{4+} . Nicht berücksichtigt ist dabei die Spin-Bahn-Kopplung von Rh^{4+} .

Verglichen werden kann das magnetische Verhalten mit dem von RhVO_4 , wobei dieses eine Curiekonstante von $C = 0,027 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ mit einer Weisskonstante Θ von $-2,86 \text{ K}$ und ein TIP in Höhe von $108 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweist. [41]

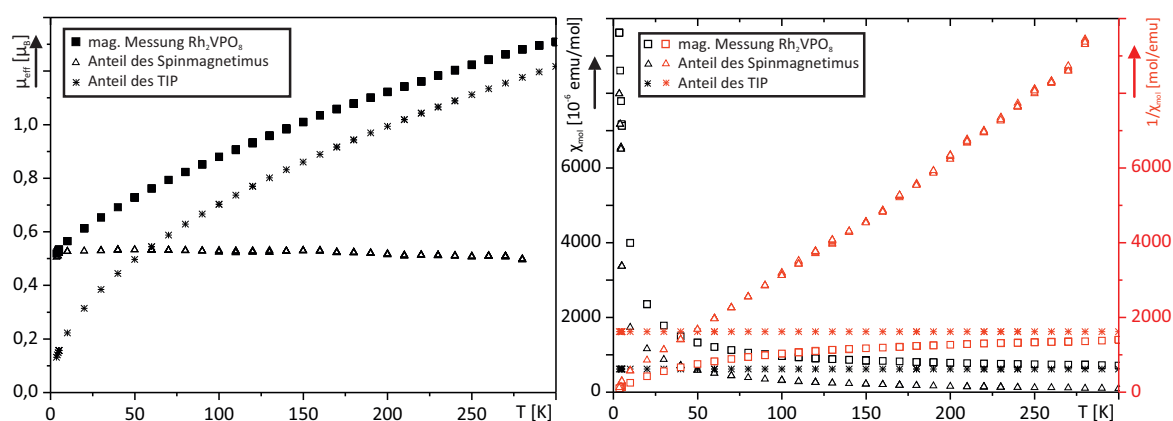


Abbildung 2.2.9: Auftragung des magnetischen Moments (links) und der gemessenen Suszeptibilität von Rh_2VPO_8 (bezogen auf 1 Mol Substanz - Rh_2VPO_8). Dazu sind die Anteile des TIPs und des Spinmagnetismus, welcher aus den ungepaarten Elektronen folgt, aufgetragen.

Ein ^{31}P -MAS-NMR Spektrum (s. Abb. 2.2.10) zeigt insgesamt vier Resonanzen, von denen drei mit annähernd gleicher Intensität zwischen $\delta_{\text{iso}} = 3,4$ ppm bis $\delta_{\text{iso}} = 7,7$ ppm im Vergleich zu Phosphorsäure verschoben sind. Eine weitere Resonanz ist mit geringerer Intensität bei $\delta_{\text{iso}} = 12,1$ ppm hochfeldverschoben. Das Verhältnis der Gruppe der ersten drei Resonanzen zu der einzelnen Resonanz beträgt 7,5. Eine Zuordnung der Resonanzen kann nicht getroffen werden, anhand der Anzahl der Signale kann aber auf mindestens 3 bzw. 4 Phosphorlagen in der Struktur geschlossen werden. Die Anzahl der Phosphorlagen unterstützt die Beobachtung der Elektronenbeugung einer größeren Elementarzelle, da in dem einfachen Strukturmodell der Einkristallverfeinerung nur eine Phosphorposition beschrieben wurde. Die Resonanzen liegen im Bereich üblicher Verschiebungen von Orthophosphaten.

Die Leitfähigkeit von Rh_2VPO_8 ist in Abbildung 2.2.11 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur an (Heißleiter), was ein typisches Verhalten für Halbleiter ist. Aus der Steigung einer Regressionsgeraden der Auftragung $-\ln(\sigma)$ gegen die reziproke Temperatur wurde die Aktivierungsenergie E_A zu 0,79 eV ermittelt. Vergleichbare Leitfähigkeitsmessungen für Rh_2O_3 oder RhVO_4 zeigen eine deutlich geringe Aktivierungsenergie von 0,05 eV [58] bzw. 0,08 eV [41]. Im Fall von RhVO_4 wird angenommen, dass neben $\text{Rh}^{3+}\text{V}^{5+}\text{O}_4$ ein kleiner Teil $\text{Rh}^{4+}\text{V}^{4+}\text{O}_4$ vorliegt. Die Aktivierungsenergie ist dabei niedrig, da die Metallatome statistisch verteilt sind und so ein Ladungstransfer möglich ist. [41] Ein ähnlicher Mechanismus wird für einen Übergang bei Rh_2VPO_8 angenommen, was in Einklang mit der magnetischen Messung steht.

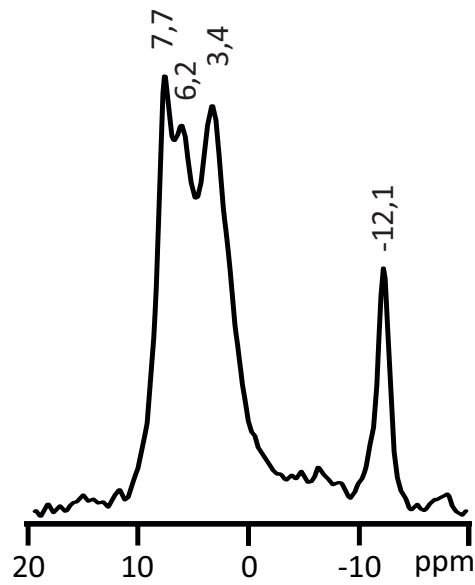


Abbildung 2.2.10: ^{31}P -MAS-NMR Spektrums von Rh_2VPO_8 (Experiment 8, s. Tab. 2.2.2).

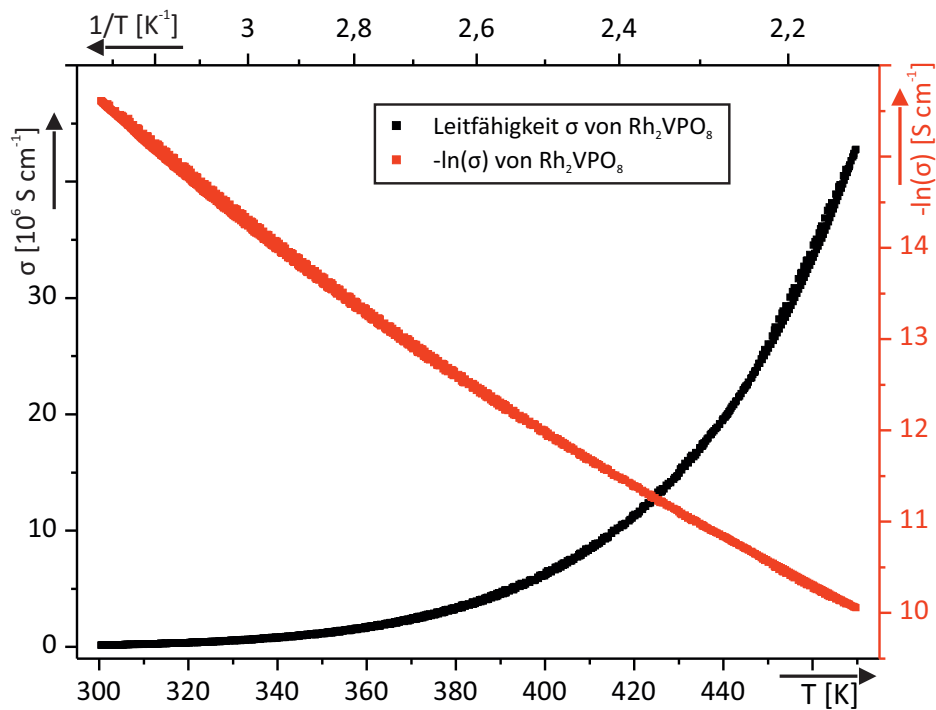


Abbildung 2.2.11: Leitfähigkeitsmessung von Rh_2VPO_8 (Experiment 8, s. Tab. 2.2.2).

2.2.3 Das quasibinäre System $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{P}_4\text{O}_{10}$

Bei Experimenten der Verbindung Rh_2VPO_8 wurde im Bereich hoher Rh_2O_3 - und niedriger P_4O_{10} -Konzentrationen ein bisher nicht bekanntes Beugungsbild beobachtet. Dieser Bereich wurde daraufhin durch weitere Experimente untersucht, um ein mögliches Oxidphosphat näher eingrenzen zu können.

In der Literatur sind bisher nur wenige Oxidphosphate dreiwertiger Übergangsmetalle beschrieben. Die meisten dieser Verbindungen treten in gemischten Valenzen auf und zeichnen sich durch teilweise ungewöhnliche Metall-Sauerstoffpolyeder und deren Verknüpfungsmuster aus (vgl. $\text{Fe}_2\text{O}(\text{PO}_4)$ mit teilweise flächenverknüpften $[\text{FeO}_6]$ -Oktaedern [71]). Bisher konnte bei den dreiwertigen Übergangsmetallen dieser Stoffklasse nur $\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ beschrieben werden, wo Eisen von fünf Sauerstoffatomen koordiniert ist. [39] Weiterhin ist $\text{Eu}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ bekannt, welches sich durch verschiedene Koordinationszahlen und -polyeder von Europium mit Sauerstoff auszeichnet. [40]

Für Rhodium in oxidischen Verbindungen wurden bisher nur reguläre $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder mit Ecken- oder Kantenverknüpfung beobachtet. Hinsichtlich der strukturellen Besonderheiten von literaturbekannten Oxidphosphaten erschien die Synthese und anschließende Strukturaufklärung eines Oxidphosphates von Rhodium interessant.

2.2.3.1 Synthese

Zur Untersuchung eines möglichen Oxidphosphates wurden Experimente mit verschiedenen Zusammensetzungen überprüft. Die Synthese erfolgte ausgehend von einer wasserlöslichen Rhodiumverbindung wie $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ oder $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5,6 \text{H}_2\text{O}$, welche mit wenigen Tropfen Salpetersäure in Lösung gebracht wurden. Als Phosphorquelle diente eine verdünnte Phosphorsäure (Einzelheiten s. Abschn. 8; Tab. 2.2.7). Anschließend wurde die Lösung bei $\vartheta = 150^\circ\text{C}$ eingedampft. Der Rückstand wurde an Luft in Kieselglasampullen bei verschiedenen Temperaturstufen getempert und mittels Pulverdiffraktometrie untersucht. Als Produkt des Temperns wurde bei allen Experimenten ein dunkles Pulver erhalten. Eine Übersicht der Experimente ist in Tab. 2.2.7 dargestellt.

Eine alternative Syntheseroute mit SCS führte zu einer Reduktion von Rhodium nach der Zündung. Beim nachfolgenden Erhitzen über 600°C wurde das Rhodium zu Rh_2O_3 oxidiert. Hinweise auf eine unbekannt Phase wurden nicht beobachtet. Auch durch eine Variation des Reduktionsmittels (Glycin, Zitronensäure) sowie eines Überschusses an Oxidationsmittel (HNO_3) konnte die Reduktion von Rhodium nicht verhindert werden.

Bei den Experimenten mit einem hohen Rhodium/Phosphor Verhältnis (Experimente 16 und 17) wurde beim Tempern ebenfalls ein metallischer Glanz beobachtet, welcher auf die Reduktion von Rhodium zurückzuführen ist. Beim weiteren Erhitzen wurde das Rhodiummetall wieder zu Rhodiumoxid oxidiert.

In vorherigen Experimenten konnte gezeigt werden, dass Vanadium in Rhodiumphos-

phate eingebaut werden kann (vgl. Rh_2VPO_8). Daher sollten die Experimente 17 und 18 zeigen, ob ein Einbau von Vanadium in die bisher unbekannt Struktur möglich ist. Alle Experimente zeigen ein Pulverdiffraktogramm mit Reflexen einer bisher unbekannt Phase. Dieses hat große Ähnlichkeit mit den Reflexen der Verbindung Rh_2VPO_8 . Experiment 15 mit der Zusammensetzung $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$ liefert dabei ein Pulverdiffraktogramm, in dem keine Reflexe einer weiteren Phase wie Rh_2O_3 oder RhPO_4 beobachtet werden.

Tabelle 2.2.7: Zusammenfassung der Experimente zur Synthese des Oxidphosphates.

Nr.	Zusammensetzung	Edukte	Einwaage [mg];[ml] ^{a)}	ϑ [mmol]	t [°C]	Produkt nach Tempern [h]	
13	$\text{Rh}_{13}\text{P}_7\text{O}_{37+x}$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ H_3PO_4	276,38 1,03	1,0 0,5	600	1	amorph
					700	1	amorph
					800	1	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$
					900	1	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$
					1000	1	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, RhPO_4
14	$\text{Rh}_3\text{PO}_{7+x}$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ H_3PO_4	344,25 4,05	1,2 0,4	400	1	amorph
					600	1	amorph
					700	1	amorph, $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$
					800	1	amorph, $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$
					900	1	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$
15	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3^{\text{b)}$ H_3PO_4	101,82 1,45	0,3 0,1	600	5	amorph
					700	5	amorph, $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$
					800	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$
					900	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$
					1000	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, Rh_2O_3
16	$\text{Rh}_9\text{P}_1\text{O}_{16+x}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3^{\text{b)}$ H_3PO_4	98,66 0,63	0,3 0,1	600	5	amorph
					700	5	Rh_2O_3
					800	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, Rh_2O_3
					900	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, Rh_2O_3
					900	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, Rh_2O_3
17	$\text{Rh}_{16}\text{P}_3\text{V}_1\text{O}_{34+x}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3^{\text{b)}$ H_3PO_4 NH_4VO_3	100,03 1,07 4,16	0,3 0,1 0,04	600	5	amorph
					700	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, Rh_2O_3
					800	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, Rh_2O_3
					800	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, Rh_2O_3
					900	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, Rh_2O_3
18	$\text{Rh}_{14}\text{P}_5\text{V}_1\text{O}_{36+x}$	$\text{Rh}_2\text{O}_3^{\text{b)}$ H_3PO_4 NH_4VO_3	97,51 1,98 4,79	0,3 0,2 0,04	600	5	amorph
					700	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$
					800	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, Rh_2O_3
					800	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, Rh_2O_3
					900	5	$\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$, Rh_2O_3

a) Feststoffe: Angabe in mg; Flüssigkeiten: Angabe in ml

b) $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5,6 \text{H}_2\text{O}$

Zur besseren Übersichtlichkeit können die einzelnen Experimenten in einem Phasendreieck dargestellt werden (s. Abb. 2.2.12).

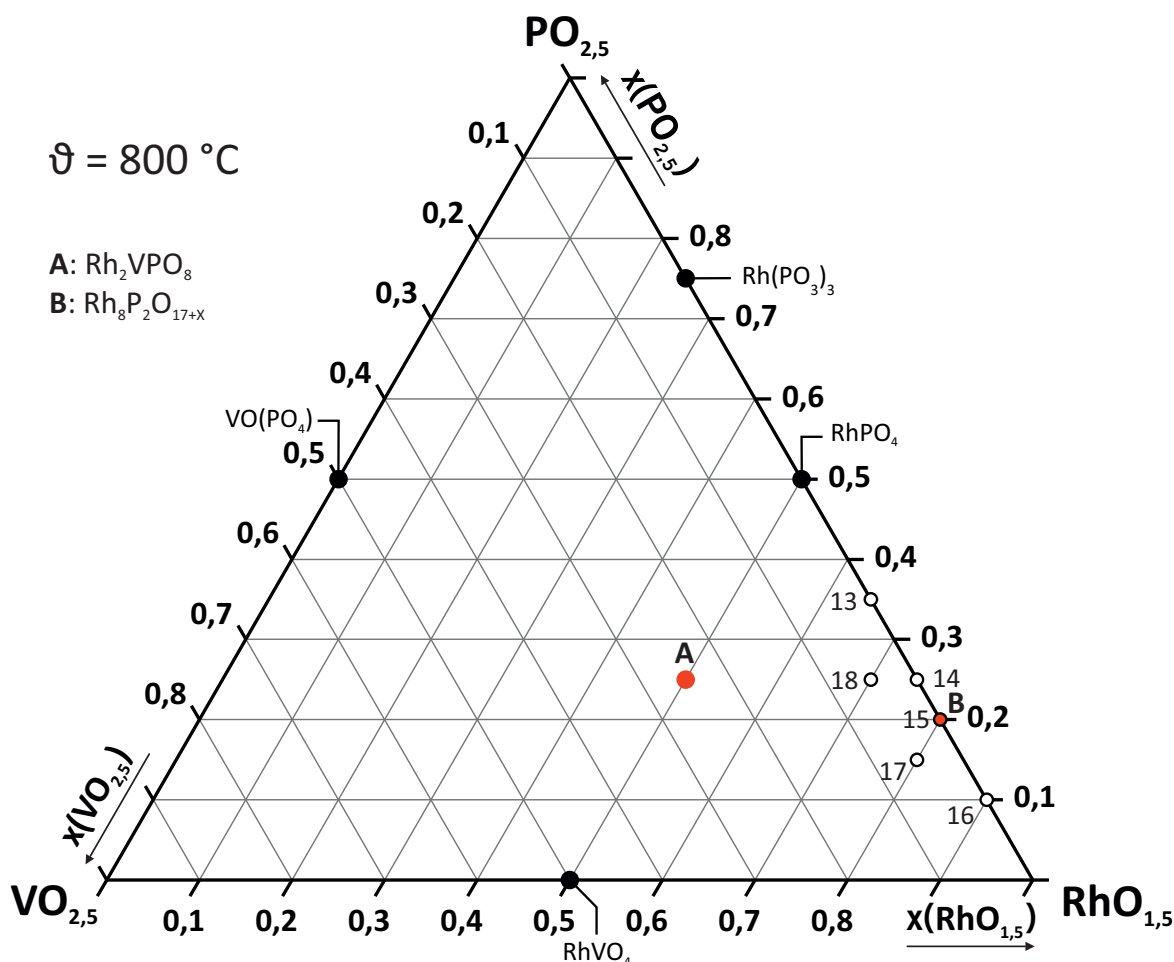


Abbildung 2.2.12: Übersicht der Experimente im Untersuchungsbereich Rh_2O_3 - RhPO_4 - RhVO_4 . Schwarze Punkte markieren ternäre Randphasen, rote Punkte beschreiben neue Verbindungen und offene Kreise zeigen die experimentellen Einwaagen mit Experimentnummer.

2.2.3.2 Charakterisierung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Experimente (s. Tabelle 2.2.7) wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Demnach beginnt ab $600 \text{ } ^\circ\text{C}$ eine Kristallisation aus dem amorphen Vorläufermaterial. Dabei treten bei allen Experimenten wenige, stark verbreiterte Reflexe einer unbekannt Phase auf. Diese zeigen große Ähnlichkeit zu dem Pulverdiffraktogramm von Rh_2VPO_8 (s. Abschn. 2.2.2.2). Mit dem rhomboedrischen Strukturmodell

von Rh_2VPO_8 ist eine Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Experiment 15 ($\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$) möglich (s. Anhang 10.4.9), die Gitterparameter nach einer Verfeinerung mit dem Programm SOS ergeben sich zu $a = 3,195(1) \text{ \AA}$ und $c = 18,030(8) \text{ \AA}$. Eine Simulation mit einem Pulverdiffraktogramm der unbekannt Phase aus Experiment 15 ist in Abb. 2.2.13 dargestellt.

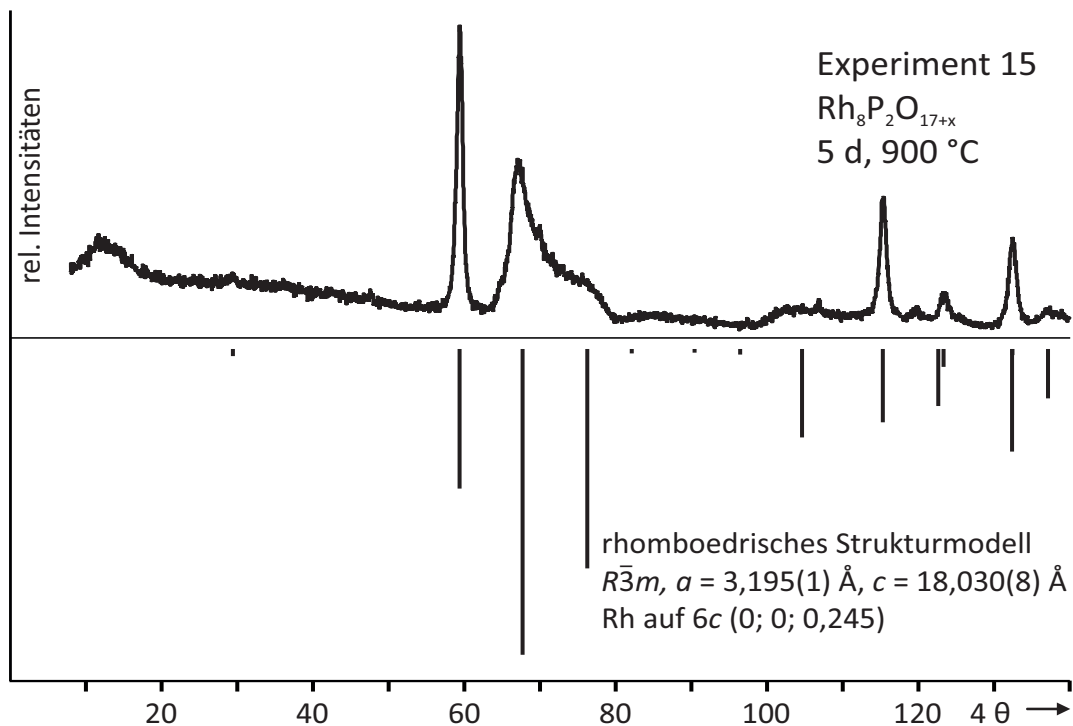


Abbildung 2.2.13: Pulverdiffraktogramm von Experiment 15 ($\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$) mit einer Simulation des rhomboedrischen Strukturmodells von Rh_2VPO_8 und angepassten Gitterparametern.

Einzig im Experiment 15 mit der Zusammensetzung $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$ traten keine weiteren Phasen auf. Einwaagen mit höherem Phosphatgehalt (Experimente 13, 14 und 18) zeigen Reflexe des *C*-Typs von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$, welches ab 900 °C in RhPO_4 und vermutlich $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$ zerfällt. Bei Einwaagen mit höherem Rhodiumoxidgehalt als Experiment 15 (Experimente 16 und 17) wurde als weitere Phase die orthorhombische Form von Rh_2O_3 [21] beobachtet. Für die Einwaagen, welche neben Phosphor zusätzlich Vanadium enthalten (Experimente 17 und 18), wurde als zusätzliche Phasen neben $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$ noch Rh_2O_3 beobachtet. Unklar ist, ob neben der unbekannt Verbindung auch Rh_2VPO_8 entstanden ist. Trotz der ähnlichen Kristallstruktur unterscheiden sich die Reflexlagen beider Strukturen durch unterschiedliche Gitterparameter, da die Halbwertsbreite der Reflexe von $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$ sehr groß ist, kann dies jedoch nicht genau unterschieden werden.

Auffällig bei allen Röntgenpulverbeugungsaufnahmen ist die große Halbwertsbreite der Reflexe im Vergleich zu der von Rh_2VPO_8 , welche unabhängig von der Synthesetemperatur ist.

2.2.3.3 Interpretation der Ergebnisse

Die Auswertung der Experimente zur Synthese eines Oxidphosphates zeigen, dass eine Phase mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$ durch Tempern an Luft bei 900°C reproduzierbar erhalten werden kann. Die Schreibweise $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$ verdeutlicht dabei, dass die Oxidationsstufe von Rhodium nicht näher bestimmt ist und auch Sauerstoffdefizite vorliegen könnten. Die Verbindung ist bis 1000°C stabil und zersetzt sich oberhalb zu Rhodium und vermutlich P_4O_{10} .

Das Pulverdiffraktogramm von $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$ ähnelt jenem von Rh_2VPO_8 . Es kann mit einer hexagonalen Zelle indiziert werden. Die beiden mit SOS optimierten Gitterparameter $a = 3,195(1) \text{ \AA}$ und $c = 18,030(8) \text{ \AA}$ sind dabei größer als die von Rh_2VPO_8 . Bei der Phasenbildung von $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$ wurde trotz des geringen Gehaltes von P_4O_{10} intermediär die Bildung von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) beobachtet. Beginnend bei 900°C erfolgt dessen Zersetzung zu RhPO_4 und P_4O_{10} , wobei das P_4O_{10} mit überschüssigem Rh_2O_3 zum Oxidphosphat reagiert. Dieses zeigt eine deutlich von „ $\text{Rh}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$ “ (vgl. Einleitung) abweichende Zusammensetzung. Experimente 17 und 18 mit dem Einbau von Vanadium zeigen, dass sich zwischen Rh_2VPO_8 und $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$ ein Homogenitätsgebiet erstrecken könnte.

Eine Bestimmung der Kristallstruktur aus den vorliegenden Pulverdaten war nicht möglich. Mehrere Versuche zur Kristallzüchtung mittels chemischem Gasphasentransport (CVT) unter Verwendung von Chlor als Transportmittel waren nicht erfolgreich und lieferten als Produkt der Senkenseite orthorhombisches Rh_2O_3 .

3 Das System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$

3.1 Einleitung

Quasiternäre Rhodiumphosphate sind bislang kaum untersucht. Zu Beginn der vorliegenden Arbeit waren in der ICSD mit $\text{Rh}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ [20] und $\text{Rh}(\text{Si}_2\text{O})(\text{PO}_4)_3$ [21] nur zwei entsprechende Verbindungen erfasst.

Rhodium(III)-verbindungen ähneln in ihrem kristallchemischen Verhalten jenem von Chrom(III). Wolfshohl untersuchte die Gleichgewichtsbeziehungen im System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ und konnte die beiden literaturbekannten Phosphate AgCrP_2O_7 [72] und $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ [73] sowie $\text{Ag}_3\text{Cr}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ag}_3\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Ag}_9\text{Cr}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ und zwei weitere, in der Arbeit nicht näher charakterisierte Verbindungen synthetisieren. [30] Von Rhodium wurden ähnliche Verbindungen erwartet, deshalb wurde eine Überprüfung der Gleichgewichtsbeziehungen im System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ vorgenommen. Von der Untersuchung wurden auch Hinweise zur Klärung der offenen Fragen im quasiternären System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ erwartet.

Die Basizität im Festkörper kann mit der Säure-Base Theorie nach Lux und Flood näher charakterisiert werden. Diese greift auf die Affinität von Verbindungen zur Abgabe (Base) oder Aufnahme (Säure) von Oxidionen (O^{2-}) zurück. [32, 33] Nach dieser Theorie ist Ag_2O eine Base, da es ähnlich wie Alkalimetalloxide einen Oxidionendonor darstellt. Besonders interessant ist die Verwendung von Ag_2O als dritte Komponente im quasiternären System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$, da durch den basischen Charakter hohe Oxidationsstufen stabilisiert werden können. Im untersuchten System könnte dadurch neben Rhodium(III) auch Rhodium(IV) auftreten. Rhodium(IV) wird vor allem in ternären Oxiden mit den basischen Alkali- und Erdalkalioxiden beobachtet. In der Literatur sind beispielsweise Li_2RhO_3 [74], CaRhO_3 [34], Sr_2RhO_4 [75] und BaRhO_3 [35] beschrieben. Die Basenstärke von Ag_2O liegt zwischen jener der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, weshalb ähnliche Verbindungen mit Ag_2O denkbar wären. [31]

Im quasiternären System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ waren zu Beginn dieser Arbeit die quasibinären kristallinen Feststoffe AgRhO_2 [76], Ag_3PO_4 [77], $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [78], AgPO_3 [79], RhPO_4 [18] und $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ [19] bekannt.

3.2 Synthese und Gleichgewichtsuntersuchungen

Die Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ wurden über eine nasschemische Syntheseroute durchgeführt. Dazu wurden die wasser- bzw. säurelöslichen Edukte $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ bzw. $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5,6\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 und H_3PO_4 in entsprechenden Verhältnissen gelöst und die Lösung bei $\vartheta = 150^\circ\text{C}$ zur Trockene eingengt. Die dunklen

Rückstände wurden verrieben und in Kieselglasampullen an Luft schrittweise bei höheren Temperaturen getempert. Nach jeder Temperaturstufe wurden die Pulver erneut verrieben und eine Guinieraufnahme angefertigt. Eine Übersicht der Experimente sowie die Ergebnisse der Gleichgewichtsuntersuchung sind in Tab. 3.2.1 aufgelistet.

Tabelle 3.2.1: Zusammenfassung der Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$. ϑ : Temperatur; t: Temperdauer.

Nr.	Zusammensetzung	Edukte	Einwaage [mg]; [mmol]	ϑ , t [°C], [d]	Produkte (nach IP-Guinier ^{a)})
19	"Ag ₃ Rh(PO ₄) ₂ "	AgNO ₃	565,35; 3,3	450; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	320,80; 1,1	500; 1	amorph
		H ₃ PO ₄	217,56; 2,2	600; 1	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂
				700; 1	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂
				800; 3	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂
20	"AgRhP ₂ O ₇ "	AgNO ₃	130,35; 0,8	400; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	221,80; 0,8	500; 1	amorph
		H ₃ PO ₄	150,46; 1,5	550; 1	amorph
				600; 1	amorph
				700; 3	AgRhP ₂ O ₇ - t/m
21	"Ag ₃ Rh ₂ (PO ₄) ₃ "	AgNO ₃	127,26; 1,3	500; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	250,12; 0,9	600; 2	amorph
		H ₃ PO ₄	1,42; 1,3	700; 1	AgRhP ₂ O ₇ - t, Ag ₄ P ₂ O ₇ , Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂
				800; 1	AgRhP ₂ O ₇ - t, Ag ₄ P ₂ O ₇ , Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂
				900; 1	AgRhP ₂ O ₇ - t, Ag ₄ P ₂ O ₇ , Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂
22	"Ag ₄ Rh ₄ P ₂ O ₁₃ "	AgNO ₃	87,90; 0,5	400; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	149,51; 0,5	500; 3	amorph
		H ₃ PO ₄	25,36; 0,3	600; 1	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Rh ₂ O ₃
				700; 1	Ag ₄ P ₂ O ₇ , Rh ₂ O ₃
23	"Ag ₂ Rh ₄ P ₄ O ₁₇ "	AgNO ₃	97,55; 0,5	400; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	287,60; 1,0	600; 3	amorph

Fortsetzung Tabelle 3.2.1

Nr.	Zusammensetzung	Edukte	Einwaage [mg]; [mmol]	ϑ , t [°C], [d]	Produkte (nach IP-Guinier ^{a)})
		H_3PO_4	1,05; 1,0	700; 7	$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t/m$, Rh_2O_3
				800; 1	$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t/m$, Rh_2O_3
24	" $\text{Ag}_1\text{Rh}_4\text{P}_5\text{O}_{19}$ "	AgNO_3	38,99; 0,2	500; 1	amorph
		$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	264,49; 0,9	600; 1	amorph
		H_3PO_4	112,14; 1,1	700; 1	amorph
				800; 5	$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t$, RhPO_4
25	" $\text{Ag}_3\text{Rh}_4\text{P}_3\text{O}_{15}$ "	AgNO_3	147,67; 0,9	500; 1	amorph
		$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	335,16; 1,2	600; 3	amorph
		H_3PO_4	85,26; 0,9	700; 1	$\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, Rh_2O_3
				800; 1	$\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, Rh_2O_3
26	" $\text{Ag}_2\text{Rh}_6\text{P}_2\text{O}_{15}$ "	AgNO_3	109,58; 0,6	400; 1	amorph
		$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	557,84; 1,9	600; 3	Rh_2O_3
		H_3PO_4	63,07; 0,6	700; 1	$\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, Rh_2O_3
				800; 1	$\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$, Rh_2O_3
27	" $\text{Ag}_8\text{Rh}_3\text{P}_9\text{O}_{31}$ "	AgNO_3	531,21; 3,1	400; 1	amorph
		$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	338,98; 1,2	600; 3	$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t$
		H_3PO_4	344,94; 3,5	700; 1	$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$
				800; 1	$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t$, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$
28	" $\text{Ag}_1\text{Rh}_3\text{P}_6\text{O}_{20}$ "	AgNO_3	37,11; 0,2	400; 1	amorph
		$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	189,51; 0,7	600; 3	amorph
		H_3PO_4	128,56; 1,3	700; 1	amorph
				800; 1	$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t/m$, $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$, RhPO_4
				900; 1	$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t/m$, $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$, RhPO_4
29	" $\text{Ag}_6\text{Rh}_2\text{P}_2\text{O}_{11}$ "	AgNO_3	248,08; 1,5	400; 1	amorph
		$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	140,50; 0,5	600; 3	Ag_3PO_4
		H_3PO_4	47,66; 0,5	700; 1	Ag_3PO_4 , Rh_2O_3
				800; 1	Ag_3PO_4 , Rh_2O_3
30	" $\text{Ag}_7\text{Rh}_2\text{P}_1\text{O}_{11}$ "	AgNO_3	309,22; 1,8	450; 1	amorph
		$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	150,46; 0,5	700; 3	AgRhO_2 , Ag_3PO_4 , Ag
		H_3PO_4	25,52; 0,3	800; 1	AgRhO_2 , Ag_3PO_4 , Ag
				900; 1	AgRhO_2 , Ag_3PO_4 , Ag

Fortsetzung Tabelle 3.2.1

Nr.	Zusammensetzung	Edukte	Einwaage [mg]; [mmol]	ϑ , t [°C], [d]	Produkte (nach IP-Guinier ^{a)})
31	"Ag ₂ Rh ₁ P ₇ O ₂₀ "	AgNO ₃	223,94; 1,3	400; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	190,31; 0,7	700; 3	Rh(PO ₃) ₃
		H ₃ PO ₄	451,94; 4,6	800; 1	Rh(PO ₃) ₃ , AgRhP ₂ O ₇ - t
32	"Ag ₄ Rh ₃ P ₃ O ₂₈ "	AgNO ₃	120,74; 0,7	400; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	153,57; 0,5	700; 3	Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂ , Ag ₄ P ₂ O ₇ , Rh ₂ O ₃
		H ₃ PO ₄	52,09; 0,5	800; 1	Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂ , Ag ₄ P ₂ O ₇ , Rh ₂ O ₃
			900; 1	AgRhP ₂ O ₇ - t, Ag ₄ P ₂ O ₇ , Rh ₂ O ₃	
33	"Ag ₅ Rh ₁ P ₄ O ₁₄ "	AgNO ₃	715,91; 4,2	400; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	243,48; 0,8	700; 3	AgRhP ₂ O ₇ - t, Ag ₄ P ₂ O ₇
		H ₃ PO ₄	330,35; 3,4	800; 1	AgRhP ₂ O ₇ - t, Ag ₄ P ₂ O ₇
34	"Ag ₁ Rh ₅ P ₄ O ₁₈ "	AgNO ₃	28,27; 0,2	400; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	239,56; 0,8	700; 3	amorph
		H ₃ PO ₄	65,00; 0,7	800; 1	AgRhP ₂ O ₇ - t, RhPO ₄ , Rh ₂ O ₃
			900; 1	AgRhP ₂ O ₇ - t, RhPO ₄ , Rh ₂ O ₃	
35	"Ag ₃ Rh ₃ (PO ₄) ₄ "	AgNO ₃	223,23; 1,3	400; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	379,57; 1,3	600; 1	amorph
		H ₃ PO ₄	171,67; 1,8	700; 5	Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂ , AgRhP ₂ O ₇ - t
			800; 1	Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂ , AgRhP ₂ O ₇ - t	
36	"Ag ₉ Rh ₃ (P ₂ O ₇) ₃ (PO ₄) ₂ "	AgNO ₃	309,09; 1,8	400; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	175,22; 0,6	600; 1	AgRhP ₂ O ₇ - t, Ag ₄ P ₂ O ₇
		H ₃ PO ₄	158,49; 1,6	700; 5	Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂ , AgRhP ₂ O ₇ - t, Ag ₄ P ₂ O ₇
			800; 1	Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂ , AgRhP ₂ O ₇ - t, Ag ₄ P ₂ O ₇	
37	"Ag ₂ Rh ₂ O (PO ₄) ₂ "	AgNO ₃	308,27; 1,8	400; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	524,23; 1,8	700; 1	amorph
		H ₃ PO ₄	177,81; 1,8	800; 1	Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂
			900; 1	Ag ₂ Rh ₂ O(PO ₄) ₂	
38	"AgRh(PO ₃) ₄ "	AgNO ₃	175,74; 1,0	300; 1	amorph
		Rh(NO ₃) ₃	299,49; 1,0	400; 1	amorph
		H ₃ PO ₄	396,18; 4,0	500; 1	amorph

Fortsetzung Tabelle 3.2.1

Nr.	Zusammensetzung Edukte	Einwaage [mg]; [mmol]	ϑ , t [°C], [d]	Produkte (nach IP-Guinier ^{a)})
			600; 1	$\text{AgRh}(\text{PO}_3)_3$
			700; 1	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$, $\text{AgRhP}_2\text{O}_7-t$
			800; 1	$\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$, $\text{AgRhP}_2\text{O}_7-t$

a) $\text{AgRhP}_2\text{O}_7-t$: trikline Form; $\text{AgRhP}_2\text{O}_7-m$: monokline Form

3.3 Phasenbestand und Gleichgewichtsbeziehungen

Im quasiternären System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ waren die quasibinären Gleichgewichtsphasen AgRhO_2 [76], Ag_3PO_4 [77], $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [78], AgPO_3 [79], RhPO_4 [18] sowie $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ [19] bereits bekannt (s. Abb. 3.3.1). Im Rahmen dieser Arbeit wurden die drei neuen Phosphate AgRhP_2O_7 , $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{AgRh}(\text{PO}_3)_4$ charakterisiert. Für AgRhP_2O_7 existieren zwei unterschiedliche Formen, wobei eine isotyp zum literaturbekannteren AgCrP_2O_7 ist. [72] Das Metaphosphat $\text{AgRh}(\text{PO}_3)_4$ ist isotyp zu $\text{AgCr}(\text{PO}_3)_4$, das im System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ beobachtet wurde. [30] Das Oxid-Phosphat $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ kristallisiert in einem eigenen Strukturtyp. Ein Oxid-Phosphat mit einem Übergangsmetall in der Oxidationsstufe III wurde bisher nur für Eisen beschrieben ($\text{Fe}_3\text{O}_3(\text{PO}_4)$). [39] Für quasiternäre Systeme mit Ag_2O ist bisher nur das Oxid-Phosphat $\text{Ag}_2\text{Cu}_3\text{O}(\text{PO}_4)_2$ bekannt. [80]

Die Gleichgewichtsbeziehungen bei $\vartheta = 800^\circ\text{C}$ sind in Abb. 3.3.1 in einem Gibbs'schen Phasendreieck dargestellt. Die Bereiche I und II wurden nicht näher untersucht. Hier wurde durch die Reaktion von Ag_2O mit der Ampullenwand (Bereich I) und die Bildung von amorph erstarrenden Schmelzen (Bereich II) die Untersuchung behindert.

Ein Vergleich des Systems $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ mit den Gleichgewichtsbeziehungen im System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ zeigt, dass einige isotype Verbindungen in beiden Systemen existieren (AgMP_2O_7 , $\text{AgM}(\text{PO}_3)_4$; M : Rh, Cr). Zudem treten ähnliche Bereiche mit amorph erstarrenden Schmelzen bei hohen P_4O_{10} -Gehalten auf. Ebenso wird in beiden Systemen der Verlust von Ag_2O bei hohen Ag_2O -Gehalten durch Reaktion mit der Kieselglaswand beobachtet. Deutlich unterschiedlich ist hingegen die Temperaturabhängigkeit des Phasenbestands und der Gleichgewichtsbeziehungen im Vergleich zum System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$, da dort einige Phosphate nur bei vergleichsweise geringen Temperaturen ($\vartheta = 600^\circ\text{C}$) stabil sind. Bei niedrigen Temperaturen sowie hohen Cr_2O_3 - und Ag_2O -Gehalten wurde dort auch die Oxidation von Cr^{3+} zu Cr^{6+} festgestellt. Darüber hinaus existiert im System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ ein Phosphat der NASICON-Strukturfamilie ($\text{Ag}_3\text{Rh}_2(\text{PO}_4)_3$) sowie $\text{Ag}_3\text{Rh}(\text{PO}_4)_2$. Eine Entsprechung

ist im System mit Rhodium(III) nicht beobachtet worden.

Im Folgenden wurden die drei neuen Verbindungen phasenrein synthetisiert und strukturell sowie physikalisch charakterisiert.

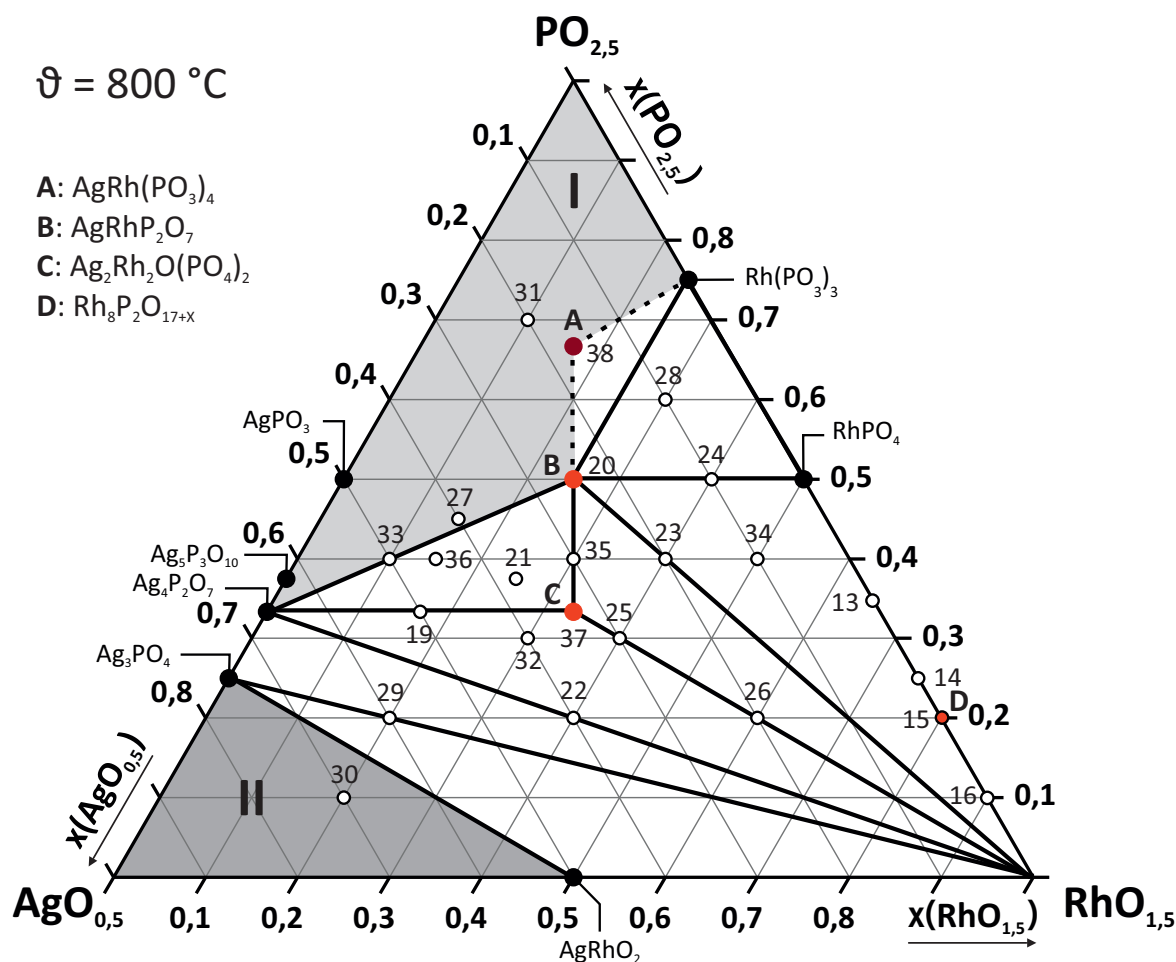


Abbildung 3.3.1: Phasendiagramm für das System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ bei $\vartheta = 800 \text{ }^\circ\text{C}$. Schwarze Punkte markieren ternäre Randphasen, offene Kreise experimentelle Einwaagen und rote Punkte neue Verbindungen. Schwarze Linien stellen Gleichgewichtsbeziehungen dar. Bereiche I: amorph erstarrende Schmelzen; Bereich II: Einbau von Ag_2O in die Ampullenwand.

3.4 Polynäre Silberrhodium(III)-phosphate

3.4.1 AgRhP_2O_7

3.4.1.1 Darstellung und Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Synthese von AgRhP_2O_7 erfolgte über eine nasschemische Syntheseroute. Dazu wurden stöchiometrische Mengen AgNO_3 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ und H_3PO_4 mit wenigen Tropfen HNO_3 versetzt und bis zur Trockene eingengt. Anschließend wurden die Proben schrittweise an Luft von 600 bis 1000 °C in Schritten von 100 °C (24 h je Temperstufe) erhitzt. Dabei wurden gelbe, mikrokristalline Pulver erhalten. Nach Ausweis der Röntgenpulverdiffraktogramme enthielten diese unterschiedlich große Anteile von $\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - m$, welches in einer monoklinen Kristallstruktur isotyp zu AgCrP_2O_7 kristallisiert neben einer zweiten Phase. [30, 72] Diese wurde im Laufe der Untersuchungen als zweite, triklinen Form von $\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t$ identifiziert. Von Wolfshohl wurde ein ähnliches Beugungsmuster bereits für AgCrP_2O_7 beobachtet (s. Abb. 3.4.4). Die Indizierung des Beugungsdiagramms von $\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t$ mit DICVOL [68] ist in Tab. 3.4.1 wiedergegeben. Die Gitterparameter wurden mit dem Programm SOS [81] verfeinert.

Tabelle 3.4.1: Übersicht der Gitterparameter verschiedener Formen von AgRhP_2O_7 .

Gitterparameter	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t^{\text{a}}$	6,1711(5)	6,2444(5)	7,7449(7)	97,374(9)	103,340(8)	108,316(8)
$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - t^{\text{b}}$	6,1755(1)	6,2450(1)	7,7524(2)	97,266(1)	103,245(1)	108,249(1)
$\text{AgCrP}_2\text{O}_7 - t^{\text{c}}$ [30]	6,1574(3)	6,2154(3)	7,7355(4)	96,864(5)	103,529(4)	108,492(5)
$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - m^{\text{a}}$	7,312(1)	7,925(1)	9,480(2)	90	112,47(2)	90
$\text{AgRhP}_2\text{O}_7 - m^{\text{b)d}}$	7,3440(6)	7,9627(8)	9,5216(8)	90	112,454(5)	90
$\text{AgCrP}_2\text{O}_7 - m^{\text{a}}$ [30]	7,3055(4)	7,9247(5)	9,4853(6)	90	111,832(2)	90

a) Daten der Gitterparameterverfeinerung mit SOS [81]

b) Daten der Einkristalluntersuchung

c) Gitterparameterverfeinerung mit UNITCELL [82] anhand von Pulverdaten aus der Dissertation von Wolfshohl [30]

d) Abweichende Gitterparameter durch eine unberück. Zwillingsdomäne wahrscheinlich

3.4.1.2 Kristallisation

Beide Formen von AgRhP_2O_7 können mittels chemischem Gasphasentransport (CVT) kristallisiert werden. Als Ausgangssubstanz diente amorphes AgRhP_2O_7 . Dieses wurde aus wässriger Lösung mit nachfolgendem Erhitzen bei 600 °C an Luft erhalten. 110 mg der amorphen Vorläuferverbindung wurden zusammen mit 13,5 mg PtCl_2 in eine geschlossene und evakuierte Kieselglasampulle überführt. Der Transport erfolgte mit dem

in situ gebildeten Cl_2 im Temperaturgradienten $950 \rightarrow 900^\circ\text{C}$ für 10 Tage. Auf der Quellen- und Senkenseite wurden neben gelben Nadeln von $\text{Rh}(\text{Si}_2\text{O})(\text{PO}_4)_3$ [21] auch isometrische, dunkelrot-orange Kristalle von AgRhP_2O_7 erhalten (s. Abb. 3.4.1).

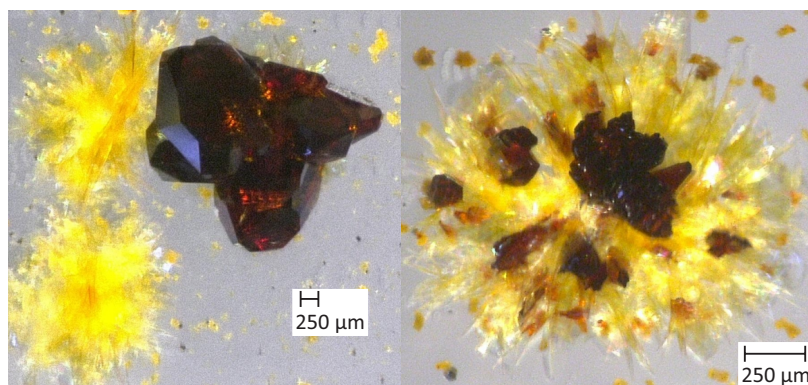


Abbildung 3.4.1: Kristalle von AgRhP_2O_7 (chemischer Transport; Senkenseite) neben gelben Nadeln von $\text{Rh}(\text{Si}_2\text{O})(\text{PO}_4)_3$ [21].

Von Quellen- und Senkenseite wurden Guinieraufnahmen angefertigt. Diese zeigten, dass auf der Quellenseite die trikline und auf der Senkenseite die monokline Form entstanden war (s. Abb. 3.4.2, 3.4.3).

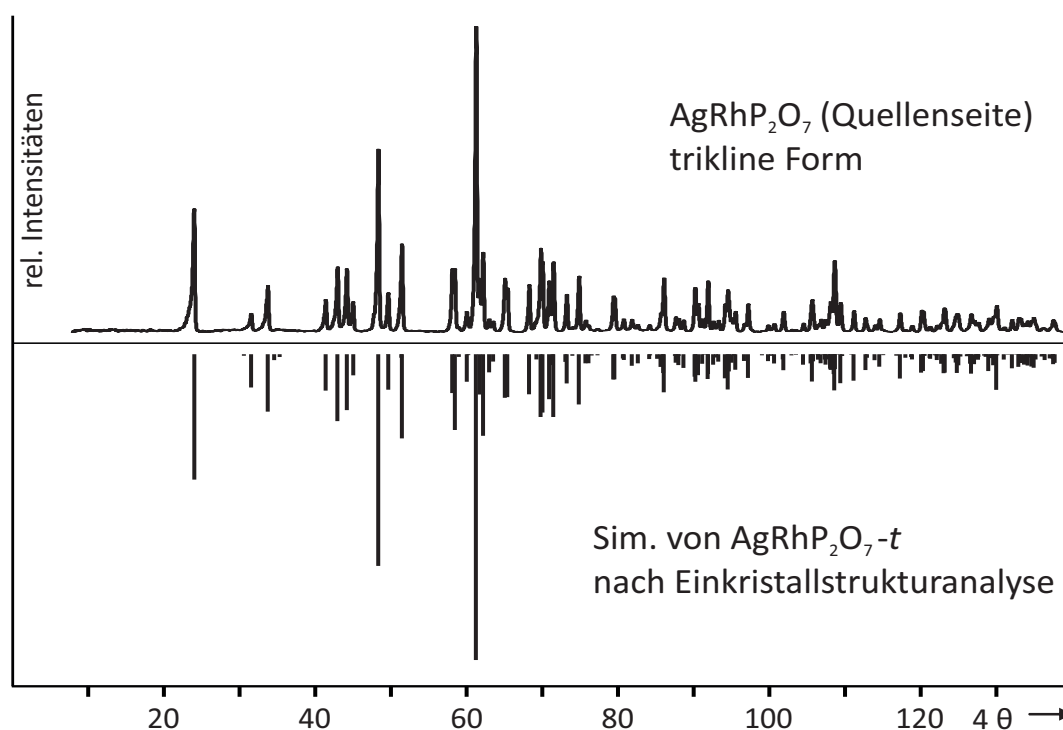


Abbildung 3.4.2: Pulverdiffraktogramm der triklinen Form von AgRhP_2O_7 (Quellenseite) im Vergleich zur Simulation nach Daten der Einkristallstrukturanalyse mit Gitterparametern aus Pulverdaten.

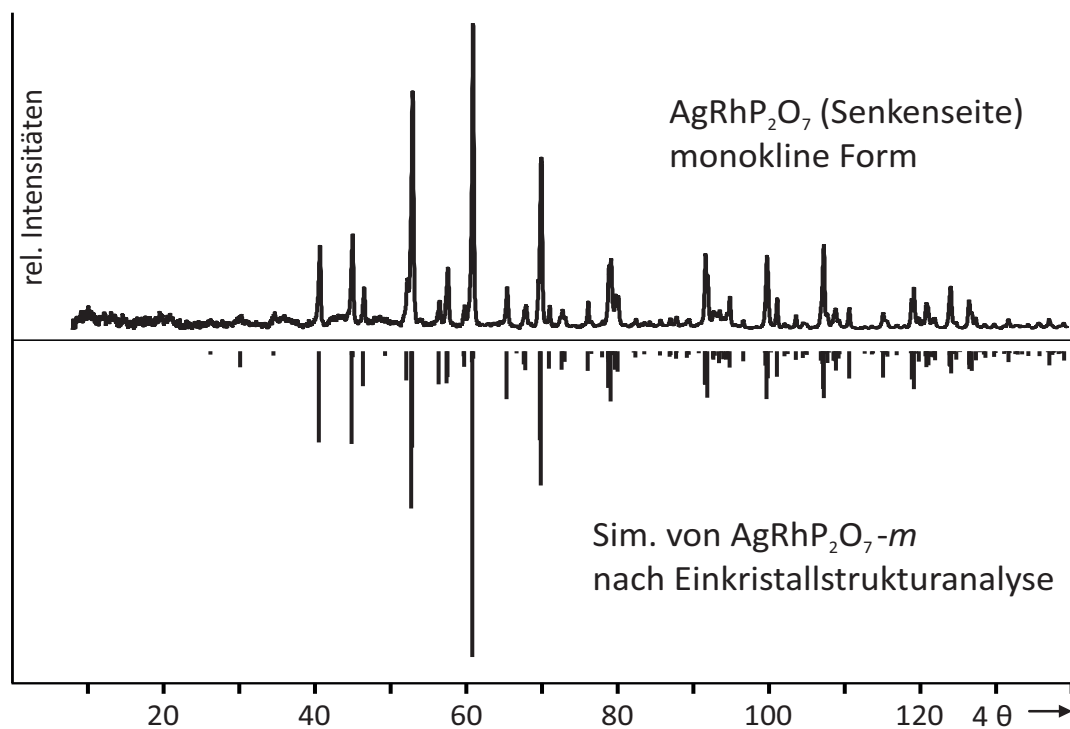


Abbildung 3.4.3: Pulverdiffraktogramm der monoklinen Form von AgRhP_2O_7 (Senkenseite) im Vergleich zur Simulation nach Daten der Einkristallstrukturanalyse mit den Gitterparametern aus Pulverdaten.

Die triklinen Form wurde bereits von Wolfshohl für AgCrP_2O_7 als unbekannte Phase I neben geringen Mengen $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ beobachtet. Auf Basis der Kristallstruktur von $\text{AgRhP}_2\text{O}_7-t$ gelang die Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{AgCrP}_2\text{O}_7-t$ (unbekannte Phase I, Dissertation Wolfshohl [30], vgl. diese Arbeit Tab. 3.4.1 und 3.4.4). Beide Formen von AgCrP_2O_7 zeigen kleinere Gitterparameter als die entsprechenden Phasen mit Rhodium. Dies kann durch den kleineren Ionenradius von Cr^{3+} im Vergleich zu Rh^{3+} erklärt werden. [29] Auffällig ist die Abweichung der Gitterparameter von $\text{AgRhP}_2\text{O}_7-m$ der Einkristalluntersuchung und der Verfeinerung mit SOS (s. Tab. 3.4.1). Dies liegt vermutlich an einer nicht entdeckten Zwillingsdomäne im Einkristall, welche zu geringfügig abweichenden Gitterparametern führt.

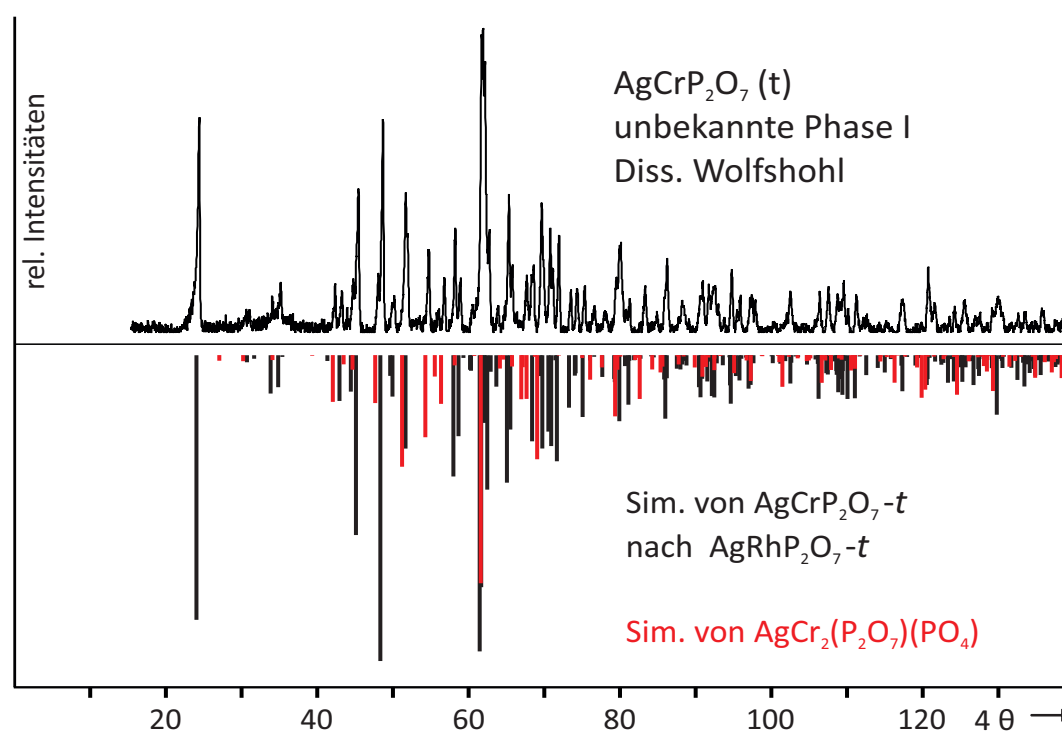
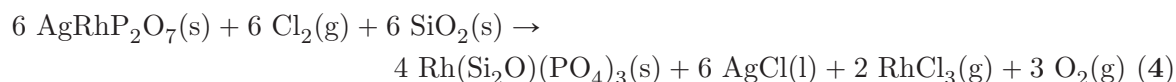


Abbildung 3.4.4: Pulverdiffraktogramm der unbekannt Phase I aus der Arbeit von Wolfshohl [30] im Vergleich zur Simulation von $\text{AgCrP}_2\text{O}_7-t$ mit Daten der Einkristallstrukturanalyse von $\text{AgRhP}_2\text{O}_7-t$ und den Gitterparametern aus Pulverdaten sowie einer Simulation von $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ [73].

Die transportierten Kristalle wurden unter dem Rasterelektronenmikroskop mittels EDX-Analyse untersucht. Dabei wurden auf der Senkenseite orangene Kristalle von AgRhP_2O_7 , gelbe Nadeln von $\text{Rh}(\text{Si}_2\text{O})(\text{PO}_4)_3$ [21] und transparente Plättchen von AgCl identifiziert (s. Anhang Tab. 3.4.19).

Die Transportgleichung (s. Reaktion 3) wurde aus Untersuchungen des Transportverhaltens von Rh_2O_3 in der Literatur abgeschätzt. [22] Daneben erklärt das Auftreten einer irreversiblen Reaktion (s. Reaktion 4) das Entstehen von $\text{Rh}(\text{Si}_2\text{O})(\text{PO}_4)_3$ und AgCl .



Unter dem Mikroskop wurde je ein Kristall von der Quellen- und der Senkenseite ausgewählt und mit einem Einkristalldiffraktometer vermessen. Die Kristalle beider Formen sind meist verzwilligt. Erst nach mehrfachem Auswählen konnten Kristalle ohne erkennbare Verzwilligung gefunden werden.

3.4.1.3 Einkristallstrukturanalyse

Die Datensammlung für die triklin und die monokline Form erfolgte an einem Kappa-CCD Vierkreis-Einkristalldiffraktometer. Beide Datensätze wurden einer semi-empirischen *multiscan* Absorptionskorrektur unterzogen. [83] Die Strukturen wurden mit dem Programmpaket ShelXT [84] gelöst und anschließend mit dem Programm ShelXL-97 [85] verfeinert.

Trikline Form. Die Einkristalluntersuchung bestätigte die Gitterparameter aus der Indizierung des Pulverdiffraktogramms. Die Strukturlösung erfolgte mit 2773 unabhängigen Reflexen in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Zunächst wurden zwei Metalllagen von Rhodium und Silber sowie zwei Phosphorlagen mit ShelXT (zweigeteilter Raumalgorithmus, s. Anhang Abschn. 7.1.4) gefunden. Die sieben Sauerstofflagen wurden aus der Differenzfouriersynthese ermittelt. Eine Verfeinerung des Besetzungsfaktors der Silberlage zeigte eine 87%ige Besetzung. Jedoch fanden sich in der näheren Umgebung vier weitere Positionen mit signifikanter Elektronendichte, die als weitere Silberlagen bestimmt wurden. Da ein geringes Silberdefizit nach der unabhängigen Verfeinerung der vier Silberlagen in der Struktur nicht sinnvoll erschien, wurde die Besetzung aller Silberlagen als Restraint auf insgesamt 100% festgesetzt (SUMP in ShelX) und die Auslenkungsparameter aller fünf Lagen gekoppelt (EADP in ShelX) und isotrop verfeinert. Alle übrigen Auslenkungsparameter konnten anisotrop verfeinert werden.

Die Strukturverfeinerung konvergierte bei einem Gütefaktor $R_1 = 4,6\%$. Die höchste Restelektronendichte mit $3,0\text{ e}^-/\text{\AA}^3$ mit einem Abstand von $0,2\text{ \AA}$ zu Rhodium kann mit einem Kettenabbrucheffekt der Fourierentwicklung erklärt werden. Ein Minimum der Restelektronendichte von $-6,3\text{ e}^-/\text{\AA}^3$ mit einem Abstand von $0,4\text{ \AA}$ zu Silber wird als Fehler des Restraints zur vollen Besetzung der Silberlagen sowie der isotropen Verfeinerung der Auslenkungsparameter interpretiert.

Die Angaben zu den kristallographischen Daten und der Strukturverfeinerung sind in Tab. 3.4.2, eine Übersicht der Atomparameter in Tab. 3.4.3 und die Auslenkungsparameter in Tab. 3.4.5 dargestellt. Präzessionsaufnahmen des reziproken Raums zeigen geringfügig diffuse Reflexe, was auf eine Verzerrung in der Verteilung der Silberionen hindeuten könnte (s. Anhang Abb. 10.6.2).

Monokline Form. Die monokline Form von AgRhP_2O_7 ist isotyp zu AgCrP_2O_7 mit der Raumgruppe $P2_1/c$. [30] Die Strukturlösung erfolgte analog zur triklinen Form mit dem Programm ShelXT (zweigeteilter Raumalgorithmus, s. Anhang Abschn. 7.1.4), wodurch die beiden Metalllagen von Rhodium und Silber sowie zwei Phosphorpositionen ermittelt werden konnten. Die übrigen sieben Sauerstoffpositionen konnten durch Differenzfouriersynthese bestimmt werden. Alle Auslenkungsparameter wurden anisotrop verfeinert. Die Auslenkungsparameter der Silberposition sind dabei etwas größer als üblich.

Die Strukturverfeinerung konvergierte bei einem Gütefaktor $R_1 = 3,4\%$ für 1504 unabhängige Reflexe. Die höchste Restelektronendichte mit $2,3e^-/\text{Å}^3$ mit einem Abstand von $0,4\text{Å}$ zu Rhodium kann mit einem Kettenabbrucheffekt der Fourierentwicklung oder einem geringen Anteil einer nicht berücksichtigten Zwillingsdomäne erklärt werden. Ein Minimum der Restelektronendichte von $-1,9e^-/\text{Å}^3$ in einem Abstand von $0,6\text{Å}$ zur Silberlage kann ebenfalls mit einer fehlenden Zwillingsdomäne oder einer unzureichenden Absorptionskorrektur begründet werden.

Die Angaben zu den kristallographischen Daten und der Strukturverfeinerung sind in Tab. 3.4.2, eine Übersicht der Atomparameter in Tab. 3.4.4 und die Auslenkungsparameter in Tab. 3.4.6 dargestellt. Präzessionsaufnahmen des reziproken Raums zeigen im Unterschied zur triklinen Form keine Anzeichen diffuser Streuung (s. Anhang Abb. 10.6.3).

Tabelle 3.4.2: Übersicht der kristallographischen Daten beider Formen von AgRhP_2O_7 .

Parameter	trikl. Form	monokl. Form
Summenformel	AgRhP_2O_7	AgRhP_2O_7
Molmasse [g/mol]	384,72	384,72
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	6,1755(1)	7,3440(6)
b [Å]	6,2450(1)	7,9627(8)
c [Å]	7,7524(2)	9,5216(8)
α [°]	97,266(1)	90
β [°]	103,245(1)	112,454(5)
γ [°]	108,249(1)	90
Zellvolumen V [Å ³]	269,960(6)	514,59(8)
Zahl der Formeleinheiten Z	2	4
berechnete Dichte [g/cm ³]	4,732	4,966
F(000)	374	712
Kristallfarbe	dunkelrot-orange	dunkelrot-orange
Kristallform	nadelförmig	nadelförmig
Kristallgröße [mm ³]	0,009 x 0,033 x 0,034	0,018 x 0,070 x 0,130
Röntgenstrahlung, Wellenlänge	Mo- $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 0,71073\text{Å}$	
Temperatur	293	293
Absorptionskorrektur	semiempirisch (multiscan)	
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	7,297	7,616
Extinktionskoeffizient	0,065(3)	0,0017(4)
gemessener Winkelbereich [°]	$3,52 < \theta < 37,17$	$3,00 < \theta < 30,02$
Messbereich h	$-10 \leq h \leq 10$	$-10 \leq h \leq 8$
Messbereich k	$-10 \leq k \leq 10$	$-11 \leq k \leq 10$

Fortsetzung Tabelle 3.4.2

Parameter	trikl. Form	monokl. Form
Messbereich l	$-13 \leq l \leq 13$	$-13 \leq l \leq 13$
Zahl der gemessenen Reflexe	13910	5137
Zahl der unabhängigen Reflexe	2773	1504
Parameter	113	101
Constraints/Restraints	1(EADP)/1(SUMP)	0
Gütefaktor der Mittelung R_{int}	0,0536	0,0445
Gütwerte R_1^a ; wR_2^b [$F_0 < 4\sigma F_0$]	0,0457; 0,1250	0,0339; 0,0879
Goof ^c)	1,141	1,067
Restelektronendichte min; max [$\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$]	-6,27; 3,02	-1,92; 2,32

$$a) R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad b) wR_2 = \frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)} \quad c) Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}}$$

Tabelle 3.4.3: AgRhP_2O_7 -t. Übersicht der Wyckofflagen, Atompositionen und isotropen Auslenkungsparameter.

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{iso/eq}$ [\AA^2]
Rh1	2i	0,37259(5)	0,69020(5)	0,72711(4)	1	0,0058(1)
Ag1	2i	0,1119(2)	-0,0701(2)	0,3581(3)	0,561(3)	0,0159(2)
Ag2	2i	0,043(2)	-0,099(2)	0,110(1)	0,041(1)	0,0159(2)
Ag3	2i	0,093(1)	-0,0915(9)	0,301(1)	0,088(2)	0,0159(2)
Ag4	2i	0,1051(8)	-0,0524(6)	0,3998(6)	0,165(3)	0,0159(2)
Ag5	2i	0,1500(9)	-0,0541(7)	0,3936(8)	0,144(3)	0,0159(2)
P1	2i	0,1762(2)	0,4427(2)	0,2957(2)	1	0,0069(2)
P2	2i	0,5315(2)	0,7562(2)	0,1736(2)	1	0,0066(2)
O1	2i	0,2111(6)	0,6261(6)	0,4589(4)	1	0,0102(5)
O2	2i	0,3218(6)	0,2871(6)	0,3347(5)	1	0,0097(5)
O3	2i	-0,0808(6)	0,2961(6)	0,2051(5)	1	0,0110(5)
O4	2i	0,2669(6)	0,5799(6)	0,1493(4)	1	0,0091(5)
O5	2i	0,5578(7)	0,9789(6)	0,2966(5)	1	0,0118(6)
O6	2i	0,7075(6)	0,6540(6)	0,2750(5)	1	0,0098(5)
O7	2i	0,5576(6)	0,7796(6)	-0,0111(4)	1	0,0104(5)

Tabelle 3.4.4: AgRhP₂O₇ - *m*. Übersicht der Wyckofflagen, Atompositionen und isotropen Auslenkungsparameter.

Atom	Lage	x	y	z	<i>s.o.f.</i>	$U_{iso/eq}$ [Å ²]
Rh1	4e	0,23773(6)	0,50305(6)	0,75246(5)	1	0,0054(1)
Ag1	4e	0,21013(8)	0,97201(8)	0,69474(7)	1	0,0209(2)
P1	4e	0,4215(2)	0,7541(2)	0,5430(2)	1	0,0056(3)
P2	4e	0,8250(2)	0,7100(2)	0,5426(2)	1	0,0066(3)
O1	4e	0,3227(7)	0,6287(6)	0,6073(5)	1	0,015(1)
O2	4e	0,4860(6)	0,9160(6)	0,6373(5)	1	0,0098(9)
O3	4e	0,2906(7)	0,7885(6)	0,3786(5)	1	0,0127(9)
O4	4e	0,6148(6)	0,6605(6)	0,5439(5)	1	0,013(1)
O5	4e	0,9567(6)	0,5805(5)	0,6487(5)	1	0,0085(8)
O6	4e	0,8644(6)	0,8925(6)	0,5994(5)	1	0,0086(8)
O7	4e	0,8158(7)	0,7062(6)	0,3804(5)	1	0,0103(9)

Tabelle 3.4.5: AgRhP₂O₇ - *t*. Übersicht der anisotropen Auslenkungsparameter.

Atom	U_{11} [Å ²]	U_{22} [Å ²]	U_{33} [Å ²]	U_{23} [Å ²]	U_{13} [Å ²]	U_{12} [Å ²]
Rh1	0,0059(2)	0,0060(2)	0,0058(2)	0,00126(9)	0,00183(9)	0,00232(9)
P1	0,0059(4)	0,0080(4)	0,0071(4)	0,0017(3)	0,0022(3)	0,0027(3)
P2	0,0082(4)	0,0064(4)	0,0056(4)	0,0013(3)	0,0021(3)	0,0029(3)
O1	0,013(2)	0,011(2)	0,006(1)	-0,001(1)	0,002(1)	0,006(1)
O2	0,009(2)	0,011(2)	0,013(2)	0,004(1)	0,005(1)	0,006(1)
O3	0,006(1)	0,014(2)	0,011(2)	0,000(1)	0,002(1)	0,002(1)
O4	0,008(1)	0,012(1)	0,008(2)	0,004(1)	0,003(9)	0,002(1)
O5	0,020(2)	0,008(1)	0,009(2)	0,002(1)	0,005(1)	0,005(1)
O6	0,008(1)	0,009(1)	0,012(1)	0,003(1)	0,001(1)	0,003(1)
O7	0,010(1)	0,013(1)	0,007(1)	0,002(1)	0,003(1)	0,002(1)

Tabelle 3.4.6: AgRhP_2O_7 -*m*. Übersicht der anisotropen Auslenkungsparameter.

Atom	U_{11} [\AA^2]	U_{22} [\AA^2]	U_{33} [\AA^2]	U_{23} [\AA^2]	U_{13} [\AA^2]	U_{12} [\AA^2]
Rh1	0,0057(2)	0,0053(2)	0,0054(2)	0,0002(2)	0,0023(2)	-0,0002(2)
Ag1	0,0195(3)	0,0214(3)	0,0267(3)	-0,0033(2)	0,0144(2)	0,0001(2)
P1	0,0053(6)	0,0046(7)	0,0074(7)	0,0007(6)	0,0029(6)	-0,0002(5)
P2	0,0065(7)	0,0068(7)	0,0067(7)	-0,0010(6)	0,0030(6)	0,0000(5)
O1	0,022(2)	0,013(3)	0,016(2)	-0,001(2)	0,013(2)	-0,007(2)
O2	0,006(2)	0,009(2)	0,014(2)	-0,004(2)	0,003(2)	-0,001(2)
O3	0,021(2)	0,006(2)	0,006(2)	0,002(2)	-0,001(2)	-0,002(2)
O4	0,006(2)	0,013(2)	0,020(2)	-0,006(2)	0,005(2)	-0,002(2)
O5	0,007(2)	0,006(2)	0,011(2)	0,002(2)	0,001(2)	0,001(2)
O6	0,010(2)	0,009(2)	0,008(2)	-0,003(2)	0,005(2)	-0,001(2)
O7	0,022(2)	0,004(2)	0,007(2)	-0,003(2)	0,007(2)	-0,001(2)

3.4.1.4 Beschreibung der Kristallstruktur beider Formen von AgRhP_2O_7

Die monokline Form ist isotyp zur Struktur von AgCrP_2O_7 [30]. Die Kristallstruktur der triklinen Form kristallisiert in einem neuen Strukturtyp.

Die triklinen Form von AgRhP_2O_7 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wohingegen die monokline Form in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert. Die asymmetrische Einheit besteht jeweils aus einem Rhodium- und Silberatom (die Splitlagen für Silber der triklinen Form entsprechen einer vollbesetzten Lage), dazu zwei Phosphoratomen der Pyrophosphatgruppe sowie sieben Sauerstoffatomen.

Beide Polymorphe bilden Raumstrukturen aus $[\text{RhO}_6]$ -Oktaedern und Pyrophosphatgruppen (s. Abb. 3.4.9). Die Abstände in den $[\text{RhO}_6]$ -Oktaedern liegen im Bereich $1,990(1) \text{ \AA} \leq d(\text{Rh}-\text{O}) \leq 2,046(4) \text{ \AA}$ und entsprechen jenen in anderen Rhodiumphosphaten wie $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ [19] und RhPO_4 [18] (s. Abb. 3.4.5).

In beiden Strukturen führt die Verknüpfung der $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder zu jeweils drei kürzeren Abständen $d(\text{P}-\text{O})$ der terminalen Sauerstoffatome im Bereich $1,469(1) \text{ \AA} \leq d(\text{P}-\text{O}_{\text{term}}) \leq 1,541(1) \text{ \AA}$ und zu einem längeren Abstand $d(\text{P}-\text{O}_{\text{verb}})$ der verbrückenden Sauerstoffatome in den $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern im Bereich $1,598(1) \text{ \AA} \leq d(\text{P}-\text{O}_{\text{verb}}) \leq 1,612(3) \text{ \AA}$. Der lange Abstand $d(\text{P}-\text{O}_{\text{verb}})$ ist typisch für Pyrophosphatgruppen und entspricht Literaturwerten wie beispielsweise jenem im isotypen AgCrP_2O_7 [30]. Ein markanter Unterschied zwischen beiden Polymorphen ist der Winkel $\sphericalangle(\text{P}1, \text{O}_b, \text{P}2)$, welcher bei der triklinen Form ($\sphericalangle = 127^\circ$) deutlich geringer ist als jener der monoklinen Form ($\sphericalangle = 138^\circ$; s. Abb. 3.4.6). Berichtet wurden ähnliche Bindungswinkel $\sphericalangle(\text{P}1, \text{O}_b, \text{P}2)$ mit 127° für GeP_2O_7 [86] im Falle der triklinen Form und 142° für TiP_2O_7 (gemittelt) [87] im Falle der monoklinen Form. Generell sind die Winkel $\sphericalangle(\text{P}1, \text{O}_b, \text{P}2)$ beider Formen von

AgRhP_2O_7 für eine Pyrophosphatgruppe niedrig. Der Unterschied ist eine Folge der unterschiedlichen dreidimensionalen Anordnung beider Formen von AgRhP_2O_7 .

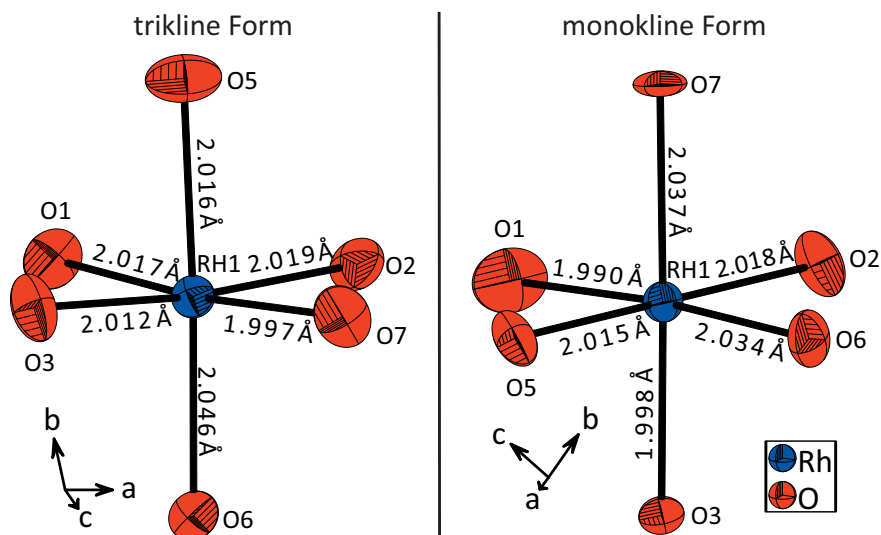


Abbildung 3.4.5: ORTEP-Darstellung der $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder der triklinen (links) sowie der monoclinen Form (rechts) von AgRhP_2O_7 . Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide bei 90 %.

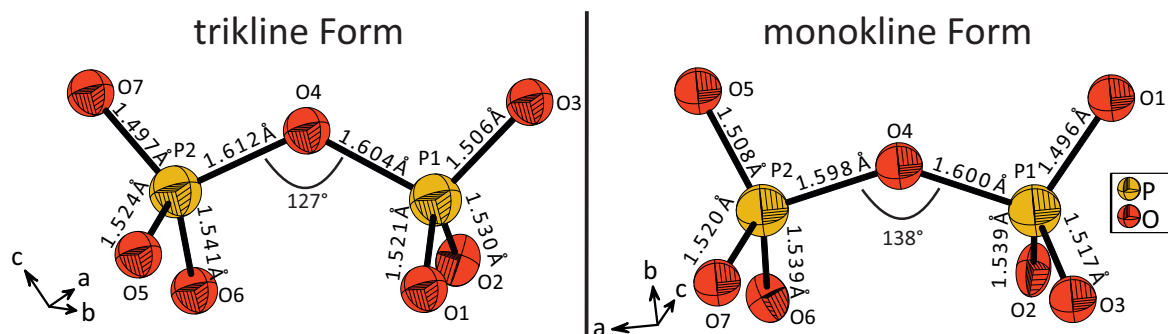


Abbildung 3.4.6: ORTEP-Darstellung der $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten der triklinen (links) sowie der monoclinen Form (rechts) von AgRhP_2O_7 . Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide bei 90 %.

Ein anschaulicher Vergleich der Strukturen beider Polymorphe kann durch eine Darstellung der ersten Koordinationssphäre als Verknüpfung von $[\text{RhO}_6]$ -Oktaedern und $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten dargestellt werden. In Abb. 3.4.7 ist die Verknüpfung der $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder mit fünf $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten und in Abb. 3.4.8 die Verknüpfung einer $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheit mit fünf $[\text{RhO}_6]$ -Oktaedern jeweils beider Formen bei gleicher Ausrichtung des zentralen Polyeders ungeachtet der kristallographischen Orientierung abgebildet.

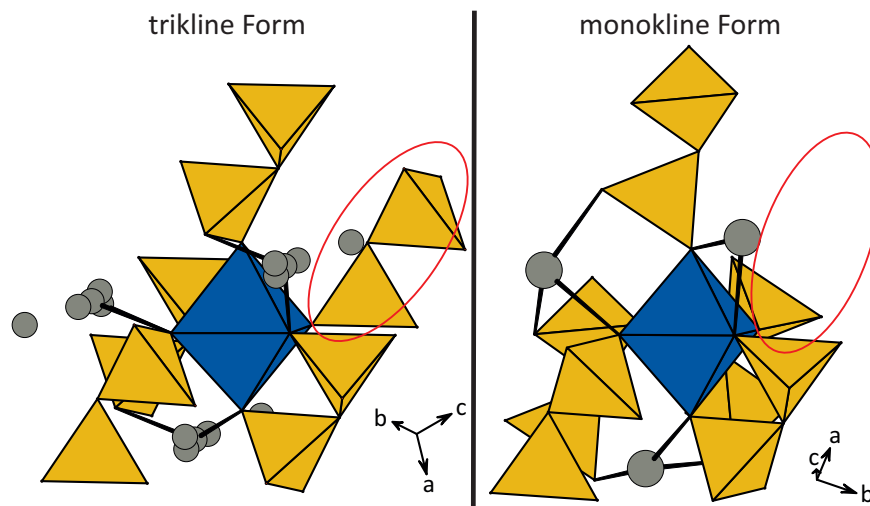


Abbildung 3.4.7: Polyederdarstellung eines $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeders (blau) mit den daran koordinierenden fünf $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten (gelb) der triklinen (links) sowie der monoklinen Form (rechts) von AgRhP_2O_7 .

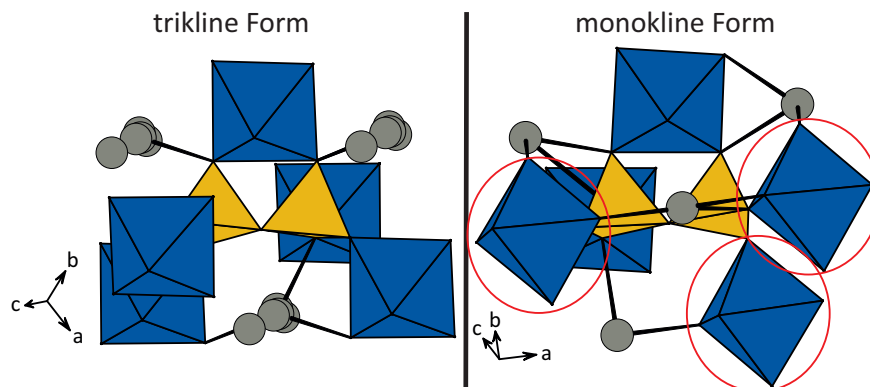


Abbildung 3.4.8: Polyederdarstellung einer $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheit (gelb) mit den daran koordinierenden fünf $[\text{RhO}_6]$ -Oktaedern (blau) der triklinen (links) sowie der monoklinen Form (rechts) von AgRhP_2O_7 .

Die $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder beider Formen sind über ihre sechs Ecken mit fünf $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten verknüpft. Eine $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheit koordiniert dabei jeweils chelatartig über zwei Sauerstoffatome eines Oktaeders. Beim Vergleich ausgehend von einem $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder beider Formen zeigt sich, dass vier der $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten nahezu gleich orientiert sind, während eine $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheit in eine entgegengesetzte Richtung orientiert ist (roter Kreis in Abb. 3.4.7).

Die $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten sind bei beiden Formen mit den sechs terminalen Sauerstoffatomen an fünf $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder gebunden. Beide Formen unterscheiden sich dabei deutlich in der Ausrichtung der verknüpften Polyeder. Bei der triklinen Form sind die $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder alle in dieselbe Richtung orientiert, wohingegen bei der monoklinen Form drei der fünf $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder, welche mit einer $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheit verknüpft sind, um 90° verdreht sind (rote Kreise in Abb. 3.4.8).

Ein genauer Vergleich beider Strukturen ist nur möglich, wenn die erste Koordinationssphäre der Polyeder auf die nächsten Koordinationssphären erweitert wird, um so zur dreidimensionalen Darstellung beider Formen zu gelangen. Aufgrund der Unübersichtlichkeit dieser Darstellungen wurde daher auf eine Erweiterung der Koordinationssphären verzichtet.

Durch die Verknüpfung der $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder mit den $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten entsteht ein dreidimensionales Netzwerk, welches sich mit der *Niggli*-Formel ${}^3_\infty[\text{Rh}(\text{P}_2\text{O}_7)]^-$ beschreiben lässt. In der Struktur besetzt Silber die durch das dreidimensionale Netzwerk gebildeten Hohlräume und sorgt so für Ladungsneutralität.

Charakteristisch für beide Strukturen ist die Anordnung der Silberatome innerhalb von Kanälen des dreidimensionalen Netzwerks. Im Fall der triklinen Form verlaufen die Kanäle entlang $[001]$. Für die monokline Form verlaufen die Kanäle entlang $[101]$ (s. Abb. 3.4.10). Diese Strukturmerkmale lassen Silberionenleitfähigkeit vermuten. Unterstützt wird diese Vermutung bei der triklinen Form durch das Vorliegen von fünf unterschiedlich besetzten Silberlagen, welche nahe beieinander liegen und in einer S-förmigen Kette durch den Kanal verlaufen.

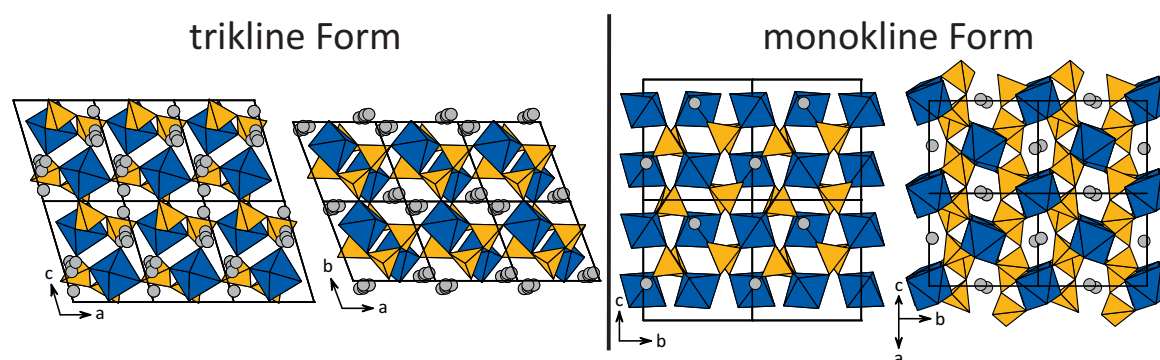


Abbildung 3.4.9: Vergleich der Kristallstrukturen von AgRhP_2O_7 . Triklinen Form mit Blick entlang $[010]$ und $[001]$ (links); monokline Form mit Blick entlang $[100]$ und $[101]$ (rechts). $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder in blau, $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Tetraeder in gelb und Silberatome in grau.

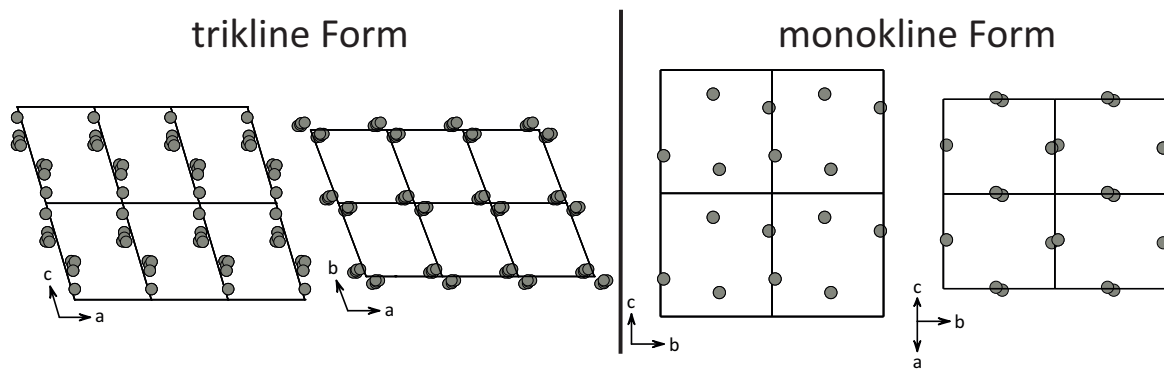


Abbildung 3.4.10: Darstellung der Silberionen (grau) von AgRhP_2O_7 . Triklone Form mit Blick entlang $[010]$ und $[001]$ (links); monokline Form mit Blick entlang $[100]$ und $[101]$ (rechts).

3.4.1.5 Physikalische Charakterisierung von AgRhP_2O_7

Zur physikalischen Charakterisierung von AgRhP_2O_7 wurden Proben mittels UV/vis/NIR-Spektroskopie, magnetischer Messungen und IR-spektroskopischer Messungen untersucht. Von der monoklinen Form lagen nur transportierte Einkristalle vor, wohingegen für die triklone Form Messungen an Einkristallen und Pulvern durchgeführt werden konnten.

Von der triklonen Form wurde ein Pulverremmissionsspektrum einer einphasigen Probe aufgenommen werden, wohingegen für die monokline Form das UV/vis/NIR-Spektrum nur an einem Einkristall gemessen werden konnte (s. Abb. 3.4.11). Für die triklone Form zeigt das Spektrum drei Übergänge, einer mit schwacher Intensität zwischen 16000 cm^{-1} und 17000 cm^{-1} sowie zwei intensive Übergänge bei 21400 cm^{-1} und 27400 cm^{-1} . Die monokline Form zeigt ähnliche Banden, welche eine leichte Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung zeigen. Eine schwache Bande zwischen 16000 cm^{-1} und 17000 cm^{-1} wird nur in einer Polarisationsrichtung beobachtet. Ein zweiter, intensiver Übergang tritt bei beiden Polarisationsrichtungen bei 20800 cm^{-1} auf. Ein dritter, intensiver Übergang kann nur ungenau bestimmt werden, da die Position von der Polarisationsrichtung abhängt und zudem einem stärkeren Rauschen im UV-Bereich unterliegt. Die beiden intensiven Übergänge der monoklinen Form sind im Vergleich zur triklonen Form zu etwas kleineren Wellenzahlen verschoben.

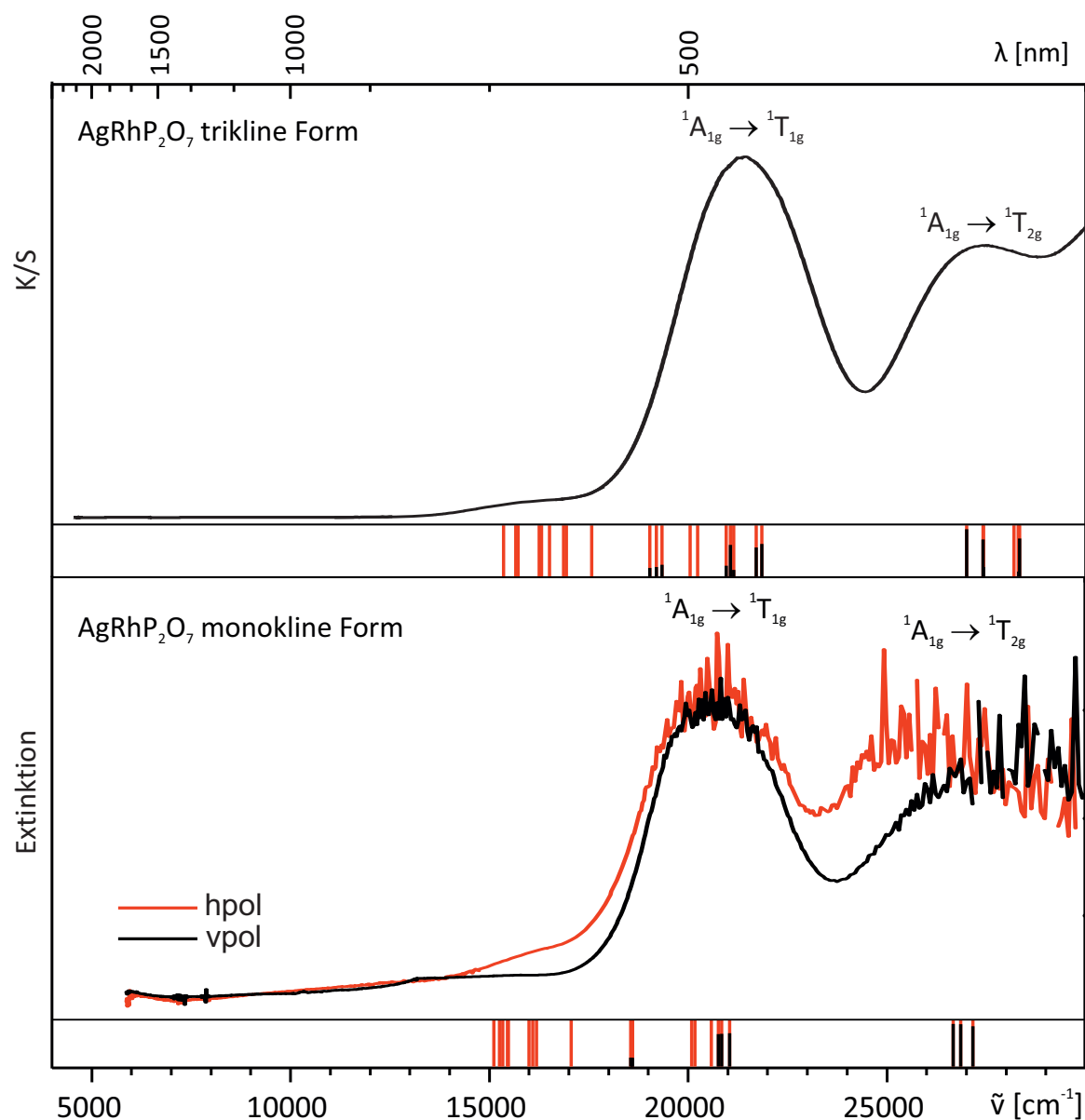


Abbildung 3.4.11: UV/vis/NIR-Spektren beider Formen von AgRhP_2O_7 . Angeregte Singulett- (schwarz) und Triplettzustände (rot) der besten Anpassung aus AOM sind als Striche dargestellt. Hpol und vpol bezeichnen eine um 90° gedrehte Polarisationsrichtung des einfallendes Lichts bei zufälliger Orientierung des Kristalls. Die Strichlänge gibt den Singulett-/Triplettanteil wieder.

Bei den Chromophoren beider Polymorphe handelt es sich um annähernd ideale $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder, weshalb ähnliche Übergänge wie bei $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (C -Typ) erwartet werden. Der erste intensive Übergang beider Polymorphe kann dem Übergang ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ und der zweite dem Übergang ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ zugeordnet werden. Eine Auswertung der

Übergänge beider Polymorphe erfolgte nach Tanabe und Sugano, wobei die Werte durch Extrapolation aufgrund der hohen Δ/B -Werte abgeschätzt werden mussten. Zusätzlich wurde eine Anpassung von AOM Parametern an die beobachteten Übergänge mit dem Programm CAMMAG [88] vorgenommen. Eine Übersicht der Auswertung nach Tanabe und Sugano sowie der besten Anpassung mit AOM im Vergleich zu denen von $Rh(PO_3)_3$ (*C*-Typ) sowie K_3RhF_6 [23] befindet sich in Tab. 3.4.7. Die Übergänge werden dabei sowohl nach Tanabe und Sugano als auch nach AOM gut beschrieben, zusätzlich werden die spinverbotenen Übergänge zwischen 16000 cm^{-1} und 17000 cm^{-1} durch beide Auswertungsmethoden abgebildet.

Tabelle 3.4.7: Übersicht zu den spektroskopischen Daten beider Formen von $AgRhP_2O_7$ im Vergleich zu $Rh(PO_3)_3$ (*C*-Typ) und K_3RhF_6 .

		B [cm^{-1}]	Δ_o [cm^{-1}]	β^a	E(I); E(II) ^b [cm^{-1}]
$AgRhP_2O_7-t$	Tanabe & Sugano	438	23500	0,61; 0,46	21380; 27410
	AOM	480	22800 ^c	0,67; 0,50	~ 21400 ; ~ 27350
$AgRhP_2O_7-m$	Tanabe & Sugano	451	23960	0,63; 0,47	20800; 27000
	AOM	480	22800 ^c	0,67; 0,50	~ 20930 ; ~ 26893
$Rh(PO_3)_3$	Tanabe & Sugano	440	23600	0,61; 0,46	21850; 28050
	AOM	490	22600 ^c	0,68; 0,51	~ 21800 ; ~ 28100
K_3RhF_6 [23]		460	22300	0,60	21300; 27800

a) erster Wert: $B_0 = 720\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ [54]; zweiter Wert: $B_0 = 958\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ [55]

b) $E(I) = {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$; $E(II) = {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$

c) Berechnet mit den AOM Parametern aus $\Delta_o = 3 e_\sigma - 4 e_\pi$ mit $e_\pi = 1/4 e_\sigma$

Neben den UV/vis/NIR-Spektren wurde das magnetische Verhalten von $AgRhP_2O_7$ untersucht. Da die Menge an transportierten Einkristallen zu gering war und beide Seiten der Ampullen mit $Rh(Si_2O)(PO_4)_3$ [21] verunreinigt waren, konnte nur eine phasenreine Pulverprobe der triklinen Form verwendet werden (s. Abb. 3.4.12).

Ähnlich wie im Fall von $Rh(PO_3)_3$ (*C*-Typ) wird für den Grundzustand ${}^1A_{1g}$ im kugelsymmetrischen Ligandenfeld weder ein Spin- noch ein Bahnmoment erwartet. Durch das Vorliegen angeregter Zustände wird ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP) aus dem Zeemaneffekt 2. Ordnung erwartet. Der Wert des TIP wurde aus der Geradensteigung einer Auftragung von $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ gegen T ermittelt und beträgt $\chi_{\text{TIP}} = 102 \cdot 10^{-6}\text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der TIP liegt damit in derselben Größenordnung wie der von $Rh(PO_3)_3$ (*C*-Typ) mit $100 \cdot 10^{-6}\text{ emu}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Zur Beschreibung des spektroskopischen und magnetischen Verhaltens wurden AOM-Rechnungen mit dem Programm CAMMAG durchgeführt. Die Spin-Bahn-Kopplungs-

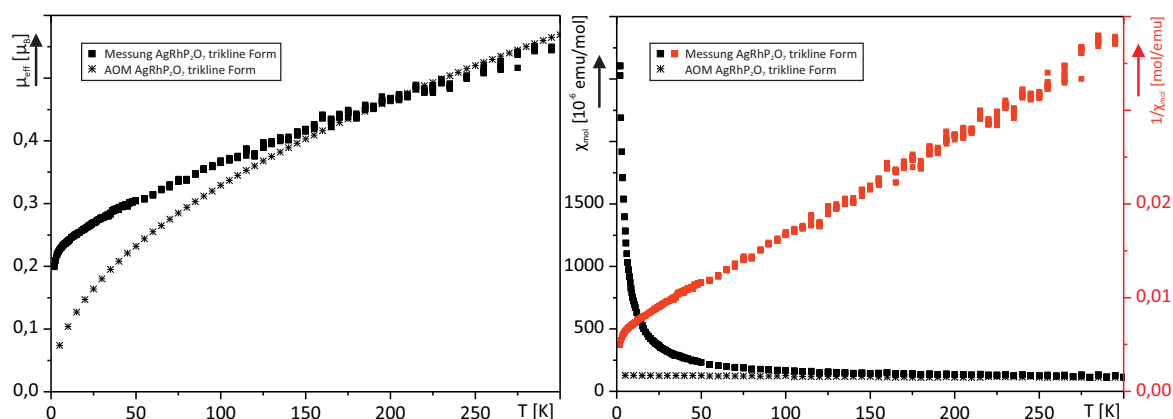


Abbildung 3.4.12: Magnetische Messung von AgRhP_2O_7 (triklin) im Vergleich zu einer Anpassung mittels AOM.

konstante des freien Ions wurde aus theoretischen Berechnungen mit $\zeta_0 = 1408 \text{ cm}^{-1}$ übernommen und um den Wert von k (0,8) reduziert. [55] Der Wert $e_\pi(\text{Rh-O})$ wurde isotrop angenommen und betrug $1/4$ des Wertes von $e_\sigma(\text{Rh-O})$. Der Wert $e_\sigma(\text{Rh-O})$ wurde dabei mit der realen Geometrie in einzelne Abstände zerlegt und ausgehend von den Werten $e_\sigma(\text{Rh-O})$ von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ umgerechnet ($e_\sigma \setminus d(\text{Rh-O})^{-5}$). Der Racahparameter C wurde auf den vierfachen Wert von B gesetzt. Anschließend wurden der Racahparameter B und die Bindungsstärke $e_\sigma(\text{Rh-O})$ variiert, bis die Singulettanregungen sowie das berechnete magnetische Moment mit den experimentellen Daten übereinstimmten. Abweichungen des magnetischen Verhaltens ergeben sich bei Temperaturen unterhalb von 150 K bei der Messung der triklinen Form. Abb. 3.4.12 zeigt eine Zunahme von χ_{mol} unterhalb von 150 K , wodurch auch das daraus resultierende μ_{eff} größer als das nach AOM berechnete magnetische Moment ist. Für $[\text{RhO}_6]$ -Chromophore wird üblicherweise ein Ansteigen von χ_{mol} unterhalb von $T \leq 80 \text{ K}$ beobachtet (vgl. $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (C -Typ), $[\text{Rh}_3\text{O}(\text{ac})_6(\text{py})_3]\text{Cl}$ [57]), da dort die Energiedifferenz in der Van Vleck Gleichung (s. Gl. 7.4.13) zwischen dem angeregten und dem Grundzustand im Vergleich zu kT klein wird. Unklar ist, woher das Ansteigen von $\chi_{\text{mol}}(\text{AgRhP}_2\text{O}_7)$ bereits bei höherer Temperatur herrührt, obwohl die Energie der angeregten Zustände nach Ausweis der UV/vis/NIR-Spektren ungefähr denen von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (C -Typ) entsprechen.

Für beide Formen von AgRhP_2O_7 wurden IR-Spektren an pulverförmigen Proben gemessen. Die trikline Form lag als phasenreines Pulver vor, wohingegen für die monokline Form nur eine sehr geringe Anzahl an Einkristallen aus dem Transportexperiment zur Verfügung stand. Diese wurden verrieben und bedeckten die Messfläche des IR-Spektrometers nicht vollständig, sodass die gemessene Reflexion geringer ist und nur intensive Banden beobachtet werden konnten (s. Abb. 3.4.13). Für beide Formen wurden Frequenzrechnungen mittels DFT mit dem Programm CRYSTAL17 [89] durchgeführt und mit den gemessenen Spektren verglichen (s. Abb. 3.4.13, Details s. Anhang 7.3.3).

Energien und relative Intensitäten aus Rechnung und Experiment stimmen befriedigend überein. Eine Zuordnung der Übergänge, welche aus den DFT-Rechnungen mit dem Programm PDielec [90] abgeleitet wurde, befindet sich im Anhang (s. Tab. 10.7.1 und 10.7.2)

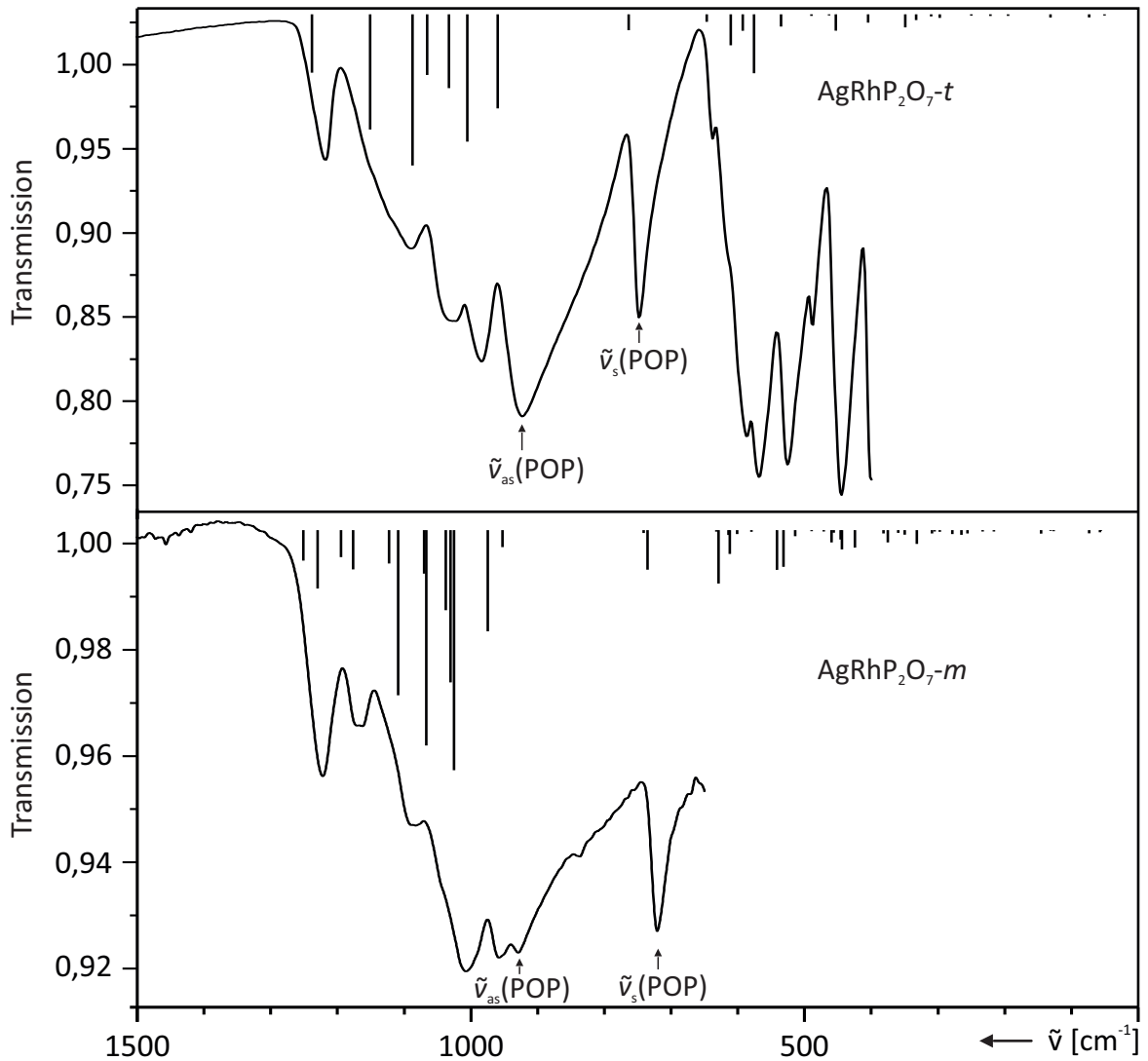


Abbildung 3.4.13: IR-Spektren der triklinen (oben) und der monoklinen Form (unten) von AgRhP_2O_7 jeweils im Vergleich zu berechneten Schwingungsspektren mittels DFT.

In beiden Spektren sind die charakteristischen symmetrischen und asymmetrischen Streckerschwingungen $\tilde{\nu}_s(\text{P},\text{O},\text{P})$, $\tilde{\nu}_{as}(\text{P},\text{O},\text{P})$ erkennbar. Dies ist ein Beweis von gewinkelten Pyrophosphatgruppen und stimmt mit den Daten der Einkristallverfeinerung überein, da bei einer linearen Konstellation die Banden nicht IR-aktiv wären. Die Streckerschwingungen $\tilde{\nu}_s, \tilde{\nu}_{as}$ können näherungsweise als eine eigenständige Schwingung

aufgefasst werden und hängen vom Bindungswinkel $\sphericalangle(P, O, P)$ und der Bindungsstärke P-O ab. Daraus kann nach Lazarev [91] ein Zusammenhang für den Bindungswinkel hergestellt werden, welcher unabhängig von der Kraftkonstante ist (s. Gleichung 5).

$$\Delta = \frac{\nu_{as}(P, O, P) - \nu_s(P, O, P)}{\nu_{as}(P, O, P) + \nu_s(P, O, P)} \quad (5)$$

Nach dem Zusammenhang ist es möglich anhand der beobachteten Übergänge eine Aussage über den Bindungswinkel $\sphericalangle(P, O, P)$ zu treffen. Grundlage dafür ist eine empirische Auftragung von Rulmont et al. [92]. Dabei wurde Δ (in Einheiten von 100Δ) aus den experimentellen Streckschwingungen diverser Pyrophosphate nach Gleichung 5 berechnet und als graphische Funktion von 100Δ in Abhängigkeit des Bindungswinkels $\sphericalangle(P, O, P)$ aufgetragen, sodass eine Regressionskurve ermittelt werden konnte (s. Anhang Abb. 10.7.1). Für beide Formen von AgRhP_2O_7 wurde das Verhältnis Δ (in Einheiten von 100Δ nach Gleichung 5) berechnet. Anschließend wurde aus der graphischen Auftragung von Rulmont et al. [92] der dazugehörige theoretische Bindungswinkel abgelesen (graphische Auswertung s. Anhang Abb. 10.7.1). Die in Tab. 3.4.8 abgeleiteten Bindungswinkel aus den IR-Messungen stimmen im Rahmen der Genauigkeit der empirischen Methode gut mit jenen der Einkristallverfeinerung überein.

Tabelle 3.4.8: Abgeleitete Bindungswinkel $\sphericalangle(P, O, P)$ beider Formen von AgRhP_2O_7 nach dem Zusammenhang von Lazarev [91].

Form	$\nu_{as}(P, O, P)_{\text{obs}}$ [cm ⁻¹]	$\nu_s(P, O, P)_{\text{obs}}$ [cm ⁻¹]	$100 \cdot \Delta$	$\sphericalangle(P, O, P)_{\text{berech.}}^{\text{a)}$ [°]	$\sphericalangle(P, O, P)_{\text{SXRD}}^{\text{b)}$ [°]
triklin	923	748	10,47	125,7	126,8(2)
monoklin	929	721	12,61	133,5	138,0(3)

a) Berechnet nach der Methode von Lazarev [91]

b) Einkristalluntersuchung

Eine Abschätzung der Stabilität beider Formen von AgRhP_2O_7 kann durch den Vergleich experimentell bestimmter Größen oder mittels DFT-Rechnung erhaltener Werte vorgenommen werden. Experimentell wird meist die trikline Form beobachtet. Da allerdings in Röntgenpulverdiffraktogrammen beide Formen beobachtet werden, weist dies darauf hin, dass beide Formen energetisch ähnlich sind. Ein Vergleich der röntgenographischen Dichten beider Formen aus der Einkristallstrukturanalyse (triklin: $\rho = 4,73 \text{ g/cm}^3$; monoklin: $\rho = 4,97 \text{ g/cm}^3$) zeigt, dass die monokline Form dichter gepackt ist und bevorzugt gebildet werden sollte. Die durchgeführten DFT-Rechnungen stimmen mit den experimentellen Daten überein und zeigen ähnliche Dichteunterschiede (triklin: $\rho = 4,680 \text{ g/cm}^3$; monoklin: $\rho = 4,886 \text{ g/cm}^3$). Die berechneten Gesamtenergien der Strukturen zeigen jedoch, dass die trikline Form energetisch um 5 kJ/mol günstiger als die monokline Form sein sollte (Details Rechnung s. Anhang Abschn. 7.1.3). Für die trikline Form konnte die experimentell beobachtete Fehlordnung der Silberionen bei

der DFT-Rechnung nicht berücksichtigt werden. Nach der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) führt die Fehlordnung der Silberkationen in der triklinen Form zu einem zusätzlichen freien Enthalpiegewinn, wodurch das bevorzugte Auftreten der triklinen Form erklärt werden könnte. Die Berechnungen können in Relation gesetzt werden, da sowohl das verwendete Programm (CRYSTAL17 [89]) als auch die Basissätze bei beiden Berechnungen identisch waren.

3.4.2 $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$

3.4.2.1 Darstellung und Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Synthese mikrokristalliner Proben von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ erfolgte sowohl mittels SCS wie auch über eine nasschemische Syntheseroute. Bei der Synthese mit SCS wurden geringe Mengen an Nebenphasen (Rh_2O_3 , AgRhP_2O_7) beobachtet. Phasenreine Proben wurden nur über die nasschemische Syntheseroute erhalten. Dazu wurden stöchiometrische Mengen AgNO_3 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ und H_3PO_4 mit wenigen Tropfen HNO_3 versetzt und bis zur Trockene eingengt. Anschließend wurde die Vorläuferverbindung schrittweise an Luft bis 1000°C getempert. Ab 700°C wird die Bildung von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ beobachtet, bei 900°C findet deren Zersetzung in die Nachbarphasen (AgRhP_2O_7 , Rh_2O_3 und im Pulverdiffraktogramm nicht beobachtetes $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$) statt (s. Phasendreieck Abb. 3.3.1). $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ wurde als dunkelrotes, mikrokristallines Pulver erhalten. Versuche, Einkristalle mit verschiedenen Methoden zu züchten (chemischer Gasphasentransport, isothermes Erhitzen mit Cl_2 als Mineralisator oder Schmelzkristallisation), führten zur Zersetzung und meist zur Kristallisation von AgRhP_2O_7 .

Bei Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{In}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ (Masterarbeit Kick [93]) war ein Beugungsbild für das Oxidphosphat $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ erhalten worden, welches zunächst nicht indiziert werden konnte, aber jenem von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ähnelte (s. Abb. 3.4.14). Die thermische Stabilität der Rhodiumverbindung ist höher als die von $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Dessen Phasenbildung setzt erst bei 560°C ein und bereits bei 570°C erfolgt die Zersetzung in In_2O_3 und $\text{Ag}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$. [93]

Ein Indizierungsversuch für das Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ mit dem Programm DICVOL [68] lieferte für $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ eine monokline Elementarzelle. Deren Gitterparameter wurden mit dem Programm SOS [81] verfeinert (s. Tab. 3.4.9).

Tabelle 3.4.9: Übersicht der Gitterparameter von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$.

Verbindung	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	Reflexe ^{c)}
$\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ^{a)}	8,6894(7)	6,3975(4)	6,4149(5)	99,037(6)	49
$\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ^{b)}	8,68068(3)	6,39079(3)	6,40775(3)	99,0452(2)	214
$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ^{a)} [93]	8,919(4)	6,636(2)	6,670(2)	101,97(2)	37
$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ^{b),d)} [93]	8,9079(3)	6,6312(2)	6,6644(3)	102,038(3)	241

a) Daten der Gitterparameterverfeinerung mit SOS

b) Daten der Strukturverfeinerung nach Rietveld

c) Anzahl der genutzten Reflexe zur Gitterparameterverfeinerung

d) Die Genauigkeit der Werte wurden auf 3σ angepasst

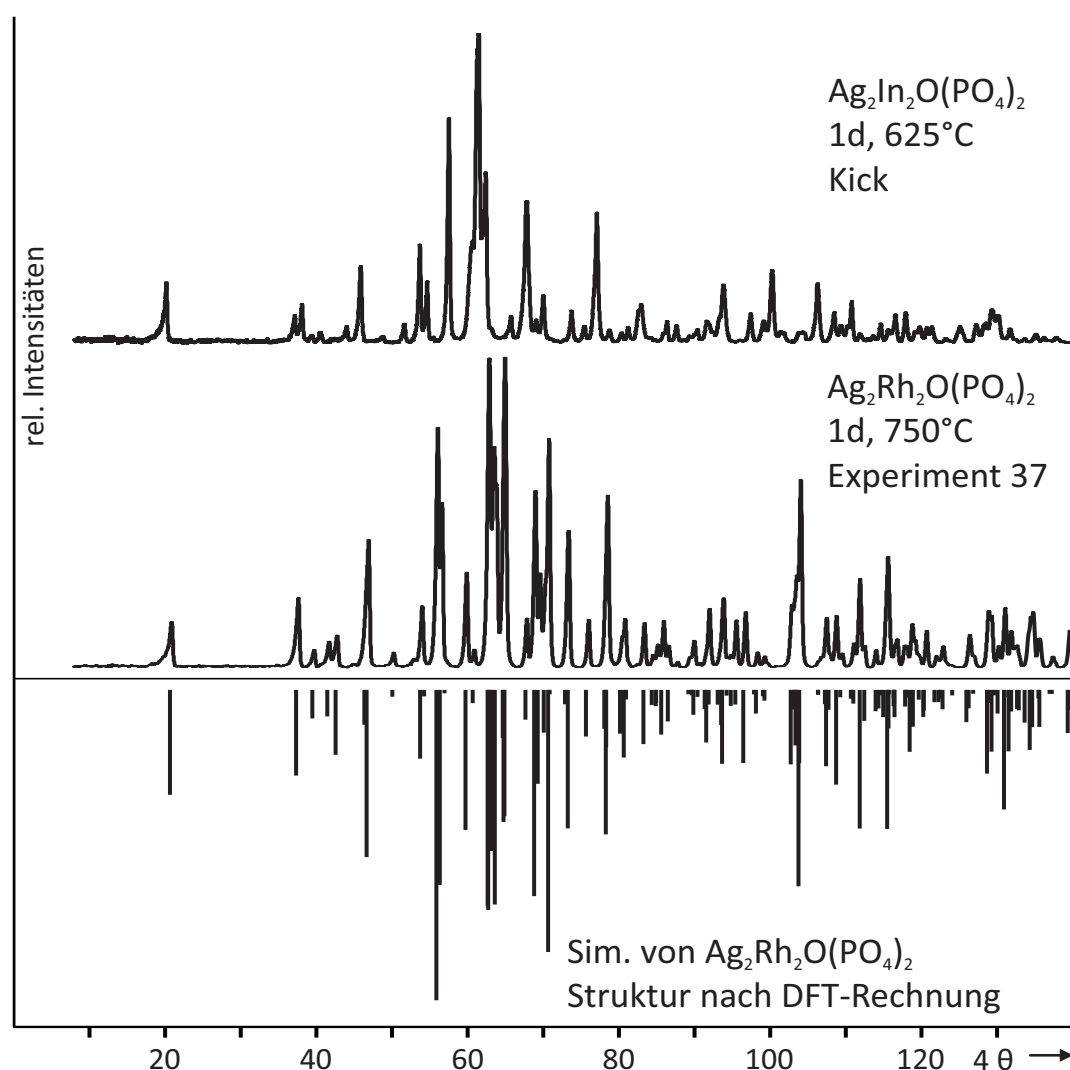


Abbildung 3.4.14: Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu einer Simulation nach Strukturoptimierung mit DFT-Rechnungen (VASP) mit optimierten Gitterparametern nach SOS. Vergleichend dazu ist das Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ nach Abzug des Untergrunds dargestellt (Masterarbeit Kick [93]).

3.4.2.2 Strukturlösung und -verfeinerung

Die Grundlage der **Strukturlösung** bildete die zuvor durchgeführte Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Mit dem Zellvolumen $V = 351 \text{ \AA}^3$ wurde die Zahl der Formeleinheiten zu $Z = 2$ abgeschätzt. Als Grundlage der Abschätzung diente ein Vergleich mit RhPO_4 [18] und die Annahme, dass die Raumerfüllungen beider Strukturen ähnlich sein sollte. Anschließend wurden die Intensitäten des Röntgenpulverdiffraktogramms mithilfe des Programms MATCH! extrahiert. Die Strukturlösung erfolgte mit Realraummethoden (ENDEAVOUR [94]). Für die Rechnung wurden zwei

Rhodiumatome und zwei Silberatome vorgegeben. Da der Streuquerschnitt von Sauerstoff bei Röntgenbeugung gering ist, wurden zusätzlich zwei $[\text{PO}_4]$ -Gruppen als feste Fragmente und zwei weitere Sauerstoffatome vorgegeben. Die $[\text{PO}_4]$ -Gruppe wurde dabei aus der Struktur von RhPO_4 [18] entnommen. In der Struktur von RhPO_4 befinden sich zwei unterschiedliche Phosphatgruppen, von denen die unverzerrte $[\text{PO}_4]$ -Gruppe um das Phosphoratom P1 ausgewählt wurde. Zur Verringerung der Parameteranzahl erfolgte die Rechnung in $P2_1$, was aus den Auslöschungsbedingungen der Pulverbeugung ($0k0$ mit $k = 2n$) abgeleitet wurde. Die Kostenfunktion (s. Abschnitt 7.1.3) wurde etwas mehr auf Seite der Anpassung des Röntgenpulverdiffraktogramms statt potentieller Energie verschoben (Verhältnis 0,4). Dieses Vorgehen lieferte einen sinnvollen Strukturvorschlag. Da die Schwermetallpositionen von Silber und Rhodium in der Röntgenbeugung nahezu nicht unterscheidbar sind, wurde Rhodium manuell in die Mitte der Sauerstoffoktaeder gesetzt. Zudem konnte eine Spiegelebene als zusätzliches Symmetrieelement identifiziert werden, wodurch sich ein Strukturmodell in der Raumgruppe $P2_1/m$ ergibt.

Nach der Strukturlösung erfolgten **Strukturverfeinerungen** nach der Rietveldmethode für beide Oxid-Phosphate. Dafür wurde sowohl für $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ als auch für $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ eine Röntgenpulveraufnahme mit langer Messzeit (gutes Signal/Rausch-Verhältnis) und Kobaltstrahlung (bessere Auflösung) angefertigt. Im Rahmen der Verfeinerung wurde zunächst der Untergrund manuell bestimmt und anschließend die linear verbundenen Datenpunkte optimiert. Die Beschreibung des Profils erfolgte mit einer Pseudo-Voigt Funktion nach Thomson-Cox-Hastings (TCH) [95]. Nach einer Verfeinerung der globalen Parameter (Gitterparameter, Skalierungsfaktor, Profilfunktion, Asymmetrie, Nullpunktverschiebung) wurden die Strukturparameter (Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren, Temperaturfaktoren) optimiert. Dabei zeigten sich zwei grundlegende Unterschiede zwischen der Rhodium- und Indiumverbindung. $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ist höhersymmetrisch und konnte in der Raumgruppe $P2_1/m$ verfeinert werden. Atome, die in der Struktur von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ auf der Spiegelebene liegen sind bei $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ aus der Spiegelebene herausgerückt. Die Verfeinerung erfolgte daher in der Raumgruppe $P2_1$. Beide Strukturmodelle sind demnach sehr ähnlich und unterscheiden sich durch eine geringfügige Abweichung der Atomkoordinaten von der Spiegelebene. Zudem zeigt sich bei der Verfeinerung der isotropen Auslenkungsparameter, dass jeweils eine unterschiedliche Silberlage beider Strukturen einen hohen Wert aufweist ($\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$: kristallographische Lage Ag1 $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$: kristallographische Lage Ag2). Eine Rechnung mit anisotropen Auslenkungsparametern für die jeweiligen unterschiedlichen Silberlagen zeigt eine hohe, zigarrenartige Verzerrung entlang der b -Achse. Für $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ wurde die Silberlage Ag1 besser beschrieben, indem neben der ursprünglichen Lage (Ag1a) eine zusätzliche Splitlage (Ag1b) eingeführt wurde, welche geringfügig entlang der b -Achse verschoben ist. Die Besetzungsfaktoren beider Silberlagen wurden während der Verfeinerung gekoppelt, sodass sich insgesamt eine vollständige Silberlage ergibt. Für $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ gelang dies im Rahmen der Verfeinerung nicht. Eine Übersicht der Parameter der Rietveldverfeinerungen gibt Tab. 3.4.10 wieder. In Tab. 3.4.11 sind die kristallographischen Daten beider Verbindungen aufgeführt. Für einen besseren Vergleich wurde der Urprung von $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ entlang der b -Achse so verschoben, dass die Schwermetalllagen

Rh1/In1 auf der gleichen Position liegen. In Abb. 3.4.15 und 3.4.16 befinden sich die Profile der Rietveldverfeinerungen von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (vergrößerte Abbildungen befinden sich im Anhang in Abb. 10.5.1 und 10.5.2).

Da die beobachteten Abstände innerhalb der $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder und $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder nach der Rietveldverfeinerung sehr unregelmäßig waren, wurde die Struktur mit einer DFT-Rechnung optimiert. Die Rechnung wurde mit dem Programmpaket VASP [96–98] mit dem Funktional SCAN [99] gerechnet (Details s. Abschn. 7.1.3). Die Integration der Brillouinzone erfolgte in einer $6 \times 8 \times 8$ k -Punkt Abfrage. Die Strukturen wurden als relaxiert angesehen, wenn die Stresstensoren aller Kräfte kleiner als $0,001 \text{ eV}/\text{\AA}$ waren. Für $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ wurde so eine optimierte Struktur erhalten, in der die Anordnung und Abstände innerhalb der $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder wie auch der $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder chemisch sinnvoll erscheint und denen vergleichbarer Verbindungen (z.B. RhPO_4) entspricht. Für $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ wurde ähnlich wie bei $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ eine Strukturoptimierung durchgeführt. Aus den Rechnungen ergeben sich für $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ geringfügige Abweichungen der Atomlagen von der Spiegelebene m , wodurch die Beschreibung in der Raumgruppe $P2_1$ statt $P2_1/m$ folgt und somit die Annahmen der Rietveldverfeinerung bestätigt. Die kristallographischen Daten der relaxierten Strukturen sind vergleichend zu jeder der Rietveldverfeinerung in Tab. 3.4.11 aufgeführt.

Tabelle 3.4.10: $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Übersicht zu den kristallographischen Daten und den Parametern der Rietveldverfeinerungen.

Parameter	$\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$
Molmasse [g/mol]	627,50	651,32
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$	$P2_1$
a [Å]	8,68068(3)	8,90786(9)
b [Å]	6,39079(3)	6,63119(6)
c [Å]	6,40775(3)	6,66444(7)
β [°]	99,0452(2)	102,038(1)
Zellvolumen V [Å ³]	351,058(3)	385,009(6)
Zahl der Formeleinheiten Z	2	2
berechnete Dichte [g/cm ³]	6,055	5,618
Röntgenstrahlung; Wellenlänge	Co- $K_{\alpha 1}$; $\lambda = 1,78919 \text{ \AA}$	
Temperatur	298	298
Profilfunktion	Pseudo-Voigt (nach TCH) [95]	
Messbereich; Schrittweite [2 θ]	2,0659 - 90,0559; 0,015	0,105 - 89,985; 0,015
Zahl der gemessenen Datenpunkte	5867	5993
Zahl der verfeinerten Reflexe	214	241
Parameter	48	63
Constraints/Restrains	1/1	0
Gütefaktor R_{wp} ^{a)}	16,10	20,00
Gütefaktor R_B ^{b)}	5,79	8,98
Gütefaktor χ ^{c)}	11,73	2,71

a) $R_{wp} = \sqrt{\sum w_i (y_{i(o)} - y_{i(c)})^2 / \sum w_i (y_{i(o)})^2}$ b) $R_B = \sum |I_{i(o)} - I_{i(c)}| / \sum I_{i(o)}$

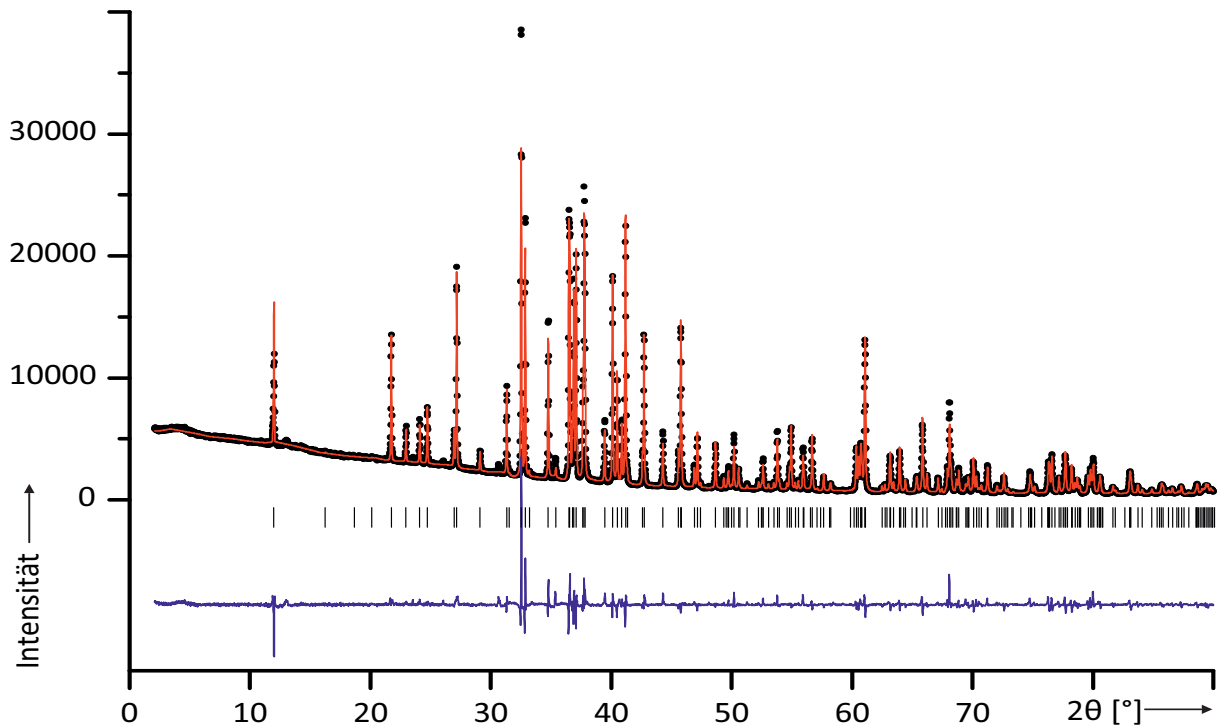


Abbildung 3.4.15: $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{Co K}\alpha_1$, $\lambda = 1,78919 \text{ \AA}$) sowie das Differenzdiagramm (blau; gleiche Skalierung wie I); die Reflexlagen der Verbindung sind durch schwarze Linien kenntlich gemacht.

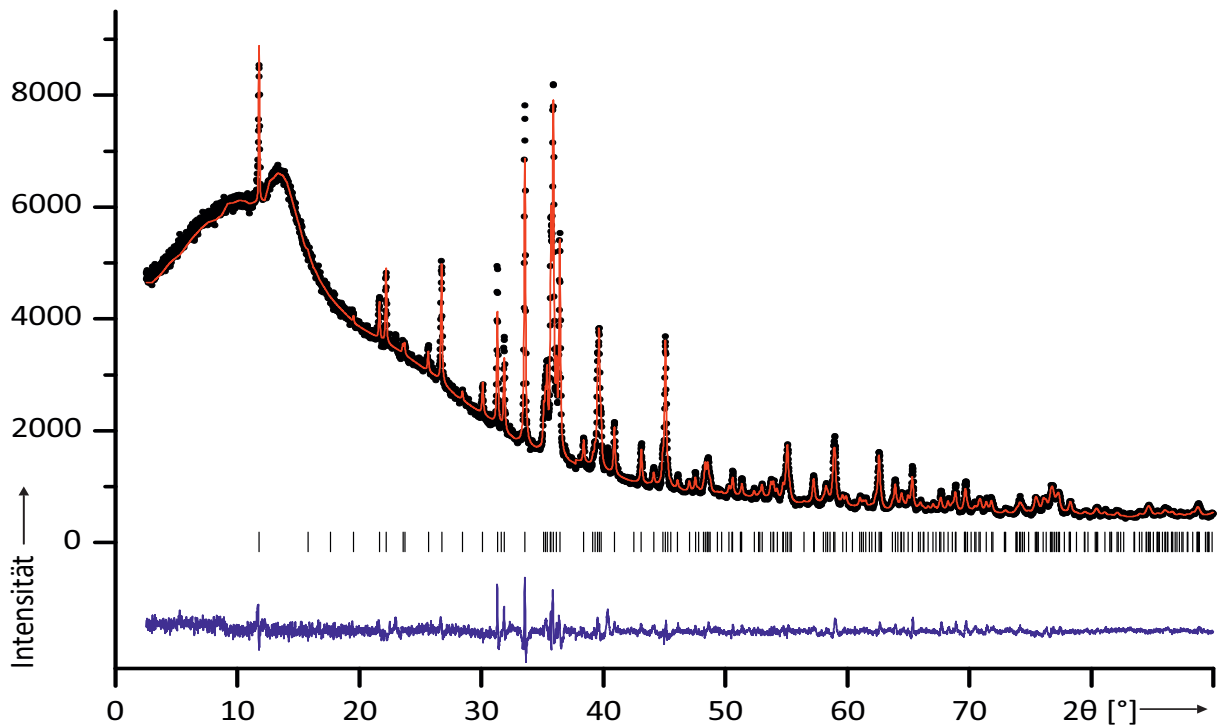


Abbildung 3.4.16: $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{Co K}\alpha_1$, $\lambda = 1,78919 \text{ \AA}$) sowie das Differenzdiagramm (blau; gleiche Skalierung wie I); die Reflexlagen der Verbindung sind durch schwarze Linien kenntlich gemacht.

Tabelle 3.4.11: $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Übersicht zu den Atomkoordinaten aus den Rietveldverfeinerungen im Vergleich zu jenen aus den DFT-Rechnungen (*kursiv*).

$\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ($P2_1/m$)					$\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ($P2_1$)						
Atom x	y	z	s.o.f.	U_{iso}	Atom x	y	z	s.o.f.	U_{iso}		
Ag1a	0,4014(5)	0,25	0,4971(7)	0,883(4)	0,052(2)	–	–	–	–	–	
Ag1b	0,419(2)	0,111(3)	0,493(3)	0,117(8)	0,052(2)	Ag1	0,3543(7)	0,2556(7)	0,440(1)	1	0,025(3)
<i>Ag1</i>	<i>0,3961</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5005</i>	<i>1</i>		<i>Ag1</i>	<i>0,3438</i>	<i>0,2815</i>	<i>0,4314</i>	<i>1</i>	
Ag2	0,9243(3)	0,75	0,5038(4)	1	0,0137(9)	Ag2	0,972(1)	0,624(9)	0,514(1)	1	0,033(3)
<i>Ag2</i>	<i>0,9266</i>	<i>0,75</i>	<i>0,513</i>	<i>1</i>		<i>Ag2</i>	<i>0,9762</i>	<i>0,629</i>	<i>0,5158</i>	<i>1</i>	
Rh1	0	0	0	1	0,0038	In1	0,001(2)	0,000(2)	-0,002(3)	1	0,0038
<i>Rh1</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>1</i>		<i>In1</i>	<i>0,0035</i>	<i>0</i>	<i>-0,0113</i>	<i>1</i>	
Rh2	0,6744(2)	0,25	0,1509(3)	1	0,0038	In2	0,6680(6)	0,2521(5)	0,1607(8)	1	0,0038
<i>Rh2</i>	<i>0,674</i>	<i>0,25</i>	<i>0,1507</i>	<i>1</i>		<i>In2</i>	<i>0,6683</i>	<i>0,2449</i>	<i>0,172</i>	<i>1</i>	
P1	0,3152(9)	0,25	0,954(1)	1	0,0038	P1	0,300(3)	0,262(4)	0,901(3)	1	0,0038
<i>P1</i>	<i>0,3164</i>	<i>0,25</i>	<i>0,9501</i>	<i>1</i>		<i>P1</i>	<i>0,3064</i>	<i>0,249</i>	<i>0,8939</i>	<i>1</i>	
P2	0,7672(9)	0,25	0,687(1)	1	0,0038	P2	0,707(3)	0,245(3)	0,691(3)	1	0,0038
<i>P2</i>	<i>0,7684</i>	<i>0,25</i>	<i>0,6826</i>	<i>1</i>		<i>P2</i>	<i>0,7311</i>	<i>0,2539</i>	<i>0,6891</i>	<i>1</i>	
O1	0,329(1)	0,073(2)	0,811(2)	1	0,0038	O1.1 ^{a)}	0,296(8)	0,087(7)	0,765(1)	1	0,0038
<i>O1</i>	<i>0,3323</i>	<i>0,0616</i>	<i>0,8101</i>	<i>1</i>		<i>O1.1^{a)}</i>	<i>0,3069</i>	<i>0,0593</i>	<i>0,7651</i>	<i>1</i>	
–	–	–	–	–	–	O1.2 ^{a)}	0,323(6)	0,465(5)	0,738(1)	1	0,0038
–	–	–	–	–	–	<i>O1.2^{a)}</i>	<i>0,3255</i>	<i>0,4297</i>	<i>0,76</i>	<i>1</i>	
O2	0,565(2)	0,75	0,842(3)	1	0,0038	O2	0,594(5)	0,750(6)	0,882(7)	1	0,0038
<i>O2</i>	<i>0,5713</i>	<i>0,75</i>	<i>0,8431</i>	<i>1</i>		<i>O2</i>	<i>0,5822</i>	<i>0,746</i>	<i>0,8991</i>	<i>1</i>	
O3	0,851(2)	0,75	0,002(2)	1	0,0038	O3	0,889(5)	0,718(5)	0,054(6)	1	0,0038
<i>O3</i>	<i>0,8565</i>	<i>0,75</i>	<i>0,0087</i>	<i>1</i>		<i>O3</i>	<i>0,8613</i>	<i>0,7608</i>	<i>0,0642</i>	<i>1</i>	
O4	0,874(1)	0,057(2)	0,708(2)	1	0,0038	O4.1 ^{a)}	0,872(5)	0,041(6)	0,711(8)	1	0,0038
<i>O4</i>	<i>0,8782</i>	<i>0,056</i>	<i>0,7079</i>	<i>1</i>		<i>O4.1^{a)}</i>	<i>0,8506</i>	<i>0,0761</i>	<i>0,7</i>	<i>1</i>	
–	–	–	–	–	–	O4.2 ^{a)}	0,756(6)	0,396(8)	0,719(9)	1	0,0038
–	–	–	–	–	–	<i>O4.2^{a)}</i>	<i>0,8272</i>	<i>0,4517</i>	<i>0,7253</i>	<i>1</i>	
O5	0,649(2)	0,25	0,831(2)	1	0,0038	O5	0,602(5)	0,207(6)	0,891(6)	1	0,0038
<i>O5</i>	<i>0,6503</i>	<i>0,25</i>	<i>0,8347</i>	<i>1</i>		<i>O5</i>	<i>0,6348</i>	<i>0,2248</i>	<i>0,8487</i>	<i>1</i>	
O6	0,900(2)	0,25	0,168(3)	1	0,0038	O6	0,921(5)	0,246(3)	0,148(6)	1	0,0038
<i>O6</i>	<i>0,9021</i>	<i>0,25</i>	<i>0,1454</i>	<i>1</i>	–	<i>O6</i>	<i>0,9117</i>	<i>0,242</i>	<i>0,1533</i>	<i>1</i>	
O7	0,683(2)	0,25	0,472(3)	1	0,0038	O7	0,642(5)	0,264(7)	0,490(6)	1	0,0038
<i>O7</i>	<i>0,6716</i>	<i>0,25</i>	<i>0,465</i>	<i>1</i>	–	<i>O7</i>	<i>0,6266</i>	<i>0,2535</i>	<i>0,4777</i>	<i>1</i>	

a) Aufspaltung der Sauerstoffposition durch Symmetrieabstieg $P2_1/m \rightarrow P2_1$

3.4.2.3 Beschreibung der Kristallstrukturen

Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$, wohingegen das Strukturmodell für $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ eine niedrigere Symmetrie aufweist und in der Raumgruppe $P2_1$ beschrieben wird. Sowohl die Rietveldverfeinerung als auch die DFT-Rechnungen führen unabhängig voneinander zu den beiden unterschiedlichen Raumgruppen für die Oxid-Phosphate. Trotz unterschiedlicher Raumgruppen sind beide Strukturen sehr ähnlich. Die Rietveldverfeinerungen beider Verbindungen führen aufgrund der teilweise geringen Datenqualität zu unregelmäßigeren Polyedern (vor allem für $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$), sodass eine Beschreibung der Strukturen auf Grundlage der Ergebnisse der DFT-Rechnungen vorgenommen wurde. Beide Strukturen enthalten jeweils zwei Metallagen (Rh, In), welche oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert sind und zwei Phosphorlagen, welche tetraedrisch von Sauerstoff umgeben werden. Das dreidimensionale Netzwerk aus diesen Polyedern ist für beide Verbindungen gleich (s. Abb. 3.4.17). Die Oktaeder der ersten Metallage $[M1\text{O}_6]$ bilden Stränge kantenverknüpfter Oktaeder entlang der kristallographischen b -Achse. In Richtung der kristallographischen a -Achse sind die Stränge über jeweils einen Oktaeder $[M2\text{O}_6]$ verbunden, welcher wiederum mit einem Phosphattetraeder $[\text{P1O}_4]$ verknüpft ist. Das dreidimensionale Netzwerk weist ähnliche Strukturbauelemente wie die CrVO_4 - [67] und MoOPO_4 -Struktur [100] auf und kann als Kombination beider Strukturen interpretiert werden ($\text{MoOPO}_4 \cdot \text{CrVO}_4 \longrightarrow \text{M}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{PO}_4)_2$; $\text{RhOPO}_4 \cdot \text{RhPO}_4 \longrightarrow \text{M}_2^{\text{III}}\text{O}(\text{PO}_4)_2$). Gemeinsam mit der CrVO_4 -Struktur finden sich in den Strukturen von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ Stränge kantenverknüpfter Oktaeder, welche im Fall der Oxid-Phosphate jedoch gekippt angeordnet sind (leichtes zick-zack-Muster). Die einzelnen Stränge der Oxid-Phosphate sind dabei durch jeweils einen $[M2\text{O}_6]$ -Oktaeder und einen $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder voneinander getrennt, was eine Gemeinsamkeit mit der MoOPO_4 -Struktur darstellt (Verdeutlichung s. Abb. 3.4.17).

Die Abstände Metall-Sauerstoff sowie Phosphor-Sauerstoff liegen für beide Verbindungen im Bereich üblicher Werte im Vergleich zu ähnlichen Phosphaten wie RhPO_4 oder InPO_4 . Der Abstand $d(\text{In}-\text{O})$ ist dabei etwas größer als der $d(\text{Rh}-\text{O})$, was in Übereinstimmung mit einem größeren Ionenradius von Indium steht (oktaedrische Koordination; Indium: 0,8 Å, Rhodium: 0,67 Å). [29] Die Oktaeder beider Verbindungen weisen dabei regelmäßige Abstände auf und sind nahezu unverzerrt, wobei der $[M2\text{O}_6]$ -Oktaeder geringfügig stärkere Abweichungen aufweist. Die Abstände Phosphor-Sauerstoff sind bei beiden Verbindungen praktisch identisch.

In dem dreidimensionalen Netzwerk befinden sich in den Lücken der Strukturen Silberkationen. Diese sind im Fall von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ in einer Ebene und im Fall von $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ geringfügig versetzt von dieser Ebene entlang der kristallographischen c -Achse angeordnet. Auffällig ist zudem, dass die Anordnung der Silberatome in einer Ebene zu einem sechseckigen Wabenmuster führt (s. Abb. 3.4.18). Für $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ist das Wabenmuster stärker verzerrt und der Höhenunterschied der Silberatome innerhalb der a,b -Ebene stärker ausgeprägt. Unklar ist, ob die Verzerrung der Elektro-

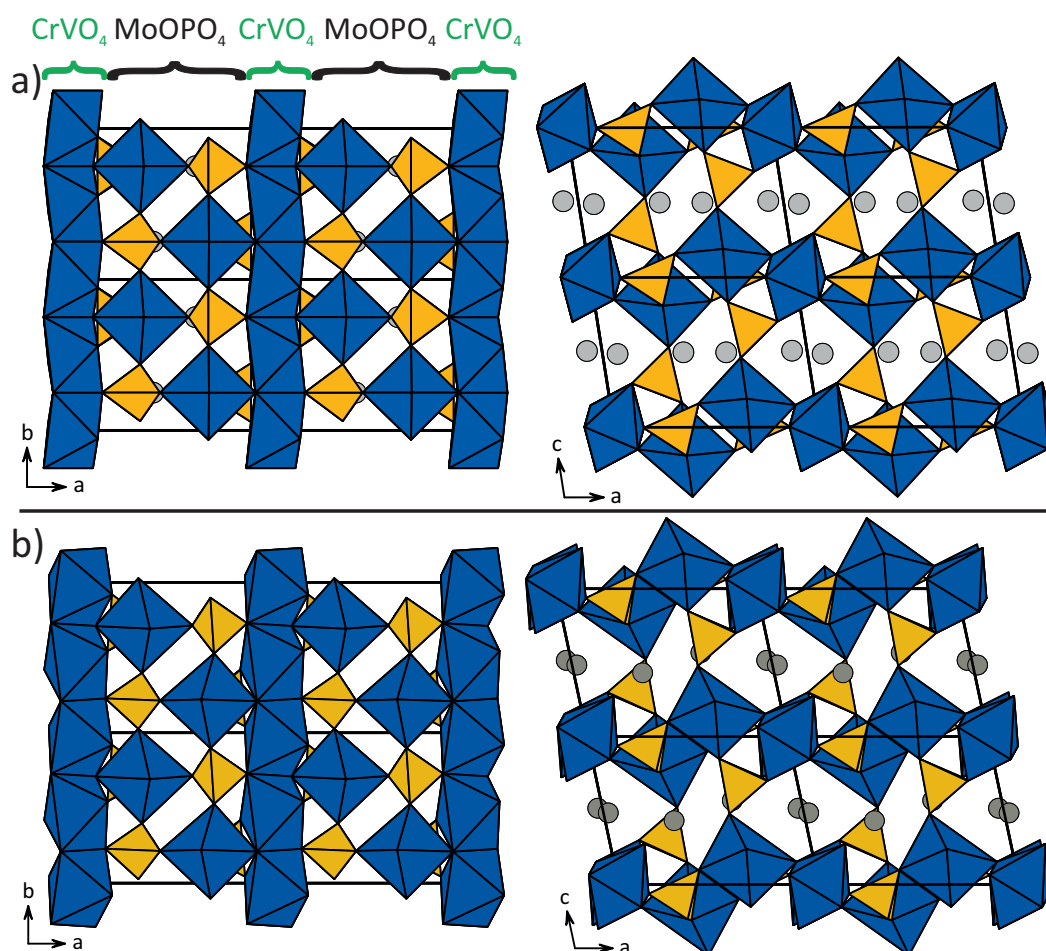


Abbildung 3.4.17: Projektion der Kristallstrukturen (DFT-Rechnungen) von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (oben, a)) und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (unten, b)) entlang $[001]$ und $[010]$. $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder sind in blau, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb und Silberatome in grau dargestellt.

nendichte der Silberatome durch eine Fehlordnung im Kristall oder durch eine hohe Ionenbeweglichkeit entsteht. Experimente zur Deinterkalation von Silberkationen mit Brom in Acetonitril unter Rückfluss zeigten keine Veränderung der Substanz bzw. Bildung von AgBr , weshalb die Ionenleitfähigkeit nicht experimentell bestätigt werden konnte.

Das beste Strukturmodell von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ stellt jenes aus der DFT-Rechnung beider Verbindungen dar. Die aus den optimierten Atompositionen gebildeten $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder und $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder (M : Rh, In) sind regelmäßig und die Abstände $d(\text{P}-\text{O})$ bzw. $d(\text{M}-\text{O})$ (M : Rh, In) entsprechen jenen in RhPO_4 bzw. InPO_4 . Das Modell kann verbessert werden, indem die Gitterparameter der Pulververfeinerung übernommen werden. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung helfen dabei, die Strukturen besser zu verstehen, vor allem durch die Verteilung der Silberkationen entlang

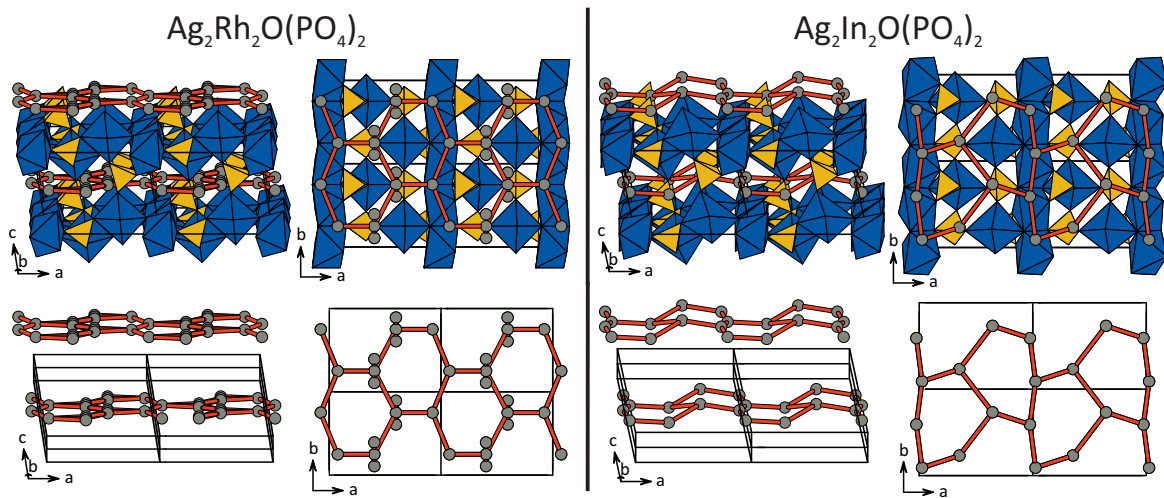


Abbildung 3.4.18: Projektion der Anordnung der Silberatome (hexagonales Wabenmuster) nach Rietveldverfeinerungen von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (links) und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (rechts). $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder sind in blau, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb und Silberatome in grau dargestellt.

der b -Achse. Dies kann ein Hinweis auf Effekte wie Ionenleitfähigkeit sein oder den größeren Winkel β von $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ erklären, da die veränderte Anordnung der Silberionen zu einer Verschiebung der Schichten in der a,b -Ebene führt.

3.4.2.4 Physikalische Charakterisierung

Zur physikalischen Charakterisierung von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ wurden Proben aus verschiedenen Ansätzen mittels UV/vis/NIR-Spektroskopie, magnetischer Messungen, ^{31}P -MAS-NMR Spektroskopie und Leitfähigkeitsmessungen untersucht.

Bei $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ handelt es sich um ein dunkelrotes Pulver. Das Pulveremissionsspektrum zeigt eine Bande zwischen 17000 cm^{-1} und 21000 cm^{-1} (s. Abb. 3.4.19). Weitere Banden sind nicht erkennbar, da ab 23000 cm^{-1} bereits ein starker charge-transfer Übergang ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Rh}^{3+}$ oder $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ag}^+$) erkennbar ist. Im Vergleich zu beiden Formen von AgRhP_2O_7 , welche eine orange Farbe aufweisen, stimmt die dunkelrote Farbe von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ mit der bei kleineren Wellenzahlen beginnenden Absorptionsbande überein. Bei den Chromophoren handelt es sich um annähernd ideale $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder, daher werden ähnliche Übergänge wie die beider Polymorphe von AgRhP_2O_7 erwartet. Die erste Bande kann daher dem Übergang $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ zugeordnet werden, der zweite Übergang $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{2g}$ liegt unter einer charge-transfer-Bande. Diese wird bei beiden Formen von AgRhP_2O_7 trotz gleicher Chromophore nicht beobachtet. Erklärt werden kann dies mit einem LMCT-Übergang (Sauerstoff \rightarrow Silber), da im Unterschied zu AgRhP_2O_7 ein Sauerstoffatom des $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder nicht an Phosphor gebunden ist.

Im Unterschied zu anderen Verbindungen kann daher keine Auswertung nach Tanabe und Sugano erfolgen.

DFT-Rechnungen von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ weisen auf einen direkten Halbleiter mit einer berechneten Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO) von 1,23 eV hin.

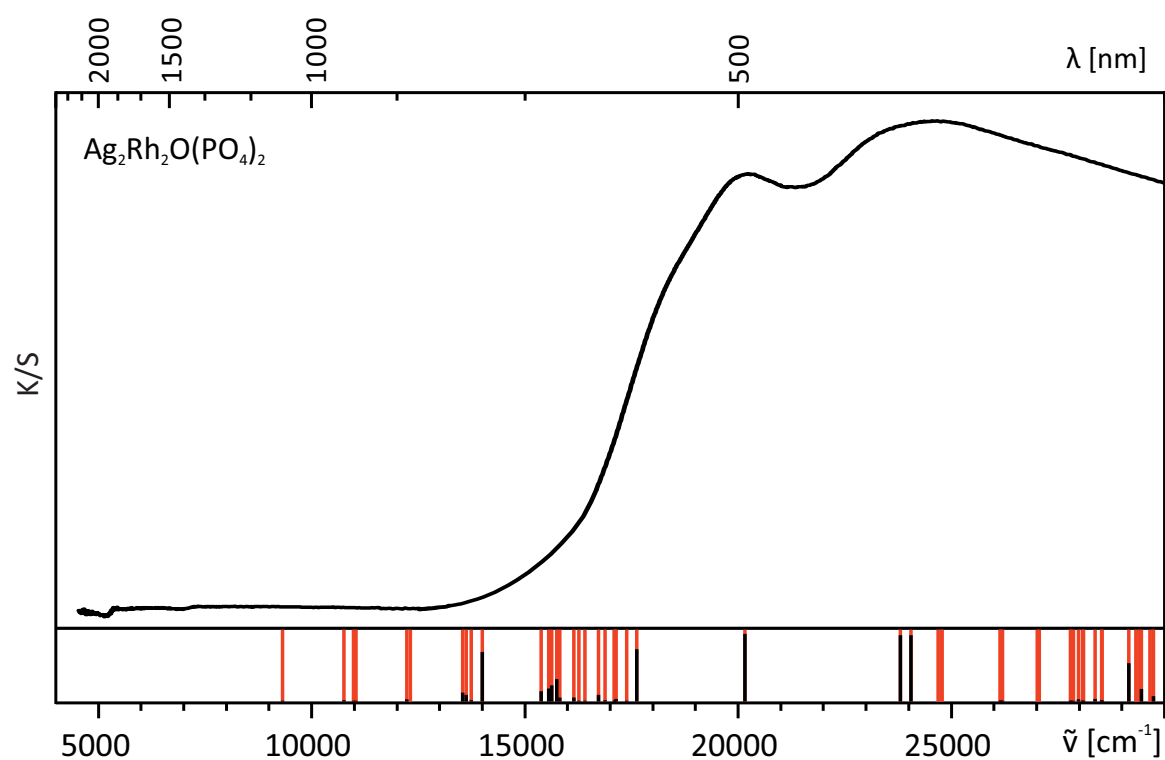


Abbildung 3.4.19: UV/vis/NIR Spektrum von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Angeregte Singulett- (schwarz) und Tripletzustände (rot) der Anpassung aus AOM sind als Striche dargestellt. Die Strichlänge gibt den Singulett-/Tripletanteil wieder.

Neben der UV/vis/NIR-Spektroskopie wurde das magnetische Verhalten von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ untersucht. Erwartet wurde ein ähnliches Verhalten, wie dies für beide Formen von AgRhP_2O_7 beobachtet wurde. Eine magnetische Messung (s. Abb. 3.4.20) zeigt einen schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP). Der Wert des TIP wurde aus der Geradensteigung einer Auftragung von $\chi_{\text{mol}} \cdot T$ gegen T ermittelt und beträgt $\chi_{\text{TIP}} = 158,12 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der TIP ist damit im Vergleich zu AgRhP_2O_7 oder $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) deutlich größer.

Zur Beschreibung des spektroskopischen und magnetischen Verhaltens wurden AOM-Rechnungen mit dem Programm CAMMAG [88] durchgeführt. Als Chromophor wurde ein nahezu idealer $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder aus der DFT-Rechnung von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$

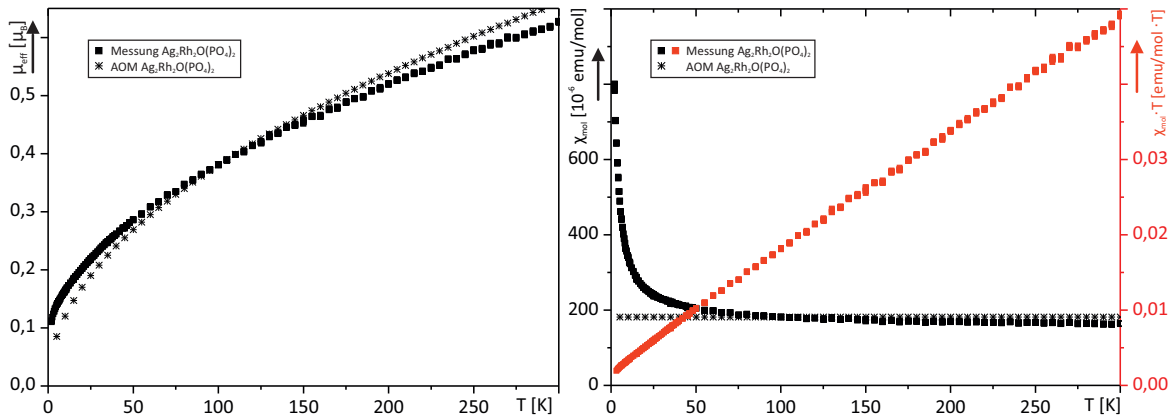


Abbildung 3.4.20: Magnetische Messung von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu einer Anpassung von AOM-Parametern.

verwendet. Der AOM-Parameter $e_\pi(\text{Rh}-\text{O})$ wurde isotrop angenommen und ist mit $e_\sigma(\text{Rh}-\text{O})$ verknüpft ($e_{\pi, \text{iso}} = 1/4 e_\sigma$). Die Bindungsstärke wurde ausgehend vom realen Oktaeder mit $e_\sigma = d^{-5}(\text{Rh}-\text{O})$ berechnet. Der Racahparameter C wurde auf den vierfachen Wert von B gesetzt und k auf 0,8 geschätzt. Im Unterschied zu $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (C -Typ) kann keine Anpassung der AOM-Parameter an das UV/vis/NIR-Spektrum vorgenommen werden, da nur eine breite charge-transfer-Bande zu sehen ist. Daher wurden die Werte der Racahparameter und die Spin-Bahn-Kopplungskonstante von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ übernommen ($B = 490 \text{ cm}^{-1}$, $C = 4B$, $\zeta = 1125 \text{ cm}^{-1}$) und e_σ so weit angepasst, dass das gemessene magnetische Moment wiedergegeben wird ($e_{\sigma \text{ min}} = 9500 \text{ cm}^{-1}$ bei $d(\text{Rh}-\text{O})_{\text{min}} = 2,031 \text{ \AA}$). Im Vergleich zu AgRhP_2O_7 ist e_σ und die daraus abgeleitete Ligandenfeldaufspaltung Δ_o (19000 cm^{-1} für $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ statt 22800 cm^{-1} für AgRhP_2O_7) geringer.

Ein ^{31}P -MAS-NMR Spektrum von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (s. Abb. 3.4.21) zeigt zwei Resonanzen mit annähernd gleicher Intensität, welche zu $\delta_{\text{iso}} = 28,8 \text{ ppm}$ und $\delta_{\text{iso}} = 23,3 \text{ ppm}$ im Vergleich zu Phosphorsäure verschoben sind. Die zwei Resonanzen passen zu den zwei unabhängigen Phosphorlagen in der Struktur. Die Umgebungen beider Phosphatgruppen sind geringfügig unterschiedlich, was sich in der Differenz von 5,5 ppm zwischen beiden Resonanzen widerspiegelt. Die Resonanzen sind im Vergleich zu anderen Phosphaten tieffeldverschoben, was auf eine geringe Abschirmung der Phosphoratome hindeutet. Im Vergleich dazu zeigt das ^{31}P -MAS-NMR Spektrum von $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ nur eine stark verbreiterte Resonanz bei $\delta_{\text{iso}} = 3,0 \text{ ppm}$ und ist damit weniger stark tieffeldverschoben als $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Vermutlich befinden sich bei $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ beide Resonanzen unter der breiten Bande, welche durch die Wechselwirkung des Phosphorkerns mit dem Quadrupolmoment, resultierend aus dem Kernspin von Indium mit $I = 9/2$, überlagert werden.

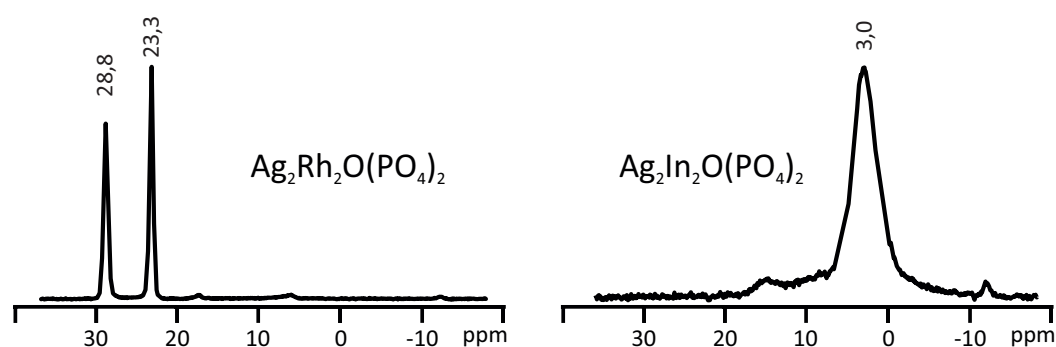


Abbildung 3.4.21: Übersicht der ^{31}P -MAS-NMR Spektren von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Masterarbeit Kick [93]).

Die Leitfähigkeit (dc) von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ist in Abbildung 3.4.22 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die Leitfähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur (Heißleiter) an, was ein typisches Verhalten für Halbleiter ist. Die Aufheizkurve zeigt einen Verlauf der Leitfähigkeit mit einer deutlichen Hysterese und weicht von der Abkühlkurve ab. Erklärt werden kann dies mit einer zu Beginn der Messung auftretenden Elektrolyse von Silberionen, welche den sehr hohen Messwiderstand empfindlich beeinflussen. Anhand der Steigung einer linearen Regressionsgeraden der Auftragung $-\ln(\sigma)$ gegen die reziproke Temperatur im hohen Temperaturbereich kann die Aktivierungsenergie E_A zu 1,16 eV ermittelt werden. Vergleichbare Leitfähigkeitsmessungen für Rh_2VPO_8 zeigen eine geringere Aktivierungsenergie von 0,79 eV, wohingegen DFT-Rechnungen auf eine Bandlücke von 1,23 eV hindeuten. Unklar bei der durchgeführten Gleichstrommessung ist allerdings, ob die Aktivierungsenergie zur Bandlücke eines Halbleiters gehört, zu der es im UV/vis/NIR-Spektrum keine Hinweise gibt, oder die Aktivierungsenergie der Ionenwanderung beschreibt. Die Aktivierungsenergie der Ionenwanderung bei Nasionverbindungen, welche Silberionen in den 3-dimensionalen Ionenkanälen beinhalten, liegen zwischen 0,43 eV bis 0,71 eV. [101] Für $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ wird eine höhere Aktivierungsenergie vermutet, sodass der Zahlenwert auch die Aktivierungsenergie der Ionenwanderung beschreiben könnte. Eindeutigere Ergebnisse können nur durch eine Leitfähigkeitsmessung mit Wechselstrom (Impedanz) erzielt werden.

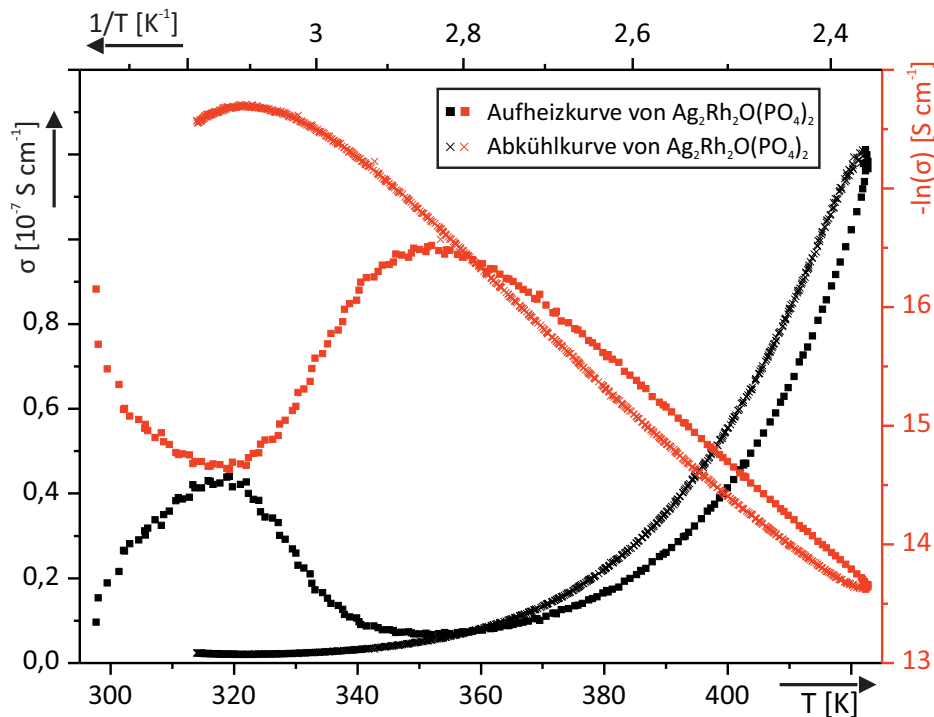


Abbildung 3.4.22: Leitfähigkeitsmessung (dc) von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$.

3.4.3 $\text{AgRh}(\text{PO}_3)_4$

Im Rahmen der Gleichgewichtsuntersuchungen wurden erste Hinweise auf ein Metaphosphat $\text{AgRh}(\text{PO}_3)_4$ erhalten. Gezielte Synthesen erfolgten über eine nasschemische Syntheseroute, wobei stöchiometrische Mengen AgNO_3 , $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ und H_3PO_4 mit wenigen Tropfen HNO_3 versetzt und bis zur Trockene eingengt wurden. Anschließend wurde die Vorläuferverbindung schrittweise an Luft bis $900\text{ }^\circ\text{C}$ getempert. Aufgrund des hohen P_4O_{10} -Gehaltes wurden die zunächst verwendeten Kieselglasampullen angegriffen. Deshalb wurde im Weiteren auf Goldtiegel als Reaktionsgefäße zurückgegriffen. Als Produkte wurden mikrokristalline, gelbe Pulver erhalten.

Ein repräsentatives Röntgenpulverdiffraktogramm ist in Abb. 3.4.23 dargestellt. Die Kristallisation des amorphen Vorläufermaterials zu $\text{AgRh}(\text{PO}_3)_4$ beginnt bei $600\text{ }^\circ\text{C}$. Bereits bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ zerfällt das Metaphosphat, wobei nach Ausweis der Röntgenpulverdiffraktogramme AgRhP_2O_7 und $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (*C*-Typ) entstanden. Als weitere Zerfallsprodukte kommen AgPO_3 und P_4O_{10} in Frage. Diese wurden jedoch nicht experimentell nachgewiesen.

Im Rahmen von Gleichgewichtsuntersuchungen im System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ hatte Wolfshohl eine unbekannte Phase mit der vermuteten Zusammensetzung " $\text{Ag}_2\text{Cr}(\text{PO}_3)_5$ " erhalten, welche ein ähnliches Beugungsmuster wie $\text{AgRh}(\text{PO}_3)_4$ aufweist (s. Abb. 3.4.23). [30]

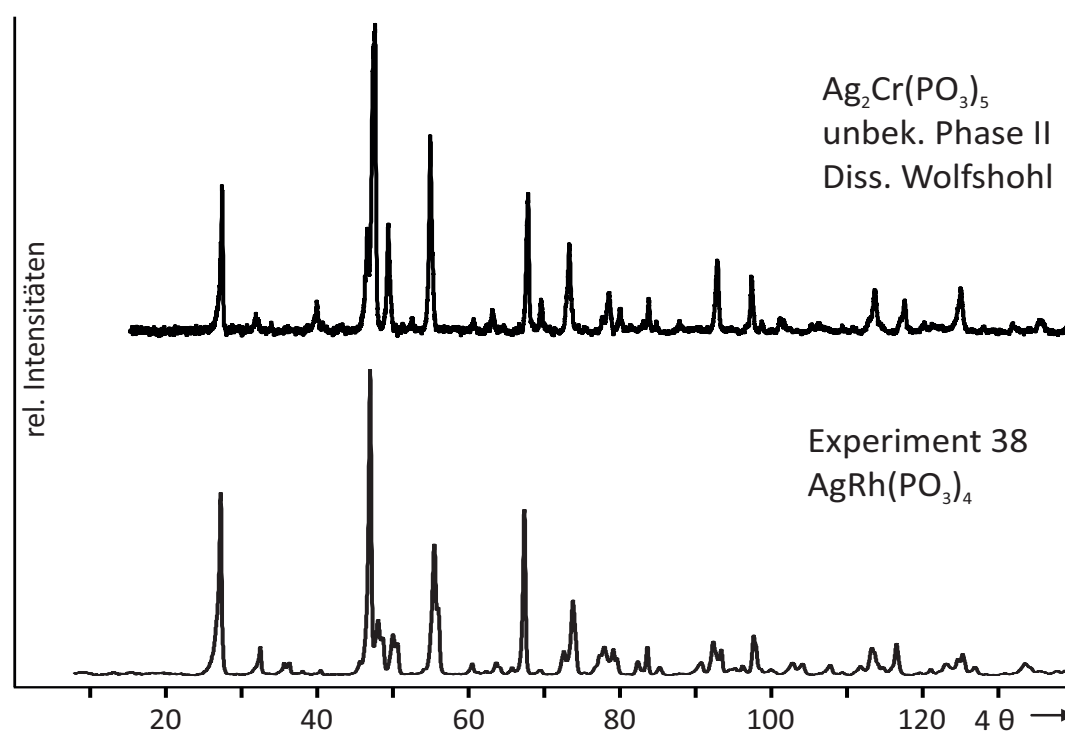


Abbildung 3.4.23: Pulverdiffraktogramm von $\text{AgRh}(\text{PO}_3)_4$ im Vergleich zu jenem von " $\text{Ag}_2\text{Cr}(\text{PO}_3)_5$ " (unbek. Phase II) aus der Arbeit von Wolfshohl [30].

Versuche zur Indizierung des Pulverdiffraktogramms mit dem Programm DICVOL [68] führten zu keiner sinnvollen Lösung. Bei mehreren Reflexen ist eine leichte Aufspaltung zu erkennen, was auf zwei ähnliche Gitterparameter oder einen nur geringfügig von 90° abweichenden Winkel hindeutet. Hierdurch könnte die Indizierung behindert werden. Kristallisationsversuche blieben erfolglos. Ein Transport von $\text{AgRh}(\text{PO}_3)_4$ war nicht erfolgreich, da die Verbindung nur eine geringe thermische Stabilität aufweist und Phosphat in die Kieselglasampulle eingebaut wird. Weitere Versuche zur Kristallisation erfolgten mittels Hydrothermalsynthese, wo in einer Reihe von Experimenten eine Variation der Temperatur sowie der Phosphorsäurekonzentration vorgenommen wurden. Dies führte ebenfalls zu keiner Kristallisation. Zuletzt wurde versucht, die Substanz in einem Goldtiegel mit einem Überschuss an konz. Phosphorsäure (65%) aufzulösen und das Lösungsmittel bei 450°C abzurauchen. Auch diese Kristallisationsversuche führten zu keinen Einkristallen mit ausreichender Größe für Röntgenbeugungsexperimente.

4 Rhodium-enthaltende Monophosphat-Wolframbronzen

Wolframbronzen wurden von F. Wöhler 1825 entdeckt, indem er WO_3 und Alkalimetalle (Na, K) zur Reaktion brachte. Als Produkte erhielt er die ersten Wolframbronzen der Zusammensetzung $A_x\text{WO}_3$ (A : Na, K) mit einer goldgelbenen Farbe und metallischem Glanz. [102] Seitdem wurden mehrere Substitutionsvarianten mit Übergangsmetallen synthetisiert und kristallographisch sowie physikalisch charakterisiert. [103, 104] Die Strukturen bestehen aus eckenverküpften $[\text{MO}_6]$ -Oktaedern, welche in einem dreidimensionalen Netzwerk ähnlich einer verzerrten ReO_3 -Struktur angeordnet sind. Die Dodekaederlücke kann von einem Kation A besetzt werden, was zu perowskitähnlichen Strukturen führt. Als Folge der positiven Ladung des Kations A ergibt sich eine Gemischtvalenz (+V,+VI) für Wolfram, was zu interessantem physikalischem Verhalten führt (z. B. elektrische Leitfähigkeit, Antiferromagnetismus sowie Supraleitung bei niedrigen Temperaturen). [105, 106]

Raveau et al. synthetisierten eine Reihe von Phosphat-Wolframbronzen (PTB), in welchen ReO_3 -ähnliche Schichten von $[\text{WO}_6]$ -Oktaedern durch den Einbau von Phosphat- ($[\text{PO}_4]$) oder Diphosphatgruppen ($[\text{P}_2\text{O}_7]$) getrennt werden. Drei Familien von PTBs können unterschieden werden: Monophosphat-Wolframbronzen mit pentagonalen Tunneln (MPTB_p) und der Zusammensetzung $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ ($2 \leq m \leq 14$), Monophosphat-Wolframbronzen mit hexagonalen Tunneln (MPTB_h) und der Zusammensetzung $A_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$ (A : Na, K, Pb; $2 \leq m \leq 10$) und Diphosphat-Wolframbronzen (DPTB) mit der Zusammensetzung $A_x(\text{P}_2\text{O}_4)_2(\text{WO}_3)_{2m}$ (A : K, Rb, Ba, Tl; $4 \leq m \leq 10$) (vgl. Übersichtsartikel [37])

Speziell die Monophosphat-Wolframbronzen (MPTB_p) sind von besonderem Interesse aufgrund ihrer elektronischen Struktur. Die bei sehr niedrigen Temperaturen beobachteten Phasenübergänge können zu Supraleitung und einer Lokalisierung der Ladung (*charge density waves*) führen. Eine Untersuchung von $(\text{WO}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ zeigte zwei Phasenübergänge bei $T_1 = 188 \text{ K}$ und $T_2 = 60 \text{ K}$, welche einer Peierls Verzerrung zugeordnet werden können und zu Supraleitung unterhalb von $T < 0,3 \text{ K}$ sowie Ladungslokalisierung führen. [106]

Wolfram(V) in den ReO_3 -ähnlichen Netzwerken kann durch andere Übergangsmetalle substituiert werden. Diese werden als *mixed-metal* MPTB (*mm*-MPTB) bezeichnet. Eine entsprechende Kombination aus $M(\text{III})$ oder $M(\text{IV})$ mit Wolfram(VI) führt zu $M_{1/2}^{\text{IV}}\text{W}_{1/2}^{\text{VI}}$ bzw. $M_{1/3}^{\text{III}}\text{W}_{2/3}^{\text{VI}}$. Für die *mm*-MPTB ($m = 2$) sind Substitutionsvarianten mit M : $\text{V}^{\text{III,IV}}$, Cr^{III} , Fe^{III} , $\text{Mo}^{\text{III,IV}}$ und Ti^{IV} bekannt. [38] Neben den *mm*-MPTB mit ($m = 2$) sind für M : Sc, V, Cr, Fe, Mo, Ru, Rh, In und Ir die Ortho-pyrophosphate $M^{\text{III}}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ beobachtet worden, welche die gleiche Zusammensetzung aufweisen, jedoch in einer unterschiedlichen Struktur kristallisieren. [20]

4.1 Synthese

Der präparative Zugang zu den gemischten (Rh,W)-MPTB erfolgte über *solution combustion synthesis* (SCS). Dazu wurden $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})_{4,8}$, H_3PO_4 und der Chelatligand Glycin (molares Verhältnis Metall: Glycin = 1:3) in Wasser gelöst. Die Zugabe eines Überschusses an HNO_3 zur Lösung verhindert eine Reduktion von Rhodium. Dies war bei vorausgegangenen Reaktionen mit hohen, molaren Rhodiumanteilen, beispielsweise bei der Synthese von Rh_2VPO_8 beobachtet worden. Die Lösungen wurden bei niedrigen Temperaturen ($\vartheta \leq 100^\circ\text{C}$) bis zur Trockene eingengt und danach in einem auf 400°C vorgeheizten Ofen gezündet. Die entstandenen schwarzen, voluminösen Pulver wurden verrieben und schrittweise an Luft auf bis zu 1200°C erhitzt.

Eine alternative Syntheseroute beruht auf der Umsetzung von Rh_2O_3 , $\text{W}_2\text{O}_3(\text{PO}_4)_2$ und WO_3 . Die Edukte wurden schrittweise getempert und nach jedem Schritt erneut verrieben.

Der Reaktionsfortschritt wurde bei jedem Temperaturintervall mittels Röntgenpulverdiffraktometrie dokumentiert. Als Produkte wurden grüne Pulver erhalten. Tab. 4.1.1 gibt eine Übersicht der durchgeführten Experimente.

Tabelle 4.1.1: Zusammenfassung der Experimente zur Synthese der (Rh,W)-MPTB. ϑ : Temperatur; t: Temperaturdauer; Ziel: Zielverbindung $(\text{Rh}_{(4/3)/2m}\text{W}_{1-((4/3)/2m)}\text{O}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$.

Nr. Ziel	Edukte	Einwaage [mg] ^a ; [mmol]	ϑ [$^\circ\text{C}$] t [d]	Produkte (nach IP-Guinier)
39 $m = 2$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	682,50; 2,4	400; 1	amorph
	$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ ^b	1190,75; 0,4	600; 1	amorph
	H_3PO_4	704,04; 7,1	700; 3	ReO_3 -ähnlich
	Glycin	1597,17; 21,3	800; 1	ReO_3 -ähnlich
	HNO_3	10; 220,6	900; 1	$\text{Rh}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
			1000; 1	$\text{Rh}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$
40 $m = 3$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	272,73; 0,9	400; 1	amorph
	$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ ^b	832,87; 0,7	600; 3	ReO_3 -ähnlich
	H_3PO_4	277,53; 2,8	700; 3	ReO_3 -ähnlich
	Glycin	976,27; 12,9	800; 1	ReO_3 -ähnlich
	HNO_3	15; 331,0	900; 1	ReO_3 -ähnlich, $m = 4$
			1000; 1	$\text{Rh}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, $m = 4$
			1100; 1	$\text{Rh}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$, $m = 4$
41 $m = 4$	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	692,30; 2,4	400; 1	amorph
	$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ ^b	3019,85; 1,0	600; 1	amorph

Fortsetzung Tabelle 4.1.1

Nr. Ziel	Edukte	Einwaage [mg] ^a];[mmol]	ϑ [°C] t [d]	Produkte (nach IP-Guinier)
	H ₃ PO ₄	704,47; 7,2	700; 1	ReO ₃ -ähnlich
	Glycin	3019,85; 40,2	750; 1	ReO ₃ -ähnlich
	HNO ₃	10; 220,6	800; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
			900; 1	$m = 4$
			1100; 1	$m = 4, m = 7$
			1150; 1	Rh, WO ₃
42 $m = 5$	Rh(NO ₃) ₃ · H ₂ O	375,20; 1,3	400; 1	amorph
	(NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₃₉ ^b	2127,70; 0,7	600; 1	ReO ₃ -ähnlich
	H ₃ PO ₄	381,79; 3,9	700; 1	ReO ₃ -ähnlich
	Glycin	2187,87; 29,2	800; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
	HNO ₃	15; 331,0	900; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
			1000; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
			1100; 1	$m = 4, m = 6$
43 $m = 6$	Rh(NO ₃) ₃ · H ₂ O	150,70; 0,5	400; 1	amorph
	(NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₃₉ ^b	1051,95; 0,3	600; 3	ReO ₃ -ähnlich
	H ₃ PO ₄	153,35; 1,6	700; 1	ReO ₃ -ähnlich
	Glycin	1057,16; 14,1	800; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
	HNO ₃	10; 220,6	900; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
			1000; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
			1100; 1	$m = 6, m = 7$
44 $m = 7$	Rh(NO ₃) ₃ · H ₂ O	238,50; 0,8	400; 1	amorph
	(NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₃₉ ^b	1976,74; 0,7	600; 3	ReO ₃ -ähnlich
	H ₃ PO ₄	242,69; 2,5	700; 1	ReO ₃ -ähnlich
	Glycin	1956,06; 26,0	800; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
	HNO ₃	10; 220,6	900; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
			1000; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
			1100; 1	$m = 7$
			1200; 1	Rh, WO ₃
45 $m = 8$	Rh(NO ₃) ₃ · H ₂ O	320,00; 1,1	400; 1	amorph
	(NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₃₉ ^b	3066,12; 1,0	600; 1	ReO ₃ -ähnlich
	H ₃ PO ₄	325,62; 3,3	700; 1	ReO ₃ -ähnlich
	Glycin	3039,88; 40,5	800; 1	ReO ₃ -ähnlich
	HNO ₃	15; 331,0	900; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
			1000; 1	ReO ₃ -ähnlich, $m = 4$
			1100; 1	$m = 7$
			1200; 1	Rh, WO ₃
46 $m = 4$	Rh ₂ O ₃	126,95; 0,5	700; 3	WO ₃ , W ₂ O ₃ (PO ₄) ₂ , Rh ₂ O ₃

Fortsetzung Tabelle 4.1.1

Nr. Ziel	Edukte	Einwaage [mg] ^a :[mmol]	ϑ [°C] t [d]	Produkte (nach IP-Guinier)	
47 $m = 6$	$W_2O_3(PO_4)_2$	908,49; 1,5	800; 4	WO_3 , $W_2O_3(PO_4)_2$, Rh_2O_3	
	WO_3	463,77; 2,0	900; 3	WO_3 , $W_2O_3(PO_4)_2$, $m = 4$	
			1000; 4	$m = 4$	
			1100; 3	$m = 4$	
	Rh_2O_3	127,03; 0,5	700; 3	WO_3 , $W_2O_3(PO_4)_2$, Rh_2O_3	
	$W_2O_3(PO_4)_2$	905,76; 1,5	800; 4	WO_3 , $W_2O_3(PO_4)_2$, Rh_2O_3	
	WO_3	1159,32; 5,0	900; 3	WO_3 , $W_2O_3(PO_4)_2$, $m = 4$	
			1000; 4	$m = 4$,	
			1100; 3	$m = 4$, $m = 6$	
			1150; 6	$m = 7$	
	48 $m = 7$	Rh_2O_3	127,17; 0,5	700; 3	WO_3 , $W_2O_3(PO_4)_2$, Rh_2O_3
		$W_2O_3(PO_4)_2$	908,80; 1,5	800; 4	WO_3 , $W_2O_3(PO_4)_2$, Rh_2O_3
	WO_3	1507,30; 6,5	900; 3	WO_3 , $W_2O_3(PO_4)_2$, $m = 4$	
			1000; 4	WO_3 , $m = 4$	
			1100; 3	WO_3 , $m = 4$	
			1150; 6	WO_3 , $m = 7$	

a) Angabe für HNO_3 in ml

b) $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot 4,8H_2O$; der Wassergehalt wurde gravimetrisch ermittelt

Als Produkte der Versuche zur Synthese der (Rh,W)-MPTB wurden die Verbindungen mit den Zusammensetzungen $(Rh_{1/6}W_{5/6}O_3)_8(PO_2)_4$ ($m = 4$), $(Rh_{1/9}W_{8/9}O_3)_{12}(PO_2)_4$ ($m = 6$) und $(Rh_{2/21}W_{19/21}O_3)_{14}(PO_2)_4$ ($m = 7$) erhalten. Während für $m = 4$ und 7 die phasenreinen Produkte erhalten wurden, waren die Produkte bei $m = 6$ immer mit $m = 7$ als Nebenphase verunreinigt (s. Abb. 4.1.1). Dies kann auf die geringen Einwaagen und den dadurch resultierenden größeren Fehler sowie die sehr eng beieinanderliegenden Zusammensetzungen bei größeren m zurückgeführt werden.

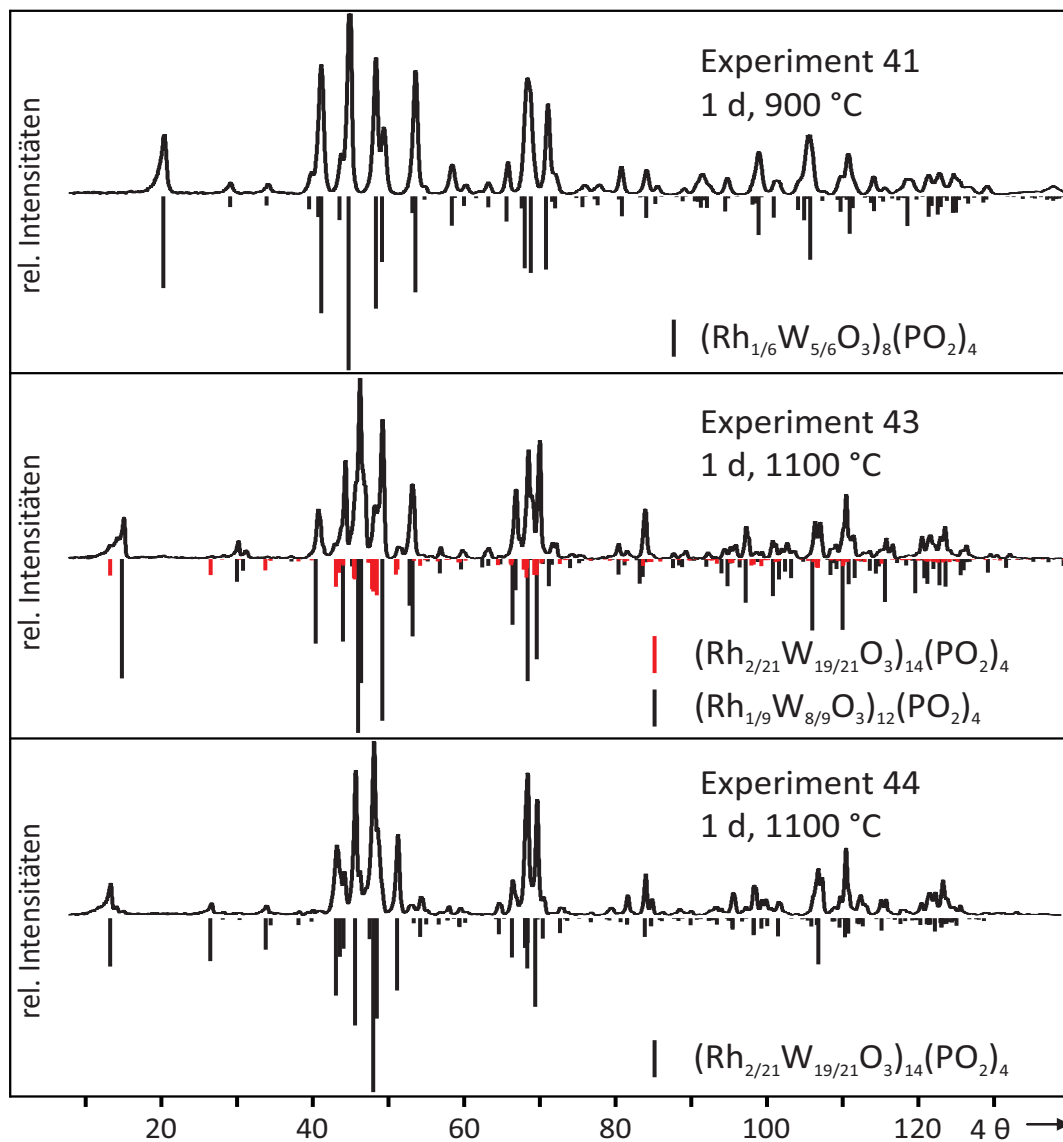


Abbildung 4.1.1: Pulverdiffraktogramme von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) (oben) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) im Vergleich zu Simulationen basierend auf Einkristalldaten. $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) (mitte) im Vergleich zu einer Simulation basierend auf $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ [107] mit Annahme einer statistischen Verteilung von Rhodium auf allen Metalllagen (schwarz) sowie $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) (rot).

Für die Zusammensetzungen der (Rh,W)-MPTB „ $(\text{Rh}_{2/9}\text{W}_{7/9}\text{O}_3)_6(\text{PO}_2)_4$ “ ($m = 3$), „ $(\text{Rh}_{2/15}\text{W}_{13/15}\text{O}_3)_{10}(\text{PO}_2)_4$ “ ($m = 5$) und „ $(\text{Rh}_{1/12}\text{W}_{11/12}\text{O}_3)_{16}(\text{PO}_2)_4$ “ ($m = 8$) wurden jeweils die benachbarten Verbindungen erhalten. Eine Verbindung mit der Zusammensetzung $(\text{Rh}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_3)_4(\text{PO}_2)_4$ ($m = 2$) wurde nicht beobachtet, stattdessen bildete sich das Ortho-pyrophosphat $\text{Rh}(\text{WO}_2)_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ mit gleicher Bruttozusammen-

setzung. [20] Die klassischen Festkörpersynthesen führten zu denselben Produkten, jedoch wurden höhere Temperaturen zur Bildung der entsprechenden Verbindungen im Vergleich zur SCS benötigt. Das kann aus der homogeneren Verteilung der Komponenten und deren kleineren Kristalliten in den Intermediaten nach der SCS folgen.

Die Gitterparameter der (Rh,W)-MPTB wurden mit dem Programm SOS und dem Standard SiO₂ verfeinert (s. Tab. 4.1.2; Anhang: Indizierungstabellen 10.4.10, 10.4.11, 10.4.12). Die Gitterparameter a und b der (Rh,W)-MPTB, welche parallel zu den ReO₃-Schichten verlaufen, sind kleiner als bei den reinen Monophosphat-Wolframbronzen, wohingegen die c -Achse, welche orthogonal zu den ReO₃-Schichten orientiert ist, größer ist.

Tabelle 4.1.2: Übersicht der Gitterparameter der (Rh,W)-MPTB im Vergleich zu jenen der reinen Monophosphat-Wolframbronzen.

Verbindung	a ^{a)} [Å]	b ^{a)} [Å]	c ^{a)} [Å]	β [°]
$m = 4$				
(WO ₃) ₈ (PO ₂) ₄ ^{b)} [107]	5,285(2)	6,569(1)	17,351(3)	90
(Rh _{1/6} W _{5/6} O ₃) ₈ (PO ₂) ₄	5,223(1)	6,513(2)	17,356(6)	90
(Rh _{0,15} W _{0,85} O ₃) ₈ (PO ₂) ₄ ^{b)}	5,2232(3)	6,4966(3)	17,3819(9)	90
$m = 6$				
(WO ₃) ₁₂ (PO ₂) ₄ ^{b)} [108]	5,2927(2)	6,5604(7)	23,549(3)	90
(Rh _{1/9} W _{8/9} O ₃) ₁₂ (PO ₂) ₄	5,229(2)	6,540(3)	23,599(7)	90
$m = 7$				
(WO ₃) ₁₄ (PO ₂) ₄ ^{b)} [109]	5,291(1)	6,557(2)	26,654(8)	90,19
(Rh _{2/21} W _{19/21} O ₃) ₁₄ (PO ₂) ₄	5,245(2)	6,507(2)	26,693(8)	90,10(4)
(Rh _{0,07} W _{0,93} O ₃) ₁₄ (PO ₂) ₄ ^{b)}	5,2510(4)	6,4949(5)	26,6854(19)	90,30(1)

a) Orientierung des ReO₃-Netzwerks: $a_{\text{MPTB}} = [1\bar{1}0]_{\text{P}}$, $b_{\text{MPTB}} = [11\bar{1}]_{\text{P}}$, $c_{\text{MPTB}} = [1\bar{1}2]_{\text{P}}$

b) Einkristallmessung bei Raumtemperatur, Zusammensetzung aus Verfeinerung

Einkristalle von (Rh_{1/6}W_{5/6}O₃)₈(PO₂)₄ ($m = 4$), (Rh_{1/9}W_{8/9}O₃)₁₂(PO₂)₄ ($m = 6$) und (Rh_{2/21}W_{19/21}O₃)₁₄(PO₂)₄ ($m = 7$) konnten mittels chemischem Gasphasentransport (CVT) abgeschieden werden. Der Transport erfolgte in geschlossenen, evakuierten Kieselglasampullen mit Chlor als Transportmittel, welches *in situ* durch die Zersetzung von PtCl₂ (ca. 15 mg) entstanden war. Als Ausgangsbodenkörper wurden die phasenreinen Pulver verwendet, welche durch Erhitzen der Intermediate nach SCS erhalten wurden. Beim endothermen Transport im Temperaturgefälle von 950 → 900 °C schied sich auf der Senkenseite bei allen drei unterschiedlich zusammengesetzten (Rh,W)-MPTB (Rh_{1/6}W_{5/6}O₃)₈(PO₂)₄ ($m = 4$) ab. Der Transport der beiden (Rh,W)-MPTB mit $m = 6$ und $m = 7$ erfolgte bei höherer Temperatur von 1090 → 1050 °C. Diese Beobachtung lässt auf nicht-stationäres Transportverhalten schließen. [110, 111]

Als Produkte wurden dunkelgrüne, isometrische Kristalle mit einer rechteckigen Form und Kantenlängen bis zu 300 μm erhalten (s. Abb.4.1.2).

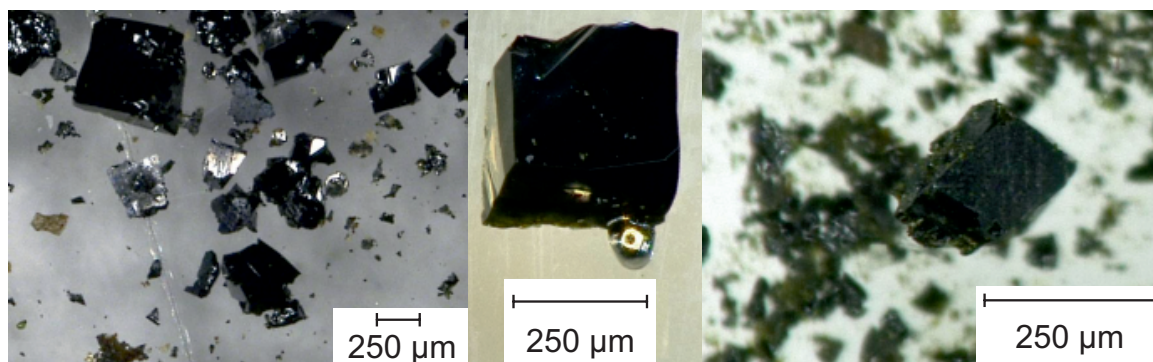
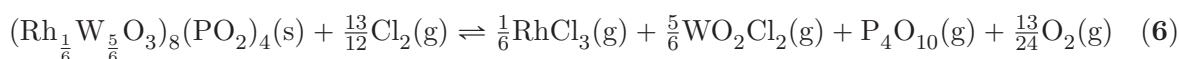


Abbildung 4.1.2: Einkristalle von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) (links, mitte) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) (rechts).

Nach einer Abschätzung der thermodynamischen Daten der (Rh,W)-MPTB (s. Anhang Tab. 10.2.1) konnte der chemische Gasphasentransport mit dem Programm CVTrans [112] modelliert werden. Dadurch wurde bestätigt, dass in Übereinstimmung mit der Literatur zum Transport von WO_3 und Rh_2O_3 die transportaktiven Spezies in der Gasphase WO_2Cl_2 , RhCl_3 , P_4O_{10} und O_2 wahrscheinlich sind. Für $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) ergibt sich die exemplarische Transportgleichung 6.



4.2 Phasenbildung und -zersetzung

Der Prozess der Phasenbildung bei den (Rh,W)-MPTB kann gut am Beispiel von $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) verfolgt werden und ist zusammenfassend in Abb. 4.2.1 dargestellt.

Die Phasenbildung zeigt ausgeprägte kinetische Einflüsse. Nach der Zündung des Trockenrückstandes (SCS, 400 °C Zündtemperatur, lokale Temperaturspitze bis zu 900 °C für ein paar Sekunden) liegt nach Ausweis der Röntgenpulverdiffraktogramme ein amorphes Pulver vor. Erhitzen auf 750 °C führt zu einer Verringerung des amorphen Untergrunds und der Bildung einer thermodynamisch metastabilen Phase mit breiten Reflexen und einem ReO_3 -ähnlichen Beugungsbild. Die Zusammensetzung der entsprechenden Verbindung kann als $(\text{Rh}_{2/27}^{\text{III}}\text{W}_{19/27}^{\text{VI}}\text{P}_{6/27}^{\text{V}})(\text{O}_{25/9}\square_{2/9})$ formuliert werden. Zur Verdeutlichung der Verwandtschaft zu ReO_3 und als Konsequenz der erwarteten Oxidationsstufen der Kationen wurden die Sauerstoffleerstellen in der Formel berücksichtigt. In einer Übersicht der Reaktionsgleichungen zur Beschreibung der

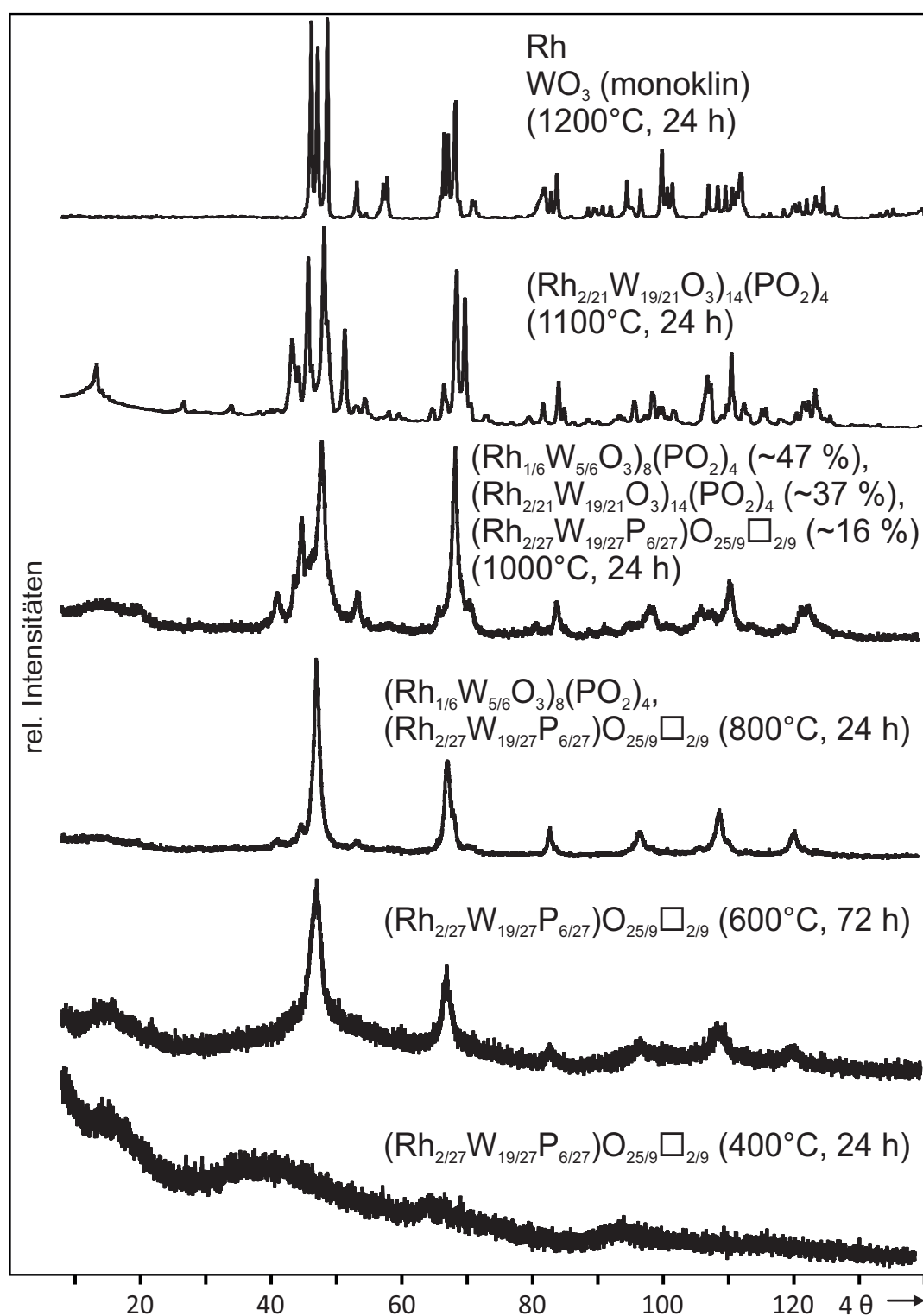


Abbildung 4.2.1: Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung der Phasenbildung bei $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) nach verschiedenen Temperaturen beginnend mit dem Verbrennungsprodukt der SCS. Gewichtsprozentage wurden mit dem Programm MATCH! ermittelt.

Phasenbildung ist die zugrundeliegende Reaktion in Reaktionsgleichung 7 dargestellt. Die beobachteten metastabilen Verbindungen sind reproduzierbar und zeigen eine unerwartet hohe thermische Stabilität. Die Umwandlung in die thermodynamisch stabilen Nachbarphasen erfolgt erst oberhalb von 900 °C. Bei klassischen Festkörperreaktionen (Experimente 46 - 48, Tab. 4.1.1) wurde nie ein Intermediat mit ReO_3 -ähnlichem Beugungsbild beobachtet.

Überraschenderweise entsteht $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) aus der ReO_3 -ähnlichen Verbindung nicht direkt, sondern über die offenbar kinetisch bevorzugte Bildung der (Rh,W)-MPTB $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) mit einem geringeren Gehalt an WO_3 im Vergleich zur ursprünglichen Zusammensetzung und einem ReO_3 -ähnlichen Beugungsmuster mit einem dementsprechend höheren Gehalt an WO_3 (s. Reaktionsgleichung 8). In der Guinieraufnahme sind ab 800 °C Reflexe von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) zu erkennen (s. Abb. 4.2.1). Die Veränderung der ReO_3 -ähnlichen Verbindung kann anhand eines kleineren Gitterparameters a von 3,79 Å auf 3,71 Å (s. Tab. 4.2.1) nachvollzogen werden. Dieser nähert sich dem Literaturwert von kubischem WO_3 an ($a = 3,714$ Å). [113] Die Veränderung kann durch einen abnehmenden Gehalt von Rhodium und Phosphor sowie einem zunehmenden Gehalt von WO_3 in der ReO_3 -ähnlichen Verbindung erklärt werden. Eine Guinieraufnahme bei 1000 °C zeigt das Vorhandensein der ReO_3 -ähnlichen Verbindung, der (Rh,W)-MPTB $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und einer beginnenden Bildung der (Rh,W)-MPTB $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$). Bei 1100 °C schließlich liegt $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) als einphasiges Pulver vor (s. Reaktionsgleichung 9). Weiteres Erhitzen auf 1200 °C an Luft führt zu einer Zersetzung der (Rh,W)-MPTB zu P_4O_{10} -Dampf, monoklinem WO_3 und Rhodiummetall (s. Reaktionsgleichung 10), wobei die letzten beiden Reaktionsprodukte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert werden konnten.

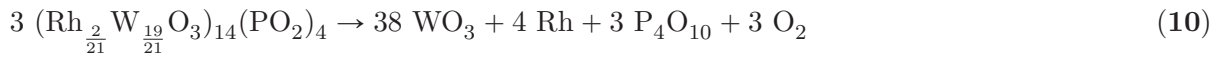
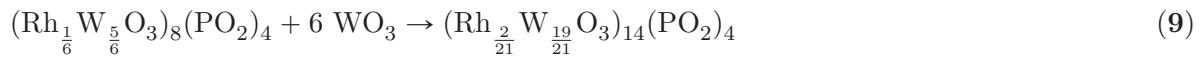
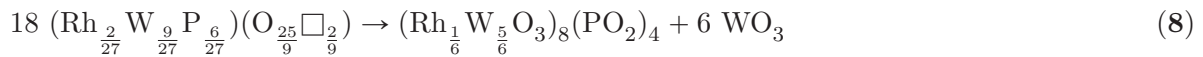
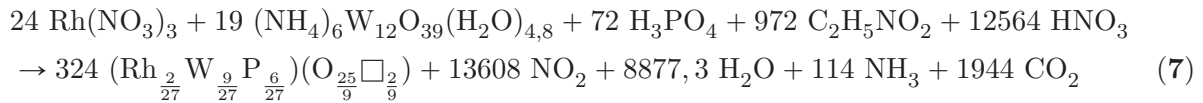
Tabelle 4.2.1: Gitterparameter a [Å] der ReO_3 -ähnlichen, metastabilen Verbindungen im Verlauf der Bildung der (Rh,W)-MPTB in Abhängigkeit der Temperatur [°C].

(Rh,W)-MPTB	600	700	750	800	1000
$(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$	-	3,786(8)	3,783(7)	-	-
$(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$	3,792(9)	3,785(7)	-	3,776(3)	3,713(7)
$(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$	3,780(5)	3,781(6)	-	3,776(4)	3,718(7)

Literaturwert für a für kubisches " WO_3 ": 3,714 Å. [113]

Die Phasenbildung von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) verläuft sehr ähnlich zu der von $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) (s. Anhang Abb. 10.1.2 und 10.1.3). Unterschiedlich sind dabei die Temperaturen zur Bildung phasenreiner Produkte sowie deren Zersetzungstemperatur. Einphasi-

ge Pulver von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) werden bereits bei 900°C erhalten, $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) bildet sich bei 1050°C und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) entsteht bei 1100°C . Weiteres Erhitzen oberhalb der entsprechenden Zersetzungstemperaturen führt zu einem schrittweisen Verlust von P_4O_{10} und O_2 sowie zur Bildung von elementarem Rhodium und der nächsten (Rh,W)-MPTB mit höherem m (höherer WO_3 -Gehalt). Die Zersetzungstemperatur der (Rh,W)-MPTB steigt mit einem abnehmenden Gehalt von Rhodium und P_4O_{10} . Diese Beobachtung passt zum Zersetzungsverhalten reiner Rhodiumphosphate ($\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$, RhPO_4), bei welchen die P_4O_{10} -Aktivität größer ist und die Zersetzung an Luft bereits bei 950°C beginnt. [22]



Die verschiedenen (Rh,W)-MPTB besitzen unterschiedliche Zersetzungstemperaturen und demnach unterschiedliche thermodynamische Stabilitäten. In einer Beugungsaufnahme sind für $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) bei 1150°C und für $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) bei 1200°C die Zersetzungsprodukte WO_3 (monokline Modifikation) und Rh erkennbar. Aus dem Zersetzungsverhalten und der Annahme, dass der Partialdruck von Sauerstoff $p(\text{O}_2)$ größer als 0,2 bar für eine wahrnehmbare Zersetzung sein muss, können die thermodynamischen Daten $\Delta_f H_{298}^0$, S_{298}^0 und C_p (Koeffizienten A, B, C) für $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) unter Zuhilfenahme der Literaturdaten der binären Oxide Rh_2O_3 , WO_3 und P_4O_{10} abgeschätzt werden. Die Abschätzung folgt dabei dem Vorgehen von Schäfer et al. bei der Eingrenzung der Daten von LaPO_4 . [114] Eine Übersicht der thermodynamischen Daten, welche auch zur Modellierung des chemischen Gasphasentransports benutzt wurden, befindet sich im Anhang in Tab. 10.2.1.

4.3 Einkristallstrukturverfeinerungen

Geeignete Kristalle von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) aus chemischen Transportexperimenten wurden unter dem Lichtmikroskop ausgesucht und auf Glasfäden geklebt. Die Kristalle zeigen eine große Tendenz zur Verzwilligung, daher wurden möglichst kleine Einkristalle ausgewählt. Die erhaltenen Datensätze wurden einer semi-empirischen *multiscan* Absorptionskorrektur unterzogen. [83] Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

$(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$). Die Startparameter der Verfeinerung wurden mit dem Programm ShelXT [84] ermittelt und mit ShelXL-97 [85] verfeinert. Analog zur isotypen Monophosphat-Wolframbronze $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) [107] ergab die Analyse die Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Präzessionsaufnahmen s. Anhang Abb. 10.6.4). Die Benennung der Atompositionen erfolgte in Übereinstimmung mit der MPTB in der Literatur. Zwei unabhängige Metalllagen wurden zunächst als vollbesetzte Wolframpositionen verfeinert. Da die Auslenkungsparameter der Lage W1 im Vergleich zu W2 verhältnismäßig groß waren, wurde eine Mischbesetzung Rh/W für W1 angenommen. Dabei wurde eine Vollbesetzung mit den beiden Constraints EXYZ und EADP angewandt. Die Verfeinerung führt zu 1,17 Rh und 6,83 W statt 1,33 Rh und 6,67 W in der Elementarzelle, was nach Überlegungen zur Ladungsneutralität (Rh^{III} , W^{VI}) erwartet wird. Jeder weitere Versuch die anisotropen Auslenkungsparameter einzuschränken, führte zu höheren Rhodiumgehalten in der Elementarzelle (z.B. 1,75 Rh, 6,25 W) und deutlich schlechteren Gütewerten, sodass keine weiteren Einschränkungen vorgenommen wurden. Die Auslenkungsparameter für Phosphor und Sauerstoff konnten nur isotrop verfeinert werden. Zusätzlich wurde eine racemische Verzwilligung mit einem Volumenverhältnis $V1/V2 = 0,52(5)$ berücksichtigt. Die Struktur konvergierte bei einem Gütefaktor $R_1 = 3,2\%$, was der Qualität der üblichen Strukturverfeinerungen von Monophosphat-Wolframbronzen entspricht. Die höchste Restelektronendichte von $1,82\text{ e}/\text{\AA}^3$ befand sich in der Nähe der Sauerstoffposition O8. Ähnliche Werte der Restelektronendichte wurden auch bei den anderen Sauerstoffpositionen gefunden. Erklärt werden kann die hohe Restelektronendichte durch die unvollständige Beschreibung der Elektronendichte über die isotropen Auslenkungsparameter. Die niedrigste Elektronendichte von $-2,78\text{ e}/\text{\AA}^3$ befand sich in der Nähe der Metallage M1 und wird als Kettenabbrucheffekt der Fourierentwicklung interpretiert.

Die Angaben zu den kristallographischen Daten und der Strukturverfeinerung sind in Tab. 4.3.1 zusammengestellt, die Lageparameter sind in Tab. 4.3.2 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 4.3.4 wiedergegeben.

$(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$). Die Startparameter der Verfeinerung wurden mittels Direkter Methoden im Programm ShelXL-97 [85] ermittelt. Die Rechnung erfolgte in Analogie zu $(\text{WO}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) [109] in der Raumgruppe $P2_1/n$, ebenso die Benennung der Atompositionen (Präzessionsaufnahmen s. Anhang Abb. 10.6.6). Bei der Verfeinerung der vier vollbesetzten Wolframlagen zeigten sich bei den drei Positionen W1, W2 und W4 ungewöhnlich hohe Auslenkungsparameter. Daher wurde bei diesen Wolframlagen eine Mischbesetzung Rh/W berücksichtigt, wobei jede Lage mit dem Constraint EXYZ und EADP gekoppelt wurde. Daraus ergab sich für die Elementarzelle ein Inhalt von 1,04 Rh und 12,96 W statt 1,33 Rh und 12,67 W in der idealen Zusammensetzung. Die Auslenkungsparameter der Metalllagen und Phosphor konnten anisotrop verfeinert werden, während die Sauerstoffatome nur isotrop gerechnet werden konnten. Das Sauerstoffatom O1, welches ursprünglich auf der Wyckhoffposition $2d$ saß, wurde als Splitlage mit halber Besetzung auf der allgemeinen Lage $4e$ verfeinert.

Zusätzlich wurde eine Verzwilligung mit einem Volumenverhältnis $V1/V2 = 0,47(8)$ berücksichtigt, welche entlang einer Spiegelebene senkrecht zur kristallographischen c -Achse verläuft ($\beta = 90,3^\circ$). Diese Zwillingsbildung wurde bereits für $(\text{WO}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) in der Literatur beschrieben. [115] Die Verfeinerung konvergierte bei einem Gütefaktor $R_1 = 6,0\%$. Die höchste Restelektronendichte von $4,42 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ befindet sich in der Nähe der Metallage M4 und die niedrigste Elektronendichte mit $-5,81 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ in der Nähe von M2. Die hohen Restelektronendichten sind auf Kettenabbrucheffekte der Fourierentwicklung sowie auf eine schlechte Datenqualität zurückzuführen. Ein R_{int} von 0,12 deutet eine geringe Qualität der Beugungsdaten an, was sich auch in den hohen Gütefaktoren der Verfeinerung widerspiegelt.

Die Angaben zu den kristallographischen Daten und der Strukturverfeinerung sind in Tab. 4.3.1 zusammengestellt, die Lageparameter sind in Tab. 4.3.3 und die anisotropen Auslenkungsparameter in Tab. 4.3.5 wiedergegeben.

$(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$). Alle untersuchten Einkristalle zeigten diffuse Beugungsmuster (s. Präzessionsaufnahmen Anhang Abb. 10.6.5). Eine Integration der Reflexe war nicht möglich, deshalb wurde keine Verfeinerung vorgenommen. In der Struktur liegt vermutlich eine deutliche Stapelfehlordnung und eine variable Dicke der ReO_3 -ähnlichen Schichten vor, wodurch diffuse Linien auftreten würden.

Tabelle 4.3.1: Übersicht zu den kristallographischen Daten und den Strukturverfeinerungen von $(\text{Rh}_{0,15}\text{W}_{0,85}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$).

Parameter	($m = 4$)	($m = 7$)
Empirische Summenformel	$\text{Rh}_{1,33}\text{W}_{6,67}\text{P}_4\text{O}_{32}$	$\text{Rh}_{1,33}\text{W}_{12,67}\text{P}_4\text{O}_{50}$
Strukturformel	$(\text{Rh}_{0,17}\text{W}_{0,83}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$	$(\text{Rh}_{0,095}\text{W}_{0,905}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$
verf. Strukturformel	$(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$	$(\text{Rh}_{0,074}\text{W}_{0,926}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$
Molmasse [g/mol]	2012,40	3413,47
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_1/n$
a [Å]	5,2232(3)	5,2510(4)
b [Å]	6,4966(3)	6,4949(5)
c [Å]	17,3819(9)	26,6854(19)
β [°]	90	90,30(1)
Zellvolumen V [Å ³]	589,82(5)	910,09(12)
Zahl der Formeleinheiten Z	1	1
berechnete Dichte [g/cm ³]	5,665	6,228
$F(000)$	874	1466
Kristallfarbe	dunkelgrün	dunkelgrün
Kristallform	isometr. Quader	isometr. Quader
Kristallgröße [mm ³]	0,055 x 0,03 x 0,03	0,068 x 0,042 x 0,021

Fortsetzung Tabelle 4.3.1

Parameter	($m = 4$)	($m = 7$)
Röntgenstrahlung, Wellenlänge	Mo-K $_{\alpha 1}$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$	
Temperatur	293	293
Absorptionskorrektur	semiempirisch (multiscan)	
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	33,648	40,453
Extinktionskoeffizient	0,026(2)	0,0002(2)
gemessener Winkelbereich [°]	$3,35 < \theta < 29,91$	$3,05 < \theta < 27,59$
Messbereich h	$-7 \leq h \leq 7$	$-6 \leq h \leq 6$
Messbereich k	$-9 \leq k \leq 9$	$-7 \leq k \leq 8$
Messbereich l	$-24 \leq l \leq 23$	$-34 \leq l \leq 33$
Zahl der gemessenen Reflexe	10119	7312
Zahl der unabhängigen Reflexe	1714	2074
Parameter	58	100
Constraints/Restraints	3/0	9/0
Gütefaktor R_{int}	0,0653	0,1217
Gütwerte R_1^a ; wR_2^b	0,0315; 0,0707	0,0600; 0,1629
$[F_0 < 4\sigma F_0]$		
Goof ^{c)}	1,108	1,131
Restelektronendichte min; max [$\text{e} \cdot \text{\AA}^3$]	-2,41; 1,93	-5,81; 4,42

$$a) R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad b) wR_2 = \frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)} \quad c) \text{Goof} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2/m - n}{\sum_{hkl} w(F_o^2)}}$$

Tabelle 4.3.2: $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$). Wyckofflagen, Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	Lage	x	y	z	s.o.f.	$U_{iso} [\text{\AA}^2]$
W1	4a	0,2502(2)	0,41042(6)	0,04236(2)	0,708(6)	0,0142(2) ^{a)}
Rh1	4a	0,2502(2)	0,41042(6)	0,04236(2)	0,292(6)	0,0142(2) ^{a)}
W2	4a	0,2505(2)	0,24727(5)	0,37161(2)	1	0,0093(1)
P1	4a	0,2478(10)	0,0604(3)	0,1862(1)	1	0,0079(4)
O1	4a	0,963(2)	0,2898(14)	0,0006(6)	1	0,018(2)
O2	4a	0,213(3)	0,2505(13)	0,1383(5)	1	0,026(2)
O3	4a	0,228(2)	0,1205(10)	0,2701(4)	1	0,016(2)
O4	4a	0,033(2)	0,0487(15)	0,4064(5)	1	0,017(2)
O5	4a	0,532(2)	0,1202(15)	0,4044(5)	1	0,018(2)
O6	4a	0,549(2)	0,399(2)	0,3281(6)	1	0,025(2)
O7	4a	0,022(2)	0,477(2)	0,3288(6)	1	0,022(2)
O8	4a	0,281(2)	0,4091(12)	0,4599(4)	1	0,021(2)

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

Tabelle 4.3.3: $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$). Wyckofflagen, Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter.

Atom	Lage	x	y	z	<i>s.o.f.</i>	U_{iso} [\AA^2]
W1	2c	0	0,5	0	0,822(16)	0,0222(5) ^{a)}
Rh1	2c	0	0,5	0	0,178(16)	0,0222(5) ^{a)}
W2	4e	-0,0011(4)	0,1614(1)	0,11289(3)	0,954(12)	0,0146(4) ^{a)}
Rh2	4e	-0,0011(4)	0,1614(1)	0,11289(3)	0,046(12)	0,0146(4) ^{a)}
W3	4e	-0,0001(3)	0,0052(1)	0,32958(2)	1	0,0088(3) ^{a)}
W4	4e	0,0020(5)	0,3282(1)	0,44491(3)	0,875(13)	0,0200(4) ^{a)}
Rh4	4e	0,0020(5)	0,3282(1)	0,44491(3)	0,125(13)	0,0200(4) ^{a)}
P1	4e	0,506(2)	0,3156(7)	0,2912(2)	1	0,0084(9) ^{a)}
O1	4e	0,553(4)	0,018(6)	0,0033(18)	0,5	0,010(7)
O2	4e	0,540(4)	0,158(2)	0,5602(6)	1	0,019(4)
O3	4e	0,039(4)	0,167(2)	0,3847(6)	1	0,021(4)
O4	4e	0,038(4)	0,012(3)	0,1772(6)	1	0,024(4)
O5	4e	0,485(6)	0,381(2)	0,2375(6)	1	0,023(3)
O6	4e	0,206(5)	0,133(4)	0,4713(9)	1	0,039(6)
O7	4e	0,709(4)	0,212(4)	0,4725(8)	1	0,030(5)
O8	4e	0,301(4)	0,043(3)	0,0871(7)	1	0,019(4)
O9	4e	0,795(4)	-0,028(3)	0,0892(8)	1	0,025(4)
O10	4e	0,286(4)	0,312(3)	0,1476(8)	1	0,025(5)
O11	4e	0,780(4)	0,364(3)	0,1491(7)	1	0,018(4)
O12	4e	0,229(3)	0,227(3)	0,3022(7)	1	0,018(4)
O13	4e	0,694(4)	0,157(3)	0,2979(8)	1	0,021(4)

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

Tabelle 4.3.4: $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$). Anisotrope Auslenkungsparameter.

Atom	U_{11} [\AA^2]	U_{22} [\AA^2]	U_{33} [\AA^2]	U_{23} [\AA^2]	U_{13} [\AA^2]	U_{12} [\AA^2]
W1/Rh1 ^{a)}	0,0147(2)	0,0143(2)	0,0137(2)	0,0057(2)	0,0013(5)	-0,0008(8)
W2	0,0090(2)	0,0117(2)	0,0073(2)	0,0004(1)	0,0007(3)	0,0001(6)

a) Verfeinerung mit gekoppelten Auslenkungsparametern

Tabelle 4.3.5: $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$). Anisotrope Auslenkungsparameter.

Atom	U_{11} [\AA^2]	U_{22} [\AA^2]	U_{33} [\AA^2]	U_{23} [\AA^2]	U_{13} [\AA^2]	U_{12} [\AA^2]
W1/Rh1 ^a)	0,0244(8)	0,0244(9)	0,0180(8)	0,0075(5)	0,000(2)	-0,010(1)
W2/Rh2 ^a)	0,0136(5)	0,0161(5)	0,0139(5)	0,0062(3)	-0,005(1)	-0,0074(6)
W3	0,0074(4)	0,0114(4)	0,0076(4)	-0,0006(3)	-0,003(1)	-0,0015(4)
W4/Rh ^a)	0,0219(6)	0,0210(6)	0,0171(6)	-0,0094(4)	-0,005(1)	0,0087(7)
P1	0,007(2)	0,010(2)	0,008(1)	0,0001(2)	0,004(5)	0,002(4)

a) Verfeinerung mit gekoppelten Auslenkungsparametern

4.4 Beschreibung der Kristallstrukturen

Die (Rh,W)-MPTB $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) sind isotyp zu den Strukturen der reinen Monophosphat-Wolframbronzen $(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) [107] und $(\text{WO}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) [109]. Beide Strukturen sind aus $[\text{RhO}_6]$ - und $[\text{WO}_6]$ -Oktaedern sowie $[\text{PO}_4]$ -Tetraedern aufgebaut. Alle Polyeder sind eckenverknüpft, sodass ReO_3 -ähnliche Schichten entstehen. Für die Verbindung mit $m = 4$ sind diese Schichten vier Oktaeder dick, für die Verbindung mit $m = 7$ ergibt sich eine Schichtdicke von sieben Oktaedern. Die ReO_3 -ähnlichen Netzwerke sind durch Schichten von Phosphattetraedern verbunden. Beide Strukturen sind in Abb. 4.4.1 wiedergegeben.

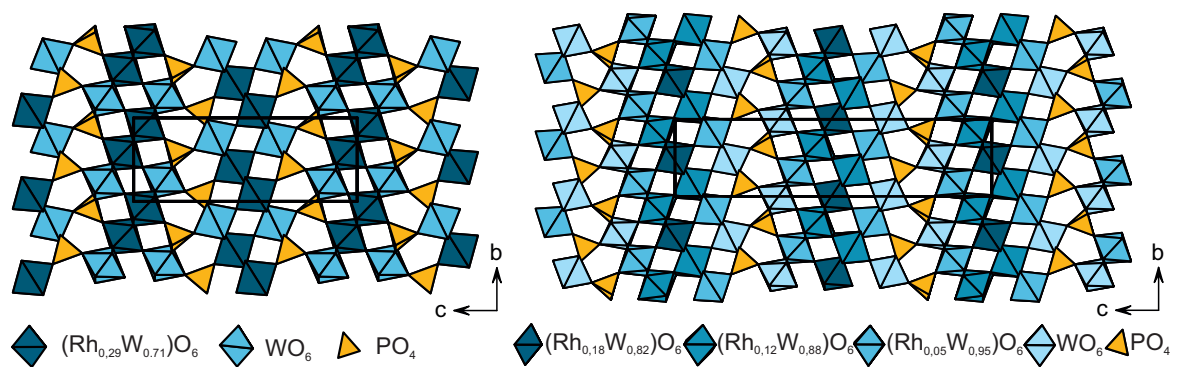


Abbildung 4.4.1: Polyederdarstellung entlang $[100]$ der Kristallstrukturen von $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$, links) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$, rechts).

Anhand der Strukturverfeinerungen kann eine Aussage über die Verteilung von Rh/W innerhalb des ReO_3 -ähnlichen Netzwerkes getroffen werden. In beiden Strukturen ist ein Oktaeder der ReO_3 -ähnlichen Schicht mit jeweils drei Phosphatgruppen verbunden. Diese Oktaeder mit Metalllage $M2$ für ($m = 4$) und $M3$ für ($m = 7$) werden

ausschließlich mit Wolfram besetzt. Im Unterschied dazu weisen die $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder, welche nur mit einer oder keiner Phosphatgruppe verknüpft sind, eine Mischbesetzung Rh/W auf. Für die Verbindung mit $m = 7$ kann sogar eine Zunahme der Mischbesetzung zugunsten von Rhodium mit zunehmendem Abstand von den Phosphatgruppen beobachtet werden. Diese Verteilung der Kationen ist ungewöhnlich, da Valenzsummenbetrachtungen nach den Ausführungen von Pauling [116] und Brown [117] einen umgekehrten Verlauf im Rh/W-Verhältnis erwarten lassen. In den (Rh,W)-MPTB sind alle Sauerstoffatome zweifach koordiniert (P+W, P+Rh, W+W, W+Rh, Rh+Rh). Die Annahme einer idealen Valenzverteilung innerhalb der Polyeder $[\text{PO}_4]$ ($\nu_{\text{P-O}} = 5/4$), $[\text{WO}_6]$ ($\nu_{\text{W-O}} = 6/6$) und $[\text{RhO}_6]$ ($\nu_{\text{Rh-O}} = 3/6$) führt zu hypervalentem Sauerstoff, falls eine Koordination P+W ($\Sigma\nu_{\text{O}} = 9/4$) vorliegt. Für die Koordinationen W+W ($\Sigma\nu_{\text{O}} = 12/6$), Rh+P ($\Sigma\nu_{\text{O}} = 7/4$), W+Rh ($\Sigma\nu_{\text{O}} = 9/6$), und Rh+Rh ($\Sigma\nu_{\text{O}} = 6/6$) ergibt sich eine deutlich zu niedrige Valenzsumme von Sauerstoff. Eine kleine Änderung der Abstände kann bereits zu einem günstigeren Zustand führen. [117]. Einen ähnlich günstigen Effekt hätte auch eine Anreicherung von Rhodium statt Wolfram in den Oktaedern, welche mit den Phosphatgruppen verbunden sind. Dies würde die Einhaltung von Paulings Regel der lokalen Ladungsneutralität [116] erlauben. Bei den reinen Monophosphat-Wolframbronzen wurde ebenfalls eine Verteilung von W^{5+} in die Mitte der ReO_3 -ähnlichen Schichten beobachtet. Dies widerspricht ebenfalls den Valenzsummenbetrachtungen und konnte noch nicht abschließend geklärt werden. [118] Eine mögliche Begründung könnte ein zusätzlicher Beitrag zur Gitterenergie durch Ladungsmodulation (wechselnde pos. und neg. Ladungen) entlang der kristallographischen c -Achse darstellen, also entlang der Stapelrichtung der ReO_3 -ähnlichen Schichten. Aussagen zu den interatomaren Abständen können aufgrund der unzureichenden Güte der Verfeinerungen nur begrenzt getroffen werden. Insgesamt sind die Abstände denen der reinen Monophosphat-Wolframbronzen ähnlich. Die $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder weisen dabei für Phosphatgruppen typische Abstände auf und die Winkel entsprechen denen eines idealen Tetraeders. Die $[\text{MO}_6]$ -Oktaeder zeigen jeweils unterschiedliche Abstände und von idealen Oktaedern abweichende Bindungswinkel auf. Eine Übersicht geben die Ortep-Darstellung in Abb. 4.4.2 und 4.4.3.

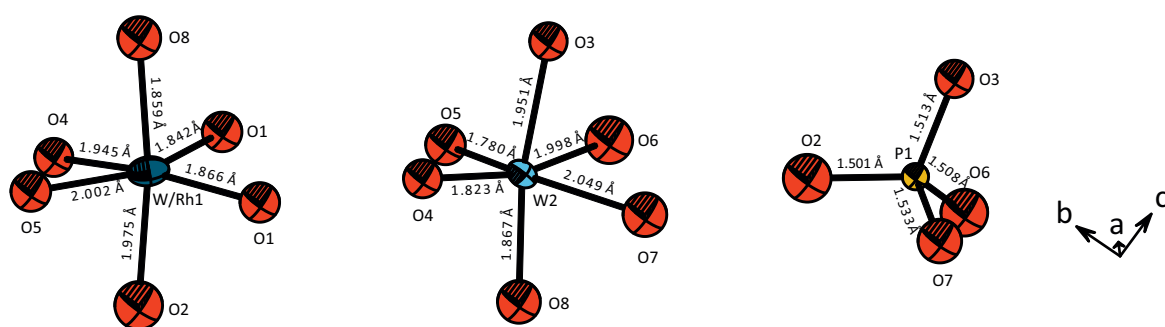


Abbildung 4.4.2: $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$). ORTEP-Darstellungen der Koordinationspolyeder (Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide bei 75 %).

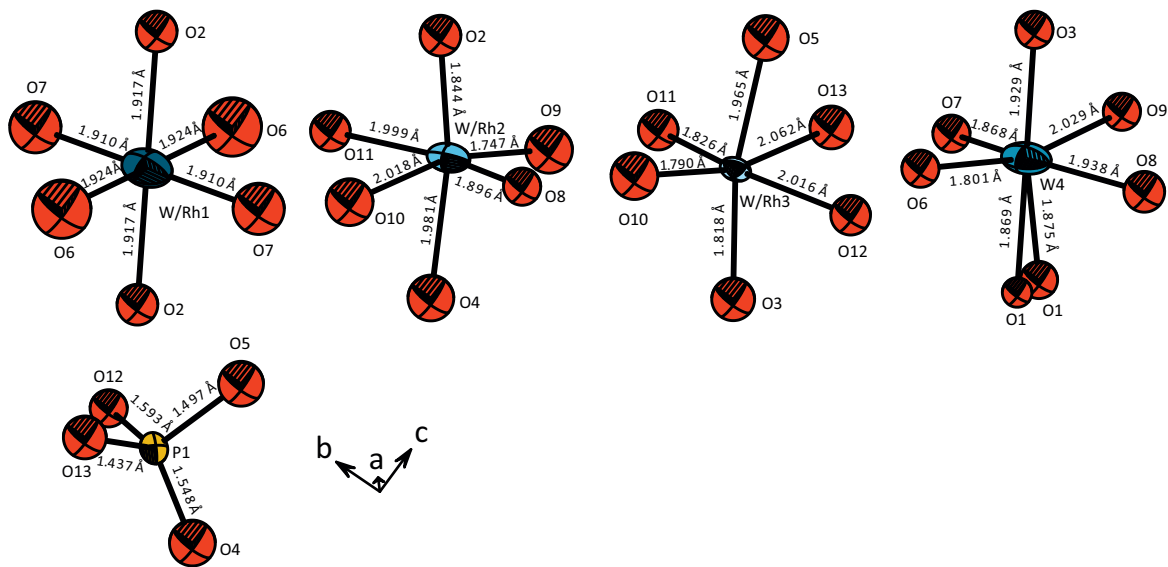


Abbildung 4.4.3: $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$). ORTEP-Darstellungen der Koordinationspolyeder (Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide bei 75 %).

4.5 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Von den transportierten Kristallen der (Rh,W)-MPTB $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) wurden Elektronenbeugungsaufnahmen sowie Hellfeldabbildungen am Transmissionselektronenmikroskop aufgenommen (s. Abb. 4.5.1).

Die Gitterparameter aus den Elektronenbeugungsaufnahmen stimmen gut mit jenen aus der Röntgenpulverbeugung überein. Die Aufnahmen geben keine Hinweise auf das Vorliegen einer Überstruktur. Die Hellfeldabbildungen stehen in Übereinstimmung mit den Strukturmodellen für die mm -MPTB, welche aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen erhalten wurden und in Abb. 4.5.1 über die Hellfeldabbildung gelegt sind. Das charakteristische Fischgrätenmuster mit Schichten eines ReO_3 -ähnlichen Musters und den verbrückenden Phosphatgruppen passt gut zu dem Strukturmodell. Charakteristisch sind die pentagonalen Tunnel der MPTB, welche zwischen den Phosphatgruppen und ReO_3 -ähnlichen Schichten ausgebildet werden und einen starken schwarz-weiß Kontrast bei jeder zweiten Periodik entlang $[001]$ aufweisen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen an den reinen Monophosphat-Wolframbronzen zeigten ebenfalls diese Besonderheit, welche auf eine geringe Abweichung der Orientierung der Zonenachse $[100]$ von der Blickrichtung und eine ungünstige Kristalldicke zurückgeführt wurden. [119]

Hellfeldabbildungen mit geringerer Vergrößerung zeigen geordnete ReO_3 -Schichten mit gleicher Größe und geben keine Hinweise auf Stapelfehlernungen. Diese Folgerung steht im Unterschied zu der Beobachtung in den Röntgenpulverbeugungsdiagrammen,

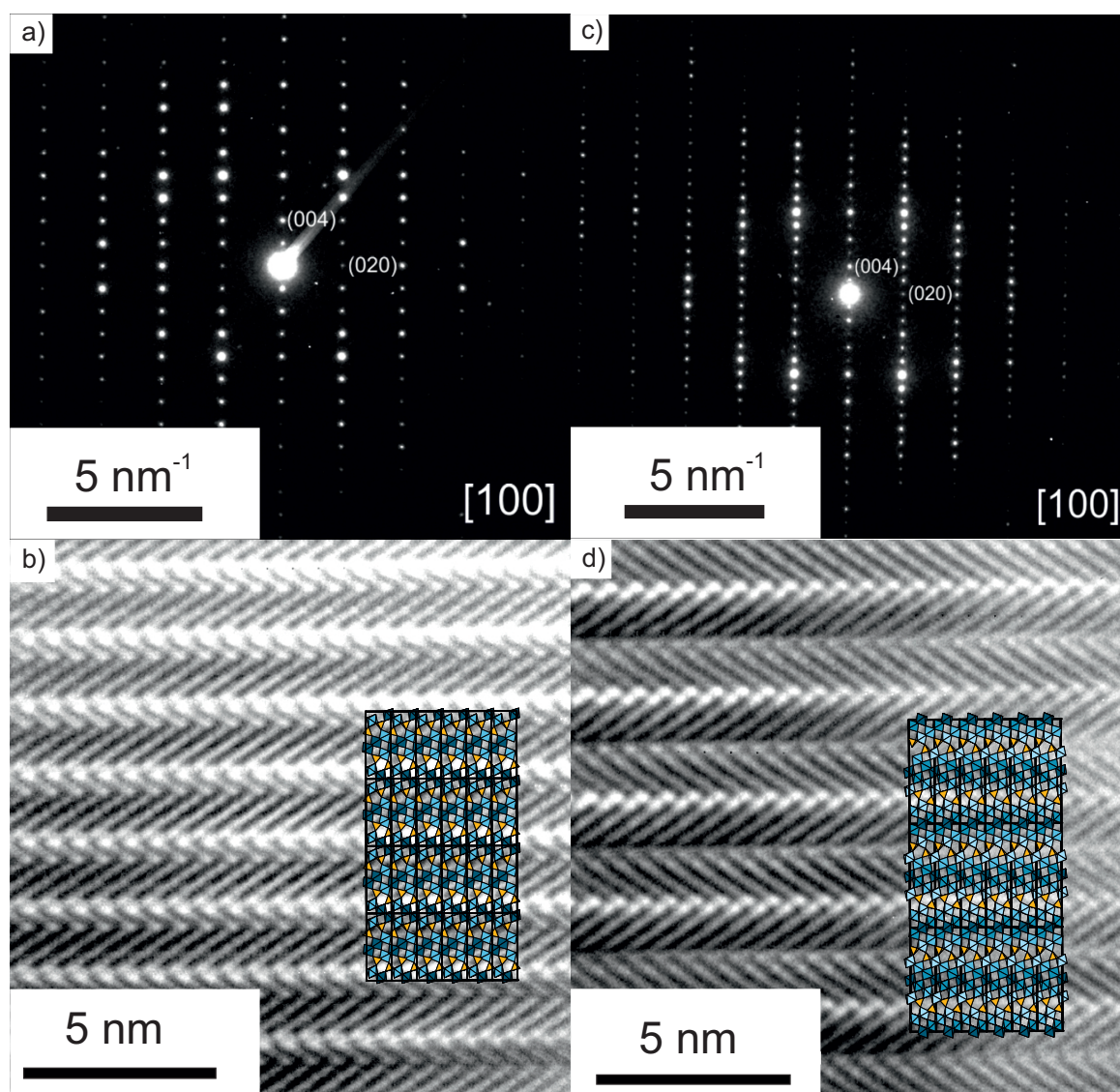


Abbildung 4.5.1: Oben: Elektronenbeugungsaufnahmen von $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$, a)) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$, c)) in Richtung $[100]$. Unten: Fouriergefilterte Hellfeldabbildungen von $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$, b)) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$, d)) in Richtung $[100]$ mit darübergelegter Struktur der (Rh,W)-MPTB.

in denen die Intensität der Reflexe (002) und (004) von den berechneten Werten abweicht. Das Auftreten von diffuser Streuung in den Präzessionsaufnahmen (s. Anhang Abb. 10.6.4, 10.6.5 und 10.6.6) der Röntgeneinkristallbeugung steht ebenfalls nicht im Einklang zu den hochgeordneten Strukturbereichen in den Hellfeldabbildungen. Erklärt werden kann diese Diskrepanz durch das sporadische Auftreten der Fehlordnung in manchen Kristallen, welche nicht in den untersuchten Bereichen der Hellfeldabbildungen

auftraten, oder ein wechselndes Rh/W-Verhältnis in den ReO_3 -ähnlichen Schichten eines Kristalls.

4.6 Physikalische Charakterisierung der (Rh,W)-MPTB

Sowohl die pulverförmigen Proben als auch die Einkristalle der (Rh,W)-MPTB weisen eine dunkelgrüne Farbe auf, was im Kontrast zu der bei Rhodiumverbindungen üblichen gelben bis roten Farbe steht. Pulverremissionsspektren der beiden (Rh,W)-MPTB $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) zeigen eine breite Bande im NIR/vis-Bereich von 5000 cm^{-1} bis 14000 cm^{-1} und eine zweite Bande im vis/UV Bereich von 19000 cm^{-1} bis 29000 cm^{-1} (s. Abb. 4.6.1). Ein Minimum in den Spektren bei 17000 cm^{-1} stimmt mit der grünen Farbe der Verbindungen überein. Der erste Übergang im NIR/vis Bereich weist eine große Ähnlichkeit zu Übergängen blauer Heteropolywolframate [120], gemischtvalenter Wolframoxide (z. B. $\text{WO}_{3-\delta}$ [121], $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ [122]) oder Wolframbronzen (z. B. Na_xWO_3 [123]) auf, welche alle auf die Anwesenheit von W^{5+} (d^1) zurückzuführen sind. Naheliegender ist daher die Annahme, dass in den (Rh,W)-MPTB neben W^{6+} und Rh^{3+} ein geringer Anteil W^{5+} vorliegt. Im zweiten Übergang sollten die für einen $[\text{RhO}_6]$ -Chromophor üblichen Ligandenfeldübergänge sichtbar sein, wie dies beispielsweise bei $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ für die Übergänge ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ und ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ beobachtet wird (Vergleich s. Abb. 4.6.1). Die beiden Übergänge können bei den (Rh,W)-MPTB nicht beobachtet werden, da diese vermutlich von einem LMCT-Übergang ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$) überlagert werden.

Für die (Rh,W)-MPTB wird diamagnetisches Verhalten erwartet, da der Grundzustand von W^{6+} keine Elektronen in der d -Schale aufweist und Rh^{3+} im elektronischen ${}^1\text{A}_{1g}$ Zustand (d^6 , *low-spin*) vorliegt. Aus dem Zeemaneffekt 2. Ordnung folgt ähnlich wie für $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP). Eine Auftragung der Suszeptibilität in Abhängigkeit der Temperatur zeigt den Verlauf eines TIPs (s. Abb. 4.6.2).

Die Größe des TIPs der beiden (Rh,W)-MPTB ergibt sich aus der Steigung einer Auftragung von $\chi_{mol} \cdot T$ gegen T für $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) zu $299 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) zu $470 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Werte der TIPs sind damit um ein Vielfaches höher, als dies bei gleichem Chromophor bei anderen Rhodiumverbindungen beobachtet wird (TIP von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3 = 100 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$). Damit muss angenommen werden, dass es neben dem TIP des $[\text{RhO}_6]$ -Chromophors noch einen weiteren, unbekanntem Beitrag zur magnetischen Suszeptibilität gibt. Zwei Erklärungsansätze sind beim Vorhandensein von W^{5+} (d^1 , ${}^2\text{T}_{2g}$ Grundzustand) denkbar. Zum einen kann bei delokalisierten Elektronen Pauliparamagnetismus auftreten, wie

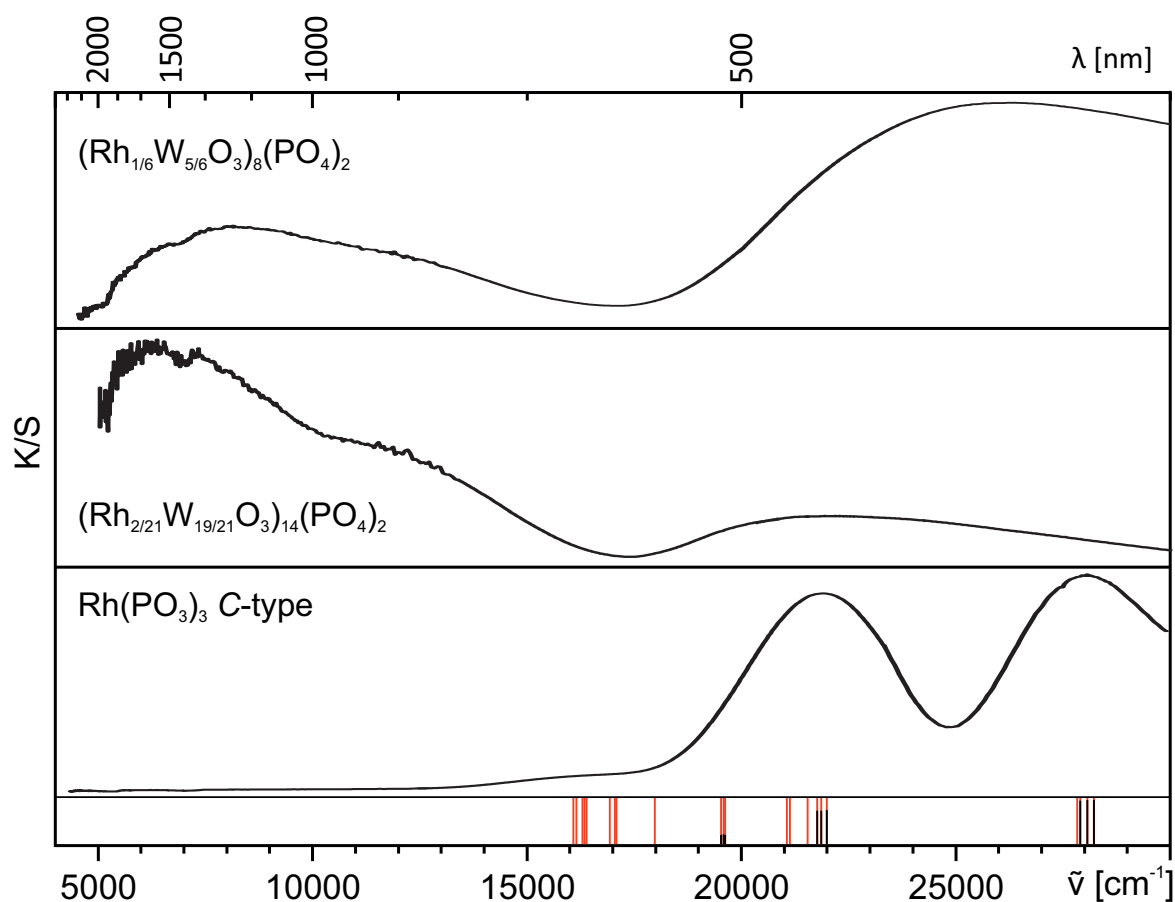


Abbildung 4.6.1: UV/vis/NIR-Spektren von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_4)_2$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_4)_2$ ($m = 7$) mit 50% BaSO_4 verdünnt im Vergleich zu einem Spektrum von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. Angeregte Singulett- (schwarz) und Triplettzustände (rot) der besten Anpassung aus AOM für $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ sind als Striche dargestellt. Die Strichlänge gibt den Singulett-/Triplettanteil wieder.

dies beispielsweise bei Na_xWO_3 beobachtet wurde. [124] Der Beitrag der bei Pauliparamagnetismus gemessenen, temperaturunabhängigen Suszeptibilitäten ist zu gering, um den hohen Beitrag bei den (Rh,W)-MPTB erklären zu können. Zum anderen ist ein Ansatz denkbar, bei dem ein paramagnetischer Beitrag durch ein lokalisiertes Elektron von W^{5+} auftritt. Die Vorhersage des paramagnetischen Verhaltens ist dabei aufgrund der hohen, unbekanntenen Spin-Bahn-Kopplung und weiterer, ungeklärter Ligandenfeldeffekte bei den 5d-Metallen schwierig. Ein Vergleich mit einfachen Verbindungen wie CsWF_6 [125] oder CsWCl_6 [126] weist auf einen hohen W^{5+} -Gehalt von etwa 50 % bezogen auf den gesamten Wolframingehalt hin, was unrealistisch hoch wäre. Eine letzte Möglichkeit zur Erklärung des ungewöhnlich hohen TIPs wäre der Beitrag einer paramagnetischen Verunreinigung.

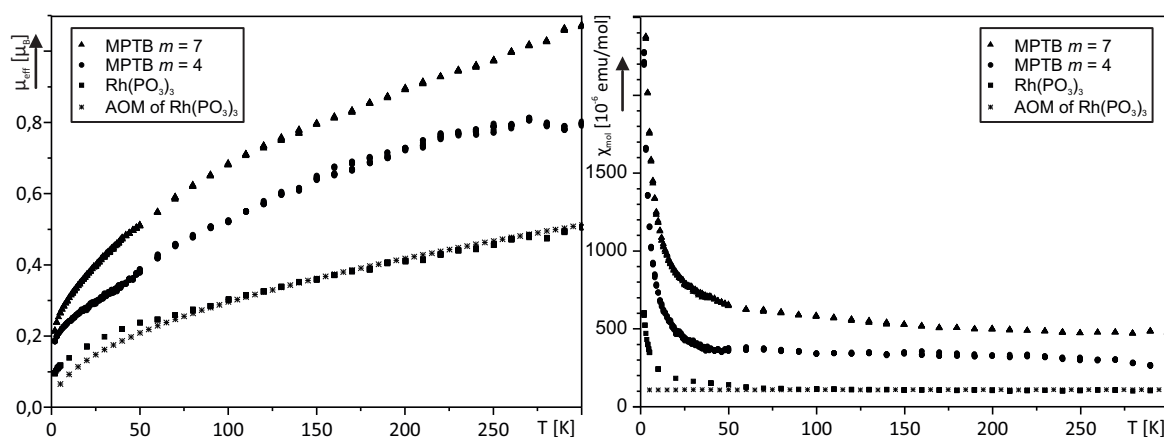


Abbildung 4.6.2: Effektives magnetisches Moment (links) und molare Suszeptibilität (rechts) von $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) im Vergleich zu $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ mit bester Anpassung der AOM-Parameter.

4.7 Interpretation der Ergebnisse

Mit den (Rh,W)-MPTB wird gezeigt, dass eine Substitution von Wolfram durch eine Kombination von Rh^{3+} und W^{6+} möglich ist. Es ist jedoch nicht abschließend geklärt, bis zu welchem Grad die Substitution erfolgt und wie demnach die präzise Zusammensetzung der (Rh,W)-MPTB lautet, da unterschiedliche Analysemethoden auf verschiedene Zusammensetzungen hindeuten.

Die Synthesen wurden ausgehend von den idealen Zusammensetzungen $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$), $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) durchgeführt. Auf röntgenpulverdiffraktometrischen Aufnahmen sind einphasige Pulver (mit Ausnahme von $m = 6$) zu erkennen, wodurch die Zusammensetzung mit der Einwaage bestätigt wird. Allerdings können Nebenphasen erst ab wenigen Massenprozenten Anteil erkannt werden, wodurch eine gewisse Fehlertoleranz möglich ist.

Die Strukturverfeinerung der transportierten Einkristalle deutet ein Rh/W-Verhältnis an, welches einen geringeren Anteil an Rhodium und dementsprechend einen höheren Anteil Wolfram im Vergleich zur idealen Zusammensetzung aufweist. Aus der Korrelation des Besetzungsfaktors der Verfeinerung mit den Auslenkungsparametern von Rh/W kann ein Fehler resultieren, welcher allerdings gering ist. Möglicherweise kann die Zusammensetzung der (Rh,W)-MPTB der Einkristalle als untere Grenze des Rhodiumgehalts angesehen werden. Aus den Präzessionsaufnahmen ist zudem ersichtlich, dass diffuse Streuung vorliegt. Dies deutet auf Defekte hin, die zu einer abweichenden Zusammensetzung führen können.

Die Farbe der Produkte und deren Pulveremissionsspektren sind deutlich anders, als dies bei einer idealen Zusammensetzung für $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Chromophore zu erwarten ist. Banden im NIR/vis-Bereich deuten auf eine gemischte Valenz $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ hin. Über

den Anteil von W^{5+} kann allerdings keine Aussage getroffen werden, da bereits Mengen von weniger als einem Prozent eine starke Absorption zeigen (vgl. $WO_{3-\delta}$ [121, 122]). Magnetische Messungen zeigen einen schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus, welcher mit dem Anteil an Rh^{3+} nicht vollständig erklärt werden kann. Eine Quantifizierung des Anteils von W^{5+} ist aufgrund unbekannter Ligandenfeldparameter nicht möglich.

Eine EDX-Analyse der transportierten Einkristalle zeigt ein Rh/W-Verhältnis, welches im Rahmen der Genauigkeit der Methode der idealen Zusammensetzung der (Rh,W)-MPTB entspricht (s. Tab. 4.7.1). Im Vergleich dazu ist das Rh/W-Verhältnis aus der Analyse der Einkristallverfeinerung geringer. Dies deutet darauf hin, dass eine vollständige Substitution von W^{5+} nicht erreicht wird.

Tabelle 4.7.1: Ergebnis der EDX-Analyse verschiedener Kristalle des Transports der (Rh,W)-MPTB.

	$m = 4$			$m = 7$		
	x(Rh) [%]	x(W) [%]	x(P) [%]	x(Rh) [%]	x(W) [%]	x(P) [%]
ideale Zus.	11,11	55,56	33,33	7,41	70,37	22,22
Einkristallverf.	9,7(1)	57,0(1)	33,33	5,8(5)	72(5)	22,22
EDX(REM)	11,0(8)	50(2)	39(3)	7,1(6)	67(3)	26(2)

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation berichtet über die Synthese und Charakterisierung neuer Rhodium(III)-phosphate. Im quasibinären System $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-P}_4\text{O}_{10}$ wurde die Phasenbildung von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ mithilfe von röntgenpulverdiffraktometrischer und ^{31}P -MAS-NMR spektroskopischer Untersuchungen verfolgt. So gelang die Identifizierung von drei zuvor unbekanntem polymorphen Formen von Rhodium(III)-metaphosphat neben dem literaturbekanntem *C*-Typ. Zwei Polymorphe sind isotyp zum *B*-Typ bzw. zur triklinen Modifikation von $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ [28]. Die dritte Form konnte nicht kristallographisch charakterisiert werden. $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (*C*-Typ) wurde als Referenzsubstanz für die Ligandenfeldanalyse des $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Chromophors verwendet. Mittels magnetischer Messungen und anhand der UV/vis/NIR-Spektren wurde $\Delta_o = 22600\text{ cm}^{-1}$ und $B = 490\text{ cm}^{-1}$ bestimmt. Die entsprechende AOM-Anpassung (AOM-Parameter: $e_\sigma(\text{Rh-O})_{2.00\text{ \AA}} = 11300\text{ cm}^{-1}$; e_π isotrop; $e_\pi = 1/4 e_\sigma$; $\zeta = 1125\text{ cm}^{-1}$) gibt die Beobachtung ebenfalls gut wieder.

Im Rahmen der Untersuchung des quasi-binären Systems RhVO_4 (Rutil-Typ) - RhPO_4 (α - CrPO_4 -Typ) wurde die Verbindung Rh_2VPO_8 mit bisher unbekannter Struktur beobachtet. Trotz Röntgeneinkristallstrukturanalyse und transmissionselektronenmikroskopischer Untersuchung konnte kein befriedigendes Strukturmodell erhalten werden. Eine Beschreibung des Röntgenpulverdiffraktogramms in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterparametern $a = 3,164(1)\text{ \AA}$, $c = 17,991(5)\text{ \AA}$ und Rhodium auf der Wyckoff-Lage $6c$ mit den Koordinaten $(0, 0, 0,245)$ gibt die beobachteten Reflexintensitäten wieder (s. Abb. 5.1).

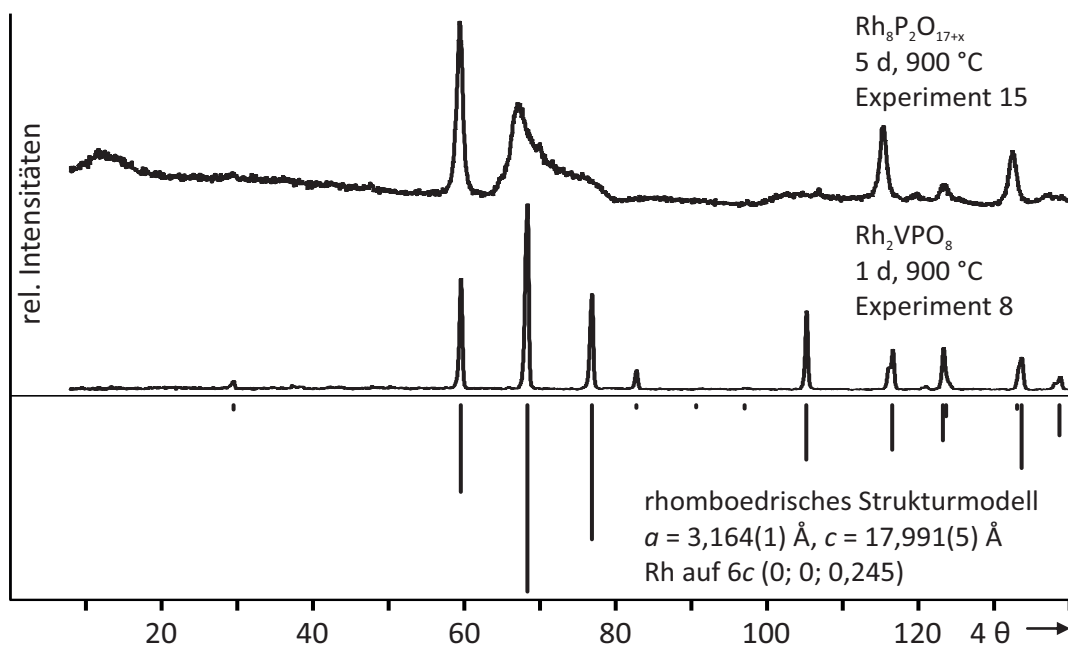


Abbildung 5.1: Rh_2VPO_8 und $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17}$. Guinieraufnahmen vergleichend zum Strukturmodell für Rh_2VPO_8 aus Pulverdaten.

Die Ableitung eines Strukturmodells für Rh_2VPO_8 aus Einkristalldaten erfolgte mit einer monoklinen Zelle ($a = 5,4850(4) \text{ \AA}$; $b = 3,1666(2) \text{ \AA}$; $c = 6,2706(4) \text{ \AA}$; $\beta = 106,952(2)^\circ$; $Z = 2$) und der Raumgruppe $C2$. Die monokline Zelle kann in die hexagonale Zelle, die aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm erhalten wurde, transformiert werden ($a_{\text{hex}} = 1/2a_{\text{mono}} + 1/2b_{\text{mono}}$, $b_{\text{hex}} = b_{\text{mono}}$, $c_{\text{hex}} = a_{\text{mono}} + 3b_{\text{mono}}$). Das Strukturmodell aus der Einkristalluntersuchung zeigt eine hochgeordnete Lage aus $[\text{RhO}_6]$ -Oktaedern zwischen Schichten aus hexagonalen Bipyramiden mit einer hohen Fehlordnung. Die Struktur weist Parallelen zur Humit-Strukturfamilie [69] auf und kann ebenso als mögliche Hybridstruktur aus dem Rutil- und dem CrVO_4 -Strukturtyp aufgefasst werden. Das magnetische Verhalten sowie die Leitfähigkeit deuten auf eine gemischtvalente Verbindung ($\text{Rh}_2^{\text{III}}\text{V}^{\text{V}}\text{P}^{\text{V}}\text{O}_8 \longleftrightarrow \text{Rh}^{\text{III}}\text{Rh}^{\text{IV}}\text{V}^{\text{IV}}\text{P}^{\text{V}}\text{O}_8$) hin. Im System $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{P}_4\text{O}_{10}$ wurde eine schlecht kristallisierende Phase mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17}$ beobachtet. Deren Röntgenpulverdiffraktogramm legt eine enge strukturelle Verwandtschaft zu Rh_2VPO_8 nahe (trigonal, $a = 3,164(1) \text{ \AA}$, $c = 17,991(5) \text{ \AA}$, s. Abb. 5.1).

Im quasiternären System $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Rh}_2\text{O}_3-\text{P}_4\text{O}_{10}$ wurden drei zuvor unbekannte Verbindungen identifiziert und charakterisiert. AgRhP_2O_7 tritt in zwei Formen auf, welche über chemischen Gasphasentransport kristallisiert und mittels Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurden. Beide Formen sind isotyp zu den entsprechenden Polymorphen von AgCrP_2O_7 . [30] Berechnete (DFT) und gemessene IR-Spektren stimmen gut überein. Nach den DFT-Rechnungen sind beide Formen energetisch sehr ähnlich. Die Ligandenfeldparameter für den $[\text{Rh}^{\text{III}}\text{O}_6]$ -Chromophor im AgRhP_2O_7 wurden mithilfe von AOM-Rechnungen bestimmt und geben das spektroskopische und magnetische Verhalten wieder (AOM-Parameter: $e_\sigma(\text{Rh}-\text{O})_{2,00\text{\AA}} = 11400 \text{ cm}^{-1}$; e_π isotrop; $e_\pi = 1/4 e_\sigma$; $\zeta = 1125 \text{ cm}^{-1}$). Als zweite neue Verbindung wurde das gemischte Oxid-Phosphat $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ erhalten (s. Abb. 5.2).

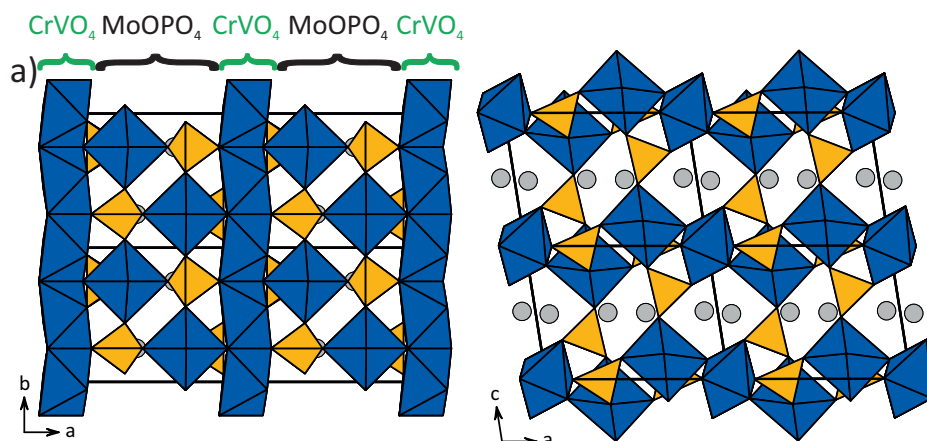


Abbildung 5.2: $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Projektion der Kristallstruktur nach DFT-Rechnungen entlang $[001]$ und $[010]$. $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder sind in blau, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb und Silberatome in grau dargestellt.

Ausgehend von Pulverbeugungsdaten gelang mit dem Programm Endeavour dessen Strukturlösung mit Realraummethoden. $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [93] ist mit der Rhodiumverbindung eng verwandt und wurde zum Vergleich betrachtet. Strukturverfeinerungen nach der Rietveldmethode und die Optimierung der Strukturmodelle über DFT-Rechnungen stimmen gut überein. Die Kristallstrukturen der Oxidphosphate $\text{Ag}_2M_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (M : Rh, In) können als eine Kombination von Strukturelementen der CrVO_4 - und MoOPO_4 -Strukturtypen angesehen werden. [67, 100] Beide Oxidphosphate zeigen jeweils eine Silberposition mit großem Auslenkungsparameter, was auf Fehlordnung in der Struktur oder Ionenleitfähigkeit schließen lässt. Trotz enger Verwandtschaft ergeben sich für die Strukturmodelle beider Verbindungen unterschiedliche Raumgruppen. Für $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ mit der Raumgruppe $P2_1$ weichen die Atomkoordinaten geringfügig von der Spiegelebene der Raumgruppe $P2_1/m$ bei $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ab. ^{31}P -MAS-NMR Untersuchungen von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ zeigen zwei Phosphorlagen und unterstützen das Strukturmodell. Weitere physikalische Untersuchungen von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ unterscheiden sich von dem Verhalten ähnlicher Verbindungen wie AgRhP_2O_7 . Im UV/vis/NIR-Spektrum können die Übergänge $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{1g}$ und $^1A_{1g} \rightarrow ^1T_{2g}$ aufgrund einer starken charge-transfer Bande nicht zugeordnet werden. Zudem zeigt die magnetische Messung einen ungewöhnlich hohen TIP von $\chi_{\text{TIP}} = 158 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{mol}^{-1}$. Leitfähigkeitsmessungen (dc) zeigen den Verlauf eines Heißleiters mit einer Aktivierungsenergie E_A von 1,16 eV, was ein Hinweis auf Silberionenleitfähigkeit darstellt.

Als drittes, zu Beginn der vorliegenden Arbeit unbekanntes Silberrhodium(III)-phosphat, wurde $\text{AgRh}(\text{PO}_3)_4$ beobachtet, welches ein sehr ähnliches Beugungsdiagramm aufweist wie die Phase " $\text{Ag}_2\text{Cr}(\text{PO}_3)_5$ " (Dissertation Wolfshohl [30]). Dessen Indizierung steht noch aus.

Monophosphat-Wolframbronzen (MPTB) wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals mit Rhodium erhalten. Die Substitution von W^{5+} durch eine Kombination von Rh^{3+} und W^{6+} führte zu den drei Verbindungen $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$), $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$). Deren Phasenbildung mit der Temperatur wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie verfolgt und kann gut am Beispiel von $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) nachvollzogen werden (s. Abb. 5.3). Nach dem ersten Syntheseschritt über solution combustion synthesis (SCS) wird ein amorpher Feststoff erhalten. Beim weiteren Tempern bis 600°C bildet sich eine Phase, welche ein Beugungsmuster ähnlich zu kubischem ReO_3 aufweist. Daraus entsteht beim weiteren Erhitzen über 800°C eine Phase mit einem Beugungsmuster von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und einer ReO_3 -ähnlichen Phase mit einem kleinerem Gitterparameter a , welcher sich jenem von "kubischem" WO_3 nähert. Ab einer Temperatur von 1000°C folgt die Bildung von $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$), welche bei 1100°C phasenrein vorliegt und sich ab 1200°C in WO_3 , Rh und vermutlich P_4O_{10} zersetzt.

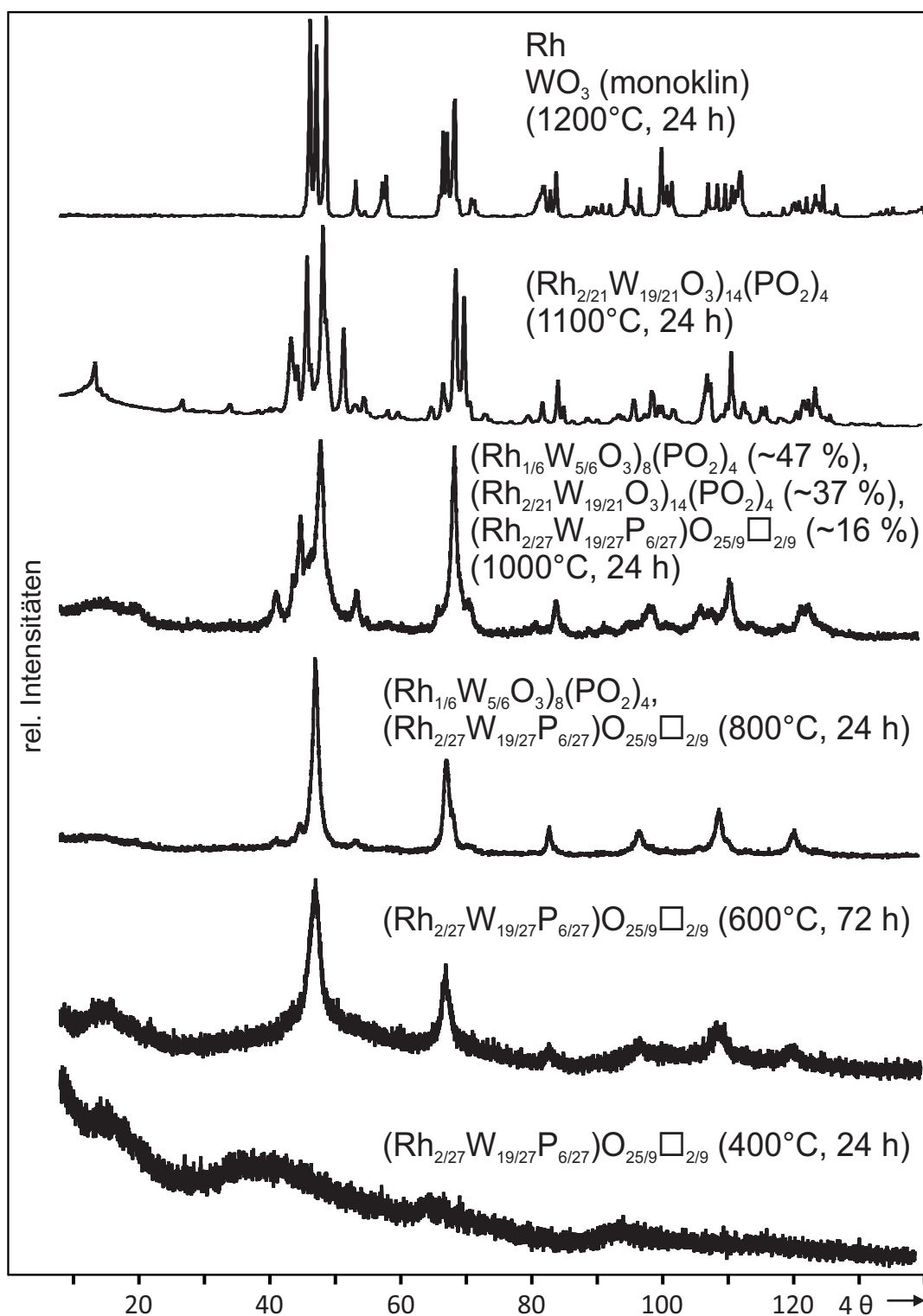


Abbildung 5.3: Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung der Phasenbildung bei $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) nach verschiedenen Temperaturen beginnend mit dem Verbrennungsprodukt der SCS. Gewichtsprozente wurden mit dem Programm MATCH! ermittelt.

Die (Rh,W)-MPTB wurden mittels chemischem Gasphasentransport kristallisiert (Transportmittel Chlor; $950 \rightarrow 900 \text{ }^\circ\text{C}$ für $m = 4$; $1090 \rightarrow 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ für $m = 6$ und 7). Zudem wurden die thermodynamischen Daten von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) mithilfe des Transport- und Zersetzungsverhaltens abgeschätzt. Einkristallstrukturverfeinerungen zeigen, dass die Strukturen isotyp zu jenen der reinen MPTB sind. Zudem zeigen die Einkristalluntersuchungen ein geringes Rhodiumdefizit (durchschnittliche Abweichung: 17,4%) im Vergleich zu den erwarteten Zusammensetzungen mit Rh^{3+} und W^{6+} . Die Konzentration der Rh^{3+} -Ionen nimmt innerhalb der MPTB in Richtung der Mitte der ReO_3 -ähnlichen Schichten zu. Dies steht im Unterschied zu Valenzsummenbetrachtungen nach Pauling [116] und Brown [117] (s. Abb. 5.4). Demnach wird nach dem Prinzip der lokalen Ladungsneutralität erwartet, dass die Rh^{3+} -Ionen in jenen Oktaedern zu finden sind, welche an Phosphattetraeder gebunden sind. Ein Grund für die Abweichung der Verteilung der Rh^{3+} -Ionen kann eine zusätzliche Stabilisierung durch Ladungsmodulation sein. Dabei bilden sich in der Struktur durch die Verletzung der lokalen Ladungsneutralität positiv und negativ geladene Schichten aus, welche einen zusätzlichen Energiebeitrag durch elektrostatische Anziehung liefern. UV/vis/NIR-Spektren und magnetische Messungen weisen zudem auf das Vorhandensein geringer Mengen von W^{5+} hin, was in Übereinstimmung mit dem geringen Rhodiumdefizit der Kristallstrukturanalysen steht.

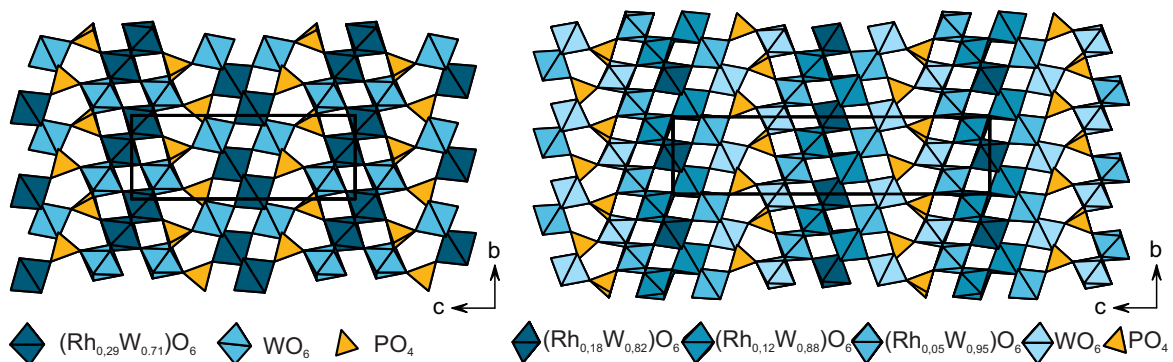


Abbildung 5.4: Polyederdarstellung (Projektion entlang [100]) der Kristallstrukturen von $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$, links) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$, rechts).

6 Präparative Methoden

6.1 Festkörperreaktionen

Viele der in der Arbeit vorliegenden Verbindungen kristallisierten durch die Reaktion mehrerer Feststoffe. Klassische Festkörperreaktionen von Pulvern beruhen dabei auf dem Prinzip der Diffusion. Im Unterschied zu Reaktionen in der Gasphase oder in flüssigem Medium sind die Diffusionskonstanten gering ($\leq 10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) und die Diffusionswege im Vergleich zur Korngröße lang, sodass die Diffusionsgeschwindigkeit der Kationen bestimmend für die Gesamtreaktion ist. Festkörperreaktionen hängen stark von der Temperatur ab und lassen sich mit einem parabolischen Wachstumsgesetz beschreiben (s. Gleichung 6.1.1). [127]

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x^{-1} \quad (6.1.1)$$

Zu Beginn der Festkörperreaktion erfolgt die Keimbildung des Produkts. Der Produktkeim muss dabei eine kritische Größe erreichen, da ein Gleichgewicht zwischen der negativen freien Bildungsenthalpie und der positiven Oberflächenenergie herrscht. Falls die Kristallstruktur von Edukten und Produkten unterschiedlich ist, müssen bei der Keimbildung zudem andere Effekte wie die Reorganisation der Kristallstruktur an der Kontaktfläche berücksichtigt werden.[128]

Nach erfolgter Keimbildung hängt die Geschwindigkeit der Produktbildung von zwei Größen ab. Zum einen ist die Kontaktfläche der Edukte entscheidend, welche stark von der Partikelgröße abhängt und durch Verreiben der Edukte vergrößert werden kann. Zum anderen ist die Diffusionsstrecke der Ionen entscheidend, welche durch Pressen des Pulvers verringert werden kann. Da die Diffusionsstrecke der Edukte mit zunehmender Produktbildung größer wird, können neue Grenzflächen durch wiederholtes Verreiben des Pulvers geschaffen werden. Eine Erhöhung der Temperatur kann zudem die Diffusionsgeschwindigkeit erhöhen, bei klassischen salzartigen Verbindungen findet eine messbare Reaktion ab etwa 57% des Schmelzpunktes einer Komponente statt (Tamann-Temperatur). [129] Wenn aus technischen (maximale Betriebstemperatur eines Ofens) oder chemischen (z. B. metastabilen Phasen) Gründen die Schmelztemperaturen deutlich unterschritten werden, hilft in solchen Fällen der Zusatz eines Mineralisators (z. B. Phosphorsäure, Iod). Dieser ermöglicht durch alternative Reaktionswege eine Kristallisation bei geringerer Temperatur.

6.2 Kieselglasampullen

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen und Reaktionen wurden bis auf wenige Ausnahmen Voll- und Halbampullen aus Kieselglas (Quarzglas) verwendet. Bei Kieselglas handelt es sich um nahezu reines Siliziumdioxid, welches eine Reihe wünschenswerter Eigenschaften aufweist. Dazu zählt ein geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient (durchschnittlich $5,0 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$), eine hohe Erweichungstemperatur ($\vartheta \geq 1600 \text{ }^\circ\text{C}$) sowie eine geringe Wärmeleitfähigkeit ($\lambda \leq 2,68 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). [130] Darüber hinaus zeichnet sich Kieselglas durch eine hohe chemische Beständigkeit aus. Angegriffen wird es unter Normalbedingungen nur durch Flußsäure, Phosphorsäure sowie Alkali- und Erdalkalimetallschmelzen.

Die Bearbeitung des Kieselglases wird durch die hohe Schmelztemperatur mit einem Knallgasbrenner vorgenommen, welcher nach dem Prinzip des „Daniell’schen“ Hahns betrieben wird und Temperaturen bis zu $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht.[5] Für die Herstellung von Halb- und Vollampullen werden zunächst Kieselglasrohre mit einer Wandstärke von $1,2 \text{ mm}$ und einem Innendurchmesser von 15 mm mit einem Diamanttrenner geritzt und in 30 cm lange Stücke gebrochen. Die abgetrennten Rohre werden mittig mit dem Knallgasbrenner erhitzt, sodass die erhitzte Stelle zusammenfällt und schließlich zur Teilung des Rohres in zwei Halbampullen führt. Da bei hohen Temperaturen unter reduzierenden Bedingungen (Wasserstoff) Siliziumdioxid als feiner Staub transportiert werden kann, werden die so erhaltenen Ampullen mit handelsüblichem Spülmittel und entmineralisiertem Wasser gereinigt und anschließend getrocknet.

Die für den chemischen Gasphasentransport benötigten Vollampullen werden aus den zuvor gefertigten Halbampullen hergestellt. Dazu wird ein Schliff (NS 19,5) an das offene Ende der Halbampulle geschmolzen. Da bei dem festen Verschmelzen beider Enden die Ampulle zusammenfällt, wird währenddessen mit einem auf den Schliff aufgesetzten Mundstück ein Gegendruck erzeugt. Nach erneutem Reinigen und Trocknen der Ampulle wird diese in der multifunktionellen Vakuumapparatur (s. Abschnitt 6.3) evakuiert und für 6 h bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, um an der Glaswand gebundenes Wasser zu entfernen.[131] Daraufhin werden die ausgeheizten und abgekühlten Ampullen mit Argon geflutet und mit den Reaktanden befüllt, welche in einem Probenglas an einem Glasstab befestigt sind. Die Reaktanden werden mit flüssigem Stickstoff eingefroren und die Ampulle mit dem Knallgasbrenner verjüngt, sodass eine dünne Kapillare entsteht. Nach erneuter Evakuierung wird die Kapillare mit dem Knallgasbrenner durchtrennt und das Ende vorsichtig verschmolzen. Zur Entfernung von anhaftenden Verunreinigungen an der Oberfläche der Vollampulle wird diese zuletzt mit Aceton gereinigt.

6.3 Multifunktionelle Vakuumapparatur

Für das Ausheizen und Anfertigen der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Vollampullen wird die in Abbildung 6.3.1 gezeigte multifunktionelle Vakuumapparatur verwendet. Dabei können bis zu vier Ampullen jeweils separat evakuiert, ausgeheizt und mit Argon geflutet werden. Für das anliegende Hochvakuum sorgt eine Drehschieberpumpe (Firma Edwards, BS5000-11), welche mit zwei stickstoffgekühlten Fallen vor Kontamination geschützt wird. Die Apparatur kann alternativ mit Argon geflutet werden, welches vorab über Schwefelsäure, Kaliumhydroxid, ein Molekularsieb und Phosphorpentoxid getrocknet wurde. Zusätzlich lassen sich die Öfen, welche zum Ausheizen von Ampullen verwendet werden, variabel über die Ampullen schieben.

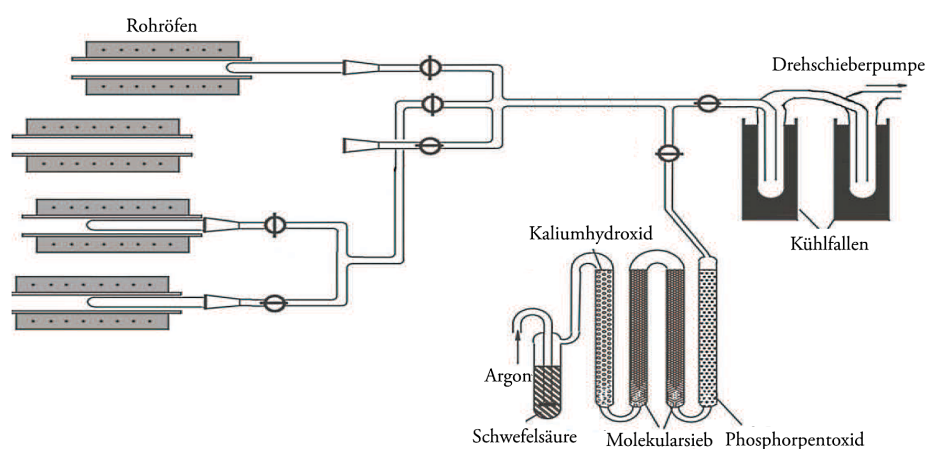


Abbildung 6.3.1: Schematische Zeichnung der Vakuumapparatur nach [132].

6.4 Öfen

Zum Erhitzen der Substanzen wurden je nach Art des Experiments und Gefäßmaterials Kammeröfen oder Röhrenöfen der Firma Nabertherm benutzt. Die Laborkammeröfen des Modells L 5/12 mit Reglern des Typs B170 bzw. B180 lassen sich auf $\pm 1^\circ\text{C}$ genau bis zu einer Maximaltemperatur von 1200°C regeln. Der verhältnismäßig große Innenraum mit Abmessungen von $20 \times 17 \times 13$ cm erlaubt das Tempern mehrerer Ampullen gleichzeitig, jedoch kann es zu einer ungleichmäßigen Temperaturverteilung im Innenraum kommen. Beheizt werden die Öfen von zwei keramischen Heizplatten auf der Ober- und Unterseite des Innenraums, in welchem Wicklungen von Kanthaldraht (Kanthal-A1: 22 % Cr, 5,8 % Al, 72,2 % Fe) eingelassen sind. Eine höhere Temperatur bis zu 1500°C und genauere Temperaturverteilung können in Röhrenöfen des Typs 30-200/15 mit Reglern der Firma Eurotherm des Typ 2408 erreicht werden. Die Heizwicklungen liegen dabei um ein Keramikrohr herum, wodurch genaue Heiz-

und Abkühlraten eingehalten werden können. Das Ausheizen von Ampullen erfolgt über Einzonrohröfen, welche aus einem Pythagorasrohr von 4 cm Innendurchmesser und 64 cm Länge mit einer Heizwicklung aus Kanthaldraht bestehen. Reaktionen in geschlossenen Ampullen erfolgen in Zweizonrohröfen des Typs LOBA 1200-45-600-2 der Firma HTM Reetz, welche ebenfalls mittels Kanthaldrahtwicklungen bis zu 1200 °C geheizt werden können. Im Unterschied zu den Einzonrohröfen sind diese mit zwei separaten Wicklungen und Thermoelementen ausgestattet, sodass es möglich ist, einen Temperaturgradienten entlang der Ampulle einzustellen. Die Regelung aller Öfen erfolgt über Eurothermregler mit NiCr-Ni Messfühlern (Typ K).

6.5 Chemischer Gasphasentransport

Der chemische Gasphasentransport (*chemical vapour transport* - CVT) ist eine häufig genutzte Methode, um Kristalle aus der Gasphase abzuscheiden. Dabei wird eine feste Phase (A) mit einem Transportmittel (B, z. B. Cl₂, I₂) in einem geschlossenen System verflüchtigt und an einer anderen Stelle wieder abgeschieden. Die zugrunde liegende Reaktion muss dabei reversibel sein (s. Gleichung 6.5.1).



Der Ort der Verflüchtigung wird dabei als Quelle bezeichnet, der Ort der Abscheidung als Senke. Damit ein Transport über die Gasphase stattfinden kann, müssen die Potentiale der Quellen- und Senkenseite unterschiedlich sein. Dies kann beispielsweise durch eine unterschiedliche Temperatur der Quellen- und Senkenseite erreicht werden. Durch die Temperaturdifferenz sind die Partialdrücke der gasförmigen Komponenten unterschiedlich, sodass ein gerichteter Transport entlang des Partialdruckgradienten nach dem Prinzip der Diffusion stattfinden kann. Die Richtung des Transports hängt vom Vorzeichen der Reaktionsenthalpie von Gl. 6.5.1 ab. Unterschieden wird ein exothermer Transport von T₁ nach T₂ (Def.: T₂ > T₁) und ein endothermer Transport von T₂ nach T₁.

Bei manchen Systemen ist ein *nicht-stationärer* Transport möglich, bei dem im zeitlichen Verlauf mehrere Phasen kristallisieren. Gezeigt wurde dieses Verhalten beispielsweise beim Transport von Rhodiumoxid.[22] Um eine Kristallisation zu erreichen, können bei geringen Transportraten eine kurze Transportdauer sowie eine hinreichend große Menge Ausgangsbodenkörper zu einem *quasi-stationären* Transport führen. Die Transportrate lässt sich nach Gleichung 6.5.2 berechnen. [110]

$$\dot{n}(A) = \frac{n(A)}{t'} = \frac{x}{z} \cdot \frac{\Delta p(C)}{\Sigma p} \cdot \frac{\bar{T}^{0,75} \cdot q}{s} \cdot 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{h}^{-1}\text{)} \quad (6.5.2)$$

$\dot{n}(A)$	Transportrate [$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$]
t'	Dauer des Transportexperimentes [h]
x, z	stöchiometrische Koeffizienten der Transportgleichung 6.5.1
$\Delta p(C)$	Partialdruckdifferenz der transportwirksamen Spezies C [bar]
Σp	Gesamtdruck [bar]
\bar{T}	mittlere Temperatur von T_1 und T_2 [K]
q	Ampullenquerschnitt [cm^2]
s	Diffusionsstrecke [cm]

Eine komfortable Methode, einen Transport vor einem Experiment zu simulieren oder nach einem Transport die thermodynamischen Daten zu überprüfen, bildet die Modellierung des Transports mit dem Programm CVTrans. [112] Dabei kann mit den thermodynamischen Daten aller beteiligten Stoffe (Standardbildungsenthalpie, Standardbildungsentropie, Wärmekapazitätsfunktion) die bei den Transporttemperaturen herrschenden Partialdrücke und Aktivitäten, Transportraten und Zusammensetzungen der Bodenkörper berechnet werden. Die zur Berechnung notwendigen Daten können aus Literaturwerken entnommen werden oder müssen im Verlauf der Rechnung optimiert werden.

6.6 Solution Combustion Synthesis

Einige der angestrebten Zielverbindungen wurden mittels solution combustion synthesis (SCS) hergestellt. Im Unterschied zu klassischer Festkörpersynthese können so vor allem metastabile Zwischenstufen erreicht werden. Zudem sind die Edukte nach der SCS durch eine hohe Oberfläche reaktionsfreudiger als definiert zusammengesetzte und gut durchkristallisierte Ausgangsverbindungen.

Die SCS ist eine Abwandlung der self-propagating high temperature synthesis (SHS), zusätzlich zur SHS werden die Edukte jedoch zuvor in Lösung gebracht.[128] Erste Erwähnungen der SCS stammen von Patil und Ravindranthan von 1985 bzw. 1986 als Nebenreaktion der thermischen Zersetzung von Metall-Hydrazin-Carboxylat-Derivaten zu metastabilen Metalloxiden.[133, 134] Seitdem ist die SCS eine beliebte Methode, um metastabile und nanokristalline Feststoffe herzustellen.

Der Ablauf einer SCS ist in Abb. 6.6.1 dargestellt. Zunächst werden die wasserlöslichen Edukte mit einem Zusatz oxidierender Säure wie Salpetersäure aufgelöst. Die Säure, welche als Oxidationsmittel fungiert, wird im großen Überschuss zugesetzt, da während der Verbrennung von edelmetallhaltigen Verbindungen (z. B. Rhodium) eine Reduktion des Metalls unterbunden werden soll. Zu den gelösten Edukten werden Reduktionsmittel gegeben, welche beim späteren Verbrennen in einer Redoxreaktion mit dem Oxidationsmittel reagieren. Um eine vorzeitige Fällung schwerlöslicher Verbindungen beim Einkochen zu verhindern, sollen die Metallkationen durch Komplexbildung in der Lösung gehalten werden. Daher werden häufig Chelatliganden wie Glycin oder

Zitronensäure verwendet. Die Menge des Komplexbildners hängt dabei von der üblichen Koordinationszahl der Metalle ab, die meist in oktaedrischer Koordination vorliegen. Empirische Untersuchungen zeigen, dass Metallkationen unterschiedlich gut von verschiedenen Komplexbildnern bevorzugt werden, beispielsweise begünstigt Glycin die Komplexierung von Chrom, Harnstoff die von Aluminium.[135] Im Rahmen dieser Arbeit hat sich Glycin als guter Chelatligand erwiesen, welcher im Unterschied zu Zitronensäure nicht für eine Reduktion des Edelmetalls sorgt.

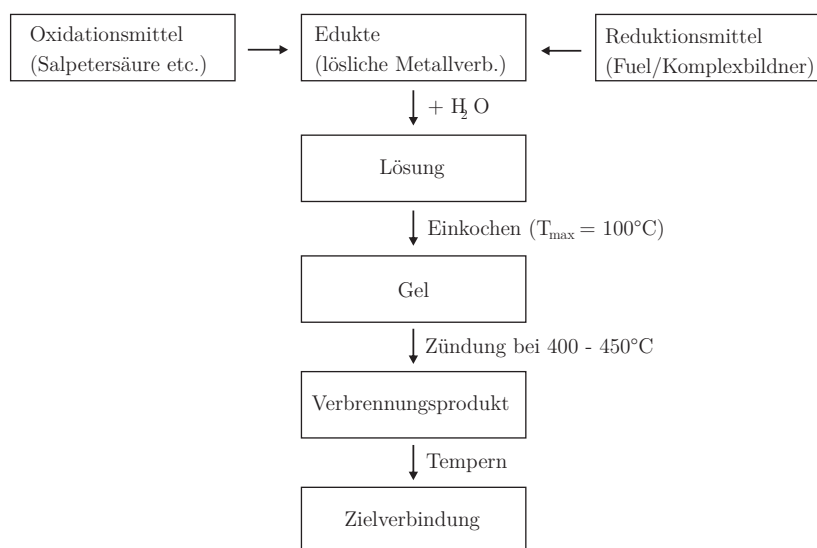


Abbildung 6.6.1: Schematischer Ablauf einer Solution Combution Synthese (SCS).

Nach dem Eindampfen der Lösung wird das Reaktionsgemisch in einem vorgeheizten Ofen ($400 \leq \vartheta \leq 450^\circ\text{C}$) zur Reaktion gebracht. Charakteristisch ist dabei eine kurze, schnelle Verbrennungsreaktion mit einer durch das Reaktionsgemisch verlaufenden Flammfront. Die freigesetzte, absolute Wärmemenge hängt von Art, Menge und Verhältnis des Oxidations- und Reduktionsmittels ab. Für den Liganden Glycin haben Untersuchungen gezeigt, dass auch Temperaturen von mehr als 1000°C erreicht werden können [136]. Da diese jedoch nur lokal und kurzzeitig im Reaktionsgemisch auftreten, bleibt die Verteilung der Komponenten ungeordnet. Deshalb ist es vergleichsweise einfach möglich, metastabile Produkte zu erhalten. Durch Nachtempern der amorphen Intermediate kann eine Kristallisation der Produkte erreicht werden.

7 Analytische Methoden

7.1 Röntgenbeugung

7.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Untersuchung kristalliner Materie eignen sich besonders röntgenographische Methoden, da die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung im Bereich der atomaren Abstände liegt. Bedingt durch die Periodizität eines Kristalls können in einem Translationsgitter Netzebenen formuliert werden, welche mit den Millerschen Indizes (hkl) beschrieben werden. An den Netzebenenscharen kann Röntgenstrahlung nach der von Bragg formulierten Gleichung gebeugt werden. Jede Substanz weist dabei durch einen unterschiedlichen Netzebenenabstand ein charakteristisches Beugungsmuster auf.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (7.1.1)$$

n	Beugungsordnung	d	Netzebenenabstand
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung	θ	Beugungswinkel

Im Rahmen dieser Arbeit wurden röntgenografische Untersuchungen an Pulvern mittels einer IP-Guinierkamera durchgeführt. Die Guiniertechnik unterscheidet sich von anderen in Transmission messenden Methoden (wie der Debye-Scherrer-Technik) dadurch, dass ein quasi-fokussierter Röntgenstrahl verwendet wird und die Probe sich nicht im Zentrum einer kreisförmigen Kammer, sondern am Rand davon befindet (s. Abb. 7.1.1). [137] Ein Vorteil der Guiniertechnik ist dabei eine kurze Belichtungszeit, die Verwendung relativ geringer Mengen Analysesubstanz sowie eine hohe Auflösung. Die zu untersuchende Probe wird in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver verrieben und auf einen Träger mittels einer Suspension in Ethanol aufgetragen. Der Probenhalter ist dabei mit einer röntgentransparenten Mylarfolie (Typ TF-160, Fluxana GmbH & Co.KG) bedeckt. Der Großteil der Messungen wurde mit einer Guinierkamera des Modells G670 der Firma Huber Diffraktionstechnik GmbH & Co KG durchgeführt. Als Strahlungsquelle wird eine Röntgenröhre mit einer Kupferanode benutzt, welche mit einer Spannung von 40 keV und 30 mA betrieben wird. Zur Trennung von der kontinuierlichen Bremsstrahlung und charakteristischen Röntgenstrahlung wie Cu-K α_2 oder Cu-K β wird die zur Beugung verwendete Cu-K α_1 -Strahlung an der Netzebene (111) eines gebogenen Germaniumeinkristalls monochromatisiert und durch eine Krümmung des Monochromators fokussiert. Daraufhin fällt der Strahl auf die sich bewegende Probe, sodass mehr Kristallite in Reflexionsstellung stehen. Aufgrund der verwendeten Transmissionsgeometrie ist nach der Probe im Strahlengang ein Primärstrahlfänger

angebracht. Da auf dem Fokalkreis sowohl die Probe wie auch der Detektor liegen, wird anstatt des Winkels 2θ der doppelte Beugungswinkel 4θ gemessen. Bei Verwendung eines Films ist der Radius des Fokalkreises so groß, dass auf dem Detektor 1 mm Länge einem Beugungswinkel von 1° in 4θ entspricht. Im Rahmen der IP-Guiniertechnik kann durch das elektronische Auslesen jedoch der Radius des Fokalkreises variabel angepasst werden, da die Aufnahme elektronisch skaliert werden kann. Die Detektion der gebeugten Strahlung erfolgt mit einer röntgensensitiven Fotoplatte, die auch als *imaging plate* (IP) bezeichnet wird. Diese besteht aus einer BaFBr-Schicht, welche mit Eu^{2+} dotiert ist. Auftreffende Röntgenstrahlung oxidiert das Europium zu Eu^{3+} , wobei das frei gewordene Elektron als Farbzentrum in der BaFBr-Schicht gefangen bleibt. Das Auslesen der Fotoplatte erfolgt durch Photolumineszenz. Der Film wird dazu mit einem roten Diodenlaser (typischerweise $\lambda = 633 \text{ nm}$ [138]) angeregt, wobei das Europium unter blauer Lichtemission relaxiert und detektiert werden kann. Gelöscht wird die *imaging plate* zur erneuten Verwendung mit weißem Licht einer integrierten Halogenlampe im Inneren der Apparatur.

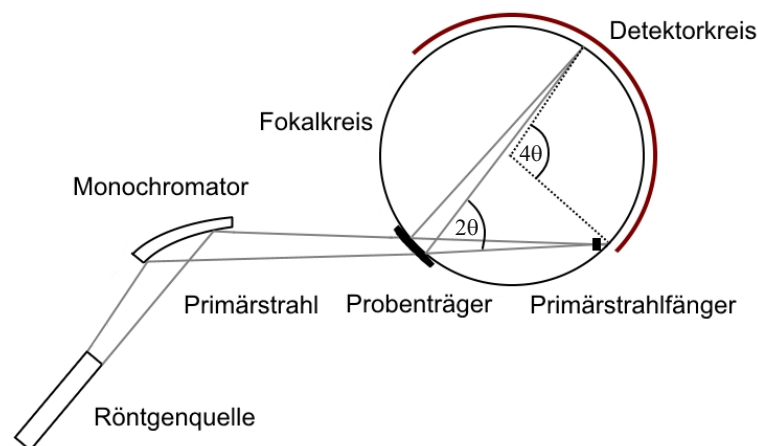


Abbildung 7.1.1: Strahlengang in einer Guinierkamera nach [139].

Messungen für Rietveldanalysen wurden mit einer Kamera des Modells STOE Stadi P der Firma STOE GmbH & Co KG, Darmstadt durchgeführt. Die Kamera kann sowohl in Transmission in der Debye-Scherrer-Geometrie als auch in Reflexion in der Bregg-Brentano-Geometrie operieren, für Messungen dieser Arbeit wurde die Debye-Scherrer-Geometrie verwendet. Die Kamera misst mit monochromatisierter $\text{Co-K}\alpha_1$ -Strahlung und verwendet einen STOE IP-PSD Detektor. Der Vorteil für Rietveldanalysen besteht in einer höheren Auflösung durch die längerwellige Kobaltstrahlung und die geringere Asymmetrie der Reflexe in kleinen Winkelbereichen im Vergleich zu der Guiniertechnik.

Durch die Auftragung der gemessenen Intensität gegen den Beugungswinkel 4θ mittels eines Zeichenprogramms wie beispielsweise Origin [140] wird ein charakteristisches

Diffraktogramm erhalten. Hiermit sind Aussagen über die Zusammensetzung einer Probe möglich. Zu diesem Zweck können Simulationen von Beugungsdiagrammen bekannter Kristallstrukturen aus der *Inorganic Crystal Structure Database* [141] mittels der Programme LAZY-Pulverix [142] und GINA [143] erstellt und mit der Aufnahme verglichen werden. Alternativ ist der direkte Vergleich mit Reflexen aus der PDF-2-Datenbank [144] oder der COD Datenbank [145] zur Identifikation möglich.

Die Berechnung von Gitterkonstanten anhand der Beugungswinkel unbekannter Verbindungen ist auf zwei Arten möglich. Mit dem Programm SOS [81] können Gitterparameter bekannter oder isotypen Kristallstrukturen optimiert werden. Dabei muss zusätzlich ein Tiefquarz-Standard vermessen werden, um eine Nullpunktverschiebung der Reflexe ermitteln und korrigieren zu können. Das Programm SOS berechnet daraufhin nach Indizierung der Reflexe mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Gitterkonstanten. Für unbekannte Verbindungen werden die Beugungswinkel der Reflexe eines Pulverdiffraktogramms mit dem Programm WinPLOTTR [146] bestimmt und mithilfe des Programms DICVOL [68] einem Indizierungsversuch unterzogen.

7.1.2 Rietveldverfeinerungen

Die Kristallstrukturverfeinerung aus Röntgenpulverdaten ist ein von Hugo M. Rietveld entwickeltes Verfahren. Die Grundlage dabei bildet die Profildekonvolution, mit der es möglich ist, anhand des Profils die Intensität einzelner Reflexe zu berechnen. Zunächst diente die Rietveldmethode zur Extraktion von Intensitätsdaten für eine Strukturlösung. Durch die Kombination der Berechnung der Intensitäten und der Anpassung der Regionen der Profilüberschneidungen mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate können Strukturverfeinerungen vorgenommen werden. [147]

Für eine Strukturverfeinerung anhand von Einkristalldaten liegt üblicherweise eine Überbestimmung der Strukturparameter vor. Das wird durch die Messung einer großen Zahl von Reflexen (Messung zu hohen Beugungswinkeln) erreicht. In einer Röntgenpulveraufnahme können Reflexe zusammenfallen oder durch den Beugungswinkel nicht unterscheidbar sein, sodass die Anzahl an Observablen im Unterschied zu einer Einkristallaufnahme geringer ist und daher zu hohen Beugungswinkeln gemessen wird. Mit den beobachteten Observablen können allerdings Parameter eines Strukturmodells an das Beugungsbild angepasst und somit verfeinert werden.

Während der Anpassung des Profils wird versucht, die Messpunkte mit analytischen Funktionen zu beschreiben und die Funktionsparameter im Verlauf der Verfeinerung zu optimieren. Die Grundlage des Verfahrens liegt in der Minimierung der kleinsten Fehlerquadrate des Funktionsparameters S , welcher durch den gewichteten Vergleich der gemessenen Daten ($y_i(o)$) mit den jeweils zugehörigen, berechneten Daten ($y_i(c)$) gewonnen wird (s. Gleichung 7.1.2).[148]

$$S_y = \sum_i w_i (y_i(o) - y_i(c))^2 \quad (7.1.2)$$

Die einzelnen Datenpunkte errechnen sich nach Gleichung (7.1.3). [149]

$$y_i(c) = s \sum_K H_K \cdot L_K \cdot P_K \cdot A \cdot S_r \cdot E_X \cdot |F_K| \cdot \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) + y_{ib} \quad (7.1.3)$$

s	Skalierungsfaktor	K	h,k,l eines Bragg-Reflexes
L_K	Lorentzfaktor	H_K	Flächenhäufigkeitsfaktor
P_K	Texturfaktor	S_r	Faktor der Oberflächenrauigkeit
E_X	Extinktionsfaktor	F_K	Strukturfaktor
$2\theta_K$	berechnete Position Bragg-Reflex		
y_{jb}	Untergrundintensität am j-ten Messpunkt		

Durch die Anwendung der kleinsten Fehlerquadrate lässt sich ein Satz von Normalgleichungen erstellen, welche die Ableitungen der berechneten Intensitäten bezogen auf jeden Parameter enthalten. Das Lösen der Normalgleichungen durch Inversion der Normalmatrix ergibt Werte für die zu optimierenden Parameter.

Das bei der Messung erhaltene Pulverdiffraktogramm enthält nicht nur Informationen, welche sich aus der Struktur der Substanz ergeben, sondern auch messspezifische Parameter, welche sich aus dem Aufbau und Art der Röntgenbeugung ergeben. Bei der Rietveldmethode können damit sowohl globale wie auch stoffspezifische Parameter optimiert werden [147].

Globale Parameter

- Nullpunktverschiebung
- Instrumentelles Profil
- Profilasymmetrie
- Untergrund
- Absorption

Stoffspezifische Parameter

- Skalierungsfaktor s
- Zellparameter
- Atomkoordinaten x_i, y_i, z_i
- Besetzungsfaktor N_i
- Profil der probenbedingten Profilbreite
- Temperaturfaktor B_i
- Textur
- Kristallitgröße und Mikroeigen Spannung
- Extinktion

Jeder dieser Parameter wird unabhängig voneinander mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Da es sich jedoch um eine mathematische Operation handelt, werden die Parameter unabhängig von physikalischer Bewandnis berechnet, sodass eine gegenseitige Fehlerkompensation auftreten kann. Hierdurch können Aussagen zur tatsächlichen Qualität einer Verfeinerung nicht nur auf Grundlage von Gütefaktoren getroffen werden, sondern müssen auch im kristallchemischen Kontext sinnvoll erscheinen. Im Laufe der Verfeinerungen kann die Freiheit der zu verfeinernden Variablen durch „Constraints“ oder „Restrains“ verringert bzw. eingeschränkt werden. Dies kann sinnvoll sein, um die Anzahl der Variablen im Falle der Constraints oder die Größe der Variablen im Falle der Restrains zu beeinflussen. Übliche, abhängige Parameter sind

beispielsweise Bindungslängen oder -winkel, welche fixiert oder eingeschränkt werden können, um ein lokales Minimum während der Verfeinerung zu umgehen.

Rietveldverfeinerungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programmpaket FullProf [150] durchgeführt. Die Rohdaten der Messungen wurden mit dem Programm WinPLOTR [146] eingelesen und Messpunkte des Untergrunds der Messung manuell bestimmt. Während der Optimierung wurde der Untergrund durch eine lineare Interpolation von verfeinerten Messpunkten berechnet. Als Profildfunktion ist eine Voigt-Funktion wünschenswert, welche zur Beschreibung eines Profils eine Faltung aus Gauss- und Lorentzfunktion verwendet. Benutzt wurde die Thomson-Cox-Hastings Pseudo-Voigt Funktion (TCH) [95] mit axialer Divergenzkorrektur [151], welche eine Linearkombination einer Gauss- und Lorentzfunktion darstellt und messspezifische Größen der Röntgenkamera berücksichtigt (s. Gleichung 7.1.4).

$$TCH = \eta L + (1 - \eta)G \quad (7.1.4)$$

Die Güte einer Verfeinerung wird mithilfe der R-Werte (Residuen) abgeschätzt. Einerseits kann durch den Vergleich der beobachteten ($y_{i(o)}$) und berechneten ($y_{i(c)}$) Intensitäten der *Bragg*-R-Wert ermittelt werden, welcher ein gängiger Gütefaktor in der Kristallstrukturanalyse ist (s. Gleichung 7.1.5). [152]

$$R_B = \frac{\sum |I_{i(o)} - I_{i(c)}|}{\sum I_{i(o)}} \quad (7.1.5)$$

I_i integrale Intensitäten

Andererseits kann die Qualität der Verfeinerung an dem Profilübereinstimmungsindex R_{wp} abgeschätzt werden (s. Gleichung 7.1.6). [152]

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{i(o)} - y_{i(c)})^2}{\sum w_i (y_{i(o)})^2}} \quad (7.1.6)$$

Beide R-Werte können mit oder ohne Untergrundkorrektur berechnet werden. Ein weiterer wichtiger Übereinstimmungsfaktor ist der Goodness of Fit (GooF, S , χ) (s. Gleichung 7.1.7). [152]

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_{i(o)} - y_{i(c)})^2}{J - P}} \quad (7.1.7)$$

J Anzahl der Messpunkte

P Anzahl der verfeinerten Parameter

Zur grafischen Darstellung der Güte einer Rietveldverfeinerung wird neben dem gemessenen auch das berechnete Profil aufgetragen und die Abweichung als Differenzplot

abgebildet.

Trotz aller Vorzüge der Methode lässt sich ein Profil nur endlich gut beschreiben, einen großen Einfluss auf die Qualität hat der gemessene Datensatz und die Kristallinität der Probe. Die Schwächen der Methode liegen in einer ungenauen Beschreibung der Texturen, der Schwierigkeit, amorphe Phasen zu quantifizieren und Fehlordnungen in Kristallen zu bestimmen [149].

7.1.3 Strukturlösung und -verfeinerung mit Energieoptimierung

Falls kein Einkristall eines kristallinen Feststoffs erhalten werden kann, muss für eine Strukturlösung auf Röntgenpulverdaten zurückgegriffen werden. Aus integrierten Reflexen von Röntgenpulverdaten kann theoretisch zwar ein Strukturfaktor ermittelt werden, wodurch eine Lösung mit Methoden ähnlich zu Einkristalldaten möglich ist (Patterson-Methode oder Direkte Methoden). Bei Röntgenpulverdaten fallen allerdings oft Reflexe zusammen und die Intensität ist noch von weiteren Parametern abhängig (z. B. Textureffekte), sodass bei Strukturlösungen auf andere Methoden zurückgegriffen wird. Das am häufigsten verwendete Verfahren stellt dabei das *simulated annealing* Verfahren dar. Dazu wird eine zufällige Startkonfiguration gewählt und durch Verschieben der Atome im Realraum die Energie optimiert. Dabei wird meist die Kostenfunktion aus der Differenz der gemessenen und berechneten Intensitäten minimiert. Voraussetzung für die sogenannte Realraummethode ist die Kenntnis der Zellmetrik und des Zellinhalts.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für Strukturlösungen aus Pulverdaten das Programm ENDEAVOUR benutzt. [94] Im Unterschied zu anderen Programmen optimiert ENDEAVOUR nicht nur die Kostenfunktion der Intensität der Pulverdaten, da diese oft in lokalen Minima gefangen bleiben. Stattdessen wird über die Kombination der Kostenfunktionen der Pulverdaten und der potentiellen Energie des Systems (beispielsweise durch ein einfaches Abstoßungsmodell oder Lennard-Jones-Potential) versucht, das globale Minimum zu erreichen („Paretooptimierung“, s. Gleichung 7.1.8). [153]

$$C = \alpha E_{pot} + (1 - \alpha) R_B \quad (7.1.8)$$

E_{pot} potentielle Energie der Atomanordnung
 R_B Bragg-Übereinstimmungsfaktor
 α Wichtungsfaktor („Paretoparameter“)

Für eine Rechnung mit ENDEAVOUR sollte die Zusammensetzung bekannt sein. Falls nicht ganzzahlige Zellinhalte vorliegen, muss eine Superzelle verwendet werden. Um die Anzahl der Variablen zu verringern, können Symmetrieoperationen in Form von Raumgruppen oder feste Strukturfragmente vorgegeben werden. Dies spart Rechenzeit und kann schneller zu einer sinnvollen Strukturlösung führen.

Neben der Rietveldmethode, welche zur Strukturverfeinerung vor allem experimentelle Daten nutzt, kann auch eine Strukturrelaxation durch Minimierung der Energie erfolgen. Besonders geeignet dafür sind *ab initio* DFT-Rechnungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Kristallstrukturrelaxation das *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP, v.5.4.4) [96–98] verwendet. Als Basissatz wird mit ebenen Wellen gerechnet, da die Änderung der Orbitalenergie einfach durch Fouriertransformation beurteilt werden kann. Die obere Grenze der Energie von planaren Wellen wurde für die Rechnungen in dieser Arbeit auf 600 eV gesetzt. Um die Anzahl der ebenen Wellen und damit die Rechenzeit gering zu halten, wurde das Potential der kernnahen Elektronen als konstant angenommen („frozen core approximation“) und ein Pseudopotential statt eines exakten Potentials verwendet (*projector augmented-wave*) (PAW) [154]. Als Funktional wurde das meta-GGA Funktional *SCAN* („strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional“) genutzt. [99] Die Strukturen werden als relaxiert betrachtet, wenn die Stresstensoren aller Kräfte kleiner als 0,001 eV/Å waren.

7.1.4 Einkristallstrukturanalyse

Neben röntgenographischen Untersuchungen an Pulvern wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen durchgeführt. Dazu wurden nach erfolgreicher Einkristallzüchtung Kristalle unter dem Lichtmikroskop ausgewählt, welche eine ausreichende Größe ($\geq 0,1$ mm) und möglichst frei von Verwachsungen und Rissen waren. Der ausgewählte Kristall wurde mit wenig perfluoriertem Schlifffett (FOMBLIN Y HVAC 140/30, Solvay, Brüssel) auf der Spitze eines Glasfadens fixiert, welcher wiederum mit Wachs auf einem Probenträger aus Messing befestigt wurde. Der Probenträger wurde im Anschluss auf einen Goniometerkopf montiert und im euzentrischen Punkt des Einkristalldiffraktometers ausgerichtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Daten mit einem Bruker Nonius Kappa-CCD Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Firma Bruker AXS, B.V., Delft, Niederlande) gesammelt. Die für die Messung benötigte Röntgenstrahlung stammte aus einer Molybdän-Röntgenröhre und wurde mit einem Graphiteinkristall monochromatisiert (Mo-K α_1 , $\lambda = 0,71073$ Å). Während der Messung erfolgt die Orientierung des Kristalls im Raum mithilfe der Kappa-Geometrie. Dabei gibt es vier Drehachsen (s. Abb. 7.1.2): Eine ω -Achse und eine koaxiale θ -Achse des Detektors, welche eine horizontale Drehung erlauben. Eine dritte κ -Achse ist 50° gegen die Horizontale geneigt. Die letzte φ -Achse ist wiederum 50° gegen die κ -Achse (100° im Bezug zur Horizontalen) befestigt und beschreibt die Drehung des Goniometerkopfes. [155]

Die κ -Geometrie erlaubt es, eine Kühlung mit flüssigem Stickstoff oberhalb des Einkristalls einzurichten. In der vorliegenden Arbeit wurden alle Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt, lediglich in begründeten Ausnahmefällen wie beispielsweise Ionenbeweglichkeit wurden zusätzlich Messungen bei tieferen Temperaturen realisiert. Als Detektor kam ein CCD-Flächenzähler (Charge Coupled Device) mit lichtempfindlichen Dioden und einem Durchmesser von 95 mm zum Einsatz. Dieser ist mit

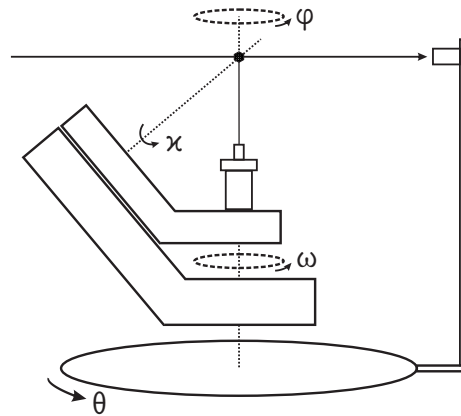


Abbildung 7.1.2: Anordnung der Achsen im κ -Einkristalldiffraktometer nach [156].

einer Fluoreszenzschicht aus Gadoliniumoxidsulfid ($\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$) beschichtet, um die einfallende Strahlung in längerwelliges Licht umzuwandeln. Die Detektorfläche des CCD-Flächenzählers wird groß gehalten, indem die Röntgenstrahlung mit einem größeren Schirm eingefangen und über Lichtleiter zum Detektor geleitet wird.

Die Rohdaten wurden mit der Nonius Software „Collect“ [157] erfasst und die Datenreduktion erfolgte mit der Software „HKL2000: Denzo & Scalepack“ [158]. Mit dem so aus der Messung erhaltenen hkl -Datensatz konnte mit dem Programm ShelXT [84], welches einen zweigeteilten Raumalgorithmus zur Lösung des Phasenproblems verwendet, eine Strukturlösung ermittelt werden. Das passende Strukturmodell wurde daraufhin mit dem Programm ShelXL-97 [85] mittels der kleinsten Fehlerquadrat Anpassung verfeinert. Für beide Programme wurde das übergeordnete Programmpaket WinGX [159] benutzt. Eine Aussage über die Genauigkeit der Strukturverfeinerung kann über die Gütefaktoren R_1 , wR_2 und den Goodness of Fit (GooF, S) getroffen werden. Dabei können entweder beobachtete (F_o) oder berechnete (F_c) Strukturamplituden sowie die quadrierten Strukturamplituden (F_o^2 , F_c^2) zur Beurteilung herangezogen werden (s. Gleichungen 7.1.9, 7.1.10, 7.1.11).

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (7.1.9)$$

$$wR_2 = \frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)} \quad (7.1.10)$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{m - n}} \quad (7.1.11)$$

m Anzahl der Reflexe
 n Anzahl der Parameter

7.2 Elektronenmikroskopie

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Proben auf zwei grundlegende Arten elektronenmikroskopisch untersucht. Für Hellfeldabbildungen im Bereich mehrerer Zehntel μm wurde die Rasterelektronenmikroskopie und im Bereich mehrerer Zehntel nm sowie Elektronenbeugung die Transmissionselektronenmikroskopie angewendet. Die Rasterelektronenmikroskopie ist ein bildgebendes Verfahren und nutzt dafür beschleunigte Elektronen, wodurch im Vergleich zu einem Lichtmikroskop durch die geringere Wellenlänge der Elektronen eine höhere Auflösung erreicht werden kann. Um eine Wechselwirkung der Elektronen mit Luft auszuschließen, wird im Hochvakuum gearbeitet. Der Elektronenstrahl wird mit einer geheizten Kathode (meist Wolfram) und einer Hochspannung über einen Wehneltzylinder erzeugt und durch eine Blende sowie eine Magnetspule fokussiert und auf die Probe geleitet. Genutzt wurde die Rasterelektronenmikroskopie vor allem für die Untersuchung von Einkristallen und Pulvern mit ungenauer Zusammensetzung. Mit einem Sekundärelektronendetektor wurde die Topographie von Kristallen untersucht und mit einem Rückstreuelektronendetektor die Homogenität der Probe bedingt durch einen Materialkontrast abhängig von der Ordnungszahl untersucht. Die bei der Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit der Probe entstehende charakteristische Röntgenstrahlung wurde zudem mit einem Detektor aufgezeichnet und kann zur Quantifizierung der Zusammensetzung der Probe genutzt werden.

Für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden die Proben zunächst im Vakuum mit einer Graphitschicht bedampft, damit keine elektrische Aufladung der Probe während der Untersuchung auftritt. Für die Untersuchungen standen zwei Geräte zur Verfügung: Ein Rasterelektronenmikroskop DSM 940 der Firma Zeiss (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena) mit einer beheizten Wolframkathode und ein stickstoffgekühlter EDX Detektor PV77-80050ME der Firma EDAX (Ametek Inc., Pennsylvania). Für spätere Untersuchungen stand ein Hitachi SU3800 mit variablem Kammerdruck und einem Peltier-gekühlten EDX Detektor Octane Elect Super EDS der Firma EDAX (Ametek Inc., Pennsylvania) bereit.

Für größere Auflösungen oder die Aufzeichnung von Elektronenbeugungsdiagrammen werden kristalline Proben in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) mit einem Elektronenstrahl durchleuchtet. Analog zu der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl mithilfe eines Wehneltzylinders generiert und über ein System von Magnetspulen und Blenden gebündelt. Im Unterschied zur Rasterelektronenmikroskopie durchdringen die Elektronen die Probe und die Beschleunigungsspannung ist deutlich größer (300 kV). Eine schematische Darstellung des Strahlengangs und der beiden Abbildungsmodi befindet sich in Abb. 7.2.1.

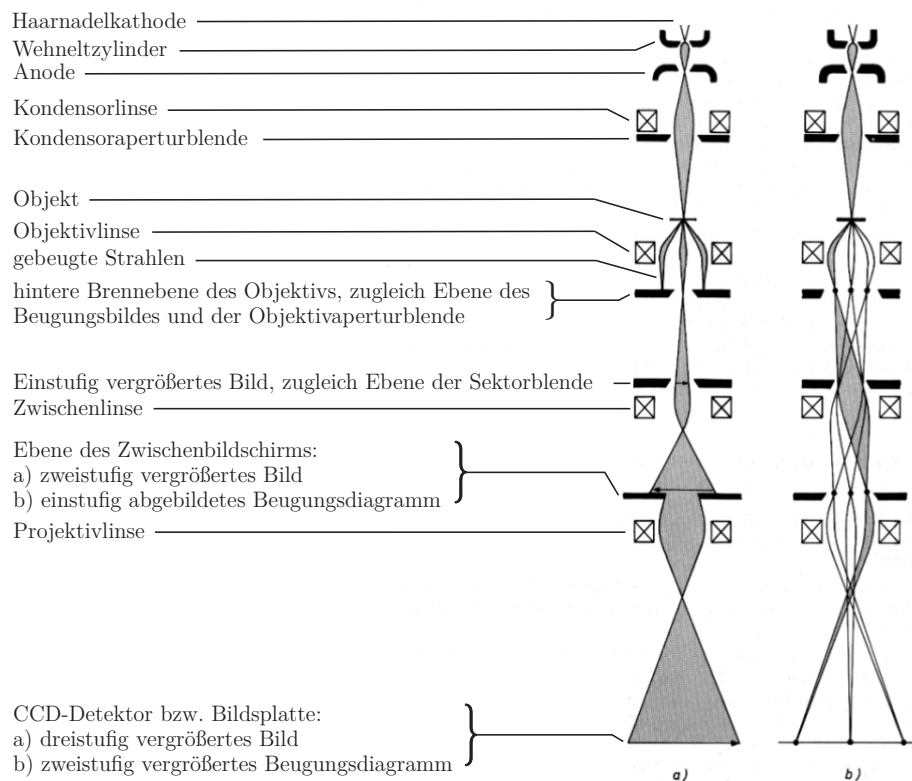


Abbildung 7.2.1: Darstellung des Strahlengangs und Abbildungsmodi eines Transmissionselektronenmikroskops nach [160].

Eine im Rahmen dieser Arbeit zu untersuchende Probe wurde zunächst auf einer elektrisch leitfähigen und durch ein Kupfernetz verstärkten Graphit-Folie (Cu-Quantifoil, Quantifoil Micro Tools GmbH, Großlobbichau) aufgetragen. Um eine homogene Verteilung und eine geringe Probenmenge auf dem Träger zu gewährleisten, wurde eine geringe Menge der Probensubstanz in Cyclohexan mithilfe eines Ultraschallbades dispergiert, ein Tropfen der Lösung auf den Träger aufgebracht und das Lösungsmittel an Luft verdampft. Für Simulationen von Elektronenbeugungsaufnahmen und hochauflösenden Bildern wurde bei bekannter Kristallstruktur die Software „JEMS“ [161] benutzt. Für eine Aufnahme entlang einer bestimmten Zonenachse wurde zunächst ein geeigneter

Kristall ausgesucht, dessen Fläche dünn genug für die Transmission von Elektronen ist. Der Kristall wurde anschließend mithilfe von Beugungslinien dynamischer Beugung („Kikuchi-Linien“) auf eine zuvor simulierte Richtung orientiert. Nach Überprüfung der Orientierung anhand einer Elektronenbeugungsaufnahme wurde ein hochaufgelöstes Bild (HRTEM) mithilfe eines CCD-Detektors aufgenommen. Zur Kontrastverbesserung wurde das HRTEM-Bild mithilfe einer Fouriertransformation und einem Bildraaster gefiltert. Anschließend konnte nach Kenntnis der Realraumabstände im Bild ein Strukturmodell über das HRTEM-Bild gelegt werden.

Für transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen stand ein Mikroskop FEI CM30T der Firma Philips (Philips N.V., Amsterdam) zur Verfügung. Dieses war mit einer LaB₆-Kathode ausgestattet und wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben. Als Detektoren kamen ein Gatan CCD-Chip mit 1024x1024 Pixeln (Ametek Inc., Pennsylvania) und im stickstoffgekühlten EDX-System von Thermo Fisher (ThermoFisher Inc., Massachusetts) ein Si(Li) Nanotrace Detektor zum Einsatz.

7.3 Spektroskopische Untersuchungsmethoden

7.3.1 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ist ein analytisches Verfahren zur qualitativen und quantitativen Elementanalytik. Die Entstehung des bei der EDX-Analyse charakteristischen Röntgenspektrums erfolgt durch eine Relaxation nach dem Entfernen eines Elektrons. Jedes Atom sendet charakteristische Röntgenlinien aus, nach dem Moseleyschen Gesetz existiert ein linearer Zusammenhang zwischen der Frequenz und damit der Energie der K-Serie und dem Quadrat der Ordnungszahl. [5]

Zur Aussendung von Röntgenstrahlen muss ein kernnahes Elektron entfernt und das Atom somit angeregt werden. Die Photoionisation erfolgt bei der EDX-Analyse mit korpuskularer Strahlung hoher Energie (0,1 bis 300 keV), wobei zusätzlich ein kontinuierliches Bremsspektrum gemessen wird. Die entstandene Leerstelle auf der inneren Schale wird durch ein Elektron eines höheren Niveaus aufgefüllt, wobei die Benennung der Serien nach den Quantenzahlen des Elektronenübertrags erfolgt (s. Abb. 7.3.1) und sich die Energie des charakteristischen Übergangs danach berechnen lässt (s. Gleichung 7.3.1).

$$\Delta E = h \cdot \lambda = \frac{2\pi^2 \cdot m_e \cdot e_0^4 \cdot (Z - S)}{h^2} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (7.3.1)$$

m_e	Ruhemasse eines Elektrons	Z	Ordnungszahl
e_0	Elementarladung	S	Abschirmkonstante
n_1, n_2	Hauptquantenzahl des Grund- bzw. angeregten Zustandes		

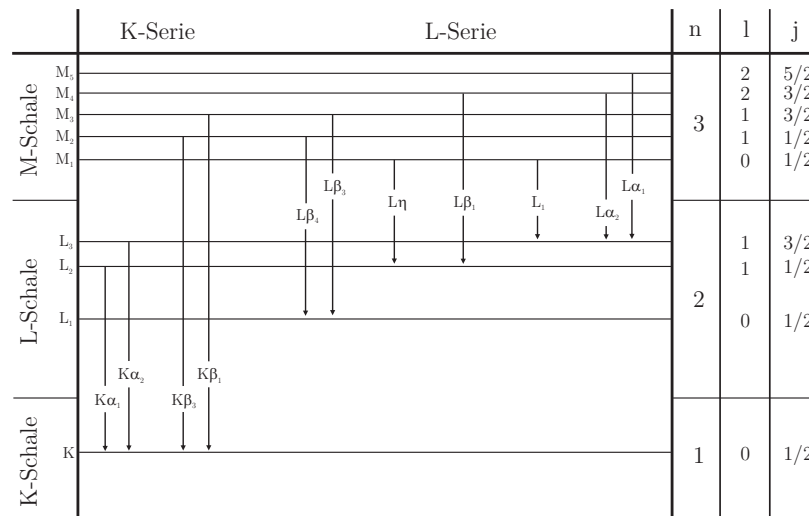


Abbildung 7.3.1: Elektronenübergänge der inneren Schalen in der EDX-Spektroskopie nach [162].

Bedingt durch den als Konkurrenzreaktion auftretenden Auger-Effekt, bei dem zur Relaxation anstatt elektromagnetischer Strahlung ein energiereiches Elektron emittiert wird, sinkt die Fluoreszenzausbeute. Die Fluoreszenzausbeute, welche als das Verhältnis der Anzahl emittierter Röntgenquanten zur Anzahl der erzeugten Leerstellen definiert ist, wurde von Colby [163] anhand der K-Linie empirisch untersucht und festgelegt (s. Gleichung 7.3.2).

$$W_K = \frac{1,127 \cdot 10^{-6} \cdot Z^4}{1 + 1,127 \cdot 10^{-6} \cdot Z^4} \quad (7.3.2)$$

Eine qualitative Aussage über die Zusammensetzung einer Probe wird durch den Vergleich der gemessenen Energiewerte mit den aus der Literatur bekannten ermöglicht. Über eine Intensitätsauswertung der Signale ist zudem eine quantitative Aussage möglich. Dazu müssen die Absorptions- und Emissionskoeffizienten aller in der Probe enthaltenen Elemente berücksichtigt werden. Auswertbar für eine korrekte Bestimmung sind die Elemente von Natrium ($Z = 11$) bis Neodym ($Z = 60$) [162]. Eine genaue quantitative Aussage der Konzentrationsverhältnisse ist nach der Gleichung (7.3.3) von Cliff und Lorimer möglich, wobei jedoch durch vorherige Messung einer Kalibrierkurve die Cliff-Lorimer-Konstante ermittelt werden muss, welche sowohl gerätespezifische als auch elementspezifische Faktoren wie beispielsweise die Absorptionskorrektur erfasst.

$$\frac{C_A}{C_B} = K_{A,B} \cdot \frac{I_A}{I_B} \quad (7.3.3)$$

- $C_{A,B}$ Konzentration der Elemente A, B
- $K_{A,B}$ Cliff-Lorimer-Konstante
- $I_{A,B}$ integrierte Peakintensität

Die Untersuchung der Proben dieser Arbeit mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie wurde mit Rasterelektronenmikroskopen und einem Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt (s. Kap. 7.2). Die Quantifizierung der Röntgenquanten erfolgt für Phosphor und Übergangsmetalle der $3d$ -Reihe mit der K-Linie und für Übergangsmetalle der $4d$ - und $5d$ -Reihe mit der L-Linie. Für die Quantifizierung wurde eine ZAF-Korrektur mit einer *coating correction* bei bedampften Proben angewandt.

7.3.2 UV/vis/NIR-Spektroskopie

An einer Vielzahl von Elementen, vor allem der Übergangsmetalle, ist eine Untersuchung der elektronischen Struktur durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung möglich. Für die UV/vis/NIR-Spektroskopie wird zur Anregung elektromagnetische Strahlung im Bereich von 200 nm - 3000 nm genutzt. Bei der Anregung eines Valenzelektrons in ein höheres Energieniveau finden elektronische und vibronische Übergänge statt. [164]

Die Beschreibung des elektronischen Zustandes erfolgt mittels Termsymbolen (s. Gleichung 7.3.4)

$$^{2S+1}L_J \quad (7.3.4)$$

Der Gesamtspin S setzt sich aus der Summe der einzelnen Spinmomente s und der Gesamtbahndrehimpuls L aus der Summe der einzelnen Bahnmomente l zusammen. Der Gesamtdrehimpuls J errechnet sich nach der Russel-Saunders-Kopplung zu:

$$J = |L - S|; |L - S| + 1; \dots; L + S$$

Für d^1 - bis d^4 -Konfiguration stellt $|L - S|$ und für d^6 - bis d^9 -Konfiguration stellt $L + S$ den energetisch günstigsten Zustand dar.

Anorganische Verbindungen bestehen meist aus einem zentralen Metallatom, welches von mehreren Liganden umgeben ist. Dies wird als Chromophor bezeichnet, weil sie eine Farbe aufgrund der Absorption eines Teils des Lichts aufweisen. Die energetische Lage der Übergänge ist dabei für jedes Element und jede Elektronenkonfiguration spezifisch. Die Lage hängt vor allem von der Ligandenfeldaufspaltung, der Struktur des Ligandenfelds und der Art der Liganden ab.

Elektronische Übergänge unterliegen zwei Beschränkungen: Zum einen das Spinverbot, welches Übergänge mit Spinumkehr verbietet und zum anderen dem Laporte-Verbot, welches bei einem zentrosymmetrischen Chromophor Übergänge mit gleicher Parität verbietet. Unter Parität wird die Änderung des Vorzeichens einer Wellenfunktion am Inversionszentrum verstanden. Verbotene Übergänge können dennoch beobachtet werden, jedoch ist die Intensität (meist über den molaren Extinktionskoeffizient bestimmt) deutlich geringer.[165] In Tab. 7.3.1 befindet sich eine Auflistung der Auswahlregeln und Übergänge.

In dieser Arbeit wurden im Rahmen von UV/vis/NIR-spektroskopischen Untersuchungen $d-d$ Übergänge untersucht, wobei es sich meist um oktaedrische Chromophore

Tabelle 7.3.1: Übersicht der Auswahlregeln elektronischer Übergänge von Übergangsmetallkomplexen. [165]

Auswahlregel	mol. Ext. ϵ [$\frac{l}{mol \cdot cm}$]	Übergang
Spin- und Laporteverboten	$10^{-2} - 1$	Interkombinationsbanden
Spinerlaubt, Laporteverboten	$1 - 10$	d-d Übergänge, Oktaeder
Spinerlaubt, Laporteerlaubt	$10^2 - 10^3$	d-d Übergänge, Tetraeder
Spinerlaubt, Laporteerlaubt	$10^3 - 10^6$	Charge-Transfer-Übergänge

handelt. Für die Auswertung der Spektren wurde die graphische Methode nach Tanabe und Sugano angewendet. [166] Dies sind graphische Auftragungen der Energie und der Ligandenfeldaufspaltung in Einheiten des Racah-Parameters B. Dieser Racah-Parameter ist eine Kombination von gasförmigen, freien Ionen nach der Slater-Condon-Shortley-Theorie und der Ligandenfeldtheorie. Darin beschreiben einfache quantenmechanische Ein- und Zweielektronenintegrale sowie ein effektives Kernladungspotential die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, sodass durch Linearkombination der Parameter A, B und C ein Energieausdruck für das Kernpotential bzw. Elektronenpotential entsteht. Die Racahparameter B und C der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ändern sich mit der Elektronenzahl sowie dem Ionenradius.

In einem Tanabe-Sugano-Diagramm ist die Energiedifferenz der jeweiligen elektronischen Zustände im oktaedrischen Ligandenfeld einer bestimmten d -Elektronenkonfiguration gegen die Ligandenfeldaufspaltung Δ in Einheiten des Racahparameters B aufgetragen. Die experimentellen Energien der Elektronenübergänge können aus einer Pulverremissionsmessung bestimmt werden. Das Verhältnis dieser Energien zueinander wird im Tanabe-Sugano-Diagramm gesucht, womit sich die Ligandenfeldaufspaltung berechnen lässt.

Beim Übergang von $3d$ - zu $4d$ - bzw. $5d$ -Elementen unterliegen Auswertungen mithilfe von Tanabe-Sugano-Diagrammen Fehlern. Zum einen sinkt die interelektronische Abstoßung (Racahparameter B meist geringer) und zum anderen steigt die Spin-Bahn-Kopplung, wodurch die Trennung von Spin- und Bahnmoment erschwert ist. Zudem wird die Ligandenfeldaufspaltung größer, wodurch Banden von $d-d$ Übergängen unter Charge-Transfer-Banden liegen können. [27]

Daher wurde zusätzlich versucht, mithilfe des *Angular Overlap Modeling* (AOM) die angeregten Zustände zu simulieren. Benutzt wurde dafür das Programm CAMMAG. [88] Das Programm benutzt zur Berechnung der Eigenfunktionen eine Linearkombination der Wellenfunktionen der freien Ionen als Basissätze. Das Ligandenfeld wird nicht global errechnet, sondern der Beitrag jedes einzelnen Liganden durch individuelle Metall-Ligand-Abstände und -Winkel parametrisiert. Die Daten dafür sind meist aus experimentellen bestimmten Kristallstrukturen erhältlich. Zusammen mit der d -Elektronenkonfiguration des Metalls sowie Racahparameter und Spin-Bahn-

Kopplungskonstante können so die Anregungsenergien und sogar das magnetische Moment bei einer bestimmten Temperatur berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl Transmissionsmessungen für Einkristalle wie auch Remissionsmessungen für Pulver durchgeführt. Beide Arten der Spektralphotometer bestehen aus einer Strahlungsquelle, einem darauffolgendem Monochromator, der zu untersuchenden Probe und schließlich einem Detektor. Die elektromagnetische Strahlung wird von Kontinuumstrahlern wie einer Halogenlampe erzeugt. Im UV-Bereich deckt eine Deuteriumlampe einen Wellenlängenbereich von 180 - 350 nm ab, während eine Halogenlampe den Bereich ab 330 nm abdeckt. Die Monochromatisierung erfolgt mit Prismen, eine Bündelung erfolgt durch eine Kombination aus Linsen und Blenden. Der monochromatische Strahl wird auf die Probe geleitet und bei Transmission direkt detektiert oder bei Remission die diffus gestreuten Anteile des Lichts von einer Ulbrichtkugel gesammelt und detektiert. Der Detektor besteht aus einem Photomultiplier und verstärkt die gemessene Strahlung.

Für Transmissionsmessungen stand ein modifiziertes CARY-17 Einkristall-Spektralphotometer (Spectral Services, Canberra) bereit. Für eine Messung wurde ein hinreichend großer Kristall ($\geq 0,1$ mm) auf einem Probenbehälter aus Messing, über dem sich ein Stück Aluminiumfolie mit einem kleinen Loch befand, befestigt. Als Detektoren kamen im Bereich von 270 - 900 nm ein Photomultiplier und im Bereich von 600 - 1725 nm eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Germanium-Photodiode zum Einsatz. Um die Absorbanz A einer Probe zu bestimmen, wurden die detektierten Intensitäten I mit einer Leermessung I_0 über das Lambert-Beer'sche Gesetz [167] ins Verhältnis gesetzt (s. Gleichung 7.3.5).

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (7.3.5)$$

I	Intensität	c	Konzentration der Chromophore
I_0	Intensität Leermessung	d	Dicke des Kristalls
ε	Extinktionskoeffizient		

Für Remissionsmessungen standen ein CARY-17 Spektralphotometer für den UV/vis-Bereich und ein CARY-14 Spektralphotometer für den NIR-Bereich der Firma Olis (Olis Inc., Bogart) zur Verfügung. Die pulverförmigen Proben wurden glatt auf einem Teflonhalter aufgetragen. Bariumsulfat diente sowohl als Weißstandard als auch zum Verdünnen zu intensiv farbiger Proben. Als Detektoren kamen im Bereich von 200 - 900 nm ein Photomultiplier und im Bereich von 600 - 2200 nm eine halbleitende Blei(II)sulfid-Photodiode mit variabler Bandlücke zum Einsatz. Die Strahlung wird von der Probe teilweise normal reflektiert, teilweise diffus gestreut und teilweise absorbiert. Die reflektierten Anteile werden detektiert und mit dem Vergleich einer Referenzmessung die Reflektivität definiert (s. Gleichung 7.3.6).

$$R_{diff}(\lambda) = \frac{I_{Probe}(\lambda)}{I_{Referenz}(\lambda)} \quad (7.3.6)$$

Für ein System aus Probe und Referenz wird die empirische *Kubelka-Munk-Funktion* verwendet (s. Gleichung 7.3.7). [168, 169]

$$f(R_{diff}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{diff}(\lambda))^2}{2 \cdot R_{diff}(\lambda)} \quad (7.3.7)$$

7.3.3 IR-Spektroskopie

Zur genaueren Analyse der Schwingungen in einem Molekül wurde der Bereich zwischen 400 bis 4000 cm^{-1} mit einem FTIR-Spektrometer untersucht. Die pulverförmige Probe wurde zuvor homogenisiert und danach dünn auf die Messfläche aufgetragen. Benutzt wurde ein SMART iTR diamond ATR-Spektrometer der Firma Thermo Fisher (ThermoFisher Inc., Massachusetts). Die Auftragung des gemessenen Spektrums erfolgte als gemessene Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge. Eine Zuordnung der beobachteten Banden erfolgte entweder mit dem Vergleich von literaturbekannten Übergängen oder einer DFT-Rechnung der Schwingungen mit dem Programm CRYSTAL17 (v. 1.0.2) [89] nach vorheriger Strukturoptimierung. Die berechneten Schwingungen wurden mit dem Programm PDIEC [90] graphisch betrachtet und konnten so den verschiedenen Schwingungen zugeordnet werden.

7.3.4 MAS-NMR-Spektroskopie

Spektroskopische Untersuchungen sind nicht nur durch Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit Elektronen, sondern auch durch Wechselwirkungen mit den Atomkernen möglich. Voraussetzung dafür ist das Vorhandensein eines Kernspins I , welcher sich aus der Summe der Eigendrehimpulse der Nukleonen ergibt. [170] Der Gesamtspin im Atomkern muss ungleich 0 sein, was bis auf Atomkerne, welche eine gerade und gleiche Anzahl an Protonen und Neutronen enthalten, erfüllt ist.

Im Grundzustand ist der gesamte Kernspin $(2I + 1)$ entartet und gemäß einer Boltzmann-Verteilung durch thermische Energie statistisch orientiert. Wird ein äußeres, magnetisches Feld \vec{B}_0 (Konvention: entlang der Raumkoordinate z) angelegt, entfällt die Entartung und die möglichen Energieniveaus spalten auf (Zeeman-Effekt [171], Größenordnung: etwa $0,01 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 10^4 G [128]). Zusätzlich richten sich die magnetischen Momente bevorzugt entlang des äußeren Magnetfelds aus, was dazu führt, dass die magnetischen Momente des Spins um das Feld \vec{B}_0 in Form eines Kegels mit der sogenannten Larmorfrequenz ω_0 präzedieren (s. Gleichung 7.3.8).

$$\omega_0 = \gamma \cdot B_0 \quad (7.3.8)$$

ω_0 Larmorfrequenz

B_0 äußeres magnetisches Feld

γ gyromagnetisches Verhältnis

Neben dem statischen Feld \vec{B}_0 wird zusätzlich ein oszillierendes Feld senkrecht zu \vec{B}_0 benötigt, welches durch eine gepulste Radiofrequenz realisiert wird. Beim Eindringen der Radiofrequenz in die Probe wird der Magnetisierungsvektor von der z-Richtung in die xy-Ebene gedreht. Diese Magnetisierung in der xy-Ebene präzediert als transversale Komponente ebenfalls in der Larmorfrequenz und kann in einer senkrecht zum Magnetfeld stehenden Spule detektiert werden. Das oszillierende, transversale Magnetfeld induziert in der Spule einen Strom (*FID* - free induction decay), der durch Fourier-Transformation in ein NMR-Signal umgewandelt werden kann.

Das äußere Feld \vec{B}_0 wechselwirkt auch mit den Elektronen der Atomhülle. Dies induziert ein zusätzliches Magnetfeld B_{ind} , welches proportional zu \vec{B}_0 ist und das magnetische Feld, welches auf den Atomkern wirkt, beeinflusst. Die daraus abgeleitete Größe ist die chemische Verschiebung δ , welche abhängig von der Orientierung und der Kernumgebung einer Probe ist. Bei NMR-Spektren in Flüssigkeiten ist durch die Brown'sche Molekularbewegung nur die mittlere Kernumgebung der Probe sichtbar und es wird eine isotrope chemische Verschiebung δ beobachtet. Für Messungen an Pulvern und Einkristallen werden stark verbreiterte Banden durch Anisotropie und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beobachtet. Um scharfe Banden und eine isotrope chemische Verschiebung zu erhalten, wird die sogenannte MAS-Messtechnik (Magic Angle Spinning) angewandt. Dabei wird zum einen eine Molekularbewegung durch schnelles Rotieren der Probe simuliert und zum anderen der Drehwinkel der Probe auf $54,74^\circ$ relativ zum äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 gesetzt. Durch den Drehwinkel nimmt der winkelabhängige Term des Hamilton-Operators der heteronuklearen Dipol-Dipol-Wechselwirkung den Wert null an (s. Gleichung 7.3.9). [172]

$$\hat{H} \propto 3 \cdot \cos^2 \theta - 1 \quad (7.3.9)$$

Die chemische Verschiebung δ wird im ppm angegeben und ist dabei eine relative Größe, welche relativ zu einem Standard angegeben wird (s. Gleichung 7.3.10).

$$\delta[\text{ppm}] = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Standard}}[\text{Hz}]}{\text{Messfrequenz} [\text{MHz}]} \quad (7.3.10)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden ^{31}P -MAS-NMR-Spektren mit einem Varian Infinity+ Spektrometer aufgenommen, welches mit einer 2,5 mm Doppelresonanzsonde von Chemagnetics ausgestattet war. Die Rotationsgeschwindigkeiten betragen 15 bis 20 kHz und die Radiofrequenz 162,532 MHz. Als externer Standard für ^{31}P -Messungen wurde 85 %ige Phosphorsäure verwendet.

7.4 Magnetische Messungen

Mithilfe von magnetischen Messungen können vor allem für Übergangsmetalle Aussagen über den elektronischen Grundzustand getroffen werden. Genutzt wird dabei die Interaktion der Elektronen mit einem äußeren Feld H_0 , welches über magnetische Induktion B eine Änderung der Feldliniendichte in Materie erzeugt (s. Gleichung 7.4.1).

$$H = H_0 + \Delta H \quad (7.4.1)$$

Die magnetische Induktion B (auch als magnetische Flussdichte bezeichnet) hängt vom äußeren Feld H_0 über die Permittivität ab (s. Gleichung 7.4.2).

$$B = \mu H_0 = \mu_0 H_0 + \mu_0 M \quad (7.4.2)$$

Die magnetische Induktion beruht auf der Eigenschaft von Elektronen, welche als Fermionen ein Spinmoment m_S aufweisen, dessen Wert nur $+\frac{1}{2}$ oder $-\frac{1}{2}$ annehmen kann. Der Betrag des daraus resultierenden magnetischen Moments eines einzelnen Elektrons berechnet sich nach Gleichung 7.4.3.

$$\mu_s = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)} \quad (7.4.3)$$

μ_B Bohr'sches Magneton

Elektronen mit unterschiedlicher Quantenzahl m_S koppeln miteinander unter Spinpaarung, sodass sich die beiden Spinmomente gegenseitig aufheben. Die magnetische Induktion führt zu einer Abnahme der Feldliniendichte in der Materie, was als Diamagnetismus bezeichnet wird. Liegen hingegen noch ungepaarte Elektronen vor, richten sich die Momente entlang des Magnetfelds aus und verstärken die Feldliniendichte in der Materie. Dies wird als Paramagnetismus bezeichnet. Die einzelnen magnetischen Momente addieren sich, sodass eine makroskopische Magnetisierung gemessen wird. Quantitativ lässt sich die Magnetisierung über die Suszeptibilität χ beschreiben (s. Gleichung 7.4.4).

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (7.4.4)$$

Die magnetische Suszeptibilität ist einheitenlos und bezieht sich auf das Volumen. Durch Kenntnis der Probenmenge und der Zusammensetzung kann χ jedoch auch auf die Masse (Massensuszeptibilität χ_g) oder das Molvolumen (Molsuszeptibilität χ_{mol}) bezogen werden. Die Auftragung von χ gegen die Temperatur zeigt einen charakteristischen Verlauf für jede Substanz (s. Abb. 7.4.1). Neben dem konstanten, negativen Diamagnetismus und der exponentiell sinkenden Ausordnung eines Paramagneten in Anhängigkeit von der Temperatur können zudem kooperative Phänomene wie Ferromagnetismus, Antiferromagnetismus oder Ferrimagnetismus bei bestimmten Temperaturen beobachtet werden.

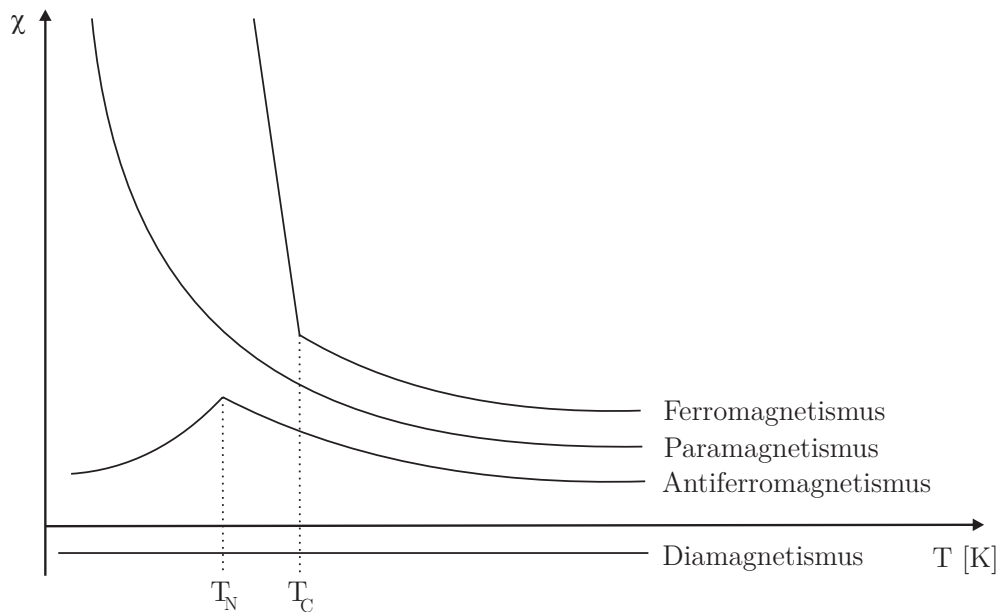


Abbildung 7.4.1: Darstellung der Abhängigkeit von χ gegen die Temperatur; T_C : Curietemperatur, T_N : Néeltemperatur nach [127].

Die Elektronen bewegen sich auf kreisförmigen Bahnen um den Atomkern, wodurch die Elektronen einen bestimmten Bahndrehimpuls als ganzzahliges Vielfaches des reduzierten Planck'schen Wirkungsquantums \hbar erhalten. Das resultierende Bahnmoment kann somit in Vielfachen des Bohr'schen Magnetons μ_B angegeben werden. Bei vielen Übergangsmetallen in einem kugelsymmetrischen Ligandenfeld ist das Bahnmoment ausgelöscht und eine *spin-only* Näherung wird angenommen (z. B. im oktaedrischen Ligandenfeld von $3d$ -Metallen). Für nicht kugelsymmetrische Ligandenfelder oder eine zunehmende Spin-Bahn-Kopplung weicht das magnetische Verhalten von der *spin-only* Näherung ab und das Bahnmoment muss über den Gesamtdrehimpuls berücksichtigt werden (s. Gleichung 7.4.5).

$$\mu_a = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (7.4.5)$$

Der Faktor g wird nach der Landé-Gleichung berechnet (s. Gleichung 7.4.6).

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (7.4.6)$$

Der Magnetismus von Übergangsmetallen wird üblicherweise mithilfe des Curie-Weiss Gesetzes erfasst (s. Gleichung 7.4.7).

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} + \alpha \quad (7.4.7)$$

Anhand einer Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur kann aus der Steigung die Curiekonstante C erhalten werden. Falls die Gerade nicht durch den Ursprung verläuft ($\Theta \neq 0$), existieren kooperative magnetische Effekte. Beim Vorliegen eines TIP (s. unten) kann dieser in der Curiegleichung über den linearen Korrekturfaktor α berücksichtigt werden. Aus der Curiekonstante kann die Anzahl der effektiven Spins abgeleitet werden (s. Gleichung 7.4.8).

$$C = \frac{\mu_0 N_A \mu^2}{3k_B} \quad \text{mit} \quad \mu = g^2 S(S+1) \mu_B^2 \quad (7.4.8)$$

In einem alternativen Ansatz kann für ein einzelnes Molekül die Magnetisierung μ_n quantenmechanisch für jedes Energieniveau n definiert werden (s. Gleichung 7.4.9).

$$\mu_n = \frac{-\partial E_n}{\partial H} \quad (7.4.9)$$

Für eine makroskopische Magnetisierung werden die mikroskopischen Energieniveaus mit einer Boltzmann-Funktion aufsummiert (s. Gleichung 7.4.10).

$$M = N_A \frac{\sum_n \left(\frac{-\partial E_n}{\partial H} \right) e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{kT}}} \quad (7.4.10)$$

Da nicht alle Zustände eines Systems bekannt sind, kann die Gleichung nicht gelöst werden. J. H. van Vleck führte aus diesem Grund zwei Näherungen ein. Zum einen können die Energien als Reihenentwicklung abgeleitet werden, welche nach dem quadratischen Term abgebrochen wird (s. Gleichung 7.4.11).

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} H + E_n^{(2)} H^2 \quad (7.4.11)$$

- $E_n^{(0)}$ Energie im Grundzustand ($H = 0$)
- $E_n^{(1)}$ Zeemankoeffizient 1. Ordnung
- $E_n^{(2)}$ Zeemankoeffizient 2. Ordnung

Zum anderen nahm J. H. van Vleck an, dass H/kT deutlich kleiner als 1 ist, wodurch für die Exponentialfunktion nach Gleichung 7.4.12 folgt.

$$e^{-\frac{E_n}{kT}} = \left(e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}} \right) \left(1 - \frac{E_n^{(1)} H}{kT} \right) \quad (7.4.12)$$

Aus der Kombination beider Näherungen und der Division durch H wird ein Ausdruck für die Suszeptibilität χ erhalten, welche oft als van Vleck Gleichung bezeichnet wird (s. Gleichung 7.4.13). [173]

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_A \sum_n \left(\frac{(E_n^{(1)})^2}{kT} - 2E_n^{(2)} \right) e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n^{(0)}}{kT}}} \quad (7.4.13)$$

Je nach Höhe der Energieniveaus E_n im Verhältnis zu kT können vier Fälle unterschieden werden (s. Tab. 7.4.1). [27]

Tabelle 7.4.1: Übersicht möglicher Fälle von makroskopischem Magnetismus basierend auf der van Vleck Gleichung. [27]

Fall	Verhältnis von E_n zu kT	Abhängigkeit χ^{-1} von T	Ausdruck der Suszeptibilität χ
1.	$E_n \ll kT$	linear	$\chi = \frac{C}{(T-\theta)}$
2.	$E_n \gg kT$	konstant	$\chi = N_A \alpha$ mit $\alpha = -\left(\frac{2}{i}\right) \sum_{n=1}^i E_n^{(2)}$
3.	$E_n \ll \wedge \gg kT$	hyperbolisch	$\chi = \frac{C}{T} + N_A \alpha$
4.	$E_n \approx kT$	hyperbolisch	$\chi = \sum_{n=1}^{i,j} E_n^{(2)} N_A \left(1 - e^{-\frac{\delta E_n^{(0)}}{kT}}\right) \left(i + j e^{-\frac{\delta E_n^{(0)}}{kT}}\right)^{-1}$

Sind die Energieniveaus sehr klein im Verhältnis zu kT trägt nur der Zeemaneffekt 1. Ordnung zum Magnetismus bei. Beobachtet wird Curie-Weiss-Verhalten, wie dies bei magnetischen Messungen vieler 3d-Metalle ermittelt wird.

Sind die Energieniveaus im Verhältnis zu kT sehr groß, trägt nur der Zeemaneffekt 2. Ordnung zum Magnetismus bei. Die gemessene Magnetisierung ist klein, positiv sowie unabhängig von der Temperatur und wird deshalb als *temperature independent paramagnetism* (TIP) oder auch als *Van Vleck high-frequency paramagnetism* bezeichnet. Zugrunde liegt dabei die Kopplung zwischen Grundzustand $E_1^{(0)}$ und angeregtem Zustand $E_2^{(0)}$ durch den Zeeman Effekt 2. Ordnung. Beobachtet wird der TIP vor allem bei Metallen mit diamagnetischem Grundzustand, untersucht wurde der Effekt beispielsweise für Co^{3+} bzw. Rh^{3+} -Verbindungen. [56, 174].

Im dritten Fall können die Energieniveaus sowohl geringer als auch höher im Vergleich zu kT liegen. Der beobachtete Magnetismus ist eine Kombination der Zeemaneffekte 1. und 2. Ordnung und die zugrundeliegende Gleichung wird oft als *Langevin-Debye-Gleichung* bezeichnet. Der Zeeman-Effekt 1. Ordnung dominiert das magnetische Verhalten, sodass meist Curie-Weiss-Verhalten mit geringen Abweichungen beobachtet wird. Charakteristisch ist dieses Verhalten beispielsweise für Rh^{4+} -Komplexe. [175, 176]

Im letzten Fall weisen die Energieniveaus eine ähnliche Energie wie kT auf. Das beobachtete magnetische Verhalten ist eine komplexere Funktion aus einem i -fach entartetem Grundzustand und j -fach entarteten angeregten Zuständen mit der Energie

$\delta E_2^{(0)}$. Dieses Verhalten tritt beispielsweise bei Eu^{3+} - bzw. Sm^{3+} -Verbindungen auf, wo angeregte Zustände energetisch tief liegen und bereits bei Raumtemperatur angeregt werden können. [177]

Die Messungen der magnetischen Momente in der vorliegenden Arbeit wurden mit einem *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) vom Typ PPMS der Firma Quantum Design (Quantum Designs Inc., San Diego) durchgeführt. Die zu untersuchende Probe wird dabei in einem Glasrohr in ein Magnetfeld gebracht und mittels Piezoelementen senkrecht zum homogenen Magnetfeld bewegt. Detektorspulen sind symmetrisch um die Probe herum gebaut und parallel zum magnetischen Feld ausgerichtet [178].

Durch die Wechselwirkung des externen, homogenen Magnetfelds mit dem Dipolmoment der Probe wird ein magnetisches Moment um die Probe herum erzeugt. Die Bewegung des magnetischen Moments durch die Vibration induziert in den Detektorspulen einen Strom, welcher proportional zu der Magnetisierung der Probe ist. Der Strom wird anschließend verstärkt, um das Signal besser vom Untergrundrauschen unterscheiden zu können [179]. Die Magnetfeldstärke für feldunabhängige Messungen betrug dabei 10^4 G. Die Probe wurde mit flüssigem Helium heruntergekühlt und in einem Bereich zwischen 2 und 300 K vermessen. Die Änderung der Temperatur erfolgte schrittweise und bei jeder Temperatur wurden bis zu 10 Messpunkte ermittelt.

Aus den Messdaten wurde neben der molaren Suszeptibilität χ_{mol} , welche auf 1 Mol der Substanz normiert wurde, auch das magnetische Moment als Vielfaches des Bohrschen Magnetons bestimmt (s. Gleichung 7.4.14).

$$\mu_{eff} = \frac{\mu_a}{\mu_B} = \sqrt{\frac{3k_B}{\mu_0\mu_B^2 N_A}} \cdot \sqrt{\chi_{mol} T} \quad (7.4.14)$$

Die Einheiten aller Formeln und Angaben sind dabei im cgs-System aufgestellt.

Für eine genauere Angabe der Messwerte wurden die gemessenen Suszeptibilitäten noch verschiedenen Korrekturen unterzogen. Zum einen wurde bei jeder Messung das magnetische Moment der leeren Kapsel bestimmt und vom Messwert abgezogen. Zum anderen wurden die diamagnetischen Inkremente der jeweiligen Probe korrigiert. [180] Im Fall eines schwachen, paramagnetischen Verhaltens (z. B. TIP) wurde zudem eine mögliche ferromagnetische Verunreinigung durch die Probenpräparation berücksichtigt. Dazu wurde die Magnetisierung einer Probe bei unterschiedlichen Feldern (0 - 20^4 G) gemessen und eine Auswertung nach Honda [181] und Owen [182] erstellt. Anhand einer Auftragung der Suszeptibilität χ gegen die reziproke Feldstärke H^{-1} entspricht die Steigung m dem ferromagnetischen Anteil und kann anschließend von den Messwerten abgezogen werden (s. Gleichung 7.4.15).

$$y = mx + b = \frac{cM_S}{H} + \chi_P \quad (7.4.15)$$

7.5 Leitfähigkeitsmessungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Gleichstrommessungen wurden mit Geräten der Firma Keithley (Tektronix Inc., Beaverton) durchgeführt. Für die Spannungs- und Stromversorgung sowie Widerstandmessung wurden die Messgeräte Keithley 2400 bzw. 2602A verwendet. Die Probe befand sich zwischen zwei Goldplättchen mit einem Durchmesser von 2,05 mm, welche wiederum von zwei vergoldeten Messingelektroden umgeben waren. Während der Messung wurden die Elektroden von einer Feder leicht zusammengedrückt. Die Probenhöhe bewegte sich zwischen 1 mm und 2 mm. Von außen waren die Probe und die Elektroden durch ein Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 2,1 mm umgeben.

Die Messvorrichtung befand sich in einer beheizbaren Edelstahlhülle, deren Temperatur mit einem Widerstandsthermometer Pt100 verfolgt wurde. Gemessen wurde der Widerstand während einer Aufheizphase von Raumtemperatur bis 200 °C mit einer Aufheizrate von 200 °C · h⁻¹ und einer Abkühlphase von 200 °C bis 30 °C mit einer Abkühlrate von 100 °C · h⁻¹ bis 50 °C und 30 °C · h⁻¹ von 50 °C bis 30 °C .

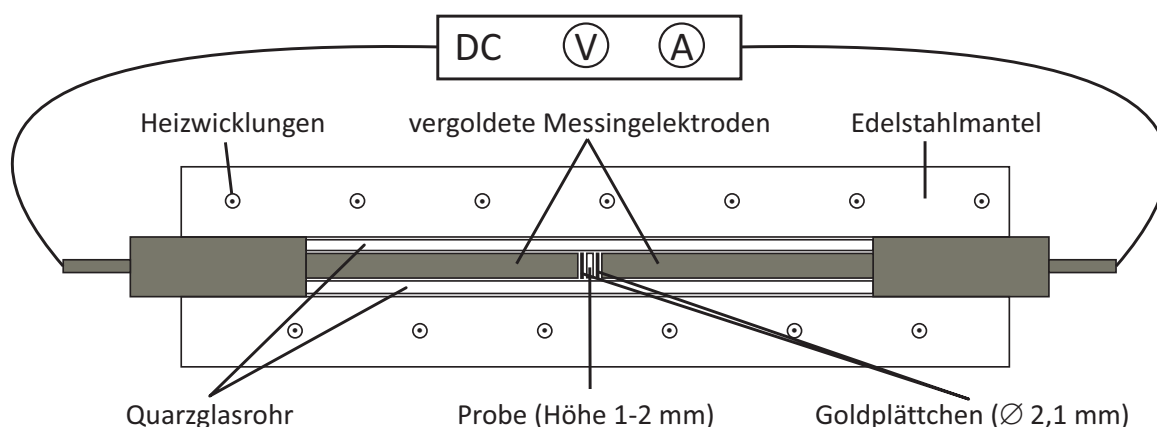


Abbildung 7.5.1: Schematische Darstellung der Messzelle zur Ermittlung der Leitfähigkeit.

Der Widerstand der Probe wurde durch die Vorgabe einer konstanten Spannung und das Messen der Stromstärke ermittelt. Die vorgegebene Spannung bewegte sich dabei im Bereich von 0,5 V bis 1 V, um Zersetzungsreaktionen vorzubeugen. Insgesamt wurden zwei temperaturabhängige Messreihen ermittelt, wobei die Spannung jeweils umgepolt wurde.

Zur Auswertung einer Leitfähigkeitsmessung wurde zunächst für jede Temperatur der gemittelte Widerstand beider Messkurven aus Spannung und Stromstärke berechnet (s. Gleichung 7.5.1).

$$R(\Omega) = \frac{U}{I} \quad (7.5.1)$$

Aus dem Widerstand kann der spezifische Widerstand ρ eines stromdurchflossenen Leiters mit Kenntnis der Fläche A und der Länge l berechnet werden (s. Gleichung 7.5.2).

$$\rho (\Omega m) = R \frac{A}{l} \quad (7.5.2)$$

Die Leitfähigkeit σ ($S \cdot m^{-1}$) ist dabei der reziproke spezifische Widerstand.

Die Bandlücke E_A eines Halbleiters kann aus der Arrhenius-Gleichung bestimmt werden (s. Gleichung 7.5.3).

$$\sigma = C \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (7.5.3)$$

Die Aktivierungsenergie kann somit anhand einer Auftragung von $\ln(\sigma)$ gegen die reziproke Temperatur aus der Steigung einer Ausgleichsgeraden ermittelt werden.

8 Ausgangsverbindungen

Tabelle 8.0.1: Kommerziell verwendete Ausgangsverbindungen.

Substanz	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Aceton	C_3H_6O	Julius Hoesch, Düren	99,5 %
Ammoniumdihydrogenphosphat	$(NH_4)H_2PO_4$	Riedel de Haen, Seelze	>99 %
Ammoniummetavanadat	NH_4VO_3	Chempur, Karlsruhe	> 99 %
Ammoniummetawolframat	$(NH_4)_6W_{12}O_{39}$	Alfa Aesar, Landau	p.A.
Argon	Ar	Praxair, Düsseldorf	99,996 %
Diammoniumhydrogenphosphat	$(NH_4)_2HPO_4$	AppliChem, Darmstadt	p.A.
Glycin	$C_2H_5NO_2$	Labochem, Einhausen	p.A.
Hydraziniumchlorid	H_5N_2Cl	Arcos Organics, Schwerte	>98 %
Iod	I_2	VWR Prolabo, Langenfeld	99,8 %
Kaliumcarbonat	K_2CO_3	Merck, Darmstadt	> 99 %
Kaliumhydroxid	KOH	Th. Geyer, Renningen	> 85 %
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	Carl Roth GmbH, Karlsruhe	> 99,5 %
Natriumhydroxid	NaOH	Honeywell, Seelze	p.A.
Orthophosphorsäure	H_3PO_4	VWR Prolabo, Langenfeld	85 %
Quarzglas	SiO_2	GVB Solutions in Glass, Herzogenrath	p.A.
Platin	Pt	Ögussa, Wien	99,99 %
Rhodium	Rh	Umicore AG & Co KG, Hannau	99,9 %
Rhodiumnitrat	$Rh(NO_3)_3$	Umicore AG & Co KG, Hannau	99,9 %
Sauerstoff	O_2	Air Liquide, Düsseldorf	99,9 %
Salpetersäure	HNO_3	VWR Prolabo, Langenfeld	65 %
Silbernitrat	$AgNO_3$	Chempur, Karlsruhe	99 %
Tellur	Te	Alfa Aesar, Landau	99,998 %
Tiefquarz	SiO_2	Merck, Darmstadt	p.A.
Vanadiumoxid	V_2O_5	Merck, Darmstadt	> 99 %
Wasserstoff	H_2	Air Liquide, Düsseldorf	99,9 %
Wolframtrioxid	WO_3	Sigma-Aldrich, St. Louis	99,9 %
Zitronensäuremonohydrat	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	Merck, Darmstadt	99,5 %

Neben den kommerziell erhältlichen Chemikalien mussten einige Edukte in mehreren Schritten synthetisiert werden. Im Anschluss wurde eine röntgenographische Aufnahme erstellt, um die Reinheit bzw. Vollständigkeit der Reaktion zu überprüfen.

PtCl₂: Für diverse Transportexperimente wurde PtCl₂ für die in situ Generation von Chlor benötigt. Dafür wurden zunächst 4107 mg Platin in Königswasser (3 Teile HCl und 1 Teil HNO₃) aufgelöst und die Lösung anschließend filtriert. Das entstandene H₂PtCl₆ wurde mit Hydraziniumchlorid(N₂H₅Cl) so lange reduziert, bis eine Abscheidung von elementarem Platin beobachtet wurde. Nach erneutem Filtrieren wurde das Produkt H₂PtCl₄ für 3 Tage bei 150 °C getrocknet und zu Wasser und PtCl₂ zersetzt. Zur Aufreinigung wurde das Produkt mit kochendem, entmineralisiertem Wasser ausgewaschen und erneut getrocknet. Die röntgenographische Aufnahme des entstandenen Pulvers zeigte ein phasenreines Produkt.

Rh₂O₃: Als Vorläuferverbindung für einige klassische Festkörpersynthesen von Rhodiumverbindungen wurde Rh₂O₃ benötigt. Eine direkte Umsetzung von Rhodiummetall mit Sauerstoff im Oxidationsofen bei Temperaturen zwischen 800 bis 900 °C führte zu keinem phasenreinen Produkt. Aus diesem Grund wurden jeweils etwa 250 mg Rhodium mit 1150 mg Iod in evakuierten Quarzglasampullen eingeschmolzen. Die Ampullen wurden anschließend in einem Kammerofen innerhalb von 24 h von Raumtemperatur auf 450 °C erhitzt und für weitere 24 h im Ofen belassen. Das nach dem Öffnen der Ampullen erhaltene RhI₃ wurde anschließend in einem Kammerofen an Luft 24 h bei 850 °C zersetzt, welches sich nach einer röntgenographischen Aufnahme als phasenreines Rh₂O₃ erwies.

Rhodium(III)-nitratlösung: Neben den klassischen Festkörpersynthesen wurden lösliche Rhodiumverbindungen als Vorläuferverbindungen eingesetzt. Neben dem kommerziell erhältlichen Rhodium(III)-nitrat war dies eine salpetersaure Rhodium(III)-lösung mit experimentell bestimmter Konzentration. Dafür wurde zunächst RhI₃ aus Rh und I₂ in evakuierten Quarzglasampullen bei 450 °C hergestellt (analog zu Rh₂O₃, s. o.). Nach dem Öffnen der Ampullen wurde nicht reagiertes Iod mit Aceton ausgewaschen. Das RhI₃ wurde anschließend mehrfach in konz. Salpetersäure gekocht, die Lösung eingeeengt und erneut mit Salpetersäure versetzt. Danach wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und filtriert. Zur Bestimmung der Konzentration wurde eine Rücktitration durchgeführt. Dazu wurde die Lösung mit einem Überschuss an Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA, C₁₀H₁₆N₂O₈) versetzt und für mehrere Stunden gekocht, um eine vollständige Komplexierung des Rhodiums zu gewährleisten. Anschließend wurde die Rücktitration der EDTA mit einer Nickel(II)-sulfatlösung bekannter Konzentration und dem Indikator Murexid (C₈H₈N₆O₆) durchgeführt. Die Konzentration von Rhodium(III) in den Lösungen bewegte sich im Bereich von $c = 0,0072 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ bis $c = 0,0122 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Rh₂O₃ · H₂O: Eine andere synthetisierte, säurelösliche Rhodiumverbindung war Rhodium(III)-oxidhydrat, welches nach der Methode von G. Brauer hergestellt wurde. [183] Dazu wurde Rhodiummetall mit Natriumhydrogensulfat in einem Becherglas bei 500 °C an Luft zur Reaktion gebracht. Die abgekühlte Schmelze wurde in Wasser gelöst, filtriert und das Rhodium(III)-oxidhydrat mit Natronlauge gefällt. Nach mehrfachem Waschen wurde das Produkt bei 100 °C getrocknet und die Reinheit mittels EDX-Analyse überprüft.

9 Literaturverzeichnis

- [1] W. H. Wollaston, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1804**, *94*, 419 – 430.
- [2] C. D. Falk, J. J. Mooney, *Three-Way Conversion Catalysts: Effect of Closed-Loop Feed-Back Control and Other Parameters on Catalyst Efficiency*, SAE International, **1980**.
- [3] <https://www.kitco.com/charts/historicalrhodium.html>, **Aufruf: 29.03.2021**.
- [4] V. Stanković, C. Comninellis, *9th European Symposium on Electrochemical Engineering* **2011**, 1 – 8.
- [5] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [6] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, *0*, 1711 – 1732.
- [7] R. L. Pruett, in *Catalysis and Organic Syntheses*, Bd. 17, (Herausgegeben von F. Stone, R. West), Academic Press, **1979**, 1 – 60.
- [8] F. E. Paulik, J. F. Roth, *Chem. Commun.* **1968**, 1578a – 1578a.
- [9] M. Shelef, G. W. Graham, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, *36*, 433 – 457.
- [10] I. I. Chernyaev, E. V. Shenderetskaya, A. A. Koryagina, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1960**, *5*, 559.
- [11] T. R. Felthouse, in *Progress in Inorganic Chemistry*, (Herausgegeben von S. J. Lippard), 1 Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1982**, 73 – 166.
- [12] S. Eriksson, M. Nilsson, M. Boutonnet, S. Järås, *Catal. Today* **2005**, *100*, 447 – 451.
- [13] B. R. James, M. Kastner, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 1698 – 1707.
- [14] C. Chen, Y. Pan, H. Zhao, X. Xu, J. Xu, Z. Zhang, S. Xi, L. Xu, H. Li, *Org. Chem. Front.* **2018**, *5*, 415 – 422.
- [15] M. M. Lin, *Appl. Catal. A* **2001**, *207*, 1 – 16.
- [16] N. Ballarini, F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni, T. Monti, *Top. Catal.* **2006**, *38*, 147 – 156.
- [17] G. J. Hutchings, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3385 – 3395.
- [18] G. Engel, *J. Less-Common Met.* **1981**, *77*, 41 – 46.

- [19] P. Rittner, R. Glaum, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 162 – 169.
- [20] S. C. Roy, B. Raguž, W. Assenmacher, R. Glaum, *Solid State Sci.* **2015**, *49*, 18 – 28.
- [21] J. Biesterbos, J. Hornstra, *J. Less-Common Met.* **1973**, *30*, 121 – 125.
- [22] H. Görzel, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1773 – 1780.
- [23] H. H. Schmidtke, *Z. Phys. Chem.* **1964**, *40*, 96 – 108.
- [24] C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* **1956**, *10*, 500 – 517.
- [25] C. K. Jørgensen, R. Pappalardo, H.-H. Schmidtke, *J. Phys. Chem.* **1963**, *39*, 1422 – 1430.
- [26] D. E. Richardson, *J. Chem. Educ.* **1993**, *70*, 372 – 380.
- [27] B. Figgis, M. Hitchman, *Ligand Field Theory and Its Applications*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [28] H. Fukuoka, H. Imoto, T. Saito, *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 107 – 114.
- [29] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751 – 767.
- [30] A. Wolfshohl, Dissertation, Universität Bonn, **2019**, URL: <https://hdl.handle.net/20.500.11811/7894>.
- [31] N. C. Jeong, J. S. Lee, E. L. Tae, Y. J. Lee, K. B. Yoon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10128 – 10132.
- [32] H. Lux, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1939**, *45*, 303 – 309.
- [33] H. Flood, T. Förland, *Acta Chem. Scand.* **1947**, *1*, 592 – 604.
- [34] K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi, *Physica C* **2006**, *445*, 54 – 56, proceedings of the 18th International Symposium on Superconductivity (ISS 2005).
- [35] B. Chamberland, J. Anderson, *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 114 – 119.
- [36] C. A. Welker-Nieuwoudt, F. Rosowski, M. Goebel, R. Glaum, C. R. Roy, G. Hautier, D. Waroquiers, R. Naumann d Alnoncourt, V. Stempel, S. Linke, Wolframphosphate der ReO₃-Strukturfamilie, *Patent DE 10 2016 007628A1*, **2016**.
- [37] P. Roussel, O. Pérez, Ph. Labbé, *Acta Crystallogr.* **2001**, *B57*, 603 – 632.
- [38] S. C. Roy, W. Assenmacher, T. Linden, L. Esser, W. Mader, R. Glaum, *Z. Naturforsch.* **2016**, *B71*, 543 – 552.
- [39] A. Modaresi, A. Courtois, R. Gerardin, B. Malaman, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1983**, *47*, 245 – 255.

- [40] W. Grunwald, K. Wittich, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1403 – 1414.
- [41] J. Isasi, M. López, M. Veiga, C. Pico, *J. Alloys Compd.* **1996**, *232*, 36 – 42.
- [42] G. Engel, *J. Less-Common Met.* **1981**, *77*, 41 – 46.
- [43] J. P. Attfield, *Phosphates: Solid-State Chemistry*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, 1–16.
- [44] P. Remy, A. Boullé, *Bull. Soc. Chim. Fr* **1972**, *6*, 2213.
- [45] M. Bagieu-Beucher, J. C. Guitel, *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1439 – 1442.
- [46] L. Pauling, J. Sherman, *Z. Kristallogr.* **1937**, *96*, 481 – 487.
- [47] A. Oudahmane, A. Mbarek, M. El-Ghozzi, D. Avignant, *Acta Crystallogr.* **2010**, *E66*, 17.
- [48] H. Van Der Meer, *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 2423 – 2426.
- [49] H. Imoto, H. Fukuoka, S. Tsunesawa, H. Horiuchi, T. Amemiya, N. Koga, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4172 – 4181.
- [50] J. Emery, Y. Laligant, J. Buzaré, L. Smiri, F. Hlel, T. Ben-Chaabane, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2000**, *16*, 291 – 304.
- [51] K. Panagiotidis, R. Glaum, W. Hoffbauer, J. Weber, J. Schmedt auf der Günne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2922 – 2932.
- [52] M. A. Fedotov, A. V. Belyaev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2008**, *53*, 761 – 764.
- [53] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1897**, *22*, 289 – 330.
- [54] C. K. Jørgensen, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 131 – 146.
- [55] C.-G. Ma, M. Brik, *J. Lumin.* **2014**, *145*, 402 – 409.
- [56] J. Gavis, M. J. Sienko, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 4983 – 4984.
- [57] H. Kobayashi, N. Uryû, A. Tokiwa, T. Yamaguchi, Y. Sasaki, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 198 – 202.
- [58] H. Leiva, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17*, 1539 – 1544.
- [59] L. Vegard, *Phil. Mag.* **1916**, *32*, 65.
- [60] W. H. Baur, *Crystallogr. Rev.* **2007**, *13*, 65 – 113.
- [61] W. H. Baur, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 515 – 520.
- [62] R. Shannon, *Solid State Commun.* **1968**, *6*, 139 – 143.

- [63] Ismunandar, B. J. Kennedy, B. Hunter, *Mater. Sci. Forum* **1998**, 278, 714 – 719.
- [64] M. Valigi, D. Gazzoli, D. Cordischi, *J. Mater. Sci.* **1982**, 17, 1277 – 1285.
- [65] H. Leiva, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *J. Solid State Chem.* **1983**, 47, 293 – 300.
- [66] S. E. Rasmussen, *Powder Diffr.* **2003**, 18, 281 – 284.
- [67] K. Brandt, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **1943**, 17, 1 – 13.
- [68] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 724–731.
- [69] W. A. Deer, R. A. Howie., J. Zussman, *Rock Forming Minerals: Volume 1A*, 2 Aufl., The Geological Society, Bath, **1982**, 277 – 278.
- [70] G. V. Gibbs, *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.* **1969**, 2, 101 – 109.
- [71] A. Modaresi, A. Courtois, R. Gerardin, B. Malaman, C. Gleitzer, *J. Solid State Chem.* **1981**, 40, 301 – 311.
- [72] J. Bennazha, F. Erragh, A. Boukhari, E. M. Holt, *J. Chem. Crystallogr.* **2000**, 30, 705 – 716.
- [73] B. Ayed, *C. R. Chim.* **2012**, 15, 603 – 608.
- [74] V. Todorova, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 37 – 40.
- [75] M. Itoh, T. Shimura, Y. Inaguma, Y. Morii, *J. Solid State Chem.* **1995**, 118, 206 – 209.
- [76] V. Todorova, A. Leineweber, L. Kienle, V. Duppel, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2011**, 184, 1112 – 1119.
- [77] R. W. G. Wyckoff, *Z. Kristallogr.* **1925**, 62, 529 – 539.
- [78] T. Yamada, H. Koizumi, *J. Cryst. Growth* **1983**, 64, 558 – 562.
- [79] K. H. Jost, *Acta Crystallogr.* **1961**, 14, 779 – 784.
- [80] T. Schuffenhauer, J. Feller, H. Borrmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 2081 – 2081.
- [81] G. Meyer, J. Soose, Staatsexamensarbeit (js), Universität Gießen, **1980**.
- [82] T. J. B. Holland, S. A. T. Redfern, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 84.
- [83] G. Sheldrick, *Multi-Scan Absorption Correction Program* **2001**.
- [84] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2014**, A70, C1437.
- [85] G. Sheldrick, *ShelXL-97 Program for crystal structure refinement* **1997**, Universität Göttingen.

- [86] U. Kaiser, R. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1755 – 1759.
- [87] S. T. Norberg, G. Svensson, J. Albertsson, *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 225 – 227.
- [88] M. Gerloch, *Magnetism and Ligand-Field Analysis*, 1. Aufl., Chapman-Hall, London, **1972**.
- [89] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rerat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman, *CRYSTAL17*, v. 1.0.2, University of Torino, **2017**.
- [90] J. Kendrick, A. D. Burnett, *J. Comput. Chem.* **2016**, 37, 1491 – 1504.
- [91] A. N. Lazarev, *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*, 1 Aufl., Consultants Bureau, New York, **1972**.
- [92] A. Rulmont, R. Cahay, M. Liegeois-Duyckaerts, P. Tarte, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 207 – 219.
- [93] H. Kick, Masterarbeit, Universität Bonn, **2019**.
- [94] K. Brandenburg, H. Putz, *Endeavour 1.7*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2009**.
- [95] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79 – 83.
- [96] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, 6, 15 – 50.
- [97] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169 – 11186.
- [98] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 14251 – 14269.
- [99] J. Sun, A. Ruzsinszky, J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **2015**, 115, 36402.
- [100] P. Kierkegaard, M. Westerlund, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 2217 – 2225.
- [101] K. Koteswara Rao, G. Rambabu, M. Raghavender, G. Prasad, G. Kumar, M. Vithal, *Solid State Ionics* **2005**, 176, 2701 – 2710.
- [102] F. Wöhler, *The Philosophical Magazine* **1825**, 66, 263 – 269.
- [103] B. Domengès, F. Studer, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **1983**, 18, 669 – 676.
- [104] M. Greenblatt, *Int. J. Mod. Phys. B* **1993**, 7, 3937 – 3971.
- [105] E. Wang, M. Greenblatt, I. E.-I. Rachidi, E. Canadell, M.-H. Whangbo, S. Vadlamannati, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1989**, 39, 12969 – 12972.
- [106] C. Hess, C. Schlenker, G. Bonfait, T. Ohm, C. Paulsen, D. Dumas, Z. Teweldemedhin, M. Greenblatt, J. Marcus, M. Almeida, *Solid State Commun.* **1997**, 104, 663 – 668.

- [107] J. P. Giroult, M. Goreaud, P. Labbé, B. Raveau, *Acta Crystallogr.* **1981**, B37, 2139 – 2142.
- [108] P. Labbe, M. Goreaud, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1986**, 61, 324 – 331.
- [109] P. Roussel, P. Labbé, D. Groult, B. Domengès, H. Leligny, D. Grebille, *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 281 – 290.
- [110] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2016**.
- [111] V. Plies, T. Kohlmann, R. Gruehn, *Z. Anorg. allg. Chem.* **1989**, 568, 62 – 72.
- [112] O. Trappe, R. Glaum, *CVTrans v. 4.999 beta*, Gießen **1997**.
- [113] O. Yamaguchi, D. Tomihisa, H. Kawabata, K. Shimizu, *J. Am. Ceram. Soc.* **1987**, 70, 94 – 96.
- [114] H. Schaefer, V. P. Orlovskii, M. Wiemeyer, *Z. Anorg. allg. Chem.* **1972**, 390, 13 – 24.
- [115] P. Roussel, P. Labbe, D. Groult, *Acta Crystallogr.* **2000**, B56, 377 – 391.
- [116] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1010 – 1026.
- [117] I. D. Brown, *The Bond-Valence model: An empirical Approach to Chemical Structure and Bonding. Structure and Bonding in Crystals.*, 2 Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1981**.
- [118] B. Domengès, N. K. McGuire, M. O’Keeffe, *J. Solid State Chem.* **1985**, 56, 94 – 100.
- [119] B. Domengès, M. Hervieu, B. Raveau, R. J. D. Tilley, *J. Solid State Chem.* **1984**, 54, 10 – 28.
- [120] M. T. Pope, Y. Jeannin, M. Fournier, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, 1 Aufl., Bd. 8 von *Inorganic Chemistry Concepts*, Springer, Berlin, **2013**.
- [121] R. D. Tilley, *Colour and the optical properties of Materials*, 2 Aufl., John Wiley & Sons, Ltd, New Jersey, **2000**.
- [122] M. Weil, W.-D. Schubert, *The beautiful colours of tungsten oxides 2013*, ITIA Newsletter.
- [123] P. G. Dickens, R. Quilliam, M. S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.* **1968**, 3, 941 – 949.
- [124] J. D. Greiner, H. R. Shanks, D. C. Wallace, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 772 – 776.
- [125] G. B. Hargreaves, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3776 – 3779.
- [126] W. Eichler, H.-J. Seifert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 123 – 133.

- [127] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [128] A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [129] G. Tammann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 157, 321 – 325.
- [130] https://www.heraeus.com/de/hca/fused_silica_quartz_knowledge_base_1/properties_1/properties_hca.html, Aufruf: **31.07.2020**.
- [131] G. Schmidt, R. Grün, *J. Cryst. Growth* **1982**, 57, 585 – 592.
- [132] A. Schmidt, Dissertation, Universität Gießen, **2002**, URL: <http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2002/805/>.
- [133] P. Ravindranathan, K. Patil, *Proc. Indian. Acad. Sci. Chem. Sci.* **1985**, 95, 345 – 356.
- [134] P. Ravindranathan, K. Patil, *J. Mater. Sci. Lett.* **1986**, 5, 221–222.
- [135] K. C. Patil, S. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6, 507 – 512.
- [136] A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, *Proc. Combust. Inst.* **2007**, 31, 1789 – 1795.
- [137] A. Guinier, *Ann. Phys.* **1939**, 11, 161 – 237.
- [138] H. von Seggern, T. Voigt, W. Knüpfer, G. Lange, *J. Appl. Phys.* **1988**, 64, 1405 – 1412.
- [139] S. Titlbach, Dissertation, Universität Bonn, **2013**, URL: <https://hdl.handle.net/20.500.11811/6108>.
- [140] *OriginPro8*, v. 8.0.63.988, OriginLab Corporation, Northampton, **2009**.
- [141] G. Bergerhoff, I. Brown, F. Allen, *Crystallographic databases*, International Union of Crystallography, Chester, **1987**, 77 – 95.
- [142] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10, 73 – 74.
- [143] R. Rübenthal, *Programm Gina*, v.2.6, Universität Gießen, **1991**.
- [144] *PDF-2, JCPDS-ICDD*, International centre for diffraction data, Newtown Square, PA, USA, **2013**.
- [145] S. Grazulis, D. Chateigner, R. T. Downs, A. F. T. Yokochi, M. Quiros, L. Lutterotti, E. Manakova, J. Butkus, P. Moeck, A. Le Bail, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 726 – 729.
- [146] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum* **2001**, 378, 118 – 123.
- [147] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65 – 71.

- [148] R. A. Young, *The Rietveld Method*, 1. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [149] L. Spiess, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2. Aufl., Vieweg Studium, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2009**.
- [150] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **1993**, 192, 55 – 69.
- [151] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892 – 900.
- [152] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*, 1. Aufl., Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [153] H. Putz, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 864 – 870.
- [154] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953 – 17979.
- [155] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 1. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2009**.
- [156] https://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_06-en.html, **Aufruf: 08.09.2020**.
- [157] *Collect data collection software*, Nonius B. V., **1999**.
- [158] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307 – 326.
- [159] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837 – 838.
- [160] M. v. Heimendahl, *Einführung in die Elektronenmikroskopie*, 1. Aufl., Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1970**.
- [161] *JEMS*, P. Stadelmann, **2007**.
- [162] G. Schwedt, *Analytische Chemie*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [163] J. Colby, D. Conley, *A Critical Evaluation of the Absorption and Fluorescence Corrections in Quantitative Microprobe Analysis*, National Lead Co. of Ohio, Cincinnati, **1965**.
- [164] G. Gauglitz, D. S. Moore, *Handbook of Spectroscopy*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [165] L. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [166] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, 9, 753.
- [167] Beer, *Ann. Phys.* **1852**, 162, 78 – 88.
- [168] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Tech. Phys.* **1931**, 12, 593 – 601.

- [169] G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy. Principles, Methods, Applications*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **1969**.
- [170] H. Haken, H. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **2004**.
- [171] P. Zeeman, *Nature* **1897**, 55, 347 – 347.
- [172] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, *Nature* **1959**, 183, 1802 – 1803.
- [173] J. H. van Vleck, *The Rietveld Method*, 1. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [174] J. S. Griffith, L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.* **1957**, 53, 601 – 606.
- [175] P. Núñez, S. Trail, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.* **1997**, 130, 35 – 41.
- [176] J. F. Vente, J. K. Lear, P. D. Battle, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1785 – 1789.
- [177] A. Bronova, N. Kannengießer, R. Glaum, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 9235 – 9246.
- [178] S. Foner, *Rev. Sci. Instrum.* **1959**, 30, 548 – 557.
- [179] D. O. Smith, *Rev. Sci. Instrum.* **1956**, 27, 261 – 268.
- [180] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
- [181] K. Honda, *Ann. Phys.* **1910**, 337, 1027 – 1063.
- [182] M. Owen, *Ann. Phys.* **1912**, 342, 657 – 699.
- [183] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [184] M. Binnewies, E. Milke, *Thermodynamic Data of elements and compounds*, 1 Aufl., Wiley VCH, Weinheim, **1998**.

10 Anhang

10.1 Guinieraufnahmen

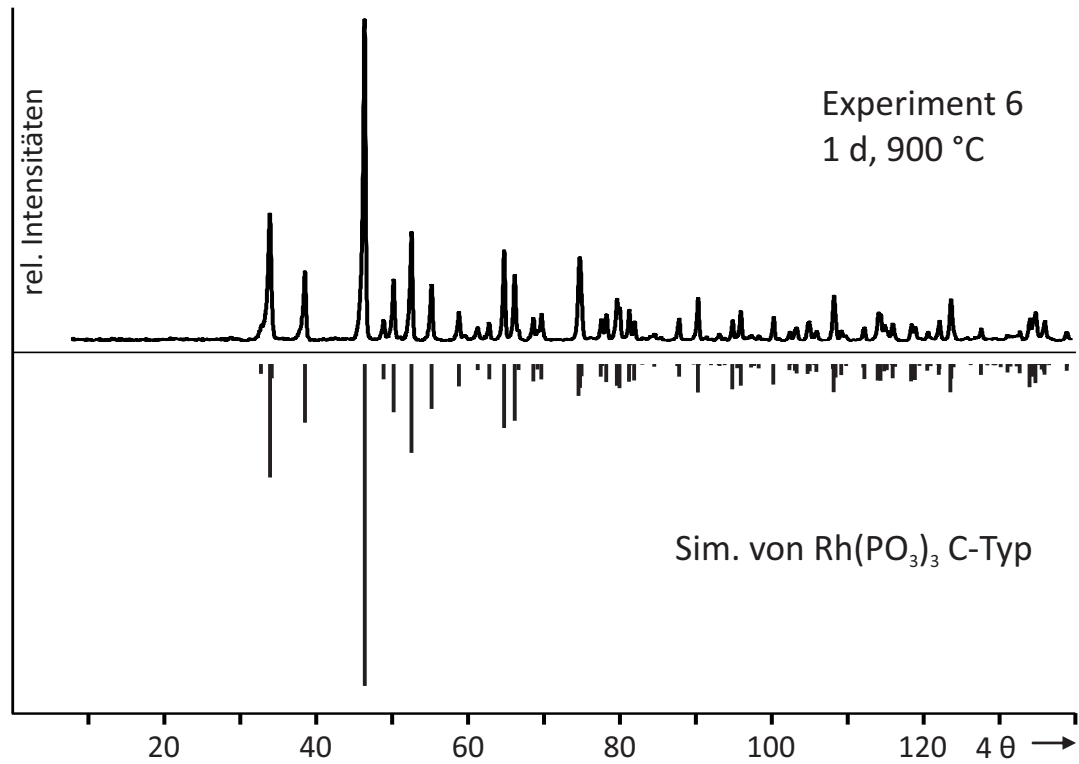


Abbildung 10.1.1: Pulverdiffraktogramm von Rh(PO₃)₃ (C-Typ) im Vergleich zur Simulation von Rh(PO₃)₃ (C-Typ) [19].

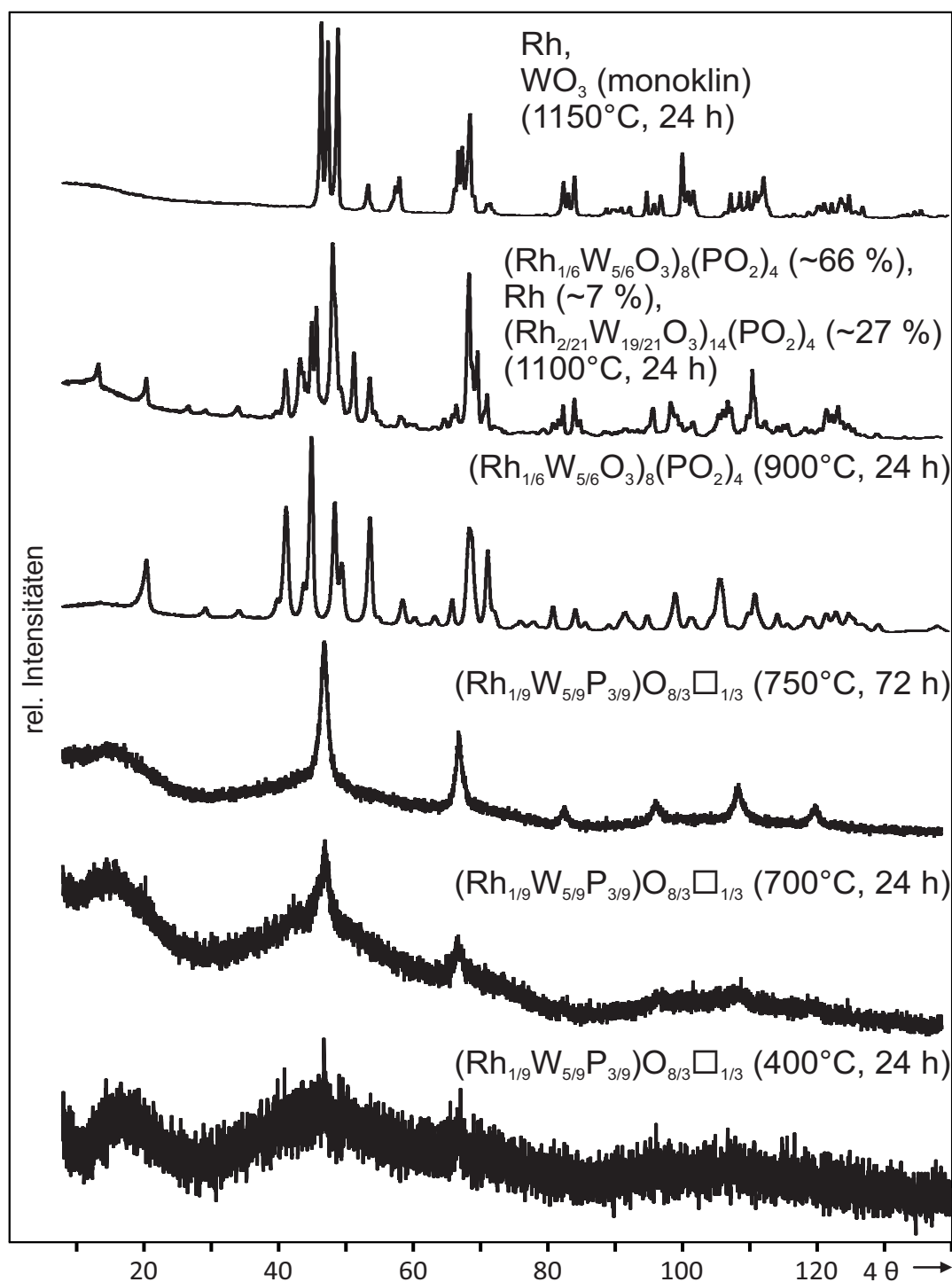


Abbildung 10.1.2: Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung der Phasenbildung bei $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) nach verschiedenen Temperaturen beginnend mit dem Verbrennungsprodukt der SCS. Gewichtsprozent wurden mit dem Programm MATCH! ermittelt.

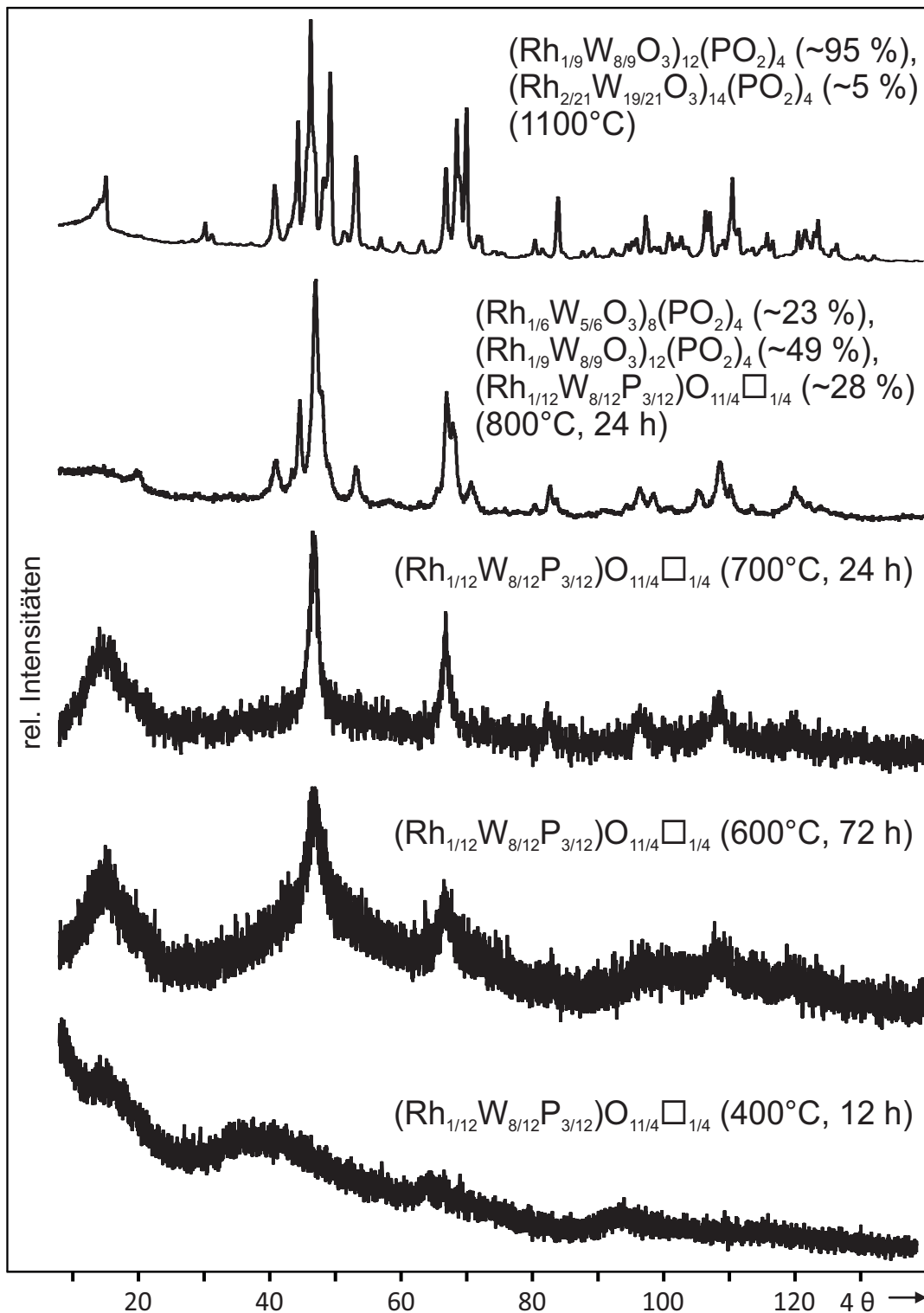


Abbildung 10.1.3: Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung der Phasenbildung bei $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) nach verschiedenen Temperaturen beginnend mit dem Verbrennungsprodukt der SCS. Gewichtsprozentage wurden mit dem Programm MATCH! ermittelt.

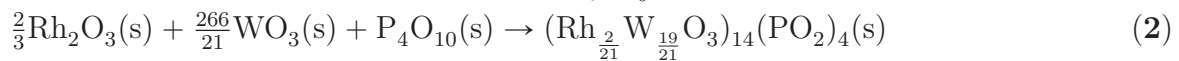
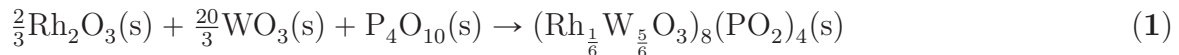
10.2 Thermodynamische Daten der (Rh,W)-MPTBs

Tabelle 10.2.1: Thermodynamische Daten von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$), $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) und aller festen und gasförmigen Stoffe, welche in der Modellierung mit CVTrans [112] berücksichtigt wurden.

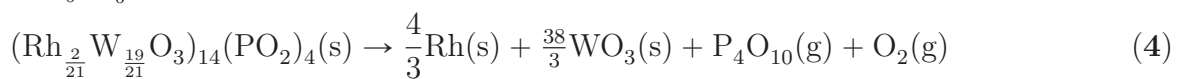
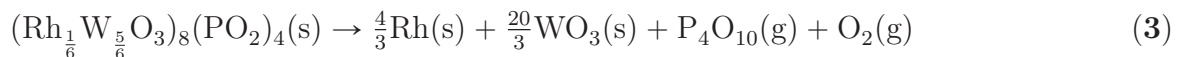
Verbindung	$\Delta_f H_{298}^0$ [kcal/mol]	S_{298}^0 [cal/mol·K]	C_p [cal/mol·K] ^{a)}			Literatur
			A	B	C	
$(\text{Rh}_{\frac{1}{6}}\text{W}_{\frac{5}{6}}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4(\text{s})$	-2333	193	189,3	104	-5,3	diese Arb.
$(\text{Rh}_{\frac{2}{21}}\text{W}_{\frac{19}{21}}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4(\text{s})$	4017	151	158	68	-3,3	diese Arb.
Rh(s)	0	7.53	5.25	2.4	0	[22]
Rh ₂ O ₃ (s)	-91.5	22	20.74	13.8	0	[22]
P ₄ O ₁₀ (s)	-718.9	54.65	35.78	77.55	-0.75	[184]
P ₄ O ₁₀ (g)	-693.15	97.14	69.94	4.58	-2.56	[184]
RhCl ₃ (s)	-67.88	30.3	22.98	2.49	-1.029	[22]
RhCl ₃ (g)	8.86	83,00	19.58	-0.01	-1.029	[22]
RhCl ₄ (g)	-10	87	22.9	0	-2.5	[22]
Cl ₂ (g)	0	53.29	8.82	0,06	-0.686	[22]
Cl(g)	28.99	39.46	5.51	-0.18	-0.17	[22]
O ₂ (g)	0	49.01	7.16	1	-0.4	[22]
POCl ₃ (g)	-133.37	77.74	24.59	0.62	-0.41	[184]
PCl ₅ (g)	-89.52	87.15	31.43	0.2	-0.43	[184]
WO ₃ (s)	-201.32	18.13	20.94	3.86	-0.42	[184]
WO ₂ Cl ₂ (g)	-160.39	84.53	24.74	0.55	-0.37	[184]
WOCl ₄ (g)	-136.98	90.07	30.77	0.44	-0.53	[184]
WCl ₆ (g)	-117.92	100.12	37.63	0.05	-0.29	[184]

a) $C_p = A + B \cdot 10^{-3}T + C \cdot 10^{-6}T$

Die Werte der (Rh,W)-MPTBs wurden anhand der Bildungsreaktion aus den binären Oxiden Rh₂O₃(s), WO₃(s) und P₄O₁₀(s) abgeschätzt:



Für diese Reaktionen wurden die Werte der Reaktionsenthalpien $\Delta_r H(\mathbf{1})_{298}^0$ und $\Delta_r H(\mathbf{2})_{298}^0$ solange angepasst, bis das beobachtete Zersetzungsverhalten nach Gleichung (3) und (4) erfüllt wurde:



Dies führte zu den Werten $\Delta_B H(\mathbf{1})_{298}^0 = -2122$ kcal/mol und $\Delta_B H(\mathbf{2})_{298}^0 = -3329$ kcal/mol mit $\Delta_R H(\mathbf{1})_{298}^0 = -211$ kcal/mol und $\Delta_R H(\mathbf{2})_{298}^0 = -688$ kcal/mol.

10.3 EDX-Analysen

Tabelle 10.3.1: Ergebnisse der EDX-Analyse verschiedener Kristalle des CVT-Transports von AgRhP_2O_7 .

Kristall	$x(\text{Ag})$ [%]	$x(\text{Cl})$ [%]	$x(\text{Rh})$ [%]	$x(\text{P})$ [%]	$x(\text{Si})$ [%]
transp. Plättchen	47,2(4)	39,4(4)		13,4(9)	
$\text{RhSi}_2\text{P}_3\text{O}_{13}$ (ideal)			17	50	33
hellgelbe Nadeln			20(1)	46(1)	34(1)
AgRhP_2O_7 (ideal)	25		25	50	
orang. Kristall (Senke)	27(1)		29(1)	44(1)	
orang. Kristall (Quelle)	28(1)		28(1)	44(1)	

10.4 Tabellen zur Indizierung der Pulverdiffraktogramme

Tabelle 10.4.1: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (trikl. Modifikation) nach [28] ($P\bar{1}$, $Z = 4$, $a = 4,962(1)\text{\AA}$, $b = 6,978(1)\text{\AA}$, $c = 10,217(1)\text{\AA}$, $\alpha = 98,37(1)^\circ$, $\beta = 92,26(1)^\circ$, $\gamma = 92,47(1)^\circ$).

h	k	l	$4\theta_{\text{calc}}$	$4\theta_{\text{obs}}$	$\Delta^{\text{a)}$	d-Wert	I_{obs}	$I_{\text{calc}}^{\text{b)}$
0	1	-1	28,868	28,911	0,05	6,1312	1000	1000
0	1	1	33,179	33,237	0,07	5,3392	715	677
1	0	-1	39,161	39,215	0,08	4,5298	121	62
1	-1	1	45,771	45,815	0,08	3,8826	440	350
0	1	2	46,605	46,538	0,11	3,8140	226	37
1	0	-2	49,141	49,179	0,07	3,6200	407	306
1	1	1	50,524	50,556	0,06	3,5224	79	36
1	0	2	51,507	51,549	0,08	3,4563	263	181
0	2	1	57,082	57,113	0,06	3,1248	57	30
1	1	2	60,865	60,890	0,05	2,9347	105	82
0	1	3	62,435	62,472	0,08	2,8627	112	78
1	2	0	64,671	64,650	0,05	2,7662	99	61
1	1	-3	65,688	65,695	0,02	2,7246	238	176
0	2	2	67,080	67,081	0,00	2,6696	219	120
1	-2	2	68,248	68,280	0,08	2,6252	168	156
1	2	-2	69,251	69,255	0,01	2,5883	71	53

Fortsetzung Tabelle 10.4.1

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d -Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
1	-1	-3	70,461	70,508	0,12	2,5452	78	53
0	0	4	71,066	71,091	0,06	2,5243	48	30
2	0	0	72,497	72,528	0,08	2,4761	107	73
1	-2	-2	74,431	74,464	0,09	2,4139	49	32
2	-1	0	75,935	75,952	0,05	2,3678	52	33
2	-1	-1	78,193	78,219	0,07	2,3020	107	52
2	0	-2	79,529	79,573	0,12	2,2649	34	17
1	1	-4	80,025	80,054	0,08	2,2514	50	24
2	1	1	82,196	82,165	0,09	2,1944	84	45
0	3	1	83,050	83,094	0,13	2,1728	63	60
1	-3	1	84,783	84,810	0,08	2,1304	40	39
1	3	-1	87,500	87,519	0,06	2,0673	52	54
2	-2	1	88,814	88,760	0,17	2,0383	43	19
0	1	-5	89,656	89,710	0,17	2,0201	83	47
1	-2	4	90,520	90,559	0,12	2,0018	38	25
2	1	-3	91,442	91,448	0,02	1,9827	23	13
2	2	0	92,278	92,233	0,14	1,9657	31	32
2	-1	3	93,444	93,453	0,03	1,9425	58	32
0	2	4	95,290	95,252	0,12	1,9070	37	28
1	3	-3	96,816	96,785	0,1	1,8787	19	11
1	-1	5	98,419	98,387	0,11	1,8500	17	16
1	0	5	98,966	98,973	0,02	1,8404	17	16
1	-2	-4	100,271	100,256	0,05	1,8180	31	25
1	-1	-5	102,643	102,586	0,20	1,7787	55	41
1	2	4	104,865	104,896	0,11	1,7436	9	10
2	-3	1	106,046	106,006	0,14	1,7256	15	6
1	-4	0	111,052	111,056	0,02	1,6536	46	40
1	3	3	111,872	111,866	0,02	1,6424	52	39
0	2	-6	114,423	114,396	0,10	1,6088	26	25

a) $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$ b) Stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: (11 $\bar{1}$) mit $I_{calc} = 107$.**Tabelle 10.4.2:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Rh}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ (B-Typ) nach [28] ($P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 6,289(8)\text{\AA}$, $b = 15,164(19)\text{\AA}$, $c = 8,323(4)\text{\AA}$, $\beta = 106,75(7)^\circ$).

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d -Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
0	1	1	25,072	25,023	0,05	7,0549	204	316
1	0	0	29,391	29,525	0,15	6,0227	289	369
1	1	0	31,638	31,800	0,19	5,5974	867	909

Fortsetzung Tabelle 10.4.2

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
0	2	1	32,241	32,187	0,07	5,4933	717	1000
1	1	-1	33,452	33,698	0,31	5,2959	184	204
0	3	1	41,583	41,531	0,08	4,2686	42	21
0	1	2	46,114	46,124	0,02	3,8541	495	245
0	4	0	46,891	46,888	0,00	3,7911	389	390
1	1	-2	47,334	47,472	0,24	3,7561	234	219
2	0	-2	63,27	63,178	0,21	2,8259	91	117
0	1	3	68,475	68,479	0,01	2,6168	176	140
0	2	3	71,567	71,582	0,04	2,5072	107	84
0	3	3	76,479	76,524	0,12	2,3516	50	50
1	2	3	85,253	85,241	0,04	2,1192	94	84
1	0	-4	87,000	86,995	0,01	2,0786	130	55
0	0	4	90,968	90,958	0,03	1,9925	120	41
0	4	4	103,58	103,566	0,05	1,7637	78	60

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

b) Stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: (22 $\bar{1}$) mit $I_{calc} = 142$.

Tabelle 10.4.3: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (C-Typ) nach [19] (Cc , $Z = 4$, $a = 13,011(3)\text{\AA}$, $b = 6,344(1)\text{\AA}$, $c = 9,297(2)\text{\AA}$, $\beta = 127,16(2)^\circ$).

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
1	1	0	32,732	32,776	0,05	5,4115	51	30
1	1	-1	33,914	33,848	0,08	5,2243	396	353
2	0	-2	38,52	38,465	0,08	4,6044	216	182
1	1	1	46,38	46,316	0,11	3,8323	1000	1000
1	1	-2	48,896	48,831	0,12	3,6378	64	47
3	1	-1	50,204	50,146	0,11	3,5445	192	150
3	1	-2	52,548	52,51	0,07	3,389	340	276
4	0	-2	55,192	55,153	0,08	3,2296	176	140
3	1	0	58,805	58,755	0,11	3,0351	91	70
0	2	1	61,265	61,234	0,07	2,916	42	19
2	2	-1	62,783	62,72	0,14	2,8472	55	48
3	1	-3	64,745	64,713	0,07	2,7631	283	199
2	2	0	66,157	66,102	0,13	2,7058	206	176
1	1	2	66,624	66,578	0,11	2,6873	35	19
2	2	-2	68,6	68,57	0,07	2,6122	72	54
4	0	0	69,143	69,159	0,04	2,5922	32	17
1	1	-3	69,647	69,645	0,01	2,5741	86	48
5	1	-3	77,485	77,528	0,12	2,3222	69	39

Fortsetzung Tabelle 10.4.3

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
4	0	-4	78,187	78,197	0,03	2,3022	83	56
4	2	-2	79,596	79,596	0	2,263	132	68
5	1	-1	79,955	79,933	0,06	2,2533	105	75
2	0	-4	81,2	81,2	0	2,2202	98	55
2	2	-3	81,89	81,892	0	2,2023	60	51
1	3	-1	87,781	87,768	0,04	2,061	69	39
4	2	0	90,262	90,266	0,01	2,0072	135	89
2	2	2	94,809	94,817	0,03	1,9161	66	79
3	3	-1	95,913	95,889	0,08	1,8954	94	67
2	2	-4	100,216	100,226	0,03	1,8189	76	64
7	1	-3	102,333	102,296	0,13	1,7837	29	19
5	1	-5	103,265	103,226	0,13	1,7687	43	29
6	0	0	105,874	105,856	0,06	1,7282	31	24
6	2	-4	108,147	108,166	0,07	1,6945	142	87
5	1	1	109,143	109,106	0,13	1,6802	33	34
3	3	1	112,202	112,206	0,02	1,638	42	47
5	3	-1	115,93	115,906	0,09	1,5897	55	44
1	1	-5	118,357	118,407	0,19	1,5599	52	54
3	1	3	118,846	118,867	0,08	1,5541	44	50
6	2	0	122,006	122,067	0,23	1,5176	64	34
7	3	-3	133,942	133,997	0,22	1,3961	72	72
5	3	-5	134,732	134,727	0,02	1,3889	90	59
2	2	4	139,908	139,877	0,13	1,3437	47	29

a) $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$ b) Stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: (200) mit $I_{calc} = 44$.**Tabelle 10.4.4:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Rh_2VPO_8 mit einer rhomboedrischen Elementarzelle ($R\bar{3}m$, $Z = 6$, $a = 3,164(1)\text{\AA}$, $c = 17,991(5)\text{\AA}$, $\gamma = 120^\circ$).

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
0	0	3	29,518	29,408	0,12	5,997	45	24
0	0	6	59,54	59,508	0,07	2,9985	603	465
0	1	2	68,361	68,291	0,17	2,621	1000	1000
1	0	4	76,876	76,811	0,18	2,3399	512	720
0	1	5	82,77	82,707	0,18	2,1799	106	15
0	1	8	105,209	105,176	0,11	1,7383	427	292
1	1	0	116,556	116,566	0,04	1,5819	220	239
1	1	3	120,949	120,937	0,05	1,5295	25	2
1	0	10	123,237	123,287	0,19	1,5039	228	189

Fortsetzung Tabelle 10.4.4

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
1	1	6	133,614	133,597	0,07	1,3991	177	169
2	0	2	138,649	138,687	0,15	1,3543	72	162
0	2	4	143,992	144,087	0,39	1,3105	45	150

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

b) stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: (0 0 12) mit $I_{calc} = 60$.

Tabelle 10.4.5: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Rh_2VPO_8 nach dem Strukturmodell aus der Einkristalluntersuchung ($C2/m$, $Z = 4$, $a = 5,482(3)\text{\AA}$, $b = 3,164(1)\text{\AA}$, $c = 6,266(2)\text{\AA}$, $\beta = 106,91(2)^\circ$).^{a)}

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^b)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^c)$
0	0	1	29,527	29,408	0,13	5,9951	45	23
0	0	2	59,56	59,508	0,11	2,9975	603	462
2	0	0	68,326	68,291	0,09	2,6223	1000	1000
2	0	-2	76,889	76,811	0,21	2,3396	512	720
2	0	1	82,73	82,707	0,07	2,1809	106	15
2	0	2	105,174	105,176	0,01	1,7388	427	291
0	2	0	116,564	116,566	0,01	1,5818	220	240
0	2	1	120,96	120,937	0,09	1,5294	25	4
2	0	-4	123,3	123,287	0,05	1,5032	228	188
0	2	2	133,633	133,597	0,14	1,3989	177	336
2	2	0	138,636	138,687	0,21	1,3544	72	162
2	2	-2	144,008	144,087	0,33	1,3104	45	150

a) Die monokline Zelle kann in die rhomboedrische Zelle (vgl. Tab. 10.4.4) mit der

Matrix $\begin{pmatrix} 0,5 & 0 & 1 \\ -0,5 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix}$ transformiert werden.

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

c) Stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: $(31\bar{1})$ mit $I_{calc} = 160$.

Tabelle 10.4.6: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{AgRhP}_2\text{O}_7-t$ ($P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 6,1711(5)\text{\AA}$, $b = 6,2444(5)\text{\AA}$, $c = 7,7449(7)\text{\AA}$, $\alpha = 97,374(9)^\circ$, $\beta = 103,340(8)^\circ$, $\gamma = 108,316(8)^\circ$).

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
0	0	1	24,043	23,943	0,09	7,3556	553	592
1	0	0	31,564	31,509	0,07	5,6104	201	157

Fortsetzung Tabelle 10.4.6

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
1	0	-1	33,755	33,694	0,08	5,2487	278	271
1	-1	-1	41,41	41,342	0,1	4,2863	218	172
0	1	1	42,973	42,912	0,1	4,1321	310	316
1	-1	1	44,194	44,134	0,1	4,0193	302	264
1	0	1	45,019	44,955	0,11	3,9465	202	100
0	0	2	48,357	48,305	0,09	3,6778	651	1000
1	1	-1	49,659	49,611	0,09	3,5828	221	168
1	1	0	51,471	51,416	0,1	3,4587	363	398
1	-1	-2	58,134	58,1	0,07	3,0694	227	184
1	-2	0	58,467	58,406	0,13	3,0523	276	358
1	1	-2	58,978	58,959	0,04	3,0264	102	13
2	-1	0	60,035	59,997	0,08	2,9743	147	130
2	0	-1	61,278	61,232	0,1	2,9154	1000	864
1	-2	1	61,725	61,699	0,06	2,8948	246	149
1	-1	2	62,188	62,153	0,08	2,8738	322	385
0	1	2	63,012	62,963	0,11	2,8371	123	86
1	1	1	63,534	63,508	0,06	2,8144	115	35
1	-2	-1	65,08	65,053	0,06	2,7493	240	206
1	0	2	65,41	65,366	0,1	2,7358	211	203
2	0	-2	68,271	68,259	0,03	2,6244	220	189
2	-1	-2	69,805	69,812	0,02	2,5684	319	296
0	2	-2	70,029	70,049	0,05	2,5605	277	276
1	0	-3	70,906	70,892	0,04	2,5298	224	212
2	-2	0	71,485	71,451	0,09	2,51	281	297
0	0	3	73,238	73,212	0,07	2,4519	181	138
2	-2	-1	74,01	73,997	0,03	2,4272	82	7
2	0	1	74,847	74,837	0,03	2,401	232	237
1	1	-3	75,727	75,734	0,02	2,3741	101	43
1	2	-1	76,131	76,129	0	2,362	85	43
1	-2	-2	79,377	79,422	0,13	2,269	167	119
1	2	0	79,573	79,535	0,11	2,2637	163	119
2	1	0	80,777	80,73	0,13	2,2313	100	47
1	1	2	81,823	81,803	0,06	2,204	98	55
2	0	-3	82,616	82,604	0,04	2,1837	81	43
2	-2	-2	84,255	84,164	0,27	2,1431	81	28
0	2	-3	85,622	85,649	0,08	2,1105	116	60
0	1	3	86,092	86,064	0,08	2,0995	219	180
1	-3	0	87,646	87,641	0,02	2,0641	103	47
3	-1	-1	88,048	88,017	0,09	2,0551	99	59
1	0	3	88,672	88,675	0,01	2,0414	94	65

Fortsetzung Tabelle 10.4.6

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
1	2	1	90,228	90,193	0,11	2,0079	192	130
3	-1	0	90,593	90,594	0	2,0003	142	99
2	1	-3	91,146	91,156	0,03	1,9888	98	45
0	3	-1	91,871	91,892	0,07	1,9739	211	117
3	-1	-2	92,612	92,619	0,02	1,959	93	50
2	-3	0	93,286	93,277	0,03	1,9456	93	35
0	3	0	94,152	94,179	0,09	1,9287	141	114
3	-2	-1	94,507	94,524	0,06	1,9219	185	167
3	-2	0	95,051	95,053	0,01	1,9115	100	40
3	0	-2	95,504	95,51	0,02	1,903	119	73
1	1	-4	96,691	96,699	0,02	1,881	81	40
2	-3	-1	97,194	97,189	0,02	1,8719	140	112
3	-1	1	99,825	99,843	0,06	1,8256	76	32
2	2	-1	100,614	100,646	0,11	1,8122	80	51
2	2	-2	101,864	101,866	0,01	1,7914	117	76
3	0	-3	104,48	104,506	0,09	1,7496	80	50
0	2	-4	105,638	105,646	0,03	1,7317	151	129
2	-1	-4	106,413	106,426	0,04	1,72	75	26
1	3	-1	106,807	106,836	0,1	1,7142	91	43
2	1	-4	107,441	107,426	0,05	1,7048	89	50
3	1	-1	108,112	108,096	0,06	1,695	143	74
1	-3	3	108,599	108,606	0,03	1,688	265	171
2	2	-3	109,387	109,406	0,07	1,6767	139	137
0	1	4	111,173	111,166	0,02	1,6519	116	123
3	-2	-3	112,696	112,686	0,03	1,6314	94	75
1	0	4	113,927	113,936	0,04	1,6152	72	28
3	-1	2	114,549	114,566	0,07	1,6072	90	59
0	3	2	117,261	117,267	0,02	1,5732	108	115
3	0	-4	118,871	118,877	0,02	1,5538	71	25
1	-4	0	120,074	120,117	0,16	1,5397	116	87
4	-1	-1	120,294	120,337	0,16	1,5371	113	80
1	3	1	121,278	121,267	0,04	1,5258	68	22
4	-2	-1	122,167	122,197	0,11	1,5158	71	27
2	-3	-3	122,71	122,737	0,1	1,5097	77	45
1	-4	2	123,203	123,137	0,26	1,5042	124	86
3	1	1	124,786	124,807	0,08	1,487	104	88
1	2	3	126,688	126,677	0,04	1,467	103	92
1	-4	-1	127,08	127,107	0,1	1,4629	82	45
4	0	-2	127,591	127,607	0,06	1,4577	77	23
4	-1	-3	128,997	128,997	0	1,4435	90	44

Fortsetzung Tabelle 10.4.6

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d -Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
2	-1	-5	130,01	130,027	0,07	1,4335	127	153
3	2	-1	131,007	131,037	0,12	1,4238	64	25
3	-4	0	132,058	132,037	0,09	1,4137	84	66
4	0	-3	133,075	133,007	0,27	1,4041	92	21
4	0	0	133,238	133,177	0,25	1,4026	88	41
3	-1	3	133,666	133,697	0,13	1,3986	74	49
4	-1	1	134,144	134,157	0,05	1,3942	74	54
3	-4	-1	134,649	134,627	0,09	1,3896	82	58
3	-4	1	134,94	134,937	0,01	1,387	92	64
4	-3	-2	137,497	137,537	0,16	1,3643	85	47

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

b) Stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: $(2\bar{1}3)$ mit $I_{calc} = 89$.

Tabelle 10.4.7: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von AgRhP_2O_7 - m ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 7,312(1)\text{\AA}$, $b = 7,925(1)\text{\AA}$, $c = 9,480(2)\text{\AA}$, $\beta = 112,47(2)^\circ$).

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d -Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
0	1	1	30,125	30,195	0,08	5,8768	26	52
1	1	-1	34,516	34,599	0,11	5,1338	42	14
0	0	2	40,514	40,602	0,13	4,38	260	298
0	2	0	44,838	44,912	0,12	3,9623	280	303
0	1	2	46,365	46,441	0,13	3,8335	97	114
1	2	0	52,094	52,178	0,16	3,418	153	78
2	0	0	52,713	52,848	0,26	3,3786	793	514
1	0	2	56,349	56,407	0,12	3,1646	80	108
2	1	0	57,398	57,512	0,24	3,1079	185	105
1	2	-2	59,723	59,735	0,03	2,9895	65	51
0	2	2	60,787	60,783	0,01	2,9384	1000	1000
0	1	3	65,308	65,345	0,09	2,7399	132	157
2	1	1	67,588	67,63	0,1	2,6501	51	43
2	1	-3	67,816	67,837	0,05	2,6414	68	62
2	2	-2	69,847	69,855	0,02	2,5669	551	439
0	3	1	70,927	70,967	0,1	2,5291	58	57
1	2	-3	72,733	72,67	0,16	2,4683	45	7
1	3	0	72,98	73,061	0,21	2,4602	24	35
1	0	-4	76,019	76,067	0,13	2,3653	81	64
3	1	-2	77,971	78,039	0,19	2,3083	16	20
2	0	2	78,77	78,829	0,17	2,2858	198	120
2	0	-4	79,069	79,089	0,06	2,2775	220	164

Fortsetzung Tabelle 10.4.7

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
0	3	2	79,633	79,682	0,14	2,262	101	61
3	0	0	79,989	80,012	0,07	2,2524	96	67
0	0	4	82,368	82,386	0,05	2,19	19	21
0	1	4	85,604	85,604	0	2,1109	18	14
2	3	0	86,897	86,935	0,11	2,081	25	18
3	2	-1	87,719	87,747	0,08	2,0624	26	25
1	3	-3	89,405	89,393	0,04	2,0255	17	12
0	4	0	91,517	91,576	0,18	1,9812	238	108
0	3	3	92,616	92,641	0,08	1,9589	45	24
3	1	1	93,406	93,453	0,15	1,9433	49	39
2	3	1	94,331	94,423	0,3	1,9253	38	28
0	2	4	94,778	94,778	0	1,9167	98	54
1	0	4	96,587	96,544	0,14	1,8829	20	33
4	0	-2	99,678	99,695	0,05	1,8281	240	157
0	4	2	101,036	101,026	0,04	1,8051	51	84
3	2	1	102,033	102,026	0,03	1,7886	11	17
1	3	3	103,539	103,536	0,01	1,7644	40	28
3	0	2	104,486	104,456	0,1	1,7495	17	22
4	1	-3	104,818	104,836	0,06	1,7443	14	9
2	4	0	107,155	107,176	0,07	1,709	273	123
0	3	4	108,74	108,776	0,13	1,686	62	33
1	4	2	109,212	109,166	0,16	1,6792	24	24
4	2	-2	110,589	110,556	0,12	1,6599	63	89
3	2	2	115,077	115,066	0,04	1,6004	157	86
4	2	0	118,857	118,826	0,11	1,554	95	92
4	2	-4	119,152	119,096	0,21	1,5505	133	124
1	5	0	119,783	119,716	0,25	1,543	32	27
1	3	-5	120,79	120,777	0,05	1,5314	80	46
1	4	3	121,77	121,797	0,1	1,5202	28	20
3	4	0	124,736	124,667	0,27	1,4876	14	28
2	2	4	126,451	126,397	0,21	1,4695	86	44

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

b) stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: $(21\bar{2})$ mit $I_{calc} = 84$.

Tabelle 10.4.8: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (Modell der Strukturoptimierung über DFT-Rechnung) ($P2_1/m$, $Z = 2$, $a = 8,6894(7)\text{\AA}$, $b = 6,3975(4)\text{\AA}$, $c = 6,4149(5)\text{\AA}$, $\beta = 99,037(6)^\circ$).

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	Δ^a	d-Wert	I_{obs}	I_{calc}^b
1	0	0	20,598	20,58	0,01	8,5816	139	337
1	0	1	37,308	37,308	0	4,7526	206	274
0	1	1	39,409	39,414	0,01	4,5016	46	92
2	0	0	41,366	41,41	0,07	4,2908	117	85
1	1	-1	42,443	42,431	0,02	4,1831	104	209
1	1	1	46,592	46,587	0,01	3,8151	405	536
2	1	0	49,932	49,946	0,03	3,5635	43	22
2	0	1	53,679	53,72	0,08	3,3189	563	220
0	2	0	55,735	55,732	0,01	3,1987	701	1000
0	0	2	56,293	56,285	0,02	3,1677	491	624
1	2	0	59,565	59,555	0,02	2,9973	313	451
2	1	1	60,626	60,593	0,07	2,946	19	43
1	0	2	63,158	63,173	0,03	2,8307	930	696
1	1	-2	63,5	63,471	0,07	2,8159	596	689
2	0	-2	64,82	64,45	0,14	2,76	1000	407
1	2	1	67,494	67,5	0,01	2,6537	159	96
3	1	0	68,621	68,613	0,02	2,6114	550	664
1	1	2	69,242	69,248	0,01	2,5886	266	300
2	2	0	69,914	69,976	0,15	2,5645	235	138
3	1	-1	70,429	70,435	0,01	2,5464	665	845
2	2	-1	73,025	73,019	0,01	2,4588	481	446
2	0	2	75,653	75,661	0,02	2,3763	129	149
3	1	1	78,386	78,948	0,18	2,2967	531	184
0	2	2	80,048	80,105	0,16	2,2508	78	140
1	2	-2	80,475	80,491	0,04	2,2393	156	217
3	1	-2	83,014	83,022	0,02	2,1737	119	175
4	0	0	84,162	84,179	0,05	2,1454	22	48
3	2	-1	86,223	86,224	0	2,0965	61	102
1	3	0	87,402	87,407	0,02	2,0696	5	1
0	1	3	90,352	90,353	0	2,0053	84	22
1	0	3	91,588	91,598	0,03	1,9797	175	168
4	0	1	93,496	93,459	0,12	1,9415	188	237
4	0	-2	94,501	94,519	0,06	1,922	26	52
2	3	0	95,151	95,157	0,02	1,9097	155	47
3	1	2	96,389	96,382	0,02	1,8865	153	234
4	1	1	97,976	97,977	0	1,8578	41	76
4	2	0	102,455	102,483	0,09	1,7818	173	240

Fortsetzung Tabelle 10.4.8

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
3	1	-3	103,13	103,133	0,01	1,7709	245	179
0	2	3	103,666	103,644	0,08	1,7623	571	41
3	3	0	107,109	107,081	0,1	1,7097	149	246
1	3	2	107,546	107,53	0,05	1,7033	35	64
3	3	-1	108,385	108,379	0,02	1,6911	158	306
3	2	2	109,152	109,152	0	1,6801	29	24
4	2	-2	111,497	111,484	0,05	1,6475	247	447
4	0	-3	112,11	112,095	0,05	1,6392	47	100
5	0	-2	113,61	113,616	0,02	1,6193	35	69
3	3	1	114,098	114,084	0,05	1,613	5	60
0	4	0	115,16	115,168	0,03	1,5994	348	448
2	2	3	118,357	118,367	0,04	1,5599	108	199

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

b) Stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: $(2\ 0\ \bar{1})$ mit $I_{calc} = 112$.

Tabelle 10.4.9: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17}$ nach dem Modell von Rh_2VPO_8 ($R\bar{3}m$, $Z = 6$, $a = 3,195(1)\text{\AA}$, $c = 18,030(8)\text{\AA}$, $\gamma = 120^\circ$).

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
0	0	3	29,454	29,431	0,03	6,0100	46	24
0	0	6	59,409	59,441	0,07	3,0050	1000	465
1	0	2	67,861	67,422	0,73	2,6450	508	1000
1	1	0	115,313	115,331	0,06	1,5974	424	239
1	1	3	119,717	119,775	0,22	1,5438	64	4
0	0	12	123,362	123,351	0,04	1,5025	113	59
1	1	6	132,395	132,369	0,10	1,4105	298	169

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

b) Stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: $(0\ 1\ 8)$ mit $I_{calc} = 289$.

Tabelle 10.4.10: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) ($P2_12_12_1$, $Z = 1$, $a = 5,223(1)\text{\AA}$, $b = 6,513(2)\text{\AA}$, $c = 17,356(6)\text{\AA}$).

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
0	0	2	20,369	20,254	0,09	8,6782	527	282
0	1	1	29,028	28,995	0,04	6,0976	62	58
0	1	2	34,014	34,001	0,02	5,209	53	52
1	0	2	39,646	39,692	0,07	4,475	75	108

Fortsetzung Tabelle 10.4.10

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d -Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
1	0	3	41,032	40,954	0,12	4,3253	672	609
1	1	0	43,587	43,62	0,05	4,0745	137	198
1	1	1	44,787	44,757	0,05	3,9667	1000	1000
1	1	2	48,218	48,202	0,03	3,6882	646	644
0	1	4	49,264	49,243	0,04	3,611	378	319
1	1	3	53,475	53,395	0,16	3,3313	552	584
0	2	0	54,729	54,718	0,02	3,2564	20	38
0	1	5	58,252	58,275	0,05	3,0633	169	145
1	1	4	60,12	60,126	0,01	2,9703	55	52
1	2	1	65,58	65,638	0,14	2,7289	145	156
2	0	0	68,619	68,622	0,01	2,6115	265	552
1	0	6	70,885	70,904	0,05	2,5305	421	481
2	0	2	71,759	71,806	0,12	2,5007	32	100
0	2	5	75,699	75,771	0,19	2,3749	62	49
2	1	3	80,615	80,588	0,08	2,2356	115	133
2	1	4	85,384	85,368	0,05	2,1161	42	42
2	2	0	88,86	88,882	0,07	2,0373	29	35
2	2	3	94,523	94,579	0,18	1,9216	87	83
2	2	4	98,753	98,721	0,11	1,8441	218	203
0	2	8	101,011	101,044	0,11	1,8055	123	67
1	3	5	105,362	105,317	0,16	1,736	283	280
3	1	1	109,576	109,57	0,02	1,6741	89	91
2	3	1	110,459	110,518	0,21	1,6617	216	197
3	1	3	113,938	113,862	0,28	1,6151	71	88
1	3	7	118,443	118,384	0,22	1,5589	171	77
3	0	6	124,358	124,403	0,17	1,4917	95	106

a) $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$ b) Stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: (0 1 8) mit $I_{calc} = 8$.**Tabelle 10.4.11:** Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) ($P2_12_12_1$, $Z = 1$, $a = 5,229(2)\text{\AA}$, $b = 6,540(3)\text{\AA}$, $c = 23,599(7)\text{\AA}$).

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d -Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
0	0	2	14,971	14,912	0,03	11,7996	687	246
0	0	4	30,007	29,964	0,05	5,8998	131	96
0	1	2	30,955	31,052	0,11	5,7202	67	119
0	1	4	40,508	40,559	0,08	4,3807	487	305
1	0	3	40,75	40,802	0,08	4,3549	0	246
1	1	0	43,482	43,571	0,14	4,0843	32	218

Fortsetzung Tabelle 10.4.11

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
1	1	1	44,136	44,15	0,02	4,0245	475	522
1	0	4	45,405	45,504	0,17	3,9134	50	468
1	1	2	46,047	46,061	0,03	3,8596	1000	1000
0	1	5	46,441	46,44	0	3,8273	713	486
1	1	3	49,074	49,031	0,08	3,6248	930	799
1	1	4	53,04	52,985	0,11	3,3581	445	386
0	2	0	54,496	54,468	0,06	3,27	0	56
1	0	6	56,738	56,729	0,02	3,1433	83	87
0	1	7	59,579	59,601	0,05	2,9966	60	62
1	1	6	63,104	63,084	0,04	2,8331	39	78
0	2	5	66,608	66,685	0,19	2,688	180	392
2	0	0	68,531	68,71	0,44	2,6147	347	337
1	1	7	68,931	68,923	0,02	2,6	3	319
1	0	8	69,78	69,795	0,04	2,5693	577	588
0	2	6	71,351	71,459	0,27	2,5145	157	118
2	1	4	80,256	80,169	0,24	2,2452	90	94
0	1	10	81,213	81,253	0,11	2,2198	37	71
2	1	5	83,607	83,711	0,3	2,159	103	318
2	2	1	88,985	89,079	0,29	2,0345	22	59
2	1	7	92,057	92,052	0,02	1,9702	45	52
2	2	4	94,096	94,107	0,03	1,9298	83	85
0	2	10	94,941	94,968	0,09	1,9136	157	89
1	1	11	95,701	95,671	0,1	1,8993	6	105
2	2	5	97,063	97,008	0,18	1,8742	251	222
2	2	6	100,6	100,474	0,42	1,8124	213	125
2	1	9	102,471	102,451	0,07	1,7815	73	91
3	0	2	106,122	106,116	0,02	1,7244	2	261
2	3	1	109,852	109,821	0,11	1,6702	303	215
1	1	13	110,668	110,66	0,03	1,6589	140	432

a) $\Delta = |\sin^2\theta_{calc} - \sin^2\theta_{obs}| \cdot 1000$ b) Stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: (0 1 9) mit $I_{calc} = 55$.

Tabelle 10.4.12: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) ($P2_1/n$, $Z = 1$, $a = 5,245(2)\text{\AA}$, $b = 6,507(2)\text{\AA}$, $c = 26,693(8)\text{\AA}$, $\beta = 90,10(4)^\circ$).

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
0	0	2	13,234	13,213	0,01	13,3465	456	149
0	0	4	26,512	26,568	0,06	6,6733	442	69

Fortsetzung Tabelle 10.4.12

h	k	l	$4\theta_{calc}$	$4\theta_{obs}$	$\Delta^a)$	d-Wert	I_{obs}	$I_{calc}^b)$
0	1	3	33,73	33,709	0,03	5,2525	315	52
0	1	5	43,023	43,019	0,01	4,1274	765	325
1	1	0	43,49	43,504	0,02	4,0847	380	306
1	1	-1	43,993	44,04	0,08	4,0374	129	243
1	1	-2	45,488	45,531	0,07	3,9064	521	754
1	1	3	47,938	47,938	0	3,7094	895	874
0	1	6	48,213	48,407	0,03	3,6726	1000	464
1	1	4	51,135	51,148	0,02	3,481	291	375
0	1	7	54,159	54,154	0,01	3,29	186	92
1	1	5	54,988	54,918	0,14	3,2414	25	59
1	0	7	57,897	57,842	0,12	3,0817	19	53
0	2	5	64,381	64,458	0,18	2,7783	167	66
1	2	0	64,704	64,731	0,06	2,7649	1	37
0	1	9	66,166	66,276	0,13	2,6988	95	156
1	2	3	67,864	67,931	0,16	2,6396	283	465
2	0	0	68,324	68,293	0,07	2,6224	514	782
1	0	9	69,488	69,48	0,02	2,5798	445	1000
2	1	3	76,694	76,668	0,07	2,3453	43	17
0	1	11	79,207	79,282	0,21	2,2737	47	42
2	1	5	81,511	81,477	0,1	2,2121	45	79
2	1	6	84,686	84,64	0,14	2,1327	81	75
2	1	7	88,317	88,352	0,11	2,0492	28	33
2	2	2	89,76	89,839	0,24	2,0179	39	28
1	1	12	92,949	92,993	0,14	1,9523	21	46
2	2	5	95,334	95,292	0,14	1,9062	109	99
2	2	6	98,152	98,152	0	1,8547	154	132
0	2	12	99,202	99,14	0,21	1,8363	195	60
1	3	6	99,738	99,71	0,09	1,8271	29	87
2	1	10	101,559	101,596	0,13	1,7964	31	55
1	3	8	106,568	106,551	0,06	1,7177	243	234

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

b) Stärkster nicht beob. Reflex im untersuchten Winkelbereich: (2 1 $\bar{4}$) mit $I_{calc} = 15$.

10.5 Rietveldverfeinerungen

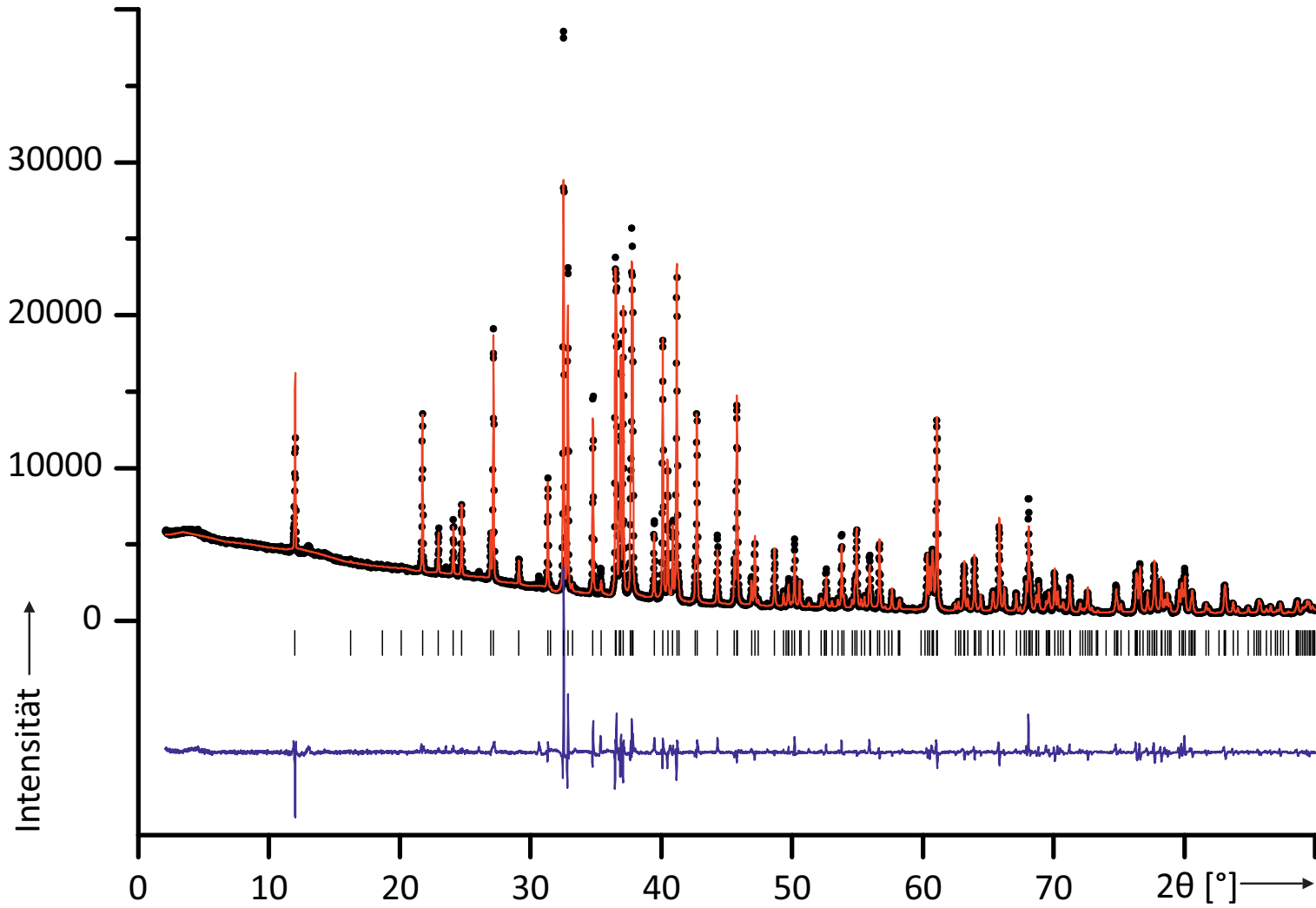


Abbildung 10.5.1: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm sowie das Differenzdiagramm (blau) von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Die Reflexlagen der Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

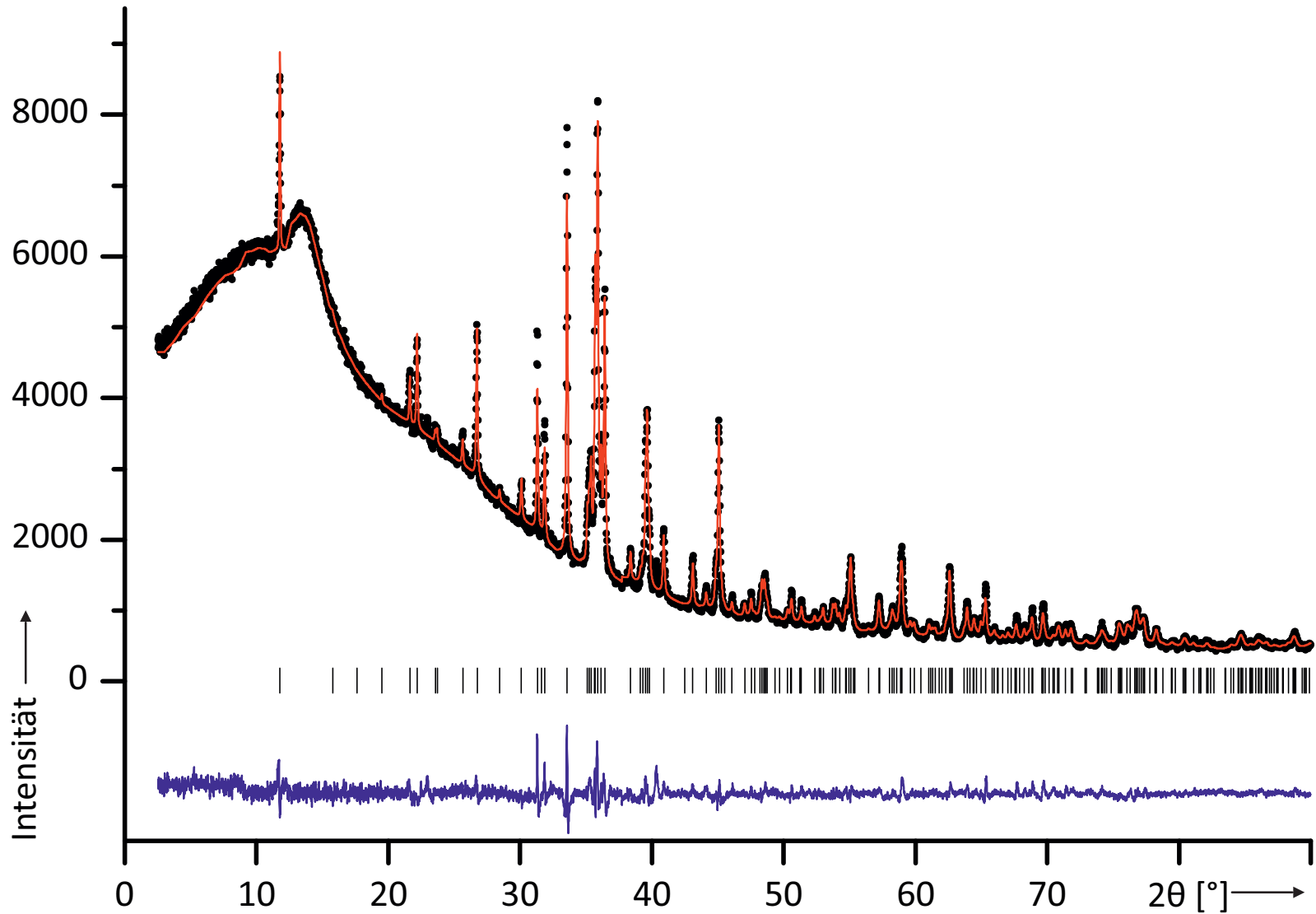


Abbildung 10.5.2: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm sowie das Differenzdiagramm (blau) von $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Die Reflexlagen der Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht.

10.6 Präzessionsaufnahmen

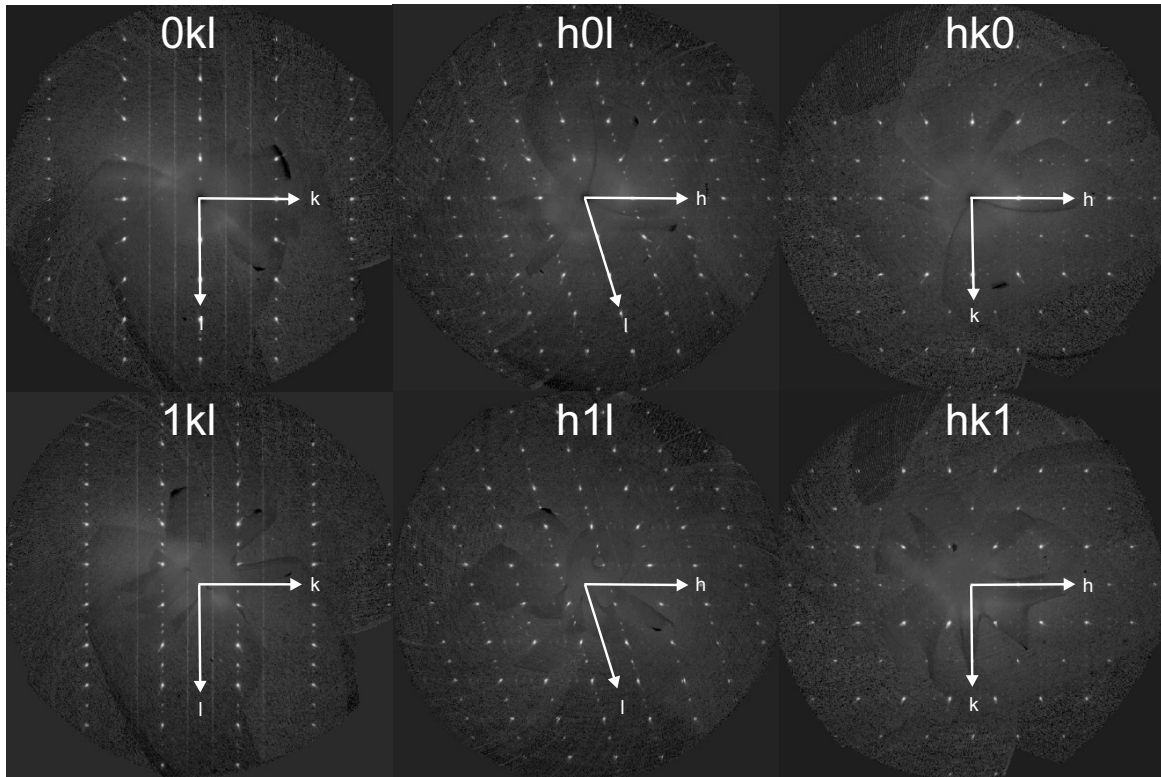


Abbildung 10.6.1: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls von Rh_2VPO_8 ($C2$, $Z = 4$, $a = 5,4850(4)\text{\AA}$, $b = 3,1666(2)\text{\AA}$, $c = 6,2706(4)\text{\AA}$, $\beta = 106,952(2)^\circ$).

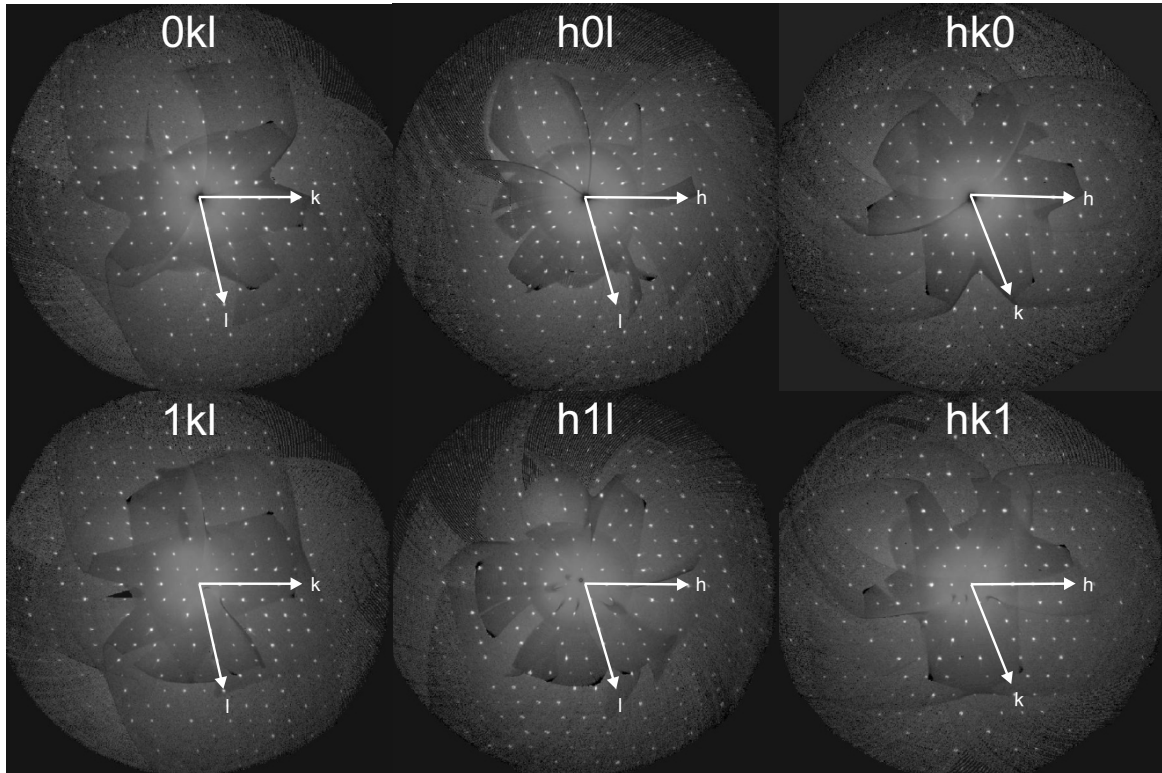


Abbildung 10.6.2: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls der triklinen Form von AgRhP_2O_7 ($P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 6,1752(1)\text{\AA}$, $b = 6,2448(1)\text{\AA}$, $c = 7,7522(2)\text{\AA}$, $\alpha = 97,267(1)^\circ$, $\beta = 103,246(1)^\circ$, $\gamma = 108,249(1)^\circ$).

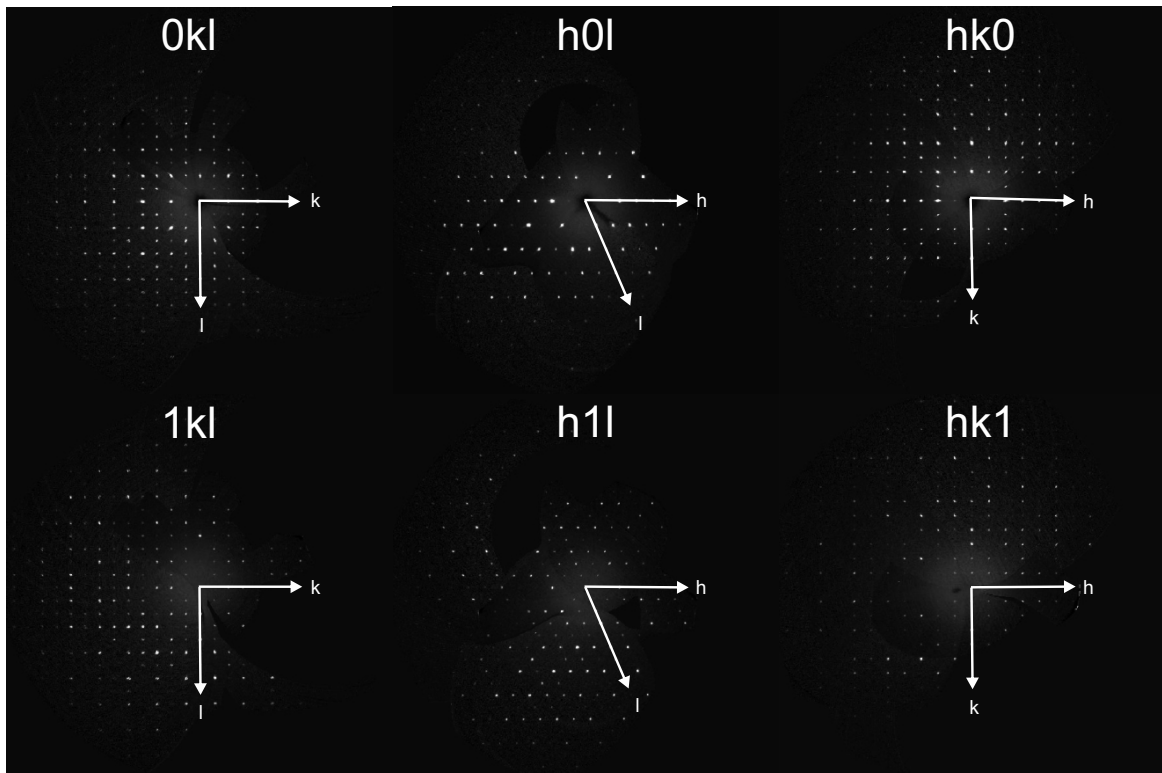


Abbildung 10.6.3: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls der monoklinen Form von AgRhP_2O_7 ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 7,3440(6)\text{\AA}$, $b = 7,9627(8)\text{\AA}$, $c = 9,5216(8)\text{\AA}$, $\beta = 112,454(5)^\circ$).

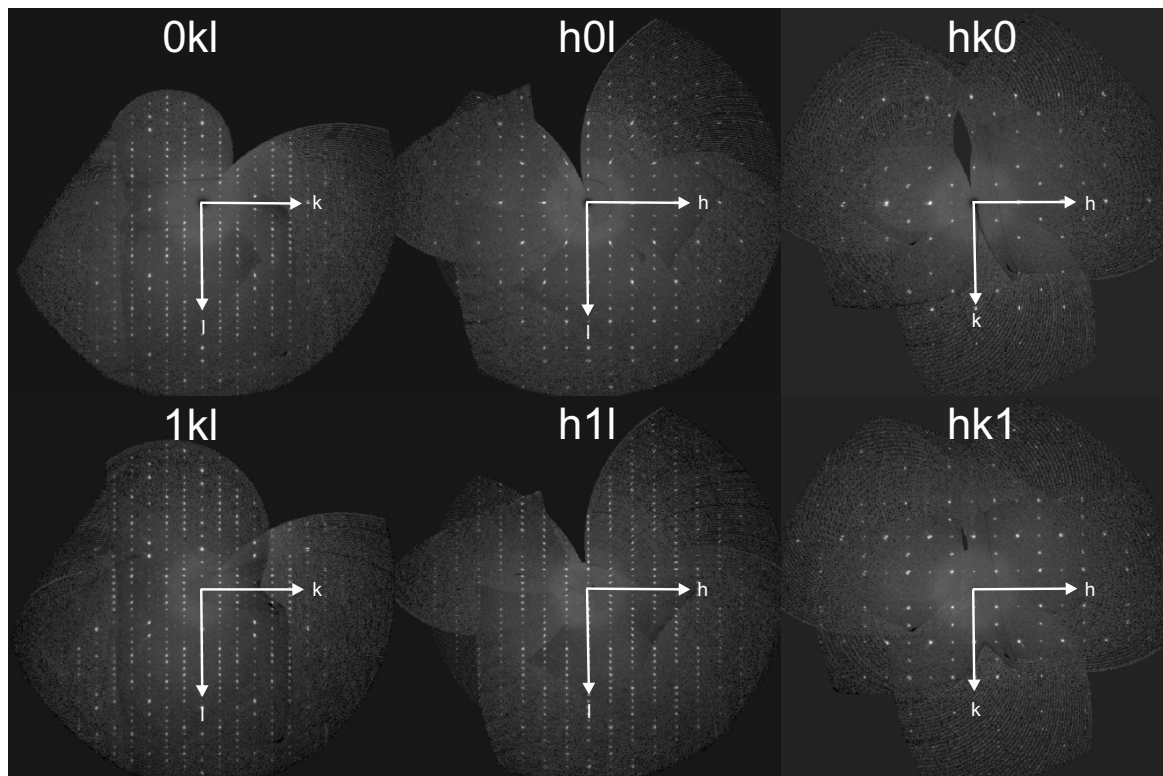


Abbildung 10.6.4: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) ($P2_12_12_1$, $Z = 1$, $a = 5,2232(3)\text{\AA}$, $b = 6,4966(3)\text{\AA}$, $c = 17,3819(9)\text{\AA}$).

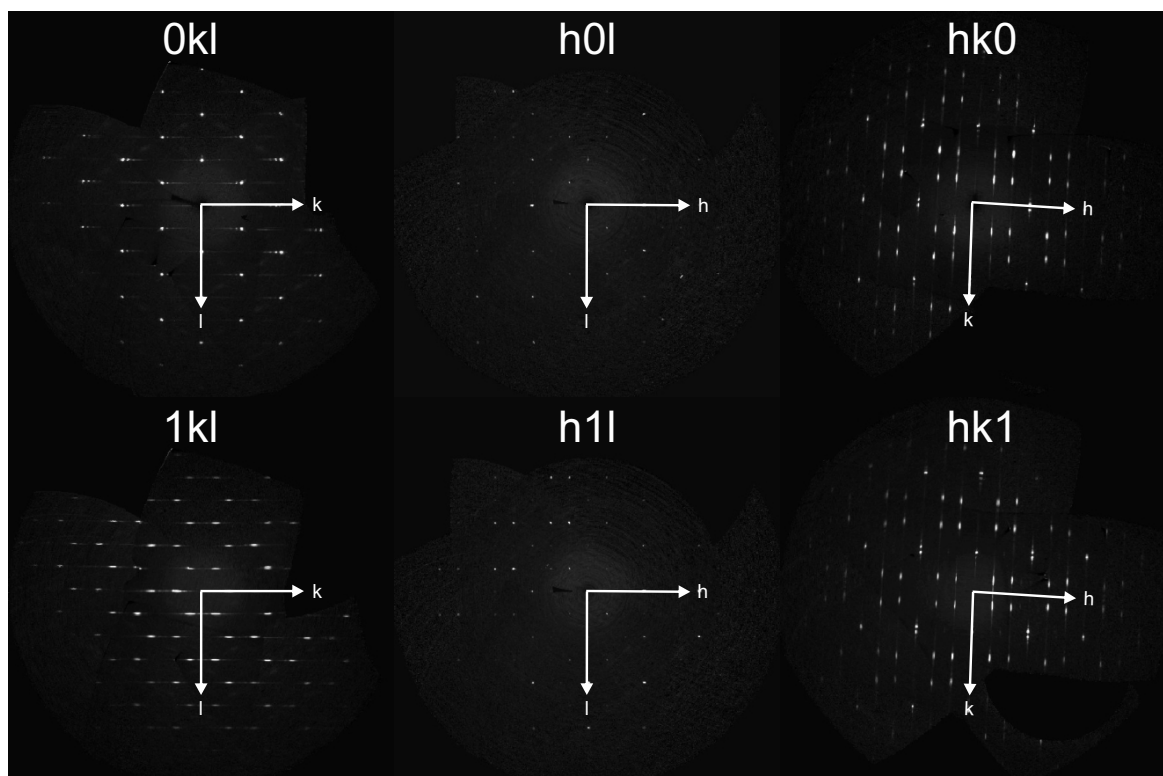


Abbildung 10.6.5: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls von $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) ($P2_12_12_1$, $Z = 1$, $a = 5,229(2)\text{\AA}$, $b = 6,540(3)\text{\AA}$, $c = 23,599(7)\text{\AA}$).

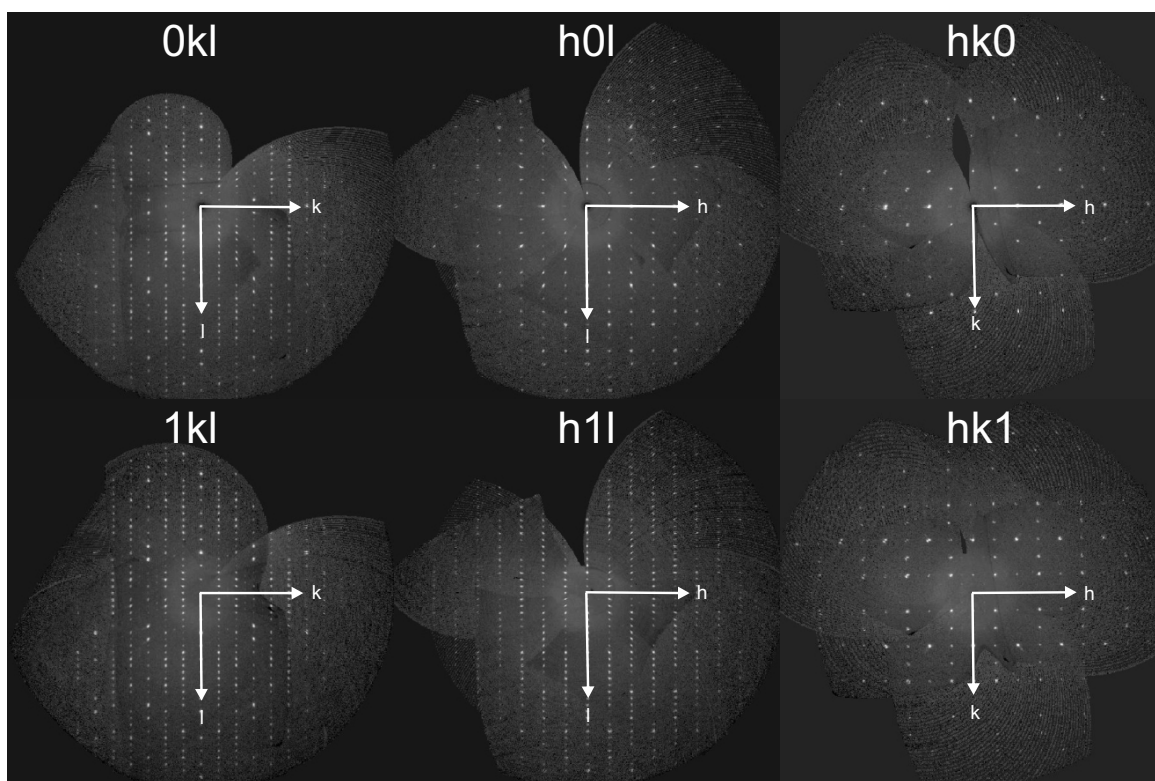


Abbildung 10.6.6: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls von $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) ($P2_1/n$, $Z = 1$, $a = 5,2510(4)\text{\AA}$, $b = 6,4949(5)\text{\AA}$, $c = 26,6854(20)\text{\AA}$, $\beta = 90,301(1)^\circ$).

10.7 IR-Messungen

Tabelle 10.7.1: Tabelle der beobachteten Banden der triklinen Form von AgRhP_2O_7 im Vergleich zu einer Frequenzrechnung mit dem Programm CRYSTAL17 [89] sowie einer Zuordnung der Banden.

beob. Wellenzahl [cm^{-1}]	Transmission	ber. Wellenzahl [cm^{-1}]	ber. Intensität [KM/mol] ^{a)}	Zuordnung
–	–	50	0,75905	ν_s (Ag+)
–	–	73	2,03434	ν_s (Ag+)
–	–	131	2,09288	ν_s (Ag+) + δ (P-O)
–	–	181	0,05488	δ (P-O)
–	–	195	1,0042	δ (P-O)
–	–	221	1,07704	δ (P-O)
–	–	242	0,12374	δ (P-O)
–	–	249	0,86316	δ (P-O)
–	–	297	2,36863	δ (P-O)
–	–	310	1,38239	δ (P-O)
–	–	332	3,80325	δ (P-O)
–	–	349	8,62998	δ (P-O) + δ (Rh-O)
–	–	370	0,41745	δ (P-O)
–	–	404	5,52691	δ (P-O)
444	0,7442	453	10,81334	δ (P-O)
–	–	463	0,70384	δ (P-O)
487	0,8454	489	1,0052	δ (P-O)
526	0,7623	535	8,1051	δ (P-O)
567	0,7556	575	38,95881	δ (P-O)
587	0,7791	592	10,88385	δ (P-O)
611	0,8795	610	20,46747	δ (P-O)
638	0,9558	646	4,98074	δ (P-O)
748	0,8497	763	10,51198	ν_s (POP)
923	0,791	959	62,26292	ν_{as} (POP)
984	0,8236	1005	84,21623	ν_s (PO)
1024	0,8476	1032	48,79822	ν_s (PO)
–	–	1065	40,13664	ν_s (PO)
1089	0,8908	1087	100	ν_{as} (PO)
1152	0,9401	1150	76,18764	ν_{as} (PO)
1217	0,9434	1238	38,62286	ν_{as} (PO)

a) normiert auf 100

Tabelle 10.7.2: Tabelle der beobachteten Banden der monoklinen Form von AgRhP_2O_7 im Vergleich zu einer Frequenzrechnung mit dem Programm CRYSTAL17 [89] sowie einer Zuordnung der Banden.

beob. Wellen- zahl [cm^{-1}]	Transmission	ber. Wellen- zahl [cm^{-1}]	ber. Intensität [KM/mol] ^{a)}	Zuordnung
–	–	55	0,15	ν_s (Ag+)
–	–	57	0,85607	ν_s (Ag+) + δ (P-O)
–	–	73	1,31139	ν_s (Ag+) + δ (P-O)
–	–	80	0,28239	ν_s (Ag+) + δ (P-O)
–	–	109	0,22992	δ (P-O)
–	–	122	0,23986	δ (P-O)
–	–	127	0,46752	δ (P-O)
–	–	131	0,34567	δ (P-O)
–	–	145	1,44718	δ (P-O)
–	–	159	0,13569	δ (P-O)
–	–	169	0,00558	δ (P-O)
–	–	195	0,09012	δ (P-O)
–	–	203	0,00209	δ (P-O)
–	–	206	0,057	δ (P-O)
–	–	216	0,5939	δ (P-O)
–	–	233	0,58274	δ (P-O)
–	–	235	0,06415	δ (P-O)
–	–	242	0,11976	δ (P-O)
–	–	256	1,36786	δ (P-O)
–	–	265	1,97309	δ (P-O)
–	–	279	1,65008	δ (P-O)
–	–	297	0,67339	δ (P-O)
–	–	305	0,55677	δ (P-O)
–	–	309	1,37588	δ (P-O)
–	–	331	5,72212	δ (P-O)
–	–	350	1,92062	δ (P-O)
–	–	359	1,10761	δ (P-O)
–	–	375	5,08604	δ (P-O)
–	–	381	1,37937	δ (P-O)
–	–	418	0,00662	δ (P-O)
–	–	425	7,27511	δ (P-O)
–	–	444	8,01021	δ (P-O)
–	–	445	3,91951	δ (P-O)
–	–	456	1,08233	δ (P-O)
–	–	459	5,10679	δ (P-O)
–	–	471	0,59529	δ (P-O)

Fortsetzung Tabelle 10.7.2

beob. Wellen- zahl [cm ⁻¹]	Transmission	ber. Wellen- zahl [cm ⁻¹]	ber. Intensität [KM/mol] ^{a)}	Zuordnung
–	–	489	0,44242	δ (P-O)
–	–	514	2,495	δ (P-O)
–	–	531	15,30816	δ (P-O)
–	–	539	1,74317E-4	δ (P-O)
–	–	541	16,54563	δ (P-O)
–	–	580	0,67025	δ (P-O)
–	–	601	1,62062	δ (P-O)
–	–	611	9,90381	δ (P-O)
–	–	614	2,04404	δ (P-O)
–	–	629	22,24806	δ (P-O)
–	–	632	0,64497	δ (P-O)
721	0,9254	735	16,46649	ν _s (POP)
–	–	741	1,17995	ν _s (POP)
837	0,9397	–	–	–
929	0,9213	952	7,05739	ν _{as} (POP)
958	0,9203	975	42,12663	ν _s (POP)
1008	0,9177	1025	100	ν _s (PO)
–	–	1030	63,39398	ν _s (PO)
–	–	1036	0,17257	ν _{as} (PO)
–	–	1037	33,35971	ν _s (PO)
–	–	1067	89,70066	ν _{as} (PO)
1083	0,9456	1070	18,15771	ν _{as} (PO)
–	–	1109	68,75736	ν _{as} (PO)
–	–	1123	13,89009	ν _{as} (PO)
1162	0,9646	1176	16,35981	ν _{as} (PO)
–	–	1194	11,24065	ν _{as} (PO)
1222	0,955	1230	24,30535	ν _{as} (PO)
–	–	1251	12,70805	ν _{as} (PO)
2035	0,9781	–	–	–

a) normiert auf 100

Zur graphischen Auswertung des Bindungswinkels der Pyrophosphatgruppen beider Formen von AgRhP₂O₇ wurde eine empirische Auftragung von Rulmont et al. [92] verwendet. Im Abb. 10.7.1 ist diese Auftragung übernommen worden. Zusätzlich wurde das experimentell bestimmte Δ (in Einheiten von 100Δ, s. Gleichung 5) sowie der daraus folgende Bindungswinkel beider Formen von AgRhP₂O₇ mit Strichen markiert.

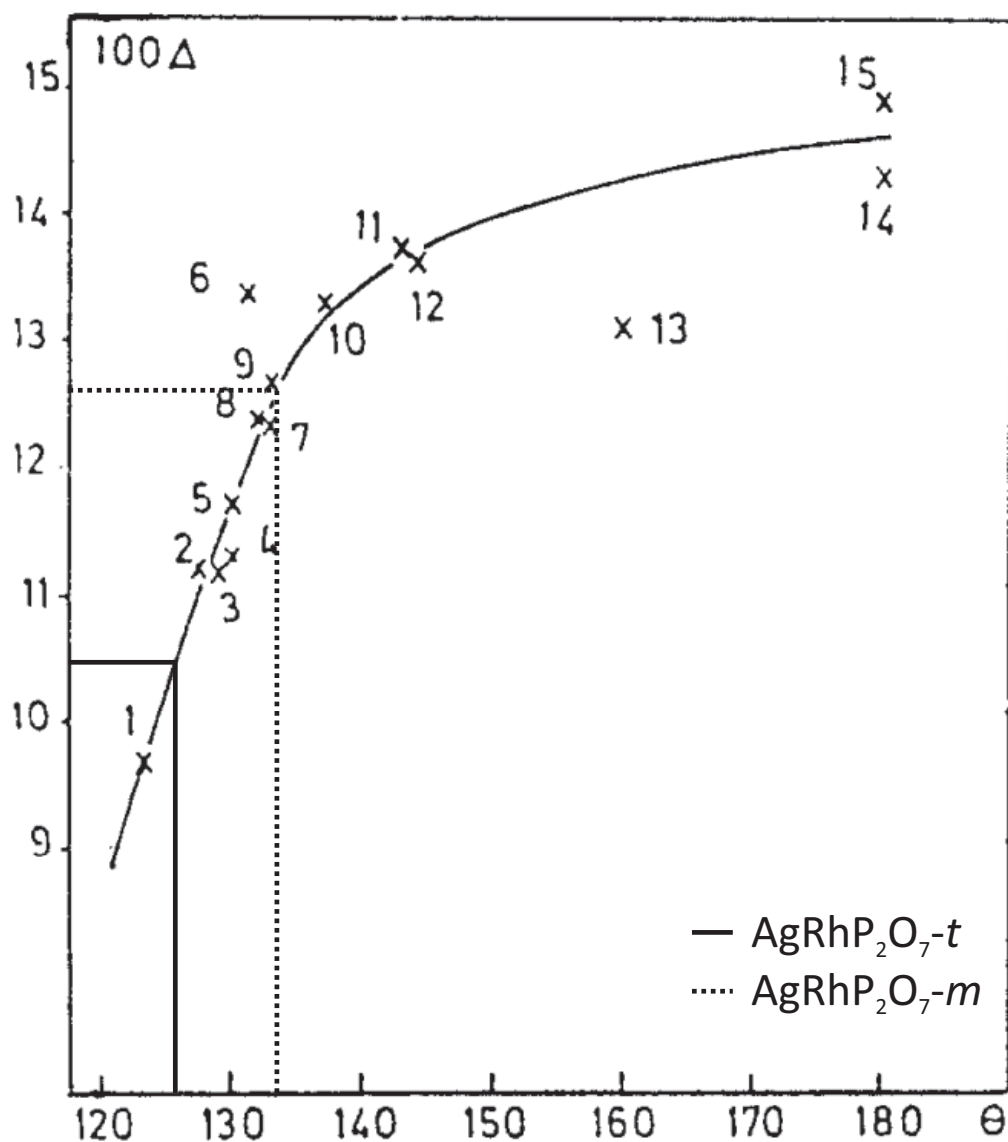


Abbildung 10.7.1: Zusammenhang des Bindungswinkels $\angle(P,O,P)$ in Abhängigkeit des Parameters Δ (in Einheiten von 100Δ) diverser Pyrophosphate nach Rulmont et al. [92] Die graphische Auswertung beider Formen von $AgRhP_2O_7$ ist mit Strichen markiert.

Übersicht der Verbindungen 1-15 aus der Abbildung 10.7.1

1	$KAlP_2O_7$	2	$Na_2P_2O_7$	3	$K_2CdP_2O_7$	4	$Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$
5	$\alpha-Ca_2P_2O_7$	6	$\alpha-Sr_2P_2O_7$	7	$Cd_2P_2O_7$	8	$NaFeP_2O_7$
9	$NaCrP_2O_7$	10	$\alpha-Ni_2P_2O_7$	11	$\alpha-Co_2P_2O_7$	12	$\alpha-Mg_2P_2O_7$
13	$\alpha-Cu_2P_2O_7$	14	$\beta-Sr_2P_2O_7$	15	$Mn_2P_2O_7$		

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1.1:	Verschiedene cyclische- und kettenförmige Anionen von MP_3O_9 . . .	5
Abb. 2.1.2:	Phasenbildung bei der Synthese von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. Pulverdiffraktogramme nach verschiedenen Temperschritten (vgl. Tab. 2.1.1, Exp. 3). . .	8
Abb. 2.1.3:	Pulverdiffraktogramm von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (trikline Form) im Vergleich zu einer Simulation basierend auf $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ [28] mit angepassten Gitterparametern.	9
Abb. 2.1.4:	Pulverdiffraktogramm des Phasengemenges von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (Experiment 3) im Vergleich zu einer Simulation der triklinen Form (schwarz) und des <i>B</i> -Typs (rot) von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (nach $\text{Ru}(\text{PO}_3)_3$ [28] mit angepassten Gitterparametern nach SOS). Grüne Pfeile markieren unbekannte Reflexe.	10
Abb. 2.1.5:	Übersicht der ^{31}P -MAS-NMR Spektren verschiedener Proben von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (Experimente s. Tab. 2.1.1).	11
Abb. 2.1.6:	Verlauf der Phasenbildung von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$	13
Abb. 2.1.7:	Pulverremissionsspektrum von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>C</i> -Typ). Angeregte Singulett- (schwarz) und Triplettzustände (rot) der besten Anpassung aus AOM sind als Striche dargestellt. Die Strichlänge gibt den Singulett-/Triplettanteil wieder.	15
Abb. 2.1.8:	Magnetische Messung von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>C</i> -Typ) im Vergleich zur besten Anpassung durch AOM.	17
Abb. 2.2.1:	Kristallstruktur von Rutil entlang [001] und [110] [61].	18
Abb. 2.2.2:	Pulverdiffraktogramm der unbek. Phase Rh_2VPO_8 aus Experiment 8 mit einer Simulation des rhomboedrischen Strukturmodells mit Rhodium.	22
Abb. 2.2.3:	Rhomboedrisches Strukturmodell von Rh_2VPO_8 basierend auf Röntgenpulverdiffraktogrammen mit den Gitterparametern $a = 3,164(1) \text{ \AA}$; $c = 17,991(5) \text{ \AA}$ und Rhodium auf der Wyckoff-Lage $6c$ mit den Koordinaten $(0; 0; 0,245)$	23
Abb. 2.2.4:	Elektronenbeugungsaufnahmen von Rh_2VPO_8 entlang [001] (a)) und [100] bzw. [010] (b)). Die reziproken Achsen und Indizierungen des rhomboedrischen Modells sind in blau und die des monoklinen Modells in rot dargestellt.	24
Abb. 2.2.5:	Pulverdiffraktogramm der unbek. Phase Rh_2VPO_8 aus Experiment 8 mit einer Simulation des monoklinen Strukturmodells (<i>C2</i>) aus Einkristalldaten mit Gitterparametern aus Pulverdaten nach SOS ($a = 5,482(3) \text{ \AA}$, $b = 3,164(1) \text{ \AA}$, $c = 6,266(2) \text{ \AA}$), $\beta = 106,91(2)^\circ$. . .	28

Abb. 2.2.6: ORTEP-Darstellung der beiden Polyeder von Rh_2VPO_8 nach Einkristallstrukturanalyse. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Ellipsoide beträgt 90 %	29
Abb. 2.2.7: Polyederdarstellung von Rh_2VPO_8 nach Einkristallstrukturanalyse (a), monokline Aufstellung ($C2$), entlang [010] und [103] im Vergleich zu der transformierten rhomboedrischen Aufstellung ($R\bar{3}m$) (b), entlang [100] und [001]).	29
Abb. 2.2.8: Polyederdarstellung der Kristallstruktur von $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$	31
Abb. 2.2.9: Auftragung des magnetischen Moments (links) und der gemessenen Suszeptibilität von Rh_2VPO_8 (bezogen auf 1 Mol Substanz - Rh_2VPO_8). Dazu sind die Anteile des TIPs und des Spinnmagnetismus, welcher aus den ungepaarten Elektronen folgt, aufgetragen.	33
Abb. 2.2.10: ^{31}P -MAS-NMR Spektrums von Rh_2VPO_8 (Experiment 8, s. Tab. 2.2.2).	34
Abb. 2.2.11: Leitfähigkeitsmessung von Rh_2VPO_8 (Experiment 8, s. Tab. 2.2.2).	34
Abb. 2.2.12: Übersicht der Experimente im Untersuchungsbereich Rh_2O_3 - RhPO_4 - RhVO_4 . Schwarze Punkte markieren ternäre Randphasen, rote Punkte beschreiben neue Verbindungen und offene Kreise zeigen die experimentellen Einwaagen mit Experimentnummer.	37
Abb. 2.2.13: Pulverdiffraktogramm von Experiment 15 ($\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17+x}$) mit einer Simulation des rhomboedrischen Strukturmodells von Rh_2VPO_8 und angepassten Gitterparametern.	38
Abb. 3.3.1: Phasendiagramm für das System Ag_2O - Rh_2O_3 - P_4O_{10} bei $\vartheta = 800^\circ\text{C}$. Schwarze Punkte markieren ternäre Randphasen, offene Kreise experimentelle Einwaagen und rote Punkte neue Verbindungen. Schwarze Linien stellen Gleichgewichtsbeziehungen dar. Bereiche I: amorph erstarrende Schmelzen; Bereich II: Einbau von Ag_2O in die Ampullenwand.	45
Abb. 3.4.1: Kristalle von AgRhP_2O_7 (chemischer Transport; Senkenseite) neben gelben Nadeln von $\text{Rh}(\text{Si}_2\text{O})(\text{PO}_4)_3$ [21].	47
Abb. 3.4.2: Pulverdiffraktogramm der triklinen Form von AgRhP_2O_7 (Quellenseite) im Vergleich zur Simulation nach Daten der Einkristallstrukturanalyse mit Gitterparametern aus Pulverdaten.	47
Abb. 3.4.3: Pulverdiffraktogramm der monoklinen Form von AgRhP_2O_7 (Senkenseite) im Vergleich zur Simulation nach Daten der Einkristallstrukturanalyse mit den Gitterparametern aus Pulverdaten.	48
Abb. 3.4.4: Pulverdiffraktogramm der unbekannt Phase I aus der Arbeit von Wolfshohl [30] im Vergleich zur Simulation von AgCrP_2O_7 - t mit Daten der Einkristallstrukturanalyse von AgRhP_2O_7 - t und den Gitterparametern aus Pulverdaten sowie einer Simulation von $\text{AgCr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)(\text{PO}_4)$ [73].	49

- Abb. 3.4.5: ORTEP-Darstellung der $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder der triklinen (links) sowie der monoklinen Form (rechts) von AgRhP_2O_7 . Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide bei 90 %. 55
- Abb. 3.4.6: ORTEP-Darstellung der $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten der triklinen (links) sowie der monoklinen Form (rechts) von AgRhP_2O_7 . Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide bei 90 %. 55
- Abb. 3.4.7: Polyederdarstellung eines $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeders (blau) mit den daran koordinierenden fünf $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheiten (gelb) der triklinen (links) sowie der monoklinen Form (rechts) von AgRhP_2O_7 56
- Abb. 3.4.8: Polyederdarstellung einer $[\text{P}_2\text{O}_7]$ -Einheit (gelb) mit den daran koordinierenden fünf $[\text{RhO}_6]$ -Oktaedern (blau) der triklinen (links) sowie der monoklinen Form (rechts) von AgRhP_2O_7 56
- Abb. 3.4.9: Vergleich der Kristallstrukturen von AgRhP_2O_7 . Triklone Form mit Blick entlang $[010]$ und $[001]$ (links); monokline Form mit Blick entlang $[100]$ und $[101]$ (rechts). $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder in blau, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb und Silberatome in grau. 57
- Abb. 3.4.10: Darstellung der Silberionen (grau) von AgRhP_2O_7 . Triklone Form mit Blick entlang $[010]$ und $[001]$ (links); monokline Form mit Blick entlang $[100]$ und $[101]$ (rechts). 58
- Abb. 3.4.11: UV/vis/NIR-Spektren beider Formen von AgRhP_2O_7 . Angeregte Singulett- (schwarz) und Triplettzustände (rot) der besten Anpassung aus AOM sind als Striche dargestellt. Hpol und vpol bezeichnen eine um 90° gedrehte Polarisationsrichtung des einfallendes Lichts bei zufälliger Orientierung des Kristalls. Die Strichlänge gibt den Singulett-/Triplettanteil wieder. 59
- Abb. 3.4.12: Magnetische Messung von AgRhP_2O_7 (triklin) im Vergleich zu einer Anpassung mittels AOM. 61
- Abb. 3.4.13: IR-Spektren der triklinen (oben) und der monoklinen Form (unten) von AgRhP_2O_7 jeweils im Vergleich zu berechneten Schwingungsspektren mittels DFT. 62
- Abb. 3.4.14: Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu einer Simulation nach Strukturoptimierung mit DFT-Rechnungen (VASP) mit optimierten Gitterparametern nach SOS. Vergleichend dazu ist das Pulverdiffraktogramm von $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ nach Abzug des Untergrunds dargestellt (Masterarbeit Kick [93]). 65
- Abb. 3.4.15: $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{Co K}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,78919 \text{ \AA}$) sowie das Differenzdiagramm (blau; gleiche Skalierung wie I); die Reflexlagen der Verbindung sind durch schwarze Linien kenntlich gemacht. 68
- Abb. 3.4.16: $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm ($\text{Co K}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,78919 \text{ \AA}$) sowie das Differenzdiagramm (blau; gleiche Skalierung wie I); die Reflexlagen der Verbindung sind durch schwarze Linien kenntlich gemacht. 68

Abb. 3.4.17: Projektion der Kristallstrukturen (DFT-Rechnungen) von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (oben, a)) und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (unten, b)) entlang [001] und [010]. $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder sind in blau, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb und Silberatome in grau dargestellt.	71
Abb. 3.4.18: Projektion der Anordnung der Silberatome (hexagonales Wabenmuster) nach Rietveldverfeinerungen von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (links) und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (rechts). $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder sind in blau, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb und Silberatome in grau dargestellt.	72
Abb. 3.4.19: UV/vis/NIR Spektrum von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Angeregte Singulett- (schwarz) und Triplettzustände (rot) der Anpassung aus AOM sind als Striche dargestellt. Die Strichlänge gibt den Singulett-/Triplettanteil wieder.	73
Abb. 3.4.20: Magnetische Messung von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu einer Anpassung von AOM-Parametern.	74
Abb. 3.4.21: Übersicht der ^{31}P -MAS-NMR Spektren von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ im Vergleich zu $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (vgl. Masterarbeit Kick [93]).	75
Abb. 3.4.22: Leitfähigkeitsmessung (dc) von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$	76
Abb. 3.4.23: Pulverdiffraktogramm von $\text{AgRh}(\text{PO}_3)_4$ im Vergleich zu jenem von " $\text{Ag}_2\text{Cr}(\text{PO}_3)_5$ -(unbek. Phase II) aus der Arbeit von Wolfshohl [30].	77
Abb. 4.1.1: Pulverdiffraktogramme von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) (oben) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) im Vergleich zu Simulationen basierend auf Einkristalldaten. $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) (mitte) im Vergleich zu einer Simulation basierend auf $(\text{WO}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ [107] mit Annahme einer statistischen Verteilung von Rhodium auf allen Metallagen (schwarz) sowie $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) (rot).	82
Abb. 4.1.2: Einkristalle von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) (links, mitte) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) (rechts).	84
Abb. 4.2.1: Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung der Phasenbildung bei $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) nach verschiedenen Temperaturen beginnend mit dem Verbrennungsprodukt der SCS. Gewichtsprozent wurden mit dem Programm MATCH! ermittelt.	85
Abb. 4.4.1: Polyederdarstellung entlang [100] der Kristallstrukturen von $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$, links) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$, rechts).	92
Abb. 4.4.2: $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$). ORTEP-Darstellungen der Koordinationspolyeder (Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide bei 75 %).	93
Abb. 4.4.3: $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$). ORTEP-Darstellungen der Koordinationspolyeder (Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide bei 75 %).	94

Abb. 4.5.1:	Oben: Elektronenbeugungsaufnahmen von $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$, a)) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$, c)) in Richtung [100]. Unten: Fouriergefilterte Hellfeldabbildungen von $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$, b)) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$, d)) in Richtung [100] mit darübergelegter Struktur der (Rh,W)-MPTB.	95
Abb. 4.6.1:	UV/vis/NIR-Spektren von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) mit 50% BaSO_4 verdünnt im Vergleich zu einem Spektrum von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. Angeregte Singulett- (schwarz) und Triplettzustände (rot) der besten Anpassung aus AOM für $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ sind als Striche dargestellt. Die Strichlänge gibt den Singulett-/Triplettanteil wieder.	97
Abb. 4.6.2:	Effektives magnetisches Moment (links) und molare Suszeptibilität (rechts) von $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) im Vergleich zu $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ mit bester Anpassung der AOM-Parameter.	98
Abb. 5.1:	Rh_2VPO_8 und $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17}$. Guinieraufnahmen vergleichend zum Strukturmodell für Rh_2VPO_8 aus Pulverdaten.	100
Abb. 5.2:	$\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Projektion der Kristallstruktur nach DFT-Rechnungen entlang [001] und [010]. $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder sind in blau, $[\text{PO}_4]$ -Tetraeder in gelb und Silberatome in grau dargestellt.	101
Abb. 5.3:	Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung der Phasenbildung bei $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) nach verschiedenen Temperaturen beginnend mit dem Verbrennungsprodukt der SCS. Gewichtsprozentage wurden mit dem Programm MATCH! ermittelt.	103
Abb. 5.4:	Polyederdarstellung (Projektion entlang [100]) der Kristallstrukturen von $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$, links) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$, rechts).	104
Abb. 6.3.1:	Schematische Zeichnung der Vakuumapparatur nach [132].	107
Abb. 6.6.1:	Schematischer Ablauf einer Solution Combution Synthese (SCS).	110
Abb. 7.1.1:	Strahlengang in einer Guinierkamera nach [139].	112
Abb. 7.1.2:	Anordnung der Achsen im κ -Einkristalldiffraktometer nach [156].	118
Abb. 7.2.1:	Darstellung des Strahlengangs und Abbildungsmodi eines Transmissionselektronenmikroskops nach [160].	120
Abb. 7.3.1:	Elektronenübergänge der inneren Schalen in der EDX-Spektroskopie nach [162].	122
Abb. 7.4.1:	Darstellung der Abhängigkeit von χ gegen die Temperatur; T_C : Curietemperatur, T_N : Néeltemperatur nach [127].	129
Abb. 7.5.1:	Schematische Darstellung der Messzelle zur Ermittlung der Leitfähigkeit.	133

- Abb. 10.1.1: Pulverdiffraktogramm von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (*C*-Typ) im Vergleich zur Simulation von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (*C*-Typ) [19]. 146
- Abb. 10.1.2: Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung der Phasenbildung bei $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) nach verschiedenen Temperaturen beginnend mit dem Verbrennungsprodukt der SCS. Gewichtsprozent wurden mit dem Programm MATCH! ermittelt. 147
- Abb. 10.1.3: Pulverdiffraktogramme zur Veranschaulichung der Phasenbildung bei $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) nach verschiedenen Temperaturen beginnend mit dem Verbrennungsprodukt der SCS. Gewichtsprozent wurden mit dem Programm MATCH! ermittelt. 148
- Abb. 10.5.1: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm sowie das Differenzdiagramm (blau) von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Die Reflexlagen der Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht. 164
- Abb. 10.5.2: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (rot) Pulverdiffraktogramm sowie das Differenzdiagramm (blau) von $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Die Reflexlagen der Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht. . 165
- Abb. 10.6.1: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls von Rh_2VPO_8 (*C2*, $Z = 4$, $a = 5,4850(4)\text{\AA}$, $b = 3,1666(2)\text{\AA}$, $c = 6,2706(4)\text{\AA}$, $\beta = 106,952(2)^\circ$). 166
- Abb. 10.6.2: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls der triklinen Form von AgRhP_2O_7 ($P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 6,1752(1)\text{\AA}$, $b = 6,2448(1)\text{\AA}$, $c = 7,7522(2)\text{\AA}$, $\alpha = 97,267(1)^\circ$, $\beta = 103,246(1)^\circ$, $\gamma = 108,249(1)^\circ$). 167
- Abb. 10.6.3: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls der monoklinen Form von AgRhP_2O_7 ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 7,3440(6)\text{\AA}$, $b = 7,9627(8)\text{\AA}$, $c = 9,5216(8)\text{\AA}$, $\beta = 112,454(5)^\circ$). 167
- Abb. 10.6.4: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) ($P2_12_12_1$, $Z = 1$, $a = 5,2232(3)\text{\AA}$, $b = 6,4966(3)\text{\AA}$, $c = 17,3819(9)\text{\AA}$). 168
- Abb. 10.6.5: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls von $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) ($P2_12_12_1$, $Z = 1$, $a = 5,229(2)\text{\AA}$, $b = 6,540(3)\text{\AA}$, $c = 23,599(7)\text{\AA}$). 168
- Abb. 10.6.6: Präzessionsaufnahmen (umgerechnet aus der Diffraktometermessung) eines Einkristalls von $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) ($P2_1/n$, $Z = 1$, $a = 5,2510(4)\text{\AA}$, $b = 6,4949(5)\text{\AA}$, $c = 26,6854(20)\text{\AA}$, $\beta = 90,301(1)^\circ$). 169
- Abb. 10.7.1: Zusammenhang des Bindungswinkels $\angle(\text{P},\text{O},\text{P})$ in Abhängigkeit des Parameters Δ (in Einheiten von 100Δ) diverser Pyrophosphate nach Rulmont et al. [92] Die graphische Auswertung beider Formen von AgRhP_2O_7 ist mit Strichen markiert. 173

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1.1:	Zusammenfassung der Experimente zur Synthese von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$. . .	7
Tab. 2.1.2:	Übersicht der Gitterparameter verschiedener Polymorphe von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ im Vergleich zu Literaturangaben.	10
Tab. 2.1.3:	Übersicht zu den ^{31}P -MAS-NMR Daten der verschiedenen Polymorphe von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$	12
Tab. 2.1.4:	Spektroskopische Daten und Ligandenfeldparameter von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>C</i> -Typ).	16
Tab. 2.1.5:	TIP bei verschiedenen Rhodium(III)-verbindungen.	16
Tab. 2.2.1:	Übersicht bisher bekannter Rhodiumverbindungen, welche in der Rutilstruktur kristallisieren.	19
Tab. 2.2.2:	Zusammenfassung der Experimente zur Synthese von Rh_2VPO_8 . . .	20
Tab. 2.2.3:	Zusammenfassung der Kristallisationsexperimente zur Synthese von Rh_2VPO_8 . Ausgangsmaterial: Experimente 11 und 12 (s. Tab. 2.2.2)	21
Tab. 2.2.4:	Übersicht zu den kristallographischen Daten von Rh_2VPO_8 und dessen Strukturmodell.	25
Tab. 2.2.5:	Übersicht der Wyckofflagen, Atompositionen und isotropen Auslenkungsparameter von Rh_2VPO_8	26
Tab. 2.2.6:	Übersicht der anisotropen Auslenkungsparameter von Rh_2VPO_8 . . .	27
Tab. 2.2.7:	Zusammenfassung der Experimente zur Synthese des Oxidphosphates. 36	36
Tab. 3.2.1:	Zusammenfassung der Gleichgewichtsuntersuchungen im System Ag_2O - Rh_2O_3 - P_4O_{10} . ϑ : Temperatur; t : Temperdauer.	41
Tab. 3.4.1:	Übersicht der Gitterparameter verschiedener Formen von AgRhP_2O_7 . 46	46
Tab. 3.4.2:	Übersicht der kristallographischen Daten beider Formen von AgRhP_2O_7	51
Tab. 3.4.3:	AgRhP_2O_7 - <i>t</i> . Übersicht der Wyckofflagen, Atompositionen und isotropen Auslenkungsparameter.	52
Tab. 3.4.4:	AgRhP_2O_7 - <i>m</i> . Übersicht der Wyckofflagen, Atompositionen und isotropen Auslenkungsparameter.	53
Tab. 3.4.5:	AgRhP_2O_7 - <i>t</i> . Übersicht der anisotropen Auslenkungsparameter. . .	53
Tab. 3.4.6:	AgRhP_2O_7 - <i>m</i> . Übersicht der anisotropen Auslenkungsparameter. .	54
Tab. 3.4.7:	Übersicht zu den spektroskopischen Daten beider Formen von AgRhP_2O_7 im Vergleich zu $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>C</i> -Typ) und K_3RhF_6	60
Tab. 3.4.8:	Abgeleitete Bindungswinkel $\angle(\text{P},\text{O},\text{P})$ beider Formen von AgRhP_2O_7 nach dem Zusammenhang von Lazarev [91].	63
Tab. 3.4.9:	Übersicht der Gitterparameter von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. 64	64
Tab. 3.4.10:	$\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Übersicht zu den kristallographischen Daten und den Parametern der Rietveldverfeinerungen. . .	67

Tab. 3.4.11: $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ und $\text{Ag}_2\text{In}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$. Übersicht zu den Atomkoordinaten aus den Rietveldverfeinerungen im Vergleich zu jenen aus den DFT-Rechnungen (<i>kursiv</i>).	69
Tab. 4.1.1: Zusammenfassung der Experimente zur Synthese der (Rh,W)-MPTB. ϑ : Temperatur; t: Temperaturdauer; Ziel: Zielverbindung $(\text{Rh}_{(4/3)/2m}\text{W}_{1-((4/3)/2m)}\text{O}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$	79
Tab. 4.1.2: Übersicht der Gitterparameter der (Rh,W)-MPTB im Vergleich zu jenen der reinen Monophosphat-Wolframbronzen.	83
Tab. 4.2.1: Gitterparameter a [Å] der ReO_3 -ähnlichen, metastabilen Verbindungen im Verlauf der Bildung der (Rh,W)-MPTB in Abhängigkeit der Temperatur [°C].	86
Tab. 4.3.1: Übersicht zu den kristallographischen Daten und den Strukturverfeinerungen von $(\text{Rh}_{0,15}\text{W}_{0,85}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) und $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$).	89
Tab. 4.3.2: $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$). Wyckofflagen, Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter.	90
Tab. 4.3.3: $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$). Wyckofflagen, Atompositionen und isotrope Auslenkungsparameter.	91
Tab. 4.3.4: $(\text{Rh}_{0,146}\text{W}_{0,854}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$). Anisotrope Auslenkungsparameter.	91
Tab. 4.3.5: $(\text{Rh}_{0,07}\text{W}_{0,93}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$). Anisotrope Auslenkungsparameter.	92
Tab. 4.7.1: Ergebnis der EDX-Analyse verschiedener Kristalle des Transports der (Rh,W)-MPTB.	99
Tab. 7.3.1: Übersicht der Auswahlregeln elektronischer Übergänge von Übergangsmetallkomplexen. [165]	124
Tab. 7.4.1: Übersicht möglicher Fälle von makroskopischem Magnetismus basierend auf der van Vleck Gleichung. [27]	131
Tab. 8.0.1: Kommerziell verwendete Ausgangsverbindungen.	135
Tab. 10.2.1: Thermodynamische Daten von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$), $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) und aller festen und gasförmigen Stoffe, welche in der Modellierung mit CVTrans [112] berücksichtigt wurden.	149
Tab. 10.3.1: Ergebnisse der EDX-Analyse verschiedener Kristalle des CVT-Transports von AgRhP_2O_7	150
Tab. 10.4.1: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (trikl. Modifikation) nach [28] ($P\bar{1}$, $Z = 4$, $a = 4,962(1)\text{Å}$, $b = 6,978(1)\text{Å}$, $c = 10,217(1)\text{Å}$, $\alpha = 98,37(1)^\circ$, $\beta = 92,26(1)^\circ$, $\gamma = 92,47(1)^\circ$).	150

Tab. 10.4.2: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Rh}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ (<i>B</i> -Typ) nach [28] ($P2_1/c$, $Z = 2$, $a = 6,289(8)\text{\AA}$, $b = 15,164(19)\text{\AA}$, $c = 8,323(4)\text{\AA}$, $\beta = 106,75(7)^\circ$).	151
Tab. 10.4.3: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Rh}(\text{PO}_3)_3$ (<i>C</i> -Typ) nach [19] (Cc , $Z = 4$, $a = 13,011(3)\text{\AA}$, $b = 6,344(1)\text{\AA}$, $c = 9,297(2)\text{\AA}$, $\beta = 127,16(2)^\circ$).	152
Tab. 10.4.4: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Rh_2VPO_8 mit einer rhomboedrischen Elementarzelle ($R\bar{3}m$, $Z = 6$, $a = 3,164(1)\text{\AA}$, $c = 17,991(5)\text{\AA}$, $\gamma = 120^\circ$).	153
Tab. 10.4.5: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von Rh_2VPO_8 nach dem Strukturmodell aus der Einkristalluntersuchung ($C2/m$, $Z = 4$, $a = 5,482(3)\text{\AA}$, $b = 3,164(1)\text{\AA}$, $c = 6,266(2)\text{\AA}$, $\beta = 106,91(2)^\circ$). ^{a)}	154
Tab. 10.4.6: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von AgRhP_2O_7 - <i>t</i> ($P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 6,1711(5)\text{\AA}$, $b = 6,2444(5)\text{\AA}$, $c = 7,7449(7)\text{\AA}$, $\alpha = 97,374(9)^\circ$, $\beta = 103,340(8)^\circ$, $\gamma = 108,316(8)^\circ$).	154
Tab. 10.4.7: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von AgRhP_2O_7 - <i>m</i> ($P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 7,312(1)\text{\AA}$, $b = 7,925(1)\text{\AA}$, $c = 9,480(2)\text{\AA}$, $\beta = 112,47(2)^\circ$).	157
Tab. 10.4.8: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Ag}_2\text{Rh}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ (Modell der Strukturoptimierung über DFT-Rechnung) ($P2_1/m$, $Z = 2$, $a = 8,6894(7)\text{\AA}$, $b = 6,3975(4)\text{\AA}$, $c = 6,4149(5)\text{\AA}$, $\beta = 99,037(6)^\circ$).	159
Tab. 10.4.9: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Rh}_8\text{P}_2\text{O}_{17}$ nach dem Modell von Rh_2VPO_8 ($R\bar{3}m$, $Z = 6$, $a = 3,195(1)\text{\AA}$, $c = 18,030(8)\text{\AA}$, $\gamma = 120^\circ$).	160
Tab. 10.4.10: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(\text{Rh}_{1/6}\text{W}_{5/6}\text{O}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ ($m = 4$) ($P2_12_12_1$, $Z = 1$, $a = 5,223(1)\text{\AA}$, $b = 6,513(2)\text{\AA}$, $c = 17,356(6)\text{\AA}$).	160
Tab. 10.4.11: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(\text{Rh}_{1/9}\text{W}_{8/9}\text{O}_3)_{12}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 6$) ($P2_12_12_1$, $Z = 1$, $a = 5,229(2)\text{\AA}$, $b = 6,540(3)\text{\AA}$, $c = 23,599(7)\text{\AA}$).	161
Tab. 10.4.12: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $(\text{Rh}_{2/21}\text{W}_{19/21}\text{O}_3)_{14}(\text{PO}_2)_4$ ($m = 7$) ($P2_1/n$, $Z = 1$, $a = 5,245(2)\text{\AA}$, $b = 6,507(2)\text{\AA}$, $c = 26,693(8)\text{\AA}$, $\beta = 90,10(4)^\circ$).	162
Tab. 10.7.1: Tabelle der beobachteten Banden der triklinen Form von AgRhP_2O_7 im Vergleich zu einer Frequenzrechnung mit dem Programm CRYSTAL17 [89] sowie einer Zuordnung der Banden.	170
Tab. 10.7.2: Tabelle der beobachteten Banden der monoklinen Form von AgRhP_2O_7 im Vergleich zu einer Frequenzrechnung mit dem Programm CRYSTAL17 [89] sowie einer Zuordnung der Banden.	171

Danksagung

Ohne die Unterstützung einiger Personen wäre die vorliegende Arbeit in dieser Form nicht machbar gewesen. Vorab bedanke ich mich daher bei allen, die bei der Entstehung der Arbeit mitgeholfen haben.

Zunächst möchte ich Prof. Glaum für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Vergabe eines forschungswürdigen Themas danken. Für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen, welche aufschlussreich waren und zu neuen Erkenntnissen führten, bin ich dankbar. Sehr informativ und eine nette Abwechslung war auch die Möglichkeit, im Rahmen von Tagungen neue Eindrücke zu gewinnen und seine Forschung präsentieren zu dürfen.

Weiterhin danke ich Prof. Mader für die Übernahme des Koreferats und die Möglichkeit, in seinem Arbeitskreis Messungen am Transmissionselektronenmikroskop durchführen zu können. Dabei möchte ich mich besonders bei Dominic Lahr und Wilfried Assenmacher bei der Anfertigung sehr schöner Aufnahmen bedanken.

Ferner danke ich Prof. Beck für die Gelegenheit, in seinem Arbeitskreis Messungen durchführen zu dürfen. Besonders Jörg Daniels ist es zu verdanken, dass Einkristalle vermessen und jedes Problem der Einkristallbeugung gelöst werden konnte. Die Anfertigung der Leitfähigkeits- und magnetischen Messungen wäre ohne Norbert Wagner nicht möglich gewesen, ebenso wie eine korrekte Auswertung ohne seine Mithilfe. Für die Einweisung und den Beistand bei Problemen im Zusammenhang mit der Rasterelektronenmikroskopie danke ich Ralf Weisbarth. Außerdem gilt mein Danke jenen Mitgliedern des Arbeitskreises, welche weitere Messungen für mich durchgeführt haben.

Für die Aufnahme diverser UV/vis/NIR-Spektren danke ich Nils Kannegießer und Volker Dittrich. Außerdem danke ich Branimir Raguž und Markus Weber für die Messung von NMR-Spektren.

Ich möchte dem gesamten Arbeitskreis Glaum für die tatkräftige Hilfe und Unterstützung bei allen Fragen und Problemen danken. Besonders gefreut hat mich das gute, lockere und offene Arbeitsverhältnis, wodurch kein Tag langweilig war und weniger wissenschaftliche Aktivitäten sehr viel Spass gemacht haben. Jede Tagung mit euch war ein besonderes Erlebnis, ebenso der Austausch auf jeder Feier oder auch privaten Anlässen.

Zuletzt gilt mein Dank meinen Eltern und meiner Schwester, welche mich bisher bei allem unterstützt, an mich geglaubt und bei allen Problemen geholfen haben.