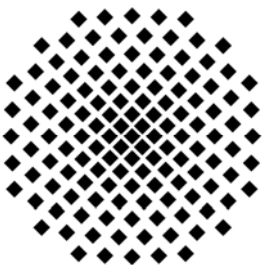
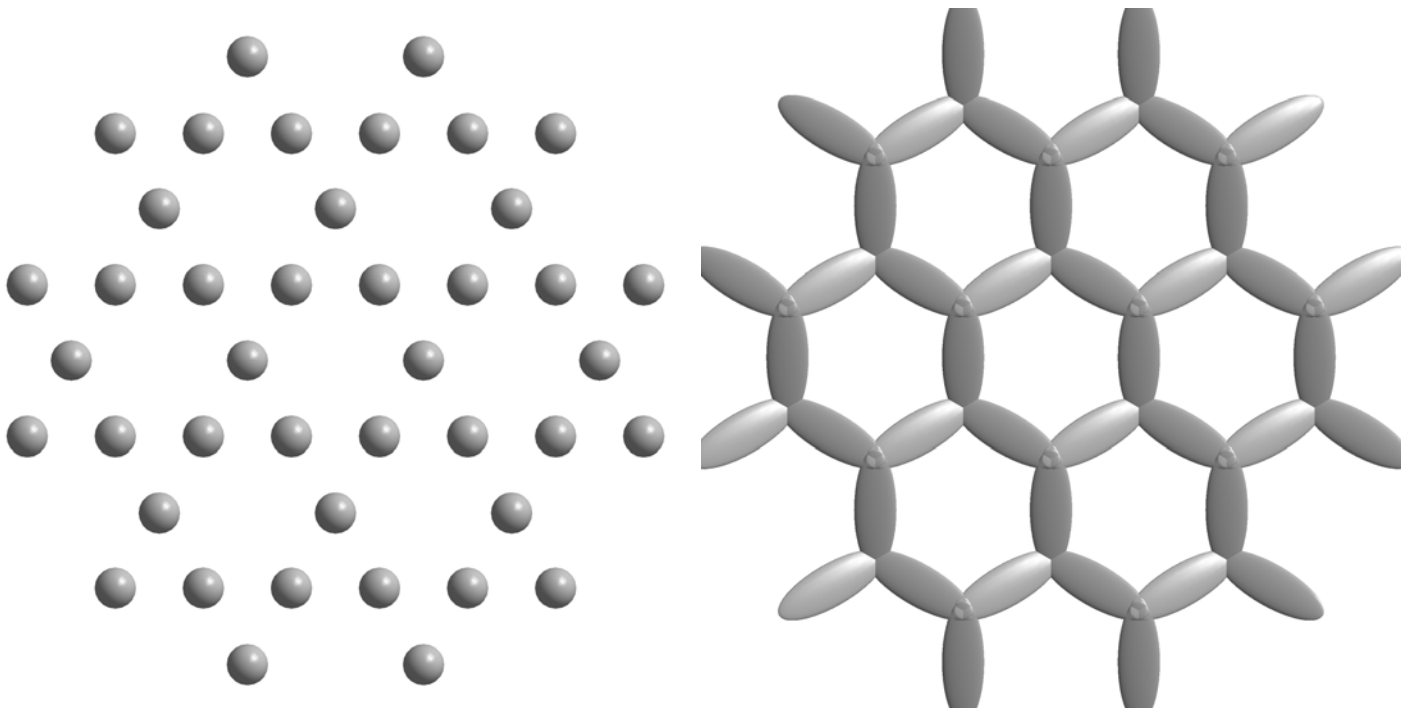




Synthese und Charakterisierung neuer ternärer und quaternärer Silberoxide

Volker Dietrich



Synthese und Charakterisierung neuer ternärer und quaternärer Silberoxide

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Volker Christian Dietrich
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr. h.c. M. Jansen

Mitberichter: Prof. Dr. Th. Schleid

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2010

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
2010

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	xi
1 Einleitung	1
2 Allgemeiner Teil	5
2.1 Synthesemethoden	5
2.1.1 Sauerstoffhochdrucksynthese	5
2.1.1.1 Thermodynamische Aspekte und Druckbestimmung .	5
2.1.1.2 Aufbau und Beschickung der Sauerstoffhochdruck- autoklaven	8
2.1.2 Synthese in Hydrothermalautoklaven	10
2.1.2.1 Grundlagen der Hydrothermalsynthese	11
2.1.2.2 Aufbau der Hydrothermalautoklaven und Versuchs- durchführung	11
2.1.3 Piston-Zylinder-Pressen	13
2.1.4 Umsetzung in flüssigen Medien unter Atmosphärendruck . . .	15
2.1.4.1 Kozentrierte Kalilauge	15
2.1.4.2 Ionentausch in Nitratschmelzen	15
2.2 Röntgenographische Untersuchungsmethoden	18
2.2.1 Grundlagen	18
2.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie	18
2.2.3 Einkristallstrukturanalyse	20
2.2.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)	21

2.3	Messung physikalischer und chemischer Eigenschaften	22
2.3.1	Chemische Analyse	22
2.3.2	Thermische Analysemethoden (DTA/TG/MS, DSC)	23
2.3.3	Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	24
2.3.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	26
2.3.5	Leitfähigkeitsuntersuchungen	27
2.3.6	Messung der magnetischen Eigenschaften	27
3	Spezieller Teil	29
3.1	Der Delafossitstrukturtyp und darin kristallisierende Verbindungen .	29
3.1.1	Einführung	29
3.1.2	Struktur und Strukturverwandte	31
3.1.3	Verbindungen im Delafossit-Strukturtyp	35
3.2	Untersuchungen im System Silber-Scandium-Sauerstoff	38
3.2.1	Kenntnisstand	38
3.2.2	Darstellung von AgScO_2	39
3.2.3	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Mikroana- lyse	40
3.2.4	Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung . .	42
3.2.5	Untersuchung des thermischen Verhaltens	45
3.2.6	Leitfähigkeitsmessungen	46
3.3	Untersuchungen im System Silber-Thallium-Sauerstoff	48
3.3.1	Kenntnisstand im System Silber-Thallium-Sauerstoff	48
3.3.2	Darstellung von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ ($0,2 \geq \alpha \leq 0,4$)	49
3.3.3	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Mikroana- lyse	50
3.3.4	Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung . .	51
3.3.5	Beschreibung und Diskussion der Strukturmodelle	56
3.3.6	Transmissionselektronenmikroskopie	59
3.3.7	Messung der magnetischen Suszeptibilität	64
3.3.8	Leitfähigkeitsmessungen	68
3.3.9	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	69

3.3.10	Untersuchung des thermischen Verhaltens	69
3.3.11	Darstellung von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$	71
3.3.12	Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersive Mikroanalyse und chemische Analyse	72
3.3.13	Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung . .	73
3.3.14	Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur	78
3.3.15	Messung der magnetischen Suszeptibilität	80
3.3.16	Leitfähigkeitsmessungen	82
3.3.17	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	83
3.3.18	Untersuchung des thermischen Verhaltens	84
3.3.19	Darstellung von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$	85
3.3.20	Rasterelektronenmikroskopie, Energiedispersive Mikroanalyse und chemische Analyse	85
3.3.21	Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung . .	87
3.3.22	Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur	91
3.3.23	Transmissionselektronenmikroskopie	93
3.3.24	Messung der magnetischen Suszeptibilität	100
3.3.25	Leitfähigkeitsmessungen	102
3.3.26	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	103
3.3.27	Untersuchung des thermischen Verhaltens	104
3.3.28	Vergleichende Diskussion der Silberthallate	105
3.4	Untersuchungen im System Silber-Thallium-Chrom-Sauerstoff	109
3.4.1	Vorbemerkungen im System Silber-Thallium-Chrom-Sauerstoff stoff	109
3.4.2	Darstellung von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$	109
3.4.3	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Mikroana- lyse	110
3.4.4	Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung . .	111
3.4.5	Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur	115
3.4.6	Untersuchung des thermischen Verhaltens	119
3.5	Untersuchungen im System Silber-Thallium-Phosphor-Sauerstoff . .	123
3.5.1	Vorbemerkungen	123

3.5.2	Darstellung von $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$	123
3.5.3	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Mikroanalyse	124
3.5.4	Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung . .	125
3.5.5	Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur	128
4	Zusammenfassung	131
5	Abstract	137
	Literaturverzeichnis	141
6	Danksagung	151
7	Lebenslauf	153
8	Liste der Publikationen	155

Abbildungsverzeichnis

2.1	Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffdrucks über Ag_2O	7
2.2	Autoklaveninnendruck bei Sauerstoffhochdrucksynthesen bei einem Autoklavenvolumen von 20 ml.	8
2.3	Schematische Darstellung eines Sauerstoffhochdruckautoklaven.	9
2.4	Schematische Darstellung der Befüllungsapparatur zum Beschicken der Autoklaven mit Sauerstoff.	10
2.5	Edelstahlautoklav mit Tefloneinsatz.	12
2.6	Piston-Zylinder-Pressen.	13
2.7	Druckzelle mit den notwendigen Teilen zum Einbau der Probe.	14
2.8	Teile der Matrize und der Druckzelle.	14
2.9	Mischungswärme (in $\frac{J}{mol}$) des ternären Systems NaNO_3 , AgNO_3 und KNO_3 , berechnet mit dem regulären Lösungsmodell ^[1]	17
2.10	Reflexion von Röntgenstrahlung an Netzebenen nach Bragg.	19
2.11	Wechselwirkung von Elektronen mit einer Probe im Elektronenmikroskop ^[2]	25
2.12	Schematische Darstellung des Strahlenganges im TEM.	26
3.1	Gitterkonstanten bekannter Cu–Delafossite in Abhängigkeit des B^{3+} -Ionenradius.	30
3.2	Gitterkonstanten bekannter Ag–Delafossite in Abhängigkeit des B^{3+} -Ionenradius.	31
3.3	2H–Delafossitstruktur, die Elementarzelle ist durch schwarze Linien dargestellt.	32
3.4	3R–Delafossitstruktur, die Elementarzelle ist durch schwarze Linien dargestellt.	33

3.5	Gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) von AgScO_2 , mit * markiert sind die $00l$ -Reflexe. Die berechneten Pulverdiffraktogramme der 3R- und 2H-Polytypen finden sich darunter.	39
3.6	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von AgScO_2 -Kristallen bei 12000-facher Vergrößerung.	41
3.7	Röntgenemissionsspektrum eines AgScO_2 -Einkristalls.	41
3.8	Röntgendiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von AgScO_2	44
3.9	Röntgendiffraktogramm von AgScO_2 und berechnete Diffraktogramme für 2H- AgScO_2 und 3R- AgScO_2	44
3.10	Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von AgScO_2	45
3.11	Röntgenpulveraufnahme der Zersetzungsprodukte von AgScO_2 nach der Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse.	46
3.12	Auftragung der Temperaturabhängigkeit des dekadischen Logarithmus der Silberionenleitfähigkeit σ von AgScO_2 gegen $1000/T$ und T	47
3.13	Röntgenographische d -Werte und abgeschätzte Intensitäten für α - AgTiO_2 nach Geßner.	49
3.14	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ -Kristallen bei 5000-facher Vergrößerung.	50
3.15	Röntgenemissionsspektrum eines $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ -Einkristalls.	51
3.16	Röntgendiffraktogramm und LeBail-Fit von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$	53
3.17	Röntgendiffraktogramm und LeBail-Fit von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ mit logarithmischer Auftragung der Intensität.	53
3.18	Röntgendiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$	54
3.19	Röntgendiffraktogramm und zweiphasen Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ mit den beiden Strukturmodellen.	55
3.20	Strukturmodell von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ mit einfacher c -Achse, links Blick entlang $[010]$, rechts Blick entlang $[001]$	57
3.21	Strukturmodell von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ mit doppelter c -Achse Blick entlang $[110]$	58
3.22	HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ in Richtung $[001]$, links unten ist die Fouriertransformierte, rechts unten eine SAD-Aufnahme abgebildet.	60

3.23	Simulierte Elektronenbeugungsaufnahme (links) und gemessene Elektronenbeugungsaufnahme (rechts) von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$, oben in Richtung [100] und unten in Richtung [210].	61
3.24	HREM–Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ in [100], zu erkennen sind die geordneten, dem Strukturmodell entsprechenden Schichten. Unten rechts ist der reziproke Raum, berechnet aus der HREM-Aufnahme durch eine Fouriertransformation zu sehen.	62
3.25	HREM–Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ in [100], zu erkennen ist die Verdoppelung der Schichten in Richtung der c -Achse. Oben links ist PED–Aufnahme des Bereichs zu sehen.	63
3.26	HREM–Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ in [100], zu erkennen ist die diffuse Stapelung der Schichten. Oben links ist der reziproke Raum, berechnet aus der HREM–Aufnahme durch eine Fouriertransformation zu sehen.	64
3.27	Temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ bei einem Magnetfeld von 7 T.	65
3.28	Molsuszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur für $T > 130$ K.	66
3.29	Temperaturabhängige Messung des Widerstandes von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$. . .	68
3.30	XPS–Spektren der Ag–3d–Banden von Ag_2O , $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ und Ag. . .	69
3.31	Thermogravimetrie und Differenz–Thermoanalyse von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$. . .	70
3.32	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ -Kristallen bei 2000-facher Vergrößerung.	73
3.33	Röntgendiffraktogramm und Rietveld–Verfeinerung von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$. .	78
3.34	Kristallstruktur von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ (links), die Buchstaben rechts neben der Struktur bezeichnen die Positionen der Atome (grün = Tl, schwarz = Ag, rot = O). Schicht mit unterbesetzten Silberpositionen (rechts).	79
3.35	Temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ bei einem Magnetfeld von 7 T.	81
3.36	Molsuszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ aufgetragen gegen die reziproke Temperatur für $T > 130$ K.	81
3.37	Temperaturabhängige Messung des Widerstandes von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$. . .	82

3.38	XPS-Spektren der Ag-3d-Banden von Ag_2O , $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ und Ag. Al- K_α -Strahlung, kalibriert an der C-1s-Bande.	83
3.39	Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$. . .	84
3.40	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ -Kristallen bei 8000-facher Vergrößerung.	86
3.41	Röntgendiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$. .	91
3.42	Kristallstruktur von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ die Buchstaben rechts neben der Struktur bezeichnen die Positionen der Atome (grün = Tl, schwarz = Ag, rot = O).	92
3.43	HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ in Richtung [001], links oben ist eine SAD-Aufnahme, rechts oben eine PED-Aufnahme abgebildet. . .	94
3.44	Simulierte Elektronenbeugungsaufnahme (links) und gemessene Elektronenbeugungsaufnahme (rechts) von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$, oben in Richtung [100] und unten in Richtung [210].	95
3.45	HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$, zu erkennen sind die geordneten, der Strukturlösung entsprechenden verdreifachten Schichten. Unten rechts ist das zugehörige Beugungsbild, berechnet aus der HREM-Aufnahme durch eine Fouriertransformation zu sehen.	96
3.46	HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$, zu erkennen ist die Verdoppelung der Schichten in Richtung der c-Achse. Oben ist der reziproke Raum, gemessen im PED-Modus (rechts) und SAD-Modus (links), zu sehen.	97
3.47	HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$, zu erkennen ist die diffuse Stapelung der Schichten. Oben ist der reziproke Raum, gemessen im PED-Modus (rechts) und SAD-Modus (links), zu sehen.	98
3.48	HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$, zu erkennen sind die verschiedenen Stapelvariationen in Richtung der c-Achse. Oben ist der reziproke Raum, berechnet aus der HREM-Aufnahme durch eine Fouriertransformation der einzelnen Bereiche zu sehen (links für die verdreifachte c-Achse, in der Mitte für eine diffuse c-Achse und rechts für die verdoppelte c-Achse).	99
3.49	Temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ bei einem Magnetfeld von 7 T.	100

3.50	Molsuszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ aufgetragen gegen die reziproke Temperatur für $T > 130 \text{ K}$	101
3.51	Temperaturabhängige Messung des Widerstandes von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$. . .	102
3.52	XPS-Spektren der Ag-3d-Banden von Ag_2O , $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ und Ag. Al- K_α -Strahlung, kalibriert an der C-1s-Bande.	103
3.53	Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$. . .	104
3.54	XPS-Spektren der Ag-3d-Banden von Ag_2O , $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$, $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$, $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ und Ag. Al- K_α -Strahlung, kalibriert an der C-1s-Bande.	107
3.55	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ - Kristalls bei 500-facher Vergrößerung	110
3.56	Röntgenemissionsspektrum eines $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ -Einkristalls.	111
3.57	Röntgendiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$	114
3.58	Darstellung der Kristallstruktur von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, Blickrichtung entlang [010].	117
3.59	Koordinationssphären von Cr (a), Ag (b) und Tl (c) in $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$	118
3.60	Anordnung der $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ Anionen in der bc-Ebene.	119
3.61	Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$	120
3.62	Massenspektrometrische Untersuchung der flüchtigen Zerfallsprodukte von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$	121
3.63	DSC-Kurve von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ zwischen 300 und 650 K.	122
3.64	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ - Kristalls bei 2000-facher Vergrößerung	124
3.65	Röntgenemissionsspektrum eines $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ -Einkristalls.	125
3.66	Kantenverknüpfte TlO_6 -Oktaeder und Eckenverknüpfung zu den PO_4 -Tetraedern.	130
3.67	Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$, Blickrichtung entlang [001].	130

Tabellenverzeichnis

3.1	Atompositionen für $3R\text{-CuFeO}_2$ ^[3] , Raumgruppe $R\bar{3}m$	34
3.2	Atompositionen für $2H\text{-CuFeO}_2$ ^[4] , Raumgruppe $P6_3/mmc$	34
3.3	Bekannte Verbindungen mit Delafossit-Struktur	35
3.4	Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $3R\text{-AgScO}_2$	42
3.5	Atomkoordinaten und Wyckoffpositionen für $3R\text{-AgScO}_2$	43
3.6	Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Winkel in ° für $3R\text{-AgScO}_2$	43
3.7	Ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Rietveld-Verfeinerung für $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$	55
3.8	Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen und Besetzungsfaktoren für $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ mit einfacher c -Achse.	56
3.9	Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen und Besetzungsfaktoren für $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ mit verdoppelter c -Achse.	56
3.10	Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$	74
3.11	Atomkoordinaten und Wyckoff-Positionen für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$	75
3.12	Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$	76
3.13	Ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Rietveld-Verfeinerung für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$	77
3.14	Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$	87
3.15	Atomkoordinaten und Wyckoff-Positionen für $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$	88
3.16	Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) für $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$	89

3.17	Ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Rietveld-Verfeinerung für $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$	90
3.18	Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$	112
3.19	Atomkoordinaten und Wyckoff-Positionen für $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$	113
3.20	Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) für $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$	113
3.21	Ausgewählte Abstände in Å und Winkel in $^\circ$ für $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$	115
3.22	Ergebnisse der DSC-Analyse.	121
3.23	Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$	126
3.24	Atomkoordinaten und Wyckoff-Positionen für $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$	127
3.25	Anisotrope Auslenkungsparameter (Å^2) für $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$	127
3.26	Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) für $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$	128

1 Einleitung

Die Münzmetalle Cu, Ag und Au zählen aufgrund ihres elementaren Vorkommens in der Natur zu den der Menschheit am längsten bekannten Elementen. Gediegenes Silber wurde bereits vor etwa 5000 v. Chr. von alten Kulturvölkern verarbeitet. Ab ca. 3000 v. Chr. wurde Silber aus Silbererzen durch Reduktion mit Blei gewonnen^[5]. Die früher wichtigste Verwendung war die Herstellung von Silbermünzen als Zahlungsmittel. Zudem wurde und wird Silber als Material zur Herstellung von Schmuck und wegen seiner Wertstabilität als wichtige Anlageform verwendet. Silberhalogenide bildeten seit der Mitte des 19. Jahrhunderts aufgrund ihrer Lichtempfindlichkeit die Grundlage der analogen Fotografie. Silber weist mit $61,35 \times 10^6 \frac{S}{m}$ die höchste elektrische Leitfähigkeit aller Metalle auf und zeigt zudem eine hohe Wärmeleit- und optische Reflexionsfähigkeit. Daher werden Silber bzw. Silberlegierungen heute vielfach in der Elektrik, Elektronik und Optik verwendet. Aufgrund der Cytotoxizität (keimtötende Wirkung) von Silber-Ionen werden Lösungen von metallischem Silber in der Medizin als bakterien- und pilztötende Mittel eingesetzt. Die cytotoxische Wirkung wird auch bei medizintechnischen Artikeln durch deren Beschichtung mit nano-Silber ausgenutzt. Gediegenes Silber kommt in der Natur sekundär in der Zementationszone Ag-führender Lagerstätten, meist als Mischkristall legiert mit Au und/oder Cu kubisch dichtest gepackt vor^[6]. Als Erzmineral spielt gediegenes Silber im Gegensatz zu Au lediglich eine lokale und untergeordnete Rolle. Zur Silberdarstellung dienen als Ausgangsstoffe vor allem Sulfide wie der Silberglanz Ag_2S und der Ag-haltige Bleiglanz PbS . Sie erfolgt entweder durch Cyanidlaugerei der Silbererze oder durch Parkesieren bzw. Pattisonieren der silberführenden Bleierze. Die chemischen Eigenschaften der Elemente der Kupfergruppe sollten aufgrund ihrer Valenzelektronenkonfiguration (s^1) denen der Alkalimetalle ähneln. Es wird jedoch ein wesentlich edlerer Charakter bei den Münzmetallen beobachtet, welcher auf den

Einbau von d-Elektronen (Cu und Ag) bzw. d- und f-Elektronen (Au) beruht. Dies führt zu einer geringeren Abschirmung der Kernladung und einem signifikanten Anstieg der effektiven Kernladung^[7]. Es resultiert so ein geringerer Energieunterschied zwischen der ersten und zweiten Ionisierungsenergie verglichen mit den Alkalimetallen. Bei Gold werden zudem versteckte relativistische Effekte beobachtet, die u. a. zu einer Kontraktion des 6s-Orbitals und einer Volumenkontraktion des Metalls von etwa 20 % führt^[8]. Die Präsenz von d-Elektronen erlaubt höhere Oxidationsstufen als bei den Alkalimetallen (+1). So wurden Verbindungen mit den bislang höchsten Oxidationsstufen von Cu^{+4} (d^7) in $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ ^[9], Ag^{+4} (d^7) in $\text{Cs}_2[\text{AgF}_6]$ ^[5] und Au^{+5} (d^6) in $\text{Cs}[\text{AuF}_6]$ ^[5] beschrieben. Trotz ähnlicher Ionenradien zeigen die einwertigen Münzmetalle eine unterschiedliche Strukturchemie im Vergleich mit den Alkalimetallkationen. Die edelgaskonfigurierten Alkalimetallkationen M^+ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) bevorzugen eine oktaedrische ($n = 6$) oder kubische ($n = 8$) Koordination, was durch einen hohen ionischen Bindungsanteil und eine kugelsymmetrische Anordnung der Bindungspartner erklärt wird. Die einwertigen Kationen der Münzmetalle bevorzugen niedrigere Koordinationszahlen und liegen häufig linear koordiniert mit $\text{CN} = 2$ vor. Dies wird durch eine Verletzung der Kugelsymmetrie durch die Beteiligung des d_{z^2} -Orbitals an der Bindung verursacht und hängt mit dem geringen Energieunterschied zwischen dem $d^{10}s^0$ Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand (d^9s^1) zusammen^[10]. Während Alkalimetallkationen zueinander maximale Abstände in ihren meist salzartigen Verbindungen anstreben, zeigt Silber in einigen Verbindungen ungewöhnliche Silberteilstrukturen. Dabei tendieren Ag^+ -Ionen zu einer Trennung von anionischen und kationischen Strukturteilen und bilden ausgedehnte Silberansammlungen^[11], in denen die kürzesten Ag-Ag-Abstände zwischen 270 und 330 pm betragen. Diese liegen somit deutlich unter dem van-der-Waals-Abstand (340 pm^[12]) und teilweise sogar unter dem im metallischen Silber (289 pm). Vor allem ternäre Silberoxide wurden bezüglich derartiger Silberteilstrukturen untersucht^[13,14]. Dabei findet man bevorzugt annähernd gleichseitige Dreiecke aus Silberatomen, welche zu Bändern und Schichten, selten zu Gerüsten aggregieren. Besonders häufig treten ausgedehnte Silberansammlungen in Subverbindungen des Silbers auf. Die erste und lange Zeit auch einzige bekannte Verbindung mit subvalentem Silber ist das Silbersubfluorid Ag_2F ^[15]. Ag_2F kristallisiert im *anti*- CdI_2 -Typ, die Abstände in den

Silberschichten betragen 290 pm, die zwischen den Schichten 285 pm. Das Silber-suboxid Ag_3O ^[16] (verzerrter *anti*- BiI_3 -Typ) bildet wie das Pentasilberorthosilicat Ag_5SiO_4 ^[17] und das Silbergermaniumphosphid $\text{Ag}_6\text{Ge}_{10}\text{P}_{12}$ ^[18] oktaedrische Cluster (Ag_6^{4+}). Die Tendenz zur Ausbildung von Silberclustern in Verbindungen mit subvalentem Silber wird durch das Tridecasilberosmat $\text{Ag}_{13}\text{OsO}_6$ ^[19,20] bestätigt. Die Kristallstrukturlösung zeigt eine Raumnetzstruktur aus Ag-zentrierten Ag_{13}^{4+} -Ikosaedern und $[\text{OsO}_6^{4-}]$ -Oktaedern. Das ungewöhnliche strukturchemische Verhalten der Silberverbindungen wurde 1978 von M. Jansen auf homoatomare, bindende Wechselwirkungen der d^{10} Unterschalen zurückgeführt^[21]. Systematische Strukturvergleiche zusammen mit eingehenden Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften, wie die Absorption im UV/VIS-Spektralbereich oder die elektronische Leitfähigkeit, wiesen auf d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen^[13,14] hin. L. E. Orgel veröffentlichte 1958 erste theoretische Studien über d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen^[22]. Der geringe Energieunterschied zwischen $(n-1)d$ - und ns -Orbitalen führt demnach zu einer Hybridisierung und zu der Bildung zweier Hybridorbitale, dem bindenden Ψ_1 ($\Psi_1 = \Psi_{d_{z^2}} + \Psi_s$) und dem antibindenden Ψ_2 ($\Psi_2 = \Psi_{d_{z^2}} - \Psi_s$). Die Besetzung des Ψ_1 -Hybridorbitals führt zu einer partiellen Entleerung der Silber d -Orbitale und ermöglicht eine bindende Überlappung zwischen den Kationen. Da sich im Ψ_1 -Orbital zwei Elektronen mit dem Maximum an Elektronendichte in der xy -Ebene aufhalten, kann das leere Ψ_2 -Orbital mit den Orbitalen der Liganden wechselwirken. Das Elektronendichtemaximum liegt entlang der z -Achse und stabilisiert so die bevorzugte lineare Koordination. Diese Gedankengänge werden durch ESCA-Messungen an ternären Silberoxiden^[23] und durch ab-initio-Berechnungen an oxidischen Silberverbindungen^[24] bestätigt. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue oxidische Silberverbindungen zu synthetisieren und diese hinsichtlich ihrer Kristallstruktur und ihrer physikalischen Eigenschaften zu charakterisieren. Dazu wurden die ternären Systeme Silber-Scandium-Sauerstoff und Silber-Thallium-Sauerstoff sowie die quarternären Systeme Silber-Thallium-Chrom-Sauerstoff und Silber-Thallium-Phosphor-Sauerstoff in Betracht gezogen und durch die Anwendung verschiedener Syntheserouten zahlreiche neue Verbindungen synthetisiert und charakterisiert. Die erhaltenen Ergebnisse vermitteln ein weitergehendes Verständnis bindender d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen hinsichtlich des Auftretens und der physikalischen Eigenschaften der neuen Silber-

1 Einleitung

verbindungen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Synthesemethoden

Die Durchführung von Festkörperreaktionen mit Oxiden erfordert meist hohe Reaktionstemperaturen, damit sie mit ausreichender Geschwindigkeit bzw. überhaupt ablaufen. Sollen temperaturempfindliche Oxide oberhalb der Zersetzungstemperatur umgesetzt werden, besteht die Notwendigkeit, den Sauerstoffpartialdruck über den Komponenten zu kompensieren. Eine alternative Möglichkeit besteht darin, Synthesemethoden zu verwenden, die eine Reaktion unterhalb der Zersetzungstemperatur der oxidischen Edukte ermöglichen.

2.1.1 Sauerstoffhochdrucksynthese

Die Synthese im Autoklaven unter Sauerstoffhochdruck ist eine elegante Methode, die Zersetzung der eingesetzten Oxide bei höheren Temperaturen zu vermeiden. Dabei wird eine bestimmte Menge an Sauerstoff in den Autoklaven einkondensiert. Beim Erhitzen des Autoklaven auf die gewünschte Reaktionstemperatur baut sich bei entsprechender Dosierung ein Sauerstoffpartialdruck auf, der höher als der Zersetzungsdruck über den beteiligten Komponenten ist.

2.1.1.1 Thermodynamische Aspekte und Druckbestimmung

Um die thermodynamischen Überlegungen zu vereinfachen, wird die Sauerstoff fugazität gleich dem Sauerstoffpartialdruck gesetzt. Die allgemeine Reaktionsgleichung für die Zersetzung eines Oxids lautet:



Aus dem Massenwirkungsgesetz berechnet sich die Gleichgewichtskonstante K_p dieser Zersetzungsreaktion, p_j entspricht dem Partialdruck der Komponente j :

$$K_p = \frac{p(M)^x \cdot p(O_2)^{\frac{y}{2}}}{p(M_xO_y)} \quad (2.2)$$

Da Partialdrucke des festen Metalls und Oxides über das Dampfdruckgleichgewicht fixiert sind, hängt die Lage des heterogenen Gleichgewichts lediglich von dem Sauerstoffpartialdruck über dem thermisch zersetzlichen Oxid ab:

$$K = p(O_2)^{\frac{y}{2}} \quad (2.3)$$

Die van't Hoffsche Reaktionsisochore beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante einer Zersetzungsreaktion. ΔU bezeichnet die Änderung der inneren Energie:

$$\left(\frac{\delta \ln K}{\delta T} \right) = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (2.4)$$

Die innere Energie U ist über einen großen Temperaturbereich näherungsweise konstant, daraus folgt durch Integration von Gleichung (2.4) mit c als Integrationskonstante ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln K$ und $\frac{1}{T}$:

$$\ln K = \left(\frac{\Delta U}{R} \right) \cdot \frac{1}{T} + c \quad (2.5)$$

Gleichung (2.3) zeigt, dass $\ln K$ gleich $\frac{y}{2} \cdot \ln p(O_2)$ ist, daraus folgt ein exponentieller Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks über einem Oxid bei linearem Temperaturanstieg. Als Beispiel ist dieser Zusammenhang in Abbildung 2.1 für Silber(I)-Oxid Ag_2O dargestellt^[25].

Der unter gegebenen Randbedingungen im Autoklaven herrschende Druck kann durch die van-der-Waals-Gleichung (2.6) in erster Näherung bestimmt werden:

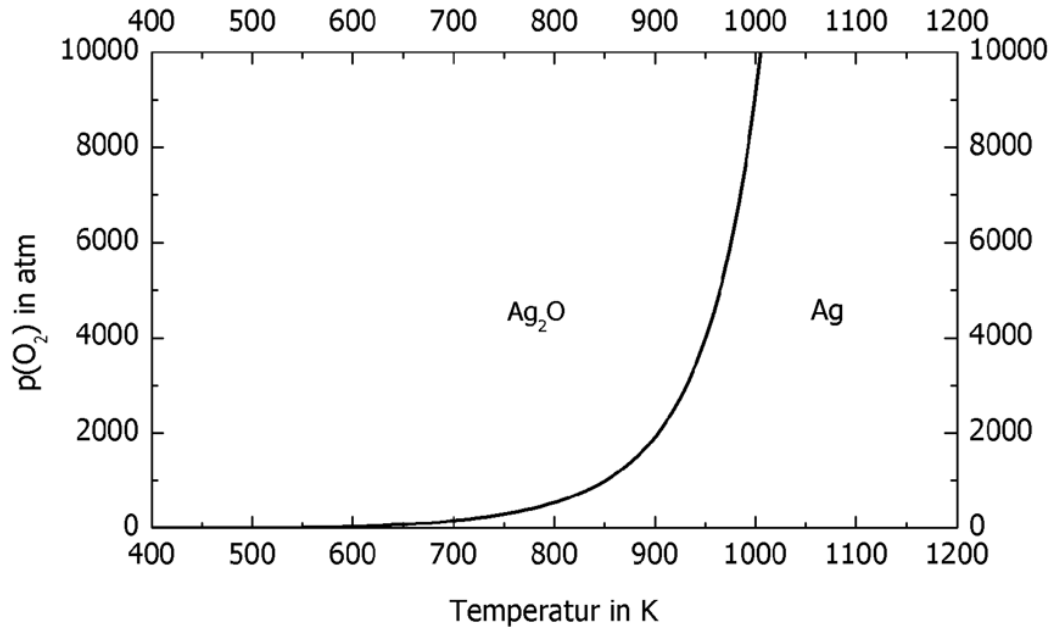


Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffdrucks über Ag_2O .

$$p = \frac{nRT}{V_{eff} - nb} - \frac{n^2a}{V_{eff}^2} \quad (2.6)$$

T	Temperatur in K
P	Druck in atm
V_{eff}	effektives Autoklavenvolumen (0,02 l)
n	Stoffmenge
R	Gaskonstante ($0,08206 \frac{1 \text{ atm}}{\text{K mol}}$)
a, b	van-der-Waals-Konstanten für O_2 ^[26] :
$a = 1,36 \frac{\text{atm l}^2}{\text{mol}^2}$	$b = 0,03183 \frac{1}{\text{mol}}$

Die molare Menge des einkondensierten Sauerstoffs berechnet sich aus dem Volumen an flüssigem Sauerstoff nach folgender Gleichung:

$$n = \frac{\rho V}{M} \quad (2.7)$$

ρ Dichte von O₂ bei 77 K ($1,201 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)^[26]

V einkondensiertes Volumen an Sauerstoff in cm³

M molare Masse von O₂ ($31,9988 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$)

Die Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks von dem Volumen des einkondensierten flüssigen Sauerstoffs und der Temperatur ist in Abbildung 2.2 graphisch dargestellt.

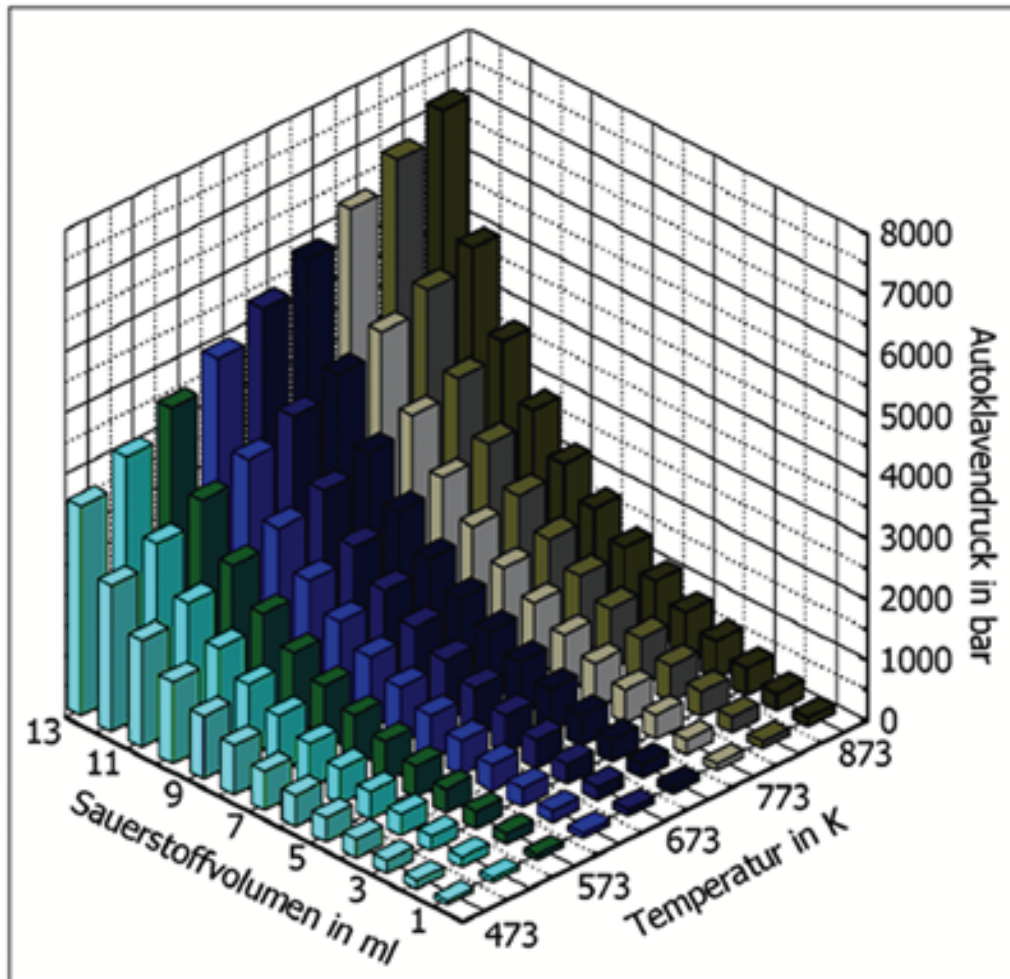


Abbildung 2.2: Autoklaveninnendruck bei Sauerstoffhochdrucksynthesen bei einem Autoklavenvolumen (Restvolumen nach Abzug des Proben- und Tiegelvolumens) von 20 ml.

2.1.1.2 Aufbau und Beschickung der Sauerstoffhochdruckautoklaven

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Autoklaven sind aus zunderfreiem, hochwarmfestem Stahl gefertigt (NIMONNIC 90, Fa. Enpar Sonderwerkstoffe, Gummers-

bach). Durch die Verwendung einer Konusdichtung aus Kupfer sind die Autoklaven selbstdichtend nach dem Prinzip von Bridgman. Die maximale Reaktionstemperatur beträgt 873 K bei einem Sauerstoffdruck von 700 MPa.

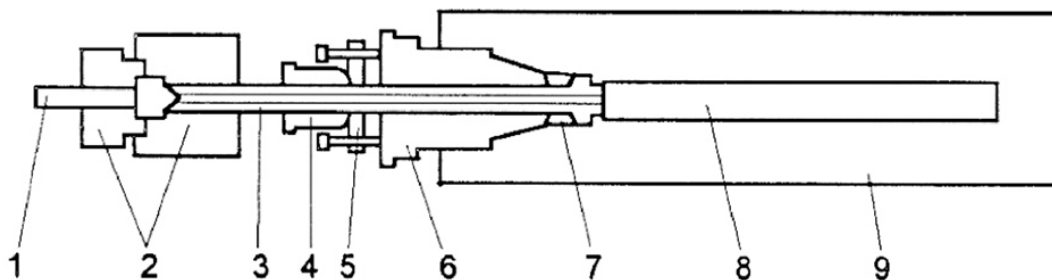


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Sauerstoffhochdruckautoklaven.

- 1) Dichtstopfen 2) Kupplung 3) Druckspindel 4) Vorspannmutter 5) Druckplatte 6) Verschlussmutter 7) modifizierte Bridgmandichtung 8) Reaktionsraum 9) Druckmantel

Zur Reaktion werden innigst vermengte Edukte in einem nicht gasdicht verschlossenen Goldtiegel in den Reaktionsraum des Autoklaven eingebracht. Die Bridgmandichtung wird ausgeglüht und in Ethanol abgeschreckt; sie wird nach jedem Versuch erneuert. Danach folgt der Zusammenbau der Autoklaventeile, bis auf die mit dem Dichtstopfen versehene Kupplung. Um den Autoklaven nach dem Versuch besser öffnen zu können, wird die Verschlussmutter mit einem hochtemperaturbeständigen Schmiermittel auf Kupferbasis (COPASLIP, Fa. Tribo-Technik GmbH, Rodgau) geschmiert. Eine schematische Darstellung der Befüllungsapparatur zeigt Abbildung 2.4. Der Autoklav (6) wird in einem Bad aus flüssigem Stickstoff auf 77 K heruntergekühlt und die Druckspindel mit der Befüllungsapparatur verschraubt. Die Sauerstoffgasflasche sowie die Ventile (3) und (4) werden geöffnet und die berechnete Menge Sauerstoff in den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Messfinger bei einem Überdruck von ca. 2 bar einkondensiert. Die Beschickung des Autoklaven mit Sauerstoff erfolgt nun, indem das Ventil (3) geschlossen und das Ventil (5) geöffnet wird. Die Kühlung des Messfingers wird entfernt, der Sauerstoff verdampft und kondensiert in den Autoklaven ein. Nach der Trennung von der Befüllungsapparatur wird der Autoklav mit Dichtstopfen und Kupplung verschlossen, in einen Röhrenofen gestellt und das Temperaturprogramm gestartet.

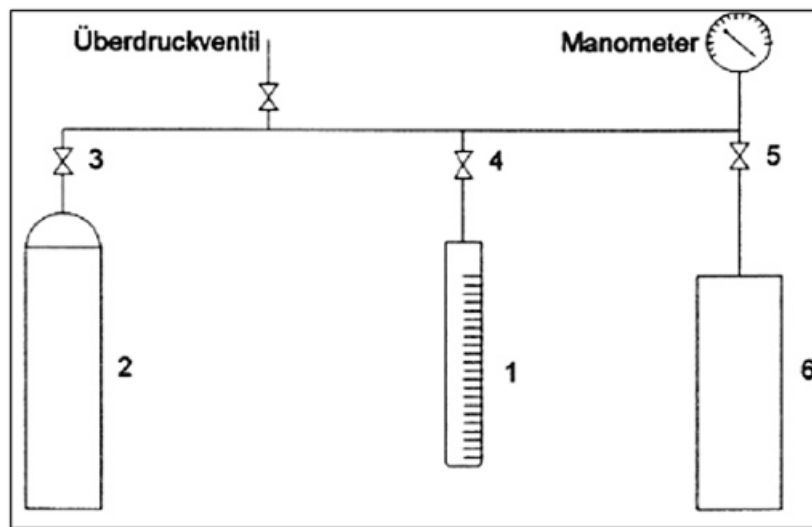


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Befüllungsapparatur zum Beschicken der Autoklaven mit Sauerstoff.

1) Messfinger 2) Sauerstoffflasche 3,4,5) Ventile 6) Autoklav

2.1.2 Synthese in Hydrothermalautoklaven

Als Hydrothermalsynthesen werden heute heterogene Reaktionen bezeichnet, die in wässrigem Medium oberhalb von $T = 100\text{ °C}$ und $p = 1\text{ bar}$ ablaufen. Auf die früher übliche Unterscheidung zwischen hydrothermalen und pneumatolytischen Bedingungen (unterhalb bzw. oberhalb des kritischen Punktes) wird heute verzichtet, da beim Überschreiten kritischer Punkte keine Diskontinuitäten beobachtet werden^[27,28]. Die Ausgangsmaterialien werden bei der Hydrothermalsynthese mit einem Lösungsmittel in einem Druckautoklaven erhitzt. Bei der Hydrothermalsynthese wird die Zersetzung der eingesetzten Oxide dadurch vermieden, dass eine Reaktionstemperatur unterhalb der Zersetzungstemperatur gewählt wird. Gehen unter diesen Bedingungen mindestens 2 bis 5 % der Ausgangsstoffe in Lösung, kann hinreichender Transport und die Bildung thermodynamisch stabiler Produkte bei annehmbaren Reaktionszeiten (3 bis 14 Tage) erreicht werden.

2.1.2.1 Grundlagen der Hydrothermalsynthese

Als Ausgangsstoffe dienen meist Metalle bzw. deren Salze, insbesondere finden Chalcogene und Chalcogenide Anwendung. Um die Löslichkeit dieser Edukte zu erhöhen, können komplexbildende Ionen (z. B. OH^-) als Moderatoren zugegeben werden. Diese lösen die Ausgangsstoffe partiell und transportieren sie zum Reaktionsort. Daher gelten für Hydrothermalsynthesen die chemischen Gesetzmäßigkeiten von Transportreaktionen^[29]. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Wasser ändern sich bei Temperaturen über 100 °C und Drücken über 1 bar gegenüber den Normalbedingungen. Für einen weiten Druck- und Temperaturbereich sind die pVT-Daten von Wasser bekannt und können aus der Literatur entnommen werden^[30-38]. Mit steigender Temperatur nimmt die Viskosität des Wassers ab. Sie beträgt bei 500 °C und 100 bar nur noch 1/10 des Wertes bei Normalbedingungen. Dadurch wird die Beweglichkeit der Ionen im Vergleich zu den Normalbedingungen erheblich vergrößert, was den Auflösungsprozeß der Ausgangsstoffe sowie die Kristallisation der Produkte positiv beeinflusst. Wässrige Lösungen unterscheiden sich hinsichtlich ihres Verhaltens mitunter deutlich von denen reinen Wassers. Der Dampfdruck über Lösungen ist geringer und der kritische Punkt verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Die thermodynamischen Eigenschaften wässriger Lösungen bei hohen Temperaturen und Drücken sind gut untersucht^[39,40]. Die Reaktion wird durch mehrere Parameter beeinflusst. Dazu zählen die Polarität und Viskosität des Lösungsmittels, der pH-Wert sowie die Reaktionsdauer und -temperatur. Die Produktbildung kann aber auch durch das Reaktionsgefäß, welches zumeist aus Glas, Teflon oder Stahl besteht, beeinflusst werden. Zwischen den Einflüssen der einzelnen Parameter kann jedoch nicht sicher unterschieden werden, da über den exakten Mechanismus einer hydrothermalen Reaktion meist wenig bekannt ist. Daher lassen sich Hydrothermalsynthesen bisher noch nicht mit ausreichender Genauigkeit planen und nur bedingt gezielt beeinflussen. Beispielsweise besteht lediglich eine empirische Korrelation bezüglich der Zusammensetzung der Ausgangsmenge und der der Reaktionsprodukte.

2.1.2.2 Aufbau der Hydrothermalautoklaven und Versuchsdurchführung

Für die Hydrothermalsynthesen wurden Edelstahlautoklaven mit Teflonbechern als „schwimmender Einsatz“ verwendet (Abb. 2.5). Der Innenraum des Autoklaven ist

komplett mit dem Teflonbecher ausgekleidet und nimmt so den während der Reaktion entstehenden Druck direkt auf. Die Teflonbecher wurden mit einem dicht schließenden Teflondeckel versehen, das Volumen im Reaktionsraum beträgt ca. 30 cm³. Ein wesentlicher Vorteil von Teflon als Gefäßmaterial liegt in seiner chemischen Beständigkeit. Allerdings setzt Teflon den Synthesen eine Temperatur- bzw. Reaktionsdauerobergrenze, da die Kriechfestigkeit bei Temperaturen oberhalb 200–240 °C stark nachlässt. Dies fällt bei der Verwendung von Silberoxid bzw. Silbersalzen jedoch kaum ins Gewicht, da sich diese bereits oberhalb von 200 °C zersetzen. In typischen Ansätzen wurden die Ausgangsstoffe auf einer Analysenwaage eingewogen und im Mörser homogenisiert. Diese Mischung wurde in den Teflonbecher gegeben und mit dem Lösungsmittel versetzt. Dabei betrug der Füllgrad des Teflonbechers 30 - 50 %. Nachfolgend wurde der Becher mit einem Teflondeckel verschlossen, in den Edelstahllautklaven platziert und dieser fest verschraubt. Die Autoklaven wurden in einem Trockenschrank auf Temperaturen zwischen 140–200 °C für die Dauer von 3–14 Tagen erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt. Über Glasfritten (Porengröße 4) wurden die Reaktionsprodukte abgesaugt, mit destilliertem Wasser und Isopropanol gewaschen und im Exsikkator über Sicapent getrocknet.

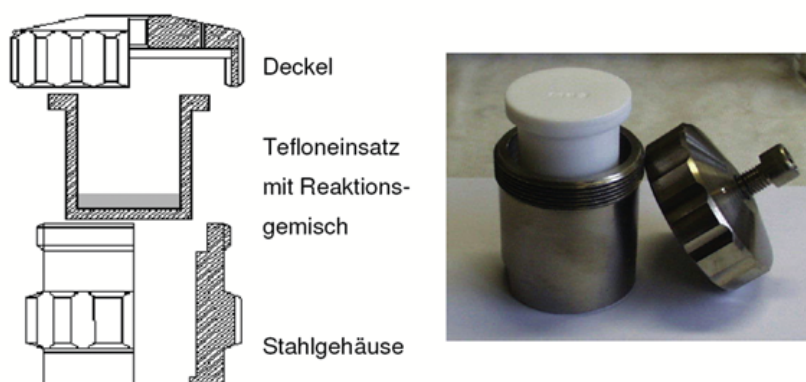


Abbildung 2.5: Edelstahllautklav mit Tefloneinsatz.

2.1.3 Piston-Zylinder-Press

In der nach W. Johannes^[41] modifizierten Piston-Zylinder-Press (siehe Abbildung 2.6) lassen sich Drucke von bis zu 2 GPa und Temperaturen von bis zu 950 °C realisieren. Die Press besteht aus zwei Wolframcarbidstempeln, welche sich in einer Stahlkonstruktion befinden und über ein hydraulisches System gegeneinander gepresst werden. Die Probe befindet sich umgeben von Kochsalz als plastisches Druckmedium zwischen den Stempeln. Dadurch wird, obwohl der Druck uniaxial anliegt, eine quasihydrostatische Druckübertragung erzielt. Die Probe wird in einen Goldtiegel gegeben und mit Hammer und Stempel vorverdichtet. Anschließend wird der Tiegel verschweißt. Alternativ werden verschraubbare Tiegel verwendet. Das Probenvolumen beträgt maximal 60 mm³. Die Druckzelle (siehe Abbildung 2.7) wird in eine Matrize eingebaut, deren Kern aus Wolframcarbid besteht und von Ringen aus gehärtetem Stahl umgeben ist (siehe Abbildung 2.8). Die Probe ist von einem dünnen Graphitrohr umgeben, welches mittels elektrischer Widerstandsheizung die Probe aufheizt. Zur Temperaturbestimmung und Temperaturregulierung wird ein Ni-CrNi Mantelthermoelement möglichst nahe der Probe positioniert.



Abbildung 2.6: Piston-Zylinder-Press.

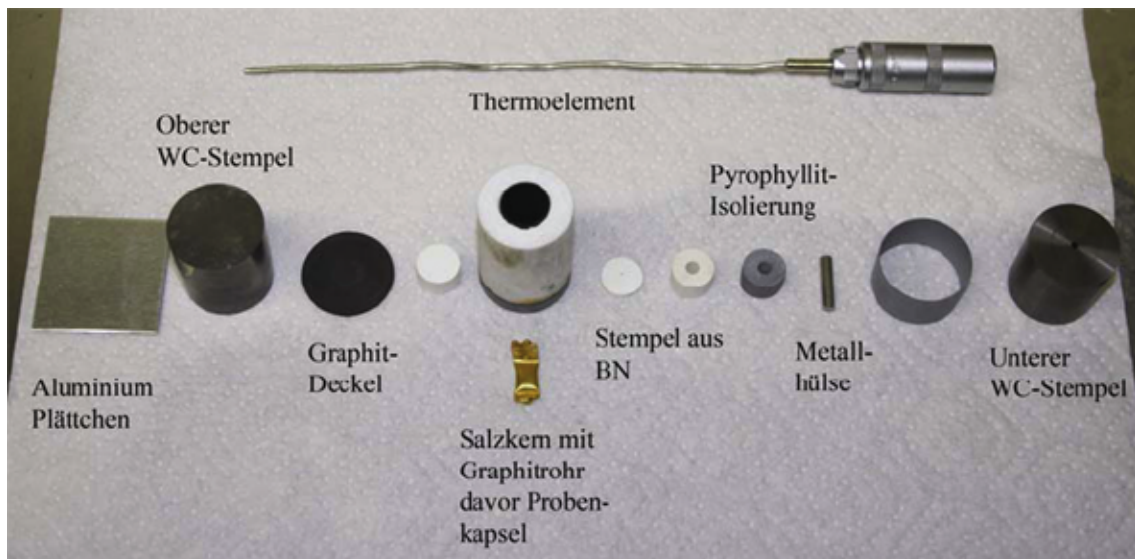


Abbildung 2.7: Druckzelle mit den notwendigen Teilen zum Einbau der Probe.

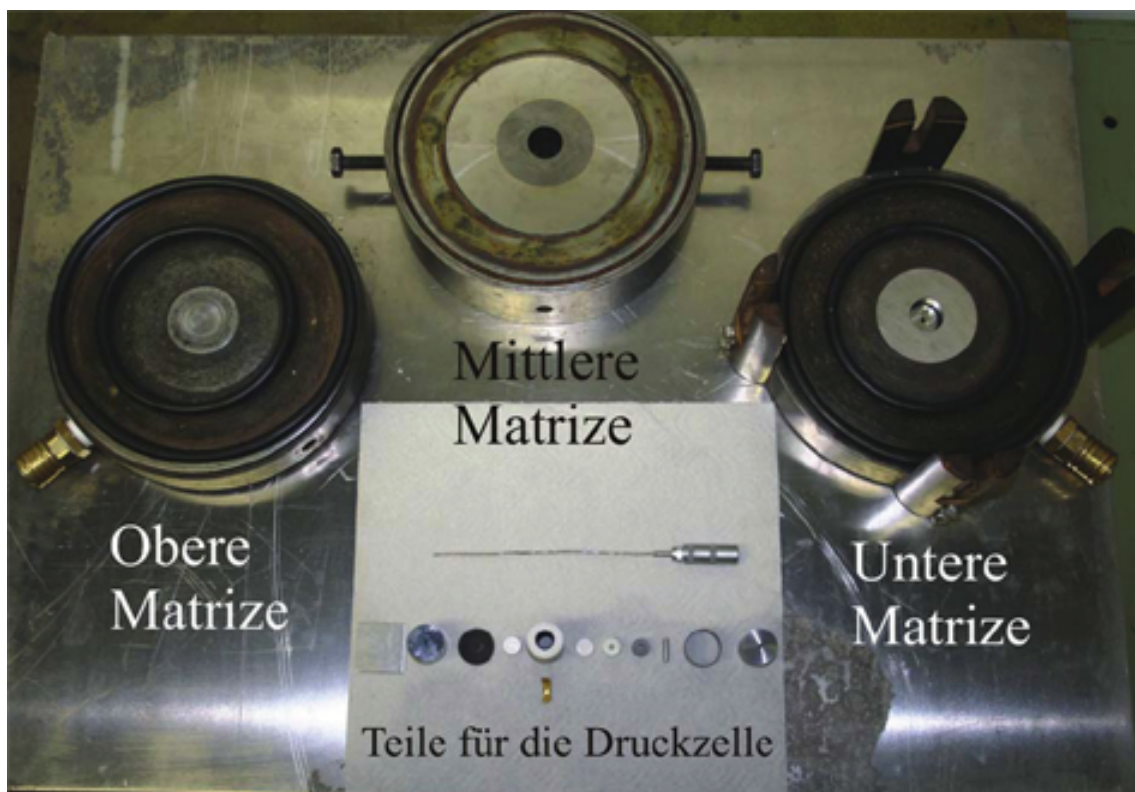


Abbildung 2.8: Teile der Matrize und der Druckzelle.

2.1.4 Umsetzung in flüssigen Medien unter Atmosphärendruck

2.1.4.1 Kozentrierte Kalilauge

Bei der Umsetzung in stark alkalischen Medien wurden die oxidischen Ausgangssubstanzen im gewünschten molaren Verhältnis eingewogen und im Mörser innig verrieben. Diese Mischung wurde in einen Teflonbecher gefüllt und mit einem stark alkalischen Medium (50-60-%ige KOH) versetzt. Die Teflonbecher mit dem Reaktionsgemisch wurden verschlossen und auf einem Sandbad drei Stunden bis drei Tage auf 90–150 °C erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden über Glasfritten (Porengröße 4) abgesaugt, mit destilliertem Wasser und Aceton gewaschen und im Exsikkator über Sicapent getrocknet. Bei der Synthese geht keine der Ausgangskomponenten vollständig in Lösung. Die Reaktionen verlaufen in Suspension und unterscheiden sich damit von Fällungsreaktionen. Wir gehen davon aus, dass einerseits nur eine geringe Löslichkeit der Ausgangsstoffe besteht, die Produkte andererseits ein noch geringeres Löslichkeitsprodukt aufweisen. Dadurch wird das Gleichgewicht zugunsten des Reaktionsproduktes verschoben^[42]. Durch längere Reaktionszeiten und/oder höhere Temperaturen kann die Kristallinität der Produkte verbessert werden. Bei Verwendung von Silberoxid zeigt sich jedoch auch eine Tendenz zur Abscheidung von elementarem Silber.

2.1.4.2 Ionentausch in Nitratschmelzen

In wässrigen Medien wurden Ionentauschreaktionen für klassische Ionentauscher wie Zeolite oder Glimmer intensiv untersucht. Zusammenhängende Käfige, Kanäle oder Schichten ermöglichen den Transport der Ionen und somit auch deren Austausch. Beim Ionentausch in Nitratschmelzen dient die Schmelze als fluide Phase, die der Reaktion zugrunde liegenden Mechanismen ähneln denen im wässrigen Medium. Der Austausch von Ionen mit vergleichbarem Ionenradius sind thermodynamisch günstiger für die Austauschreaktion, da die Strukturen des Festkörpers beim Austausch gegen größere Ionen expandieren. Ein Austausch gegen höher geladene Ionen erfordert die Entstehung von Ionenleerstellen. Die kinetischen Aspekte von Ionentauschreaktionen lassen sich durch Theorie von Boyd *et al.*^[43], erweitert durch Reichenberger^[44], beschreiben. Findet die Reaktion in einer Flüssigkeit mit einem Überschuss

an Austauschionen statt, bestimmt die Diffusion im Festkörper die Austauschrate. Für sphärische Partikel mit dem Radius r und einer bestimmten Austauschrate $f = \frac{F(t)}{F(\infty)}$, gilt die Beziehung zwischen der Reaktionszeit t und dem Austauschkoefizienten D_i :

$$f = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[\exp(-n^2 Bt)]}{n^2} \quad (2.8)$$

mit

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2}$$

Diese Beziehung zeigt, dass eine bestimmte Austauschrate in einer bestimmten Zeit $t = \frac{r^2}{D_i}$ erreicht wird. Ein großer Austauschkoefizient sowie kleine Teilchengrößen begünstigen einen schnellen Ionentausch. Als Ausgangsmaterialien dienten im Rahmen dieser Arbeit ternäre Natriumoxide. In einer Silbernitrat-Schmelze wurde Na^+ gegen Ag^+ ausgetauscht. Bei einer reinen Silbernitrat-Schmelze besteht jedoch die Gefahr der Bildung von elementarem Silber^[45,46]. Zugabe von KNO_3 zur AgNO_3 -Schmelze erniedrigt die Schmelztemperatur und unterdrückt diese Komplikation. Wie aus Abbildung 2.9 hervorgeht, verschiebt die Zugabe von KNO_3 zudem die molare Mischungswärme von positiven zu negativen Werten und stabilisiert damit die Schmelze.

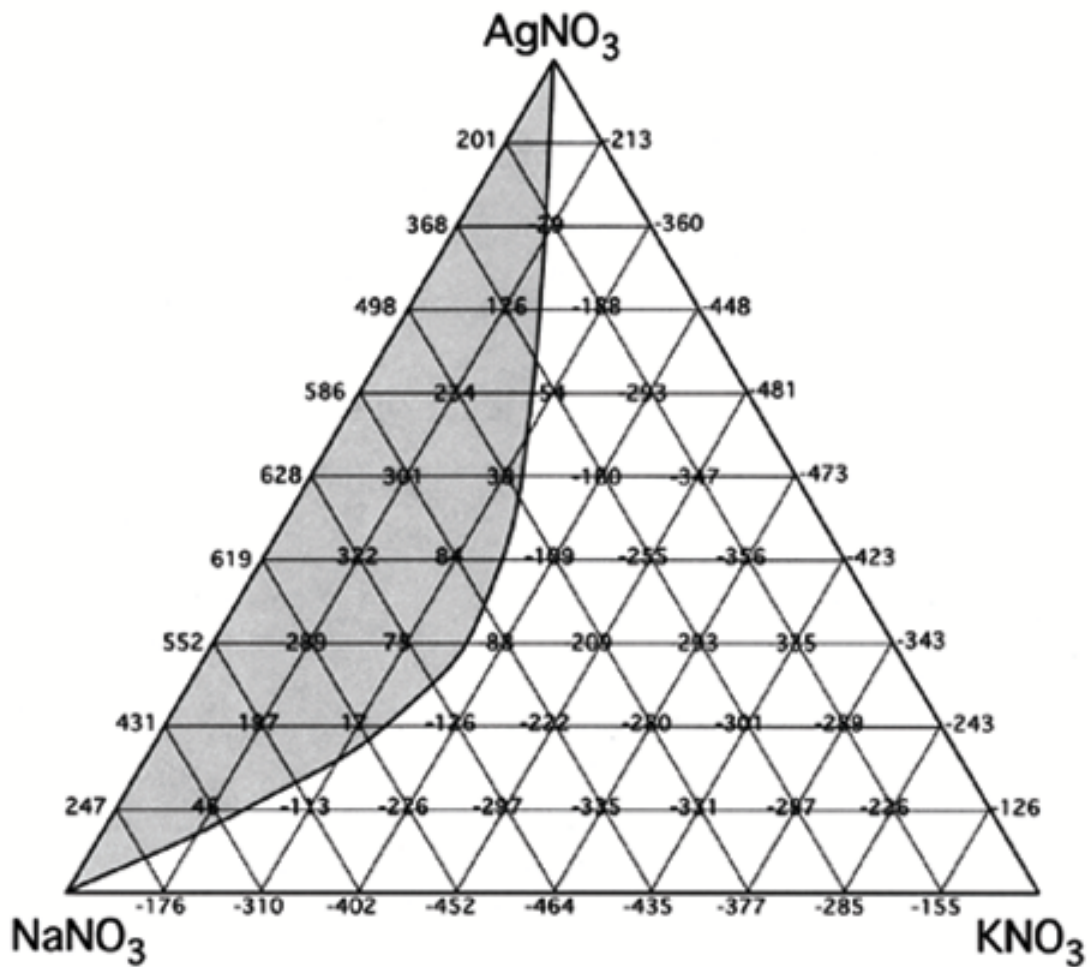


Abbildung 2.9: Mischungswärme (in $\frac{J}{mol}$) des ternären Systems NaNO₃, AgNO₃ und KNO₃, berechnet mit dem regulären Lösungsmodell^[1].

2.2 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

2.2.1 Grundlagen

Bei der Röntgendiffraktometrie wird die Beugung von Röntgenstrahlen am Raumgitter von Kristallen untersucht. Verwendet werden dazu Röntgenstrahlen, deren Wellenlänge im Bereich der Atomabstände im Kristallgitter liegt. Treffen Röntgenstrahlen auf einen Kristall, werden sie gemäß ihrer Wellennatur am Kristallgitter gebeugt. Die Röntgenbeugung kann als Streuung der eintreffenden Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome gedeutet werden. Bei der Beugung entstehen durch kohärente elastische Streuung des Primärstrahls am Kristallgitter Sekundärstrahlen, es existiert eine definierte Phasenbeziehung zwischen Primär- und Sekundärstrahlen. Die Strahlen überlagern sich, und es entstehen Interferenzen. Alternativ kann die Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter auch als Reflexion der Röntgenstrahlen an Netzebenen des Kristallgitters betrachtet werden. Netzebenen sind durch drei nicht komplanare Gitterpunkte des Raumgitters eines Kristalls definierte Ebenen (Gitterebenen), die durch einen Netzebenenabstand d charakterisiert sind. Die Beugung als Reflexion kann mittels der Bragg'schen Gleichung mathematisch beschrieben werden (2.9). Die Braggsche Gleichung besagt, dass sich die Sekundärstrahlen nur konstruktiv überlagern, wenn der Gangunterschied $2d \sin \Theta$ zwischen Primär- und Sekundärstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Die detektierten Sekundärstrahlen werden Interferenzen oder Röntgenreflexe genannt.

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (2.9)$$

2.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur röntgenographischen Untersuchung an Pulverproben wurden drei verschiedene Pulverdiffraktometer verwendet. Alle Pulverdiffraktometer sind mit einem Germaniumeinkristallmonochromator ausgestattet. Für schnelle Routinemessungen wurde ein STADI-P-Diffraktometer der Firma Stoe & Cie (Darmstadt) eingesetzt. Das Gerät verfügt über eine Kupferanode ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) und drei Detektoren mit unterschiedlicher Auflösung und Winkelbereichen: Ein gebogener PSD1 (Position

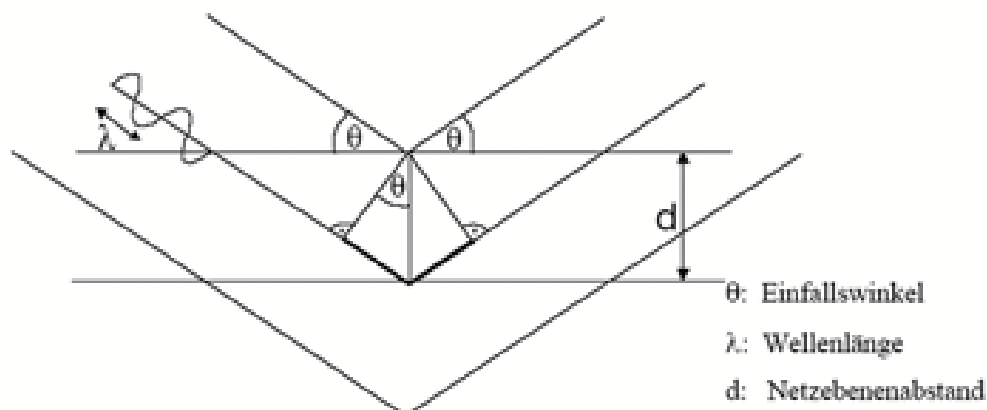


Abbildung 2.10: Reflexion von Röntgenstrahlung an Netzebenen nach Bragg.

Sensitive Detector) Detektor für einen Winkelbereich von 35° und einer Auflösung von $\Delta 2\theta = 0,15^\circ$, ein linearer PSD2 Detektor, Winkelbereich 6° , Auflösung $\Delta 2\theta = 0,08^\circ$ und ein IP-PSD (Image Plate Position Sensitive Detector) Detektor für einen Winkelbereich von 140° und einer Auflösung von $\Delta 2\theta = 0,10^\circ$. Besonders das IP-PSD eignet sich durch die gleichzeitige Erfassung des gesamten Winkelbereichs und der daraus resultierenden Verkürzung der Messzeit, für Phasenanalysen. Die Pulverdiffraktometer können wahlweise im Debye-Scherrer- oder Transmissionsgeometrie betrieben werden. Für hochaufgelöste Pulveraufnahmen wurden zwei D8-Advance von Bruker AXS eingesetzt; Eines mit $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ Strahlung ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), Ge(111)-Johansson-Monochromator zur Messung von Flachproben im Bragg-Brentano-Verfahren. Die Proben wurden entweder auf einen Si(111) Probenträger mit Ethanol sedimentiert, oder, um Textureffekte zu vermeiden, auf eine dünne Vaselineschicht gesiebt. Die Schrittweiten variierten zwischen $0,01$ und $0,008^\circ 2\theta$. Das zweite verwendete D8-Advance ist mit einer Molybdänanode ($\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$) und einem Ge(111)-Johansson-Monochromator ausgestattet. Die Messung erfolgte im Transmissionsmodus mit einer Debye-Scherrer Geometrie. Die Proben befanden sich eingeschmolzen in einem Markröhrchen mit einem Durchmesser von $0,2$ oder $0,3 \text{ mm}$.

Zur Phasenanalyse wird ein Vergleich der gemessenen Diffraktogramme mit den in einer Datenbank gespeicherten Referenzmustern vorgenommen. Bei der verwendeten Datenbank handelte es sich um die vom International Centre of Diffraction

Data (ICDD) herausgegebene PDF2-Datenbank (Stand 2009). Bei unbekanntem Material ist die Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung unerlässlich. Die Nachweisgrenze einer Substanz liegt etwa bei einem Volumenanteil von fünf Prozent der Probe.

Im Prinzip bestehen zwischen Einkristallaufnahmen und Pulveraufnahmen keine Unterschiede, da ein Pulverdiffraktogramm die vollständigen Strukturinformationen der polykristallinen Probe enthält. Das Diffraktogramm stellt die Fourier-Transformierte der statistisch verteilten Kristallite im reziproken Raum dar. Werden die Anteile überlappender Reflexe vollständig aufgeteilt und die Profile der Interferenzen analysiert, so erhält man einen ähnlichen Datensatz wie bei einer Einkristalluntersuchung^[47].

Das Prinzip der Rietveld-Verfeinerung beruht auf einer rechnerischen Anpassung eines berechneten Diffraktogramms an eine Messung. Dazu wird mit den Kristallstrukturen der in der Probe vorhandenen Phasen sowie aus geräte- und probenspezifischen Parametern zunächst ein Diffraktogramm simuliert. Da es sich bei der Rietveldmethode um keine Ab-initio-Methode handelt, muss von bekannten Strukturmodellen ausgegangen werden. Unter Umständen kann ein Strukturmodell einer vermutlich isotypen Verbindung verwendet und der chemischen Zusammensetzung angepasst werden. Profilparameter, Gitterkonstanten und Untergrundkoeffizienten werden zu Beginn nach der LeBail-Methode^[48] oder Pawley-Methode^[49] verfeinert. In den nachfolgenden Verfeinerungsschritten wird die Simulation iterativ mittels Least-Squares-Verfahren an das gemessene Diffraktogramm angepasst. Als Grundlage der Verfeinerung können Beugungsdaten aus Röntgen- und/oder Neutronenbeugungsexperimenten dienen. Besonders gut eignen sich Diffraktogramme, die durch Synchrotronexperimente erhalten wurden. Jedoch können prinzipiell auch Messungen, die an Laborgeräten durchgeführt werden, verwendet werden. Für die Rietveld-Verfeinerungen wurde in dieser Arbeit das Programm Topas^[50] verwendet. Die graphische Darstellung der Strukturdaten erfolgte mit dem Programm Diamond^[51].

2.2.3 Einkristallstrukturanalyse

Zur Einkristallmessung wird ein sorgfältig ausgewählter Kristall auf einen Glasfaden aufgeklebt und anschließend auf einem Goniometerkopf befestigt. Automatische

Diffraktometer erfassen die Lage und die Intensität einzelner Reflexe im dreidimensionalen Raum und liefern dadurch einen einfacheren Zugang zur Strukturlösung als Pulverdatensätze. Das Streuvermögen eines Kristalls kann mittels Präzessionsverfahren gut eingeschätzt werden. Dabei wird der Kristall so justiert, dass eine reale kristallographische Achse um den einfallenden Strahl präzediert. Eine mechanische Kopplung bewirkt während der Messung eine Präzessionsbewegung, dadurch bleibt die Stellung des Kristalls konstant im Bezug auf die Filmebene, und das reziproke Gitter wird unverzerrt abgebildet. Werden mehrere Schichtebenen aufgenommen, lassen sich Elementarzelle, Lauegruppe und Auslöschungsbedingungen bestimmen. Die Präzessionskameras wurden mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, Zirconiumfilter) sowie einem Imageplate-System zur Datenerfassung betrieben. Zur Bestimmung der integralen Reflexintensitäten werden automatische Einkristalldiffraktometer verwendet. Dazu standen ein Zweikreisdiffraktometer mit Flächendetektor IPDS II der Firma Stoe & Cie (Darmstadt), ein Dreikreisdiffraktometer SMART APEX I mit CCD Detektor der Firma Bruker AXS (Karlsruhe) sowie ein Dreikreisdiffraktometer SMART APEX II mit CCD Detektor zur Verfügung. Als Röntgenquelle diente eine Molybdänanode ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$), die Monochromatisierung erfolgte an einem Graphitmonochromator. Die Steuerung der Diffraktometer sowie die Speicherung und Verarbeitung der experimentell gemessenen Reflexlagen und Intensitäten erfolgte computergestützt^[52-54]. Nach der Messung erfolgt eine Datenreduktion mit den Programmen SAINT^[55], bzw. X-RED^[56] und eine Absorptionskorrektur mit den Programmen SADABS^[57] bzw. X-SHAPE^[58]. Die Strukturlösung erfolgt mittels direkter Methoden und dem Programm SHELXS-97^[59], die folgende Verfeinerung des ermittelten Strukturmodells nach dem Least-Squares-Verfahren mit dem Programm SHELXL-97^[60].

2.2.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie^[61] (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) ist eine zerstörungsfreie, oberflächenempfindliche Methode zur Elementanalyse und zur Untersuchung der chemischen Bindung von Festkörpern. Dabei treffen Röntgenstrahlen mit bekannter, diskreter Energie auf die Oberfläche der zu untersuchenden Substanz und wechselwirken mit den Probenatomen. Von einem Teil der Röntgen-

quanten werden Probenatome ionisiert und erzeugen dabei Photoelektronen mit einer kinetischen Energie, die der Differenz von Anregungsenergie und Bindungsenergie entspricht. Die Bindungsenergie ist charakteristisch für das Element (genauer für das Atomorbital), aus dem das Elektron stammt. Dies erlaubt eine quantitative Elementanalyse der untersuchten Probe. Sind die angeregten Atome chemisch gebunden, werden die Bindungsenergien modifiziert. Daraus lassen sich Aussagen über die chemischen Bindungsverhältnisse der vorhandenen Elemente treffen. Da bei steigender Oxidationsstufe die Kernladung weniger stark abgeschirmt wird, kann es zu einer Verschiebung der kernnahen Niveaus hin zu höheren Bindungsenergien kommen. Die Verschiebung der Bindungsenergien wurden für viele Verbindungen untersucht und können aus Tabellen entnommen werden^[62,63]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Axis ULTRA Spektrometer mit Al-Anode (Al-K_α-Strahlung: $h \cdot \nu = 1486,58$ eV, Energieauflösung ca. 0,1 eV) für die XPS Messungen verwendet. Die Bindungsenergie der C-1s-Bande diente als externer Standard zur Kalibrierung der aufgenommenen Spektren.

2.3 Messung physikalischer und chemischer Eigenschaften

2.3.1 Chemische Analyse

Zweck der chemischen Analyse ist die Ermittlung der Zusammensetzung einer chemischen Verbindung. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten chemische Analysen der Proben mittels ICP-OES. ICP-OES ist eine aus dem englischen Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry abgeleitete Abkürzung. Dabei handelt es sich um ein Verfahren, das auf der Emissionsspektroskopie beruht und zur quantitativen Bestimmung von Elementen verwendet wird. Hierzu wird die Probe erst gelöst. Durch elektromagnetische Hochfrequenzen wird ein Plasma mit einer Temperatur von ca. 8000 K erzeugt und auf die Lösung geschossen. Wegen seiner leichten Ionisierbarkeit wird Argon als Plasmagas verwendet. Die Atome werden dadurch zu einer Emission von Licht mit einer elementspezifischen Wellenlänge angeregt. Dies geschieht durch Elektronenübergänge in den äußeren Elektronenschalen der Atome.

Um die analysierten Elemente zu quantifizieren, werden die Emissionsspektren mit den Spektren von Standardlösungen verglichen. Für die chemischen Analysen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein ICP-Spektrometer ARL 3580 B der Firma ARL verwendet.

2.3.2 Thermische Analysemethoden (DTA/TG/MS, DSC)

Methoden, die chemische und/oder physikalische Eigenschaften einer Verbindung als Funktion der Temperatur messen, werden unter dem Begriff “ Thermische Analyse “ zusammengefasst. Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder der Zeit gemessen. Dazu dient eine Thermowaage, die in das Messgerät integriert ist. Die Messungen werden in Sinterkorundtiegeln (Al_2O_3) bei einer konstanten Heizrate unter Argon Atmosphäre durchgeführt. Um den Einfluss des Tiegels und der strömenden Atmosphäre auf die Messung zu korrigieren, wird zunächst ein mit Korund gefüllter Tiegel unter den bei der Analyse angewandten Bedingungen gemessen. Diese Auftriebskorrektur wird nun bei der Messung der Probe mitberücksichtigt. Argon umströmt als Schutzgas die Probe laminar. Die von der Probe abgegebenen gasförmigen Zersetzungsprodukte werden rasch abgeführt. Damit wird eine Rückreaktion verhindert, wie sie in einer stehenden Atmosphäre auftreten kann. Aus den Daten erhält man Informationen darüber, wann Reaktionen einsetzen oder abgeschlossen sind. Die Differenz-Thermoanalyse (DTA) nutzt den charakteristischen Wärmeenergieumsatz bei einem Phasenübergang zur quantitativen und qualitativen Analyse. Dabei wird die Temperatur der Probe mit der einer Referenzsubstanz verglichen. Die Referenzsubstanz weist im zu messenden Temperaturbereich keinen Phasenübergang auf. Durch einen Ofen wird konstant Energie in Form von Wärme zugeführt. Unter den beiden Tiegeln (Referenz und Probe) wird die Temperatur gemessen und die Temperaturdifferenz aufgezeichnet. Eine Temperaturdifferenz tritt bei Phasenübergängen auf und kann anschließend computergestützt analysiert werden. Bei der DSC (Differential Scanning Calorimetrie) handelt es sich um eine aus der DTA weiterentwickelte Technik. Man erhält aus der Messung den Wärmestrom der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur. Mit der DSC werden Reaktionen untersucht, bei denen sich die spezifische Wärmekapazität ändert oder eine Reaktionswärme

auftritt. Aus DSC Messungen lassen sich endo- bzw. exotherme Reaktionswärmen sowie Reaktionstemperaturen quantitativ ermitteln. Die simultanen Aufnahmen von Differenzthermoanalyse- und Thermogravimetriekurven wurden auf einem STA 429 Analysegerät der Firma Netzsch durchgeführt. Die flüchtigen Zersetzungsbestandteile können über eine Skimmerkopplung in ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS 421, Balzers) überführt und deren Massen bestimmt werden. Für die DSC Messungen wurde ein Wärmestromkalorimeter DSC 404 der Firma Netzsch mit einem NiCr/NiCu-Thermoelement verwendet. Als Trägergas diente Argon und als Probenhalter zylindrische Platintiegel (Höhe 2,5 mm, Außendurchmesser 7 mm) mit Deckel.

2.3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Das Auflösungsvermögen von Mikroskopen ist abhängig von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Die Untergrenze der Wellenlänge von sichtbarem Licht beträgt ca. 380 nm, damit wird eine maximale Vergrößerung von ca. 1000-fach möglich. Um eine größere Auflösung zu erhalten, muss kurzwelligere Strahlung verwendet werden. Beim Rasterelektronenmikroskop kommen Elektronenstrahlen zur Anwendung. Diese besitzen, abhängig von der angelegten Beschleunigungsspannung, eine kürzere Wellenlänge. Der Elektronenstrahl wird auf einen Punkt der Probe fokussiert. Mit dem Elektronenstrahl wird die Probe abgerastert. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Probe kommt es zu verschiedenen Wechselwirkungen, wobei entweder Elektronen (Rückstreu-, Sekundär-, Auger-Elektronen) oder Röntgenstrahlen (charakteristische Röntgenstrahlung, Bremsstrahlung, Fluoreszenzstrahlung) auftreten. Rückstreuerelektronen sind Primärelektronen, die an den Atomkernen der Probe gestreut werden und detektiert werden können. Das Verhältnis zwischen Primärelektronen und Rückstreuerelektronen wird als Rückstreukoeffizient bezeichnet. Dieser ist abhängig von der Ordnungszahl des Atomkerns, an dem das Primärelektron gestreut wird. Dies führt zu einem Materialkontrast beim Abrastern der Probe. Zudem hängt das Detektorsignal der Rückstreuerelektronen von der Geometrie der Probe ab. Da es sich um einen ringförmigen Detektor handelt, liefert eine Addition der Detektorsignale ein Materialbild der Probe.

In den meisten Rasterelektronenmikroskopen gibt es auch einen Analysator für die entstehende Röntgenstrahlung. Die charakteristische Röntgenstrahlung liefert für jedes chemische Element ein spezifisches Röntgenspektrum. Dies wird bei der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX, engl. energy dispersive X-Ray spectroscopy) ausgenutzt. Die detektierten Röntgenstrahlen haben eine charakteristische Energie und ermöglichen somit eine Bestimmung der chemischen Elemente des durch den Primärstrahl angeregten Bereiches. Mit diesem Verfahren lässt sich die Elementverteilung integral oder orts aufgelöst bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop XL 30 TMP der Firma Philips Electron Optics (Eindhoven, Niederlande) mit Wolframkathode verwendet. Die Beschleunigungsspannung ist bis 30 kV stufenlos regelbar, im Normalfall wurde mit 25 kV gemessen. Im Gerät ist ein EDX-System der Firma EDAX (Traunstein-Neuhof) mit einem S-UTW-Si(Li)-Detektor (Super Ultra Thin Window) mit Polymerfenster und einer aktiven Detektoroberfläche von 10 mm^2 integriert. Aufgrund der Eigenabsorption des Detektorfensters ist ein Nachweis für Elemente ab der Ordnungszahl 5 (Bor) möglich. Das Energiespektrum wird qualitativ und quantitativ mit dem Programmsystem Phoenix der Firma EDAX ausgewertet.

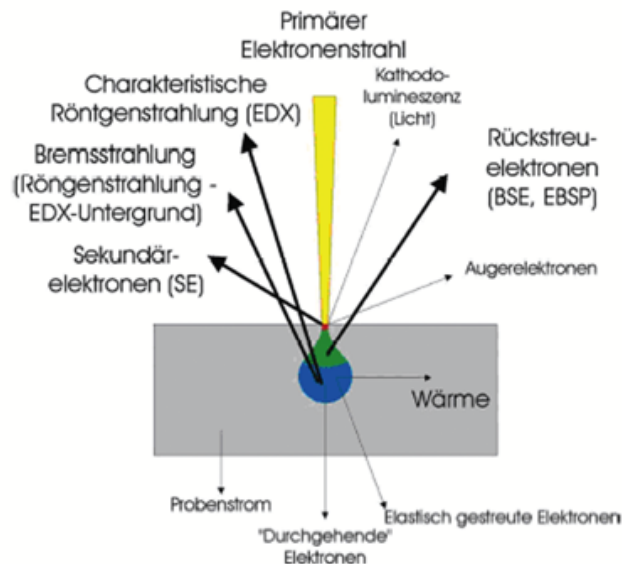


Abbildung 2.11: Wechselwirkung von Elektronen mit einer Probe im Elektronenmikroskop^[2].

2.3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei dem Transmissionselektronenmikroskop wird die Probe von Elektronen durchstrahlt. Von einer Elektronenquelle freigesetzte Elektronen werden von als Kondensator wirkenden elektrischen oder magnetischen Linsen auf das Objekt gelenkt. Die typische Beschleunigungsspannung liegt in einem Bereich von 80 kV bis 400 kV. In der Probe werden die Elektronen gestreut und verlieren dabei teilweise durch inelastische Streuung Bewegungsenergie. Die Optik eines Transmissionselektronenmikroskops erlaubt zwei Funktionsweisen: Zum einen den Beugungsmodus, dabei wird die bildseitige Brennebene der Objektivlinse abgebildet. Das TEM verhält sich wie ein Diffraktometer und liefert Beugungsdiagramme. Ist der Einstrahlwinkel senkrecht zu einer kristallographischen Achse der Probe, so erhält man direkte Abbildungen des reziproken Gitters einzelner Schichtebenen. Zum anderen den Abbildungsmodus, hier wird die Bildebene fokussiert, so lassen sich hochaufgelöste Aufnahmen des Objekts erhalten. Für die Präparation werden die Proben unter einem Lösungsmittel zerkleinert und die erhaltene Suspension anschließend auf ein mit amorphem Kohlenstoff versehenes Kupfernetz aufgebracht.

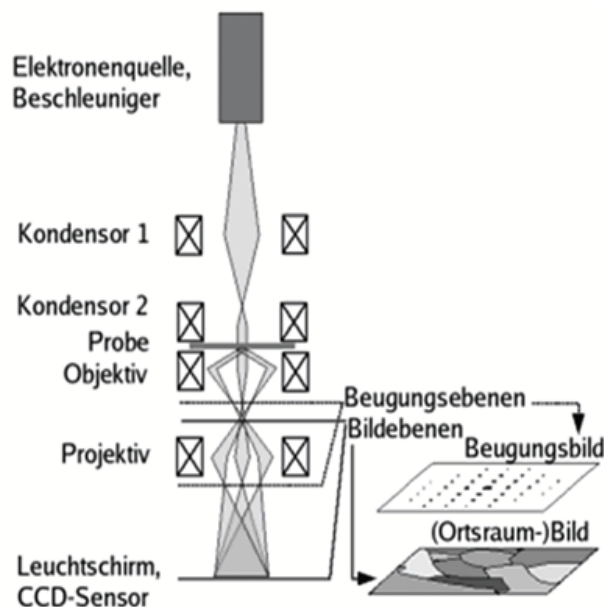


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des Strahlenganges im TEM. ([http : //de.wikipedia.org/wiki/Datei : TEM_ray_diag2.basic.de.png](http://de.wikipedia.org/wiki/Datei:TEM_ray_diag2.basic.de.png))

2.3.5 Leitfähigkeitsuntersuchungen

Die elektrische Leitfähigkeit ist eine spezifische Eigenschaft und kann sich je nach Substanz um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Von metallischer Leitfähigkeit spricht man bei Werten zwischen 10^6 – $10^4 \frac{\text{S}}{\text{m}}$. Halbleiter liegen im Bereich von 10^0 – $10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{m}}$ und Isolatoren unterhalb von $10^{-10} \frac{\text{S}}{\text{m}}$ ^[64]. Einen weiteren Hinweis auf den Mechanismus liefert die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Bei Metallen nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ab, bei Halbleitern wird ein umgekehrtes Verhalten beobachtet. Die Leitfähigkeit wird nach dem Van-der-Pauw-Verfahren^[65,66] gemessen. Dazu wird die Probe fein verrieben und anschließend zu einem Preßling mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Dicke von 1–2 mm geformt. Die ionische Leitfähigkeit^[67] kann durch die Verwendung von Wechselstrom bei der Widerstandsmessung erfasst werden. Dabei wird die Gesamtleitfähigkeit gemessen, durch Subtraktion der elektrischen Leitfähigkeit erhält man die ionische Leitfähigkeit. Dabei werden ionenblockende Goldelektroden an die gepresste Probe (Durchmesser 6 mm, Dicke ca. 1 mm, gepresst mit 200 MPa) angeschlossen. Die Probe befindet sich während der Messung in einer mit Luft gefüllten Messzelle aus Quarzglas^[68]. Das temperaturabhängige Impedanzspektrum wird mit einem Novocontrol Alpha-A 4.2 Analyzer, der mit einer ZG4 Impedanz Schnittstelle ausgestattet ist, aufgezeichnet. Die Messung erfolgt in einem Frequenzbereich von $\nu = 1$ –20 Hz. Die Messung und Datenerfassung erfolgt mit dem Programm WinDeta^[69], die Leitfähigkeit wird aus dem Impedanzspektrum mit dem Programm WinFit abgeleitet^[70].

2.3.6 Messung der magnetischen Eigenschaften

Da die magnetischen Eigenschaften einer Substanz im Wesentlichen von den Valenzelektronen bestimmt wird, gibt die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität einen Hinweis auf das Vorhandensein ungepaarter Elektronen. Man unterscheidet abhängig vom magnetischen Moment und der kollektiven magnetischen Ordnung zwischen para-, dia-, ferri-, ferro- und antiferromagnetischen Substanzen. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität und deren Temperaturabhängigkeit erfolgte mit einem SQUID-Magnetometer (SQUID = Superconducting Quantum Interfe-

rence Device) MPMS 5.5 (Fa. Quantum Design, San Diego, CA, USA). Wegen der Toxizität von Thallium wurden die Proben unter Helium in hochreine Quarzglasampullen eingeschmolzen. Die Magnetisierung der Probe wird um den Beitrag des Probenhalters korrigiert. Für die diamagnetischen Kernkorrekturen wurden Werte aus Tabellenwerken entnommen^[71].

3 Spezieller Teil

3.1 Der Delafossitstrukturtyp und darin kristallisierende Verbindungen

3.1.1 Einführung

Delafossit ist ein Mineral mit der chemischen Formel CuFeO_2 . Erstmals beschrieben wurde das Mineral 1873 von Friedel^[72], benannt ist es nach dem französischen Mineralogen und Kristallographen Gabriel Delafosse. Der Delafossit kommt hauptsächlich sekundär an der Oxidationszonenbasis, selten primär vor. Pabst^[73] bestätigte 1946 dass der Delafossit die gleiche Struktur aufweist wie synthetisches CuFeO_2 . Die allgemeine Formel des Strukturtyps lautet $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}_2$, wobei die A-Position von den Edelmetallkationen Ag^+ , Cu^+ , Pd^+ oder Pt^+ besetzt werden. Aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungen, wie z.B. als Katalysatoren^[74–78], Leuchtstoffen^[79,80], Batteriematerialien^[81] oder transparenten Halbleitern^[82–84], sind in der Delafossitstruktur kristallisierende Oxide für weiterführende Untersuchungen interessant. Die Art der Kationen bestimmt im Wesentlichen die Eigenschaften der Verbindung. Die d^{10} -Kationen Ag^+ und Cu^+ auf der A-Position eignen sich zur Darstellung optisch transparenter Oxide, während die d^9 -Kationen Pd^+ und Pt^+ die elektrische Leitfähigkeit verbessern. Da die Lichtabsorption von der Besetzung der d-Orbitale abhängt, sind dreiwertige Kationen auf der B-Position mit geschlossener oder leerer d-Schale (Gruppe 3 und 13) für transparente Verbindungen geeignet. Kationen mit einer Teilbesetzung der d-Schale wie die Übergangsmetalle eignen sich besser zur Darstellung von Batteriematerialien oder Katalysatoren^[85].

Kationenreiche ternäre Silberoxide zeigen Merkmale, welche eine bindende Wechselwirkung der im Grundzustand $4d^{10}$ -konfigurierten Ag^+ nahelegen. Bei den charakte-

ristischen Silberteilstrukturen handelt es sich oft um zweidimensionale Netze, die aus gleichseitigen Dreiecken bestehen. Der Abstand zwischen den Silberionen liegt dabei zwischen 2,8 und 3,2 Å^[13,14]. Im Delafossit-Strukturtyp bilden die A⁺-Kationen zweidimensional unendliche Netze aus gleichseitigen Dreiecken, die Kantenlänge der Dreiecke entsprechen dabei der a-Achse der trigonalen Elementarzelle^[86]. Die a-Achse ist abhängig vom B³⁺-Kation und steigt mit zunehmendem Radius kontinuierlich an, während der Anstieg der c-Achse unbedeutend ist. Aus diesem Grund ist der Abstand der A⁺-Kationen in Abhängigkeit des B³⁺-Ionenradius durchstimmbare, und Verbindungen im Delafossit Strukturtyp für Untersuchungen der bindenden d¹⁰-d¹⁰-Wechselwirkungen geeignet. Wird Cu⁺ (r = 0,96 Å^[87,88]) durch das größere Ag⁺ (r = 1,26 Å^[87,88]) substituiert, bleibt die a-Achse nahezu unverändert, während die c-Achse deutlich größer wird. Dieser Effekt ist anhand der Kristallstruktur leicht zu erklären, die Größe des A⁺ Kations wirkt sich auf die Länge der O–A⁺–O-Hantel und somit direkt die Länge der c–Achse aus. In Abbildung 3.1 und 3.2 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt^[89].

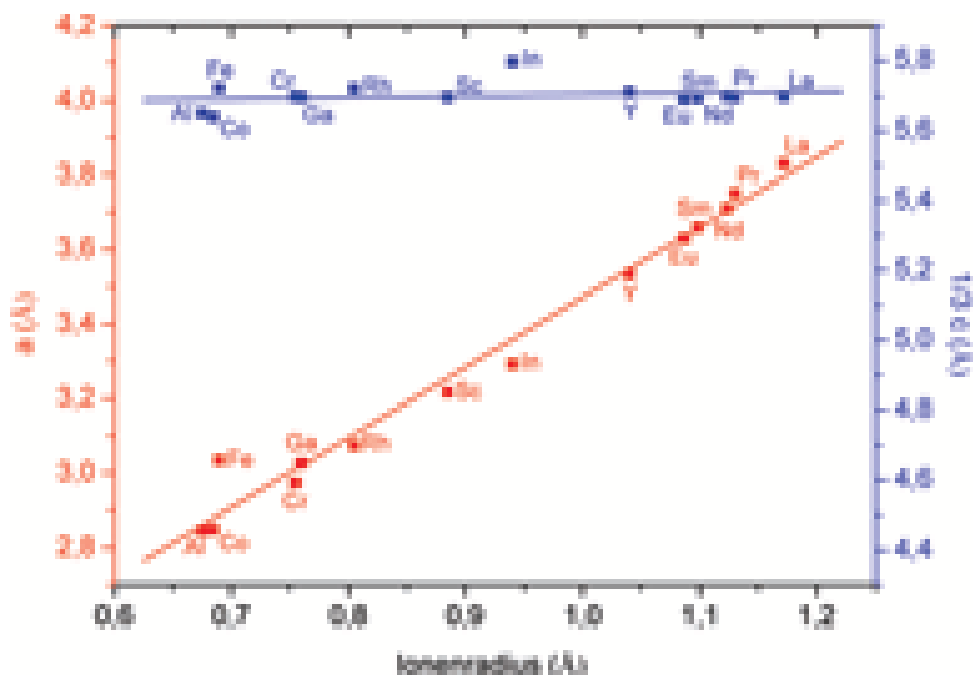


Abbildung 3.1: Gitterkonstanten bekannter Cu–Delafossite in Abhängigkeit des B³⁺-Ionenradius.

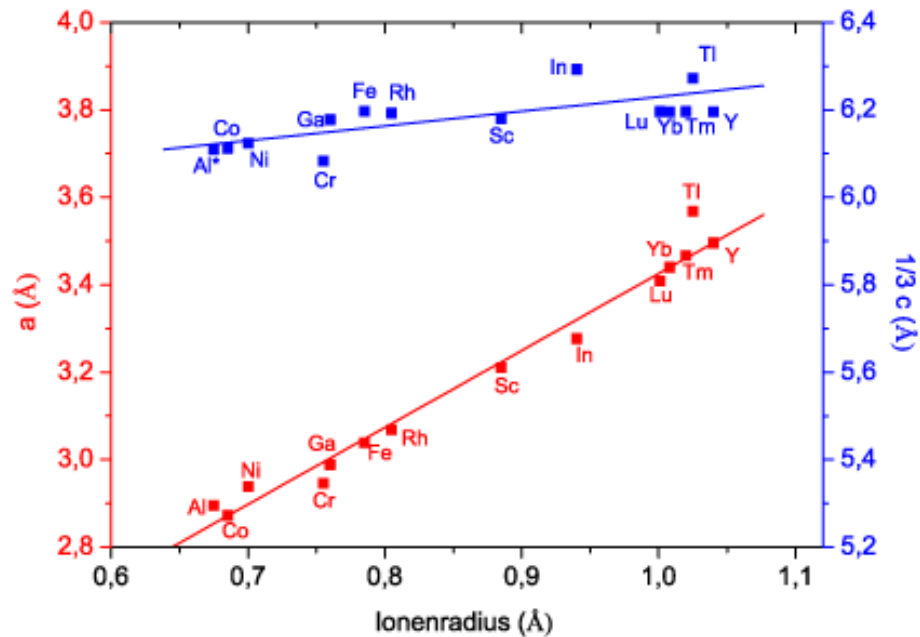


Abbildung 3.2: Gitterkonstanten bekannter Ag-Delafossite in Abhängigkeit des B^{3+} -Ionenradius.

3.1.2 Struktur und Strukturverwandte

Die Delafossitstruktur besteht aus alternierenden Schichten von zweidimensional dicht gepackten Cu^+ -Kationen und leicht verzerrten $Fe^{3+}O_6$ -Oktaedern. Die Kupferkationen sind linear, parallel zur c -Achse, an zwei Sauerstoffatome gebunden. Die Sauerstoffatome sind pseudotetragonal von einem Cu^+ - und drei Fe^{3+} -Kationen koordiniert. Abhängig von der Stapelfolge der Doppelschichten sind polytype Strukturen möglich. Der Delafossit tritt am häufigsten entweder hexagonal als 2H-Form in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ oder rhomboedrisch in der 3R-Form (R.G.: $R\bar{3}m$) auf^[90,91]. 2H und 3R sind aus der Ramsdell-Notation^[92] abgeleitet, dabei steht die Zahl (2, 3) für die Anzahl der Schichten einer Identitätsperiode und der Buchstabe (H, R) für das Kristallsystem (hexagonal, rhomboedrisch). Abbildung 3.3 zeigt die 2H-Form der Delafossitstruktur, Abbildung 3.4 die 3R-Form.

Die Stapelfolge im 3R Typ lautet "AaBbCcAaBbCc" und im 2H-Typ "AaBbAaBb", wobei Kleinbuchstaben für die Lagen der A^+ -Kationen stehen und Groß-

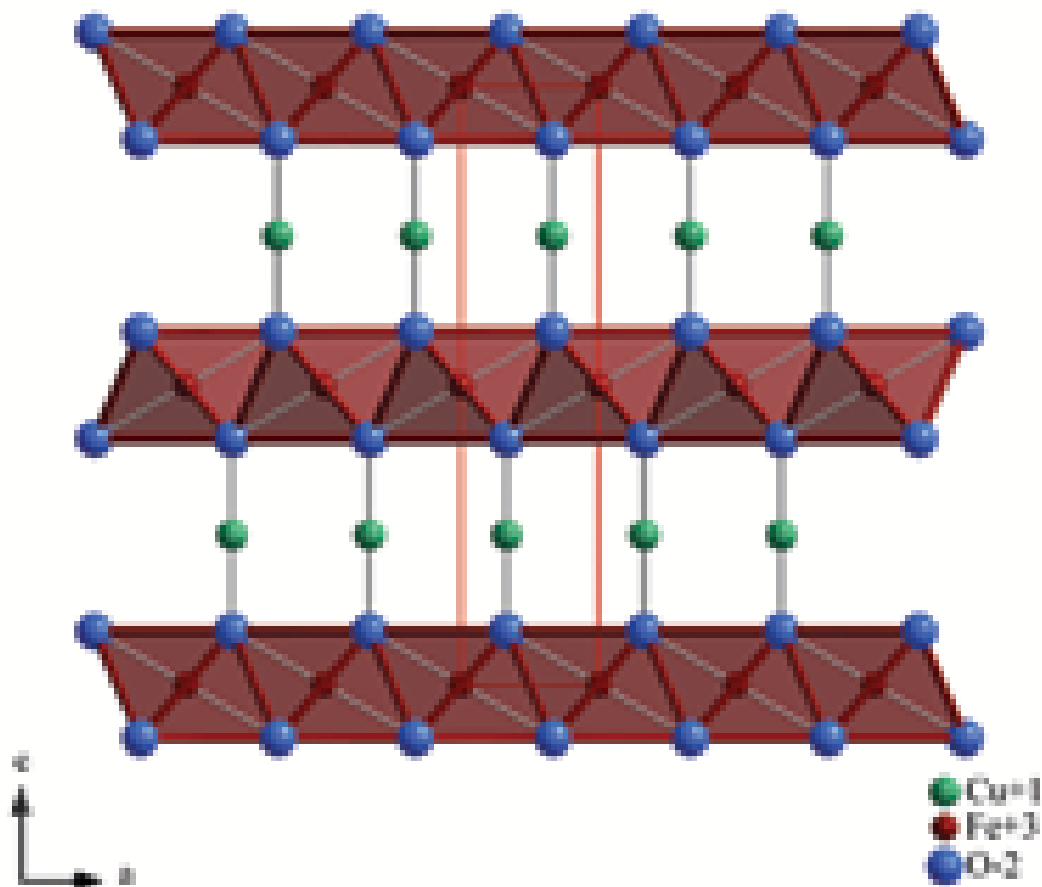


Abbildung 3.3: 2H-Delafossitstruktur, die Elementarzelle ist durch schwarze Linien dargestellt.

buchstaben die Positionen der $B^{3+}O_6$ -Oktaeder in der Schichtstruktur beschreiben^[93]. Betrachtet man die Stapelfolge der dichtest gepackten Sauerstoffschichten, ergibt sich eine Abfolge für den 3R-Typ von "AABBCCAA" und "AABBAA" für den 2H-Typ. Werden sowohl die Sauerstoff- als auch die Kationenschichten berücksichtigt, lautet die Stapelfolge im 3R-Typ "AAAcBBBaCCCbAAA" und "AAAcBBBcAAA" im 2H-Typ, dabei stehen die Großbuchstaben für die Positionen der Sauerstoffschichten, Kleinbuchstaben für die Positionen der M^{3+} -Kationen, bzw. die der be-

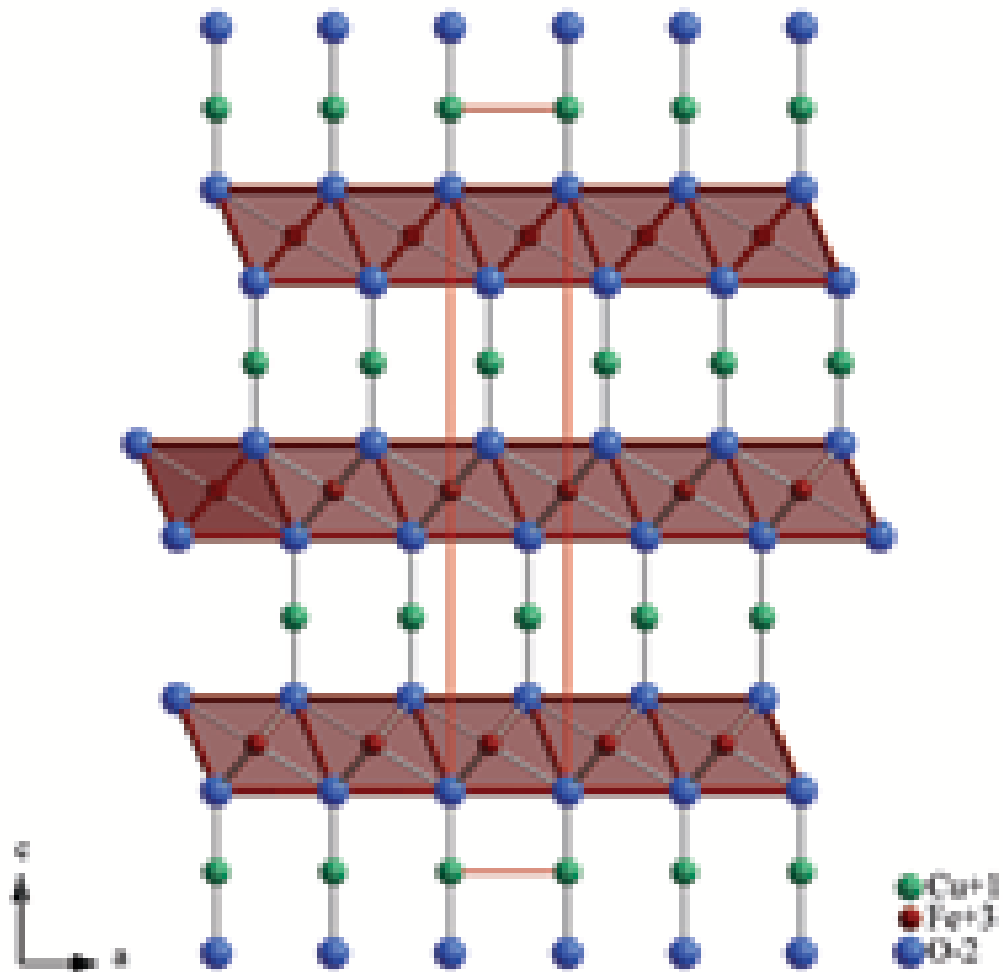


Abbildung 3.4: 3R-Delafossitstruktur, die Elementarzelle ist durch schwarze Linien dargestellt.

setzten Oktaederlücken und die Kapitälchen für die linear koordinierten A^+ -Kationen. Um die Kristallstruktur der Delafossite zu beschreiben, werden drei Variablen benötigt, die Gitterkonstanten a und c sowie die z -Position des Sauerstoffatoms. Sowohl von A- als auch von B-Kationen werden spezielle Lagen besetzt. Die Atomkoordinaten der speziellen Lagen für den 2H-Typ sind in Tabelle 3.1 und für den 3R-Typ in Tabelle 3.2 angegeben.

Tabelle 3.1: Atompositionen für 3R–CuFeO₂^[3], Raumgruppe $R\bar{3}m$.

Atom	Position	x	y	z
Cu1	$3a$	0	0	0
Fe1	$3b$	0	0	0,5
O1	$6c$	0	0	0,104(1)

Tabelle 3.2: Atompositionen für 2H–CuFeO₂^[4], Raumgruppe $P6_3/mmc$.

Atom	Position	x	y	z
Cu1	$2c$	0,3333	0,6667	0,25
Fe1	$2a$	0	0	0
O1	$4f$	0,3333	0,6667	0,0892(2)

Strukturen mit der gleichen allgemeinen Formel $A^+B^{3+}O_2$ und mit teilweise gleichen Baueinheiten wie die Delafossitstruktur können als Strukturverwandte beschrieben werden. Die Strukturen sind nach den Formeln verschiedener Prototypen benannt, α -NaFeO₂^[94] und β -NaFeO₂^[95], sind am weitesten verbreitet. So kristallisieren die meisten $A^+B^{3+}O_2$ Verbindungen mit Alkalimetallkationen auf der A-Position in diesen Strukturtypen^[96–102]. Im Gegensatz zum Delafossit sind in α -NaFeO₂ die Kationen in A-Position nicht mehr linear von zwei Sauerstoffanionen koordiniert, sondern sind oktaedrisch von O²⁻-Anionen umgeben. Die Raumgruppe sowie die Stapelfolge der Schichten entsprechen teilweise dem 3R-Delafossit. In der Hochtemperaturphase β -NaFeO₂ sind alle Kationen tetraedrisch koordiniert, die Struktur ist orthorhombisch, die Raumgruppe lautet $Pn2_1a$. Bei großen dreiwertigen Kationen mit $\frac{R_A}{R_B} > 1,62$ (R_A, R_B = Radius des Kations A bzw. B) wird der β -RbScO₂ Strukturtyp bevorzugt^[103–105]. Das Kristallsystem dieser Struktur ist hexagonal, Rubidium ist sechsfach trigonal prismatisch, Scandium oktaedrisch koordiniert. Bei einem Radienverhältnis von $\frac{R_A}{R_B} = 1,13 - 1,17$ tritt der α -NaFeO₂-Strukturtyp als Hochtemperaturphase auf. Als Raumtemperaturphase wird gelegentlich eine NaCl-Struktur mit statistisch verteilten Kationen beobachtet^[106]. LiTiO₂^[107,108]

3.1 Der Delafossitstrukturtyp und darin kristallisierende Verbindungen

($\frac{R_A}{R_B} = 0,86$) kristallisiert über 640 °C in der NaCl-Struktur, zwischen 640–570 °C wird eine tetragonale Struktur mit der Raumgruppe $I4_1/amd$ beobachtet. Zwischen 480 °C und 570 °C tritt eine rhomboedrische Struktur auf^[103].

3.1.3 Verbindungen im Delafossit-Strukturtyp

Im Delafossit-Typ kristallisierende Verbindungen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Bekannte Verbindungen mit Delafossit-Struktur

Formel	Typ	a [Å]	c [Å]	Synthese	Jahr
AgGaO ₂	3R	2,9889(2)	18,534(2)	Ag ₂ O + Ga ₂ O ₃ , hydrothermal in NaOH bei 700 °C	1971 ^[109]
AgNiO ₂	3R	2,939	18,37	AgNO ₃ + NaNiO ₂ bei 300 °C	1993 ^[110]
AgRhO ₂	3R	3,0684(4)	18,579(4)	AgNO ₃ + Li _{0,75} RhO ₂ bei 350 °C	1971 ^[109]
AgCoO ₂	2H	2,87091(5)	12,22159(7)	AgNO ₃ + NH ₄ NO ₃ + Na _{0,75} CoO ₂ bei 200 °C	2008 ^[111]
AgCoO ₂	3R	2,8729(2)	18,336(2)	3 Ag ₂ O + 2 Co ₃ O ₄ , hydrothermal in NaOH bei 500 °C	1971 ^[109]
AgFeO ₂	3R	3,0391(2)	18,590(2)	Ag ₂ O + Fe ₂ O ₃ , hydrothermal in NaOH bei 500 °C	1971 ^[109]
AgFeO ₂	2H	3,039(2)	12,395(5)	Ag ₂ O + Fe ₂ O ₃ , hydrothermal in Ba(OH) ₂ bei 270 °C und p(O ₂) 200 bar	1972 ^[112]
AgAlO ₂	2H	2,896(1)	12,219(7)	Ag ₂ O + Al ₂ O ₃ bei 550 °C und p(O ₂) 1200 bar	1981 ^[113]
AgScO ₂	3R	3,2112(2)	18,538(2)	Ag ₂ O + Sc ₂ O ₃ , hydrothermal in NaOH bei 500 °C	1971 ^[109]
AgTlO ₂	3R	3,568(2)	18,818(6)	Ag ₂ O + Tl ₂ O ₃ , hydrothermal in NaOH bei 500 °C	1971 ^[109]
AgCrO ₂	3R	2,946(5)	18,25	Ag + Cr ₂ O ₃ im Sauerstoffstrom bei 650 °C	1957 ^[114]

3 Spezieller Teil

AgInO ₂	3R	3,2768(7)	18,8779(70)	Ag ₂ O + In ₂ O ₃ , hydrothermal in NaOH bei 580 °C und p(O ₂) 2 kbar	1987 ^[115]
AgTmO ₂	3R	3,4670(9)	18,588(12)	NaTmO ₂ + AgNO ₃ bei 300 °C	2009 ^[116]
AgYbO ₂	3R	3,4404(11)	18,587(13)	NaYbO ₂ + AgNO ₃ bei 300 °C	2009 ^[116]
AgLuO ₂	3R	3,4086(9)	18,588(8)	NaLuO ₂ + AgNO ₃ bei 300 °C	2009 ^[116]
AgYO ₂	2H	3,4958(5)	12,391(1)	Ag ₂ O + Y ₂ O ₃ + AgNO ₃ bei 500 °C und p(O ₂) 800 bar	1996 ^[117]
CuCoO ₂	3R	2,8488(1)	16,920(2)	CuCoO ₂ , hydrothermal in Na ₂ CO ₃ bei 700 °C	1971 ^[109]
CuAlO ₂	3R	2,846(4)	16,95(1)	Cu ₂ O + Al(OH) ₃ im evakuierten Quarzrohr bei 1050 °C	1955 ^[118]
CuCrO ₂	3R	2,9734(3)	17,100(4)	CuO + K ₂ Cr ₂ O ₇ bei 860 °C	1996 ^[119]
CuCrO ₂	2H	2,970(1)	11,400(1)	CuO + K ₂ Cr ₂ O ₇ bei 1100 °C, abgeschreckt in Wasser	1996 ^[119]
CuGaO ₂	3R	3,027(4)	17,09(1)	Cu ₂ O + Ga ₂ O ₃ im evakuierten Quarzrohr bei 900 °C	1955 ^[118]
CuFeO ₂	3R	3,0351(1)	17,166(2)	CuFeO ₂ , hydrothermal in Na ₂ CO ₃ bei 700 °C	1971 ^[109]
CuRhO ₂	3R	3,075	17,165	2 Cu O + Rh ₂ O ₃ an Luft	1961 ^[120]
CuAlO ₂	2H	2,863(2)	11,314(2)	1,2 Cu ₂ O + Al ₂ O ₃ unter Ar bei 1300 °C	1987 ^[86]
CuScO ₂	2H	3,223(2)	11,413(2)	1,1 Cu ₂ O + Sc ₂ O ₃ unter Ar bei 1260 °C	1987 ^[86]
CuYO ₂	3R	3,533(2)	17,136(2)	Cu ₂ O + Y ₂ O ₃ unter Ar bei 1300 °C	1987 ^[86]

3.1 Der Delafossitstrukturtyp und darin kristallisierende Verbindungen

CuLaO ₂	3R	3,83(3)	17,10(4)	Cu ₂ O + La ₂ O ₃ bei 800–900 °C unter Ar	1969 ^[89]
CuPrO ₂	3R	3,75(1)	17,09(3)	Cu ₂ O + Pr ₂ O ₃ bei 800–900 °C unter Ar	1969 ^[89]
CuNdO ₂	3R	3,71(4)	17,1	Cu ₂ O + Nd ₂ O ₃ bei 800–900 °C unter Ar	1969 ^[89]
CuSmO ₂	3R	3,66	17,08	Cu ₂ O + Sm ₂ O ₃ bei 800–900 °C unter Ar	1969 ^[89]
CuEuO ₂	3R	3,63(2)	17,07(2)	Cu ₂ O + Eu ₂ O ₃ bei 800–900 °C unter Ar	1969 ^[89]
CuInO ₂	3R	3,2922(1)	17,388(4)	Cu ₂ O + In ₂ O ₃ unter Ar bei 1100 °C	2000 ^[121]
CuScO ₂	3R	3,2164(1)	17,0904(3)	CuI + NaScO ₂ bei 300 °C	2004 ^[122]
PtCoO ₂	3R	2,8300(4)	17,837(2)	Pt + Co ₃ O ₄ , hydrothermal in HCl bei 700 °C	1971 ^[109]
PdCoO ₂	3R	2,8300(3)	17,743(2)	PdCl ₂ + CoO bei 700 °C	1971 ^[109]
PdCrO ₂	3R	2,9230(3)	18,087(3)	Pd + PdCl ₂ + 2 LiCrO ₂ bei 800 °C	1971 ^[109]
PdRhO ₂	3R	3,0209(2)	18,083(2)	Pd + PdCl ₂ + 2 LiRhO ₂ bei 800 °C	1971 ^[109]

3.2 Untersuchungen im System Silber-Scandium-Sauerstoff

3.2.1 Kenntnisstand

Die einzige publizierte Verbindung in diesem System ist die in der 3R-Delafossitstruktur kristallisierende Verbindung AgScO_2 , die erstmals von Shannon, Rogers und Prewitt beschrieben wurde^[109]. Sie erhielten durch Hydrothermalsynthese von Ag_2O und Sc_2O_3 bei 500 °C in NaOH-Lösung ein farbloses Pulver. Außer den Gitterkonstanten wurden keine kristallographischen Daten oder Eigenschaften veröffentlicht. 2006 veröffentlichten Sheets *et al.* eine weitere hydrothermale Syntheseroute für AgScO_2 ^[85]. Dabei dienten Ag_2O und $\text{Sc}(\text{OH})_3$ als Edukte, die sich in einer wässrigen, 2-molaren Natriumhydroxid-Lösung bei Temperaturen zwischen 180 °C und 210 °C zu AgScO_2 umsetzen ließen. Es entstand ein hellgraues, an Luft stabiles Pulver. Abbildung 3.5 zeigt das veröffentlichte Pulverdiffraktogramm, es handelt sich dabei um eine Mischung der 3R- und 2H-Polytypen.

Sheets *et al.* publizierten 2008 Werte für die elektrische Leitfähigkeit und die optische Bandlücke für AgScO_2 . Die Leitfähigkeit wurde mit PSC-Messungen (Powder Solution Composite) bestimmt. Der Wert liegt mit $\sigma = 4 \cdot 10^{-2} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ im Bereich der Halbleiter. Die optischen Analysen wurden mittels diffuser Reflexion bestimmt. Das Ergebnis liegt mit 3,8 eV im Bereich eines Isolators^[93].

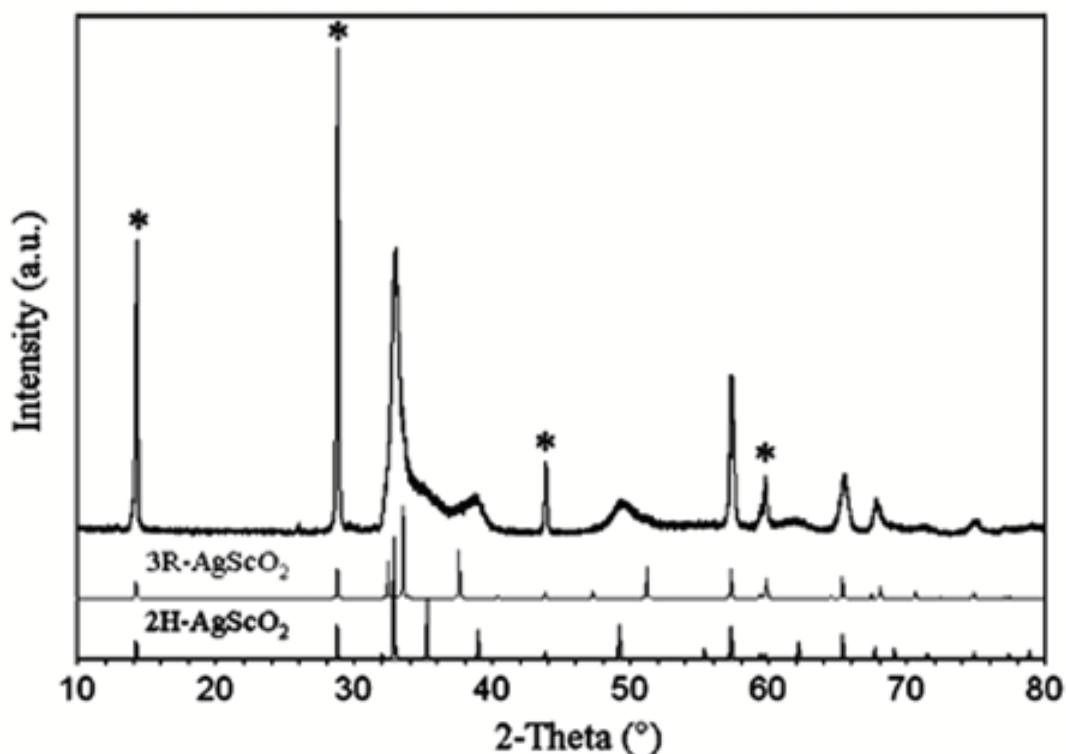
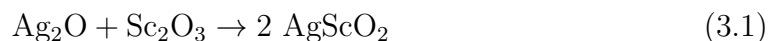


Abbildung 3.5: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) von AgScO_2 , mit * markiert sind die $00l$ -Reflexe. Die berechneten Pulverdiffraktogramme der 3R- und 2H-Polytypen finden sich darunter.

3.2.2 Darstellung von AgScO_2

AgScO_2 erhält man aus einer stöchiometrischen Mischung von frisch gefälltem Ag_2O und Sc_2O_3 (Alfa Aesar, >99,9 %) in einer Festkörperreaktion unter Sauerstoffhochdruck im Stahllautoklaven. Die zugehörige Reaktionsgleichung lautet:



Frisches Ag_2O erhält man durch Fällung aus einer konzentrierten Lösung von AgNO_3 mit einer Lösung von KOH ^[123] (Merck, p.a.). Dabei werden 5 g (29.43 mmol) AgNO_3 in 200 ml bidestilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung wird mit 100 ml 2M-KOH versetzt. Der so gewonnene braune Niederschlag von Ag_2O wird abfiltriert, mit bidestilliertem Wasser und Aceton gewaschen und bei ca. 353 K getrocknet. Für die Sauer-

stoffhochdruckversuche wird eine innigst gemörserte Mischung der binären Oxide in ein einseitig verschweißtes Goldrohr (35 mm Länge, 9 mm Durchmesser) gegeben, mit 1M-KOH als Mineralisator versetzt und nach dem Verschließen im Autoklaven platziert. Der Autoklav wird mit 5 ml flüssigem Sauerstoff beschickt, mit dem Druckstopfen gasdicht verschlossen und in einen Röhrenofen gestellt. Der Autoklav wird nun in 10 Stunden auf 723 bis 773 K erhitzt und die Temperatur für 100 Stunden gehalten. Dabei baut sich ein Sauerstoffpartialdruck von ca. 75 MPa auf. Ein typischer Ansatz besteht aus 232 mg Ag_2O (1 mmol), 138 mg Sc_2O_3 (1mmol) und 0,2 ml 1M-KOH. Das erhaltene farblose, kristalline Produkt wird abfiltriert, mit bidestilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 353 K getrocknet.

3.2.3 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Mikroanalyse

Abbildung 3.6 zeigt mehrere typische Einkristalle von AgScO_2 unter dem Rasterelektronenmikroskop. Deutlich zu erkennen ist ihr plättchenförmiger Habitus. Die Kristallform entspricht einem hexagonalen Prisma mit den ungefähren Kantenlängen von $a = 2 \mu\text{m}$ und $c = 0,5 \mu\text{m}$. Das Silber zu Scandium Verhältnis für AgScO_2 wurde an mehreren Einkristallen verschiedener Proben mittels EDX-Analyse bestimmt. Dabei wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV die AgL- und ScK-Röntgenemissionslinien gemessen und graphisch ausgewertet. Das gemessene Silber : Scandium-Verhältnis lag im Bereich zwischen 1 : 0,95 – 1,13. Abbildung 3.7 zeigt ein typisches Spektrum, das Silber-Scandium Verhältnis beträgt 1 : 0.97 und bestätigt die Summenformel der Substanz.

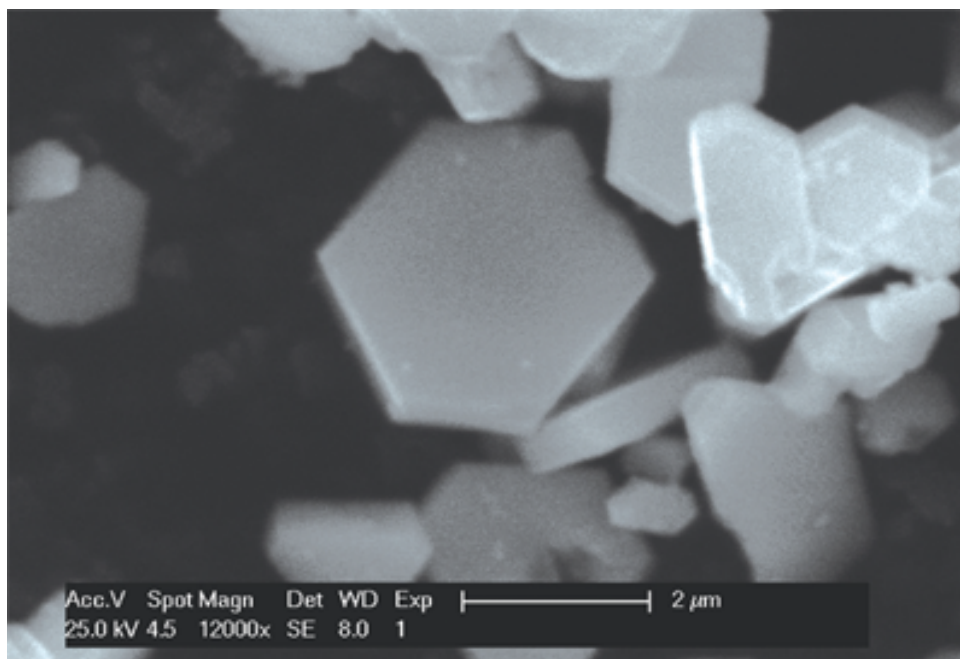


Abbildung 3.6: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von AgScO₂-Kristallen bei 12000-facher Vergrößerung.

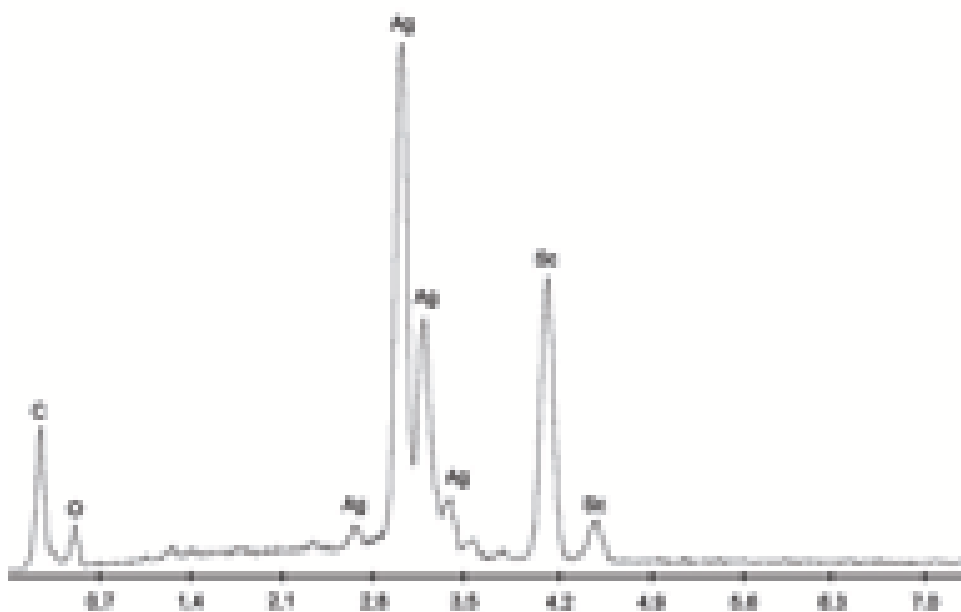


Abbildung 3.7: Röntgenemissionsspektrum eines AgScO₂-Einkristalls.

3.2.4 Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung

Pulverförmige Proben von AgScO_2 wurden nach dem Trocknen fein gemörsert und mit Ethanol auf einen Si(111) Probenträger sedimentiert. Die Messung wurde an einem Bruker D8 Advanced mit $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm wurde im Bereich von $2\Theta = 5 - 105^\circ$ mit einer Meßzeit von 20 Stunden aufgenommen. Die Reflexe konnten rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterparametern $a = 3,21 \text{ \AA}$ und $c = 18,54 \text{ \AA}$ indiziert werden. Als Strukturmodell für die anschließende Rietveld-Verfeinerung dienten die Atompositionen des 3R-Delafossit Typs von AgInO_2 . Anisotrope Variationen der Reflexbreiten wurden mit dem phänomenologischen Modell von Stephens beschrieben^[124]. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.4 angegeben. Die Atomkoordinaten sind mit den Wyckhoff-Positionen und den isotropen Auslenkungsparametern in Tabelle 3.9, ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in Tabelle 3.20 aufgeführt. Abbildung 3.8 zeigt das Röntgendiffraktogramm von AgScO_2 .

Tabelle 3.4: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für 3R- AgScO_2 (Standardabweichung in Klammern).

Summenformel	AgScO_2
Molekulargewicht	554,47
Temperatur	293(2) K
Gitterparameter	$a = 3,21092(2) \text{ \AA}$ $c = 18,5398(1) \text{ \AA}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Wellenlänge	$1,5406 \text{ \AA}$
Volumen	$165.537(2) \text{ \AA}^3$
Z	3
Dichte (berechnet)	$5.56200(7) \text{ g/cm}^3$
Winkelbereich, Schrittweite	$5-105^\circ 2\Theta$, $0.00853^\circ 2\Theta$
Diffraktometer	BRUKER D8 Advanced
Messzeit	20 h

Verfeinerte Parameter	30
Gemessene Reflexe	38
R_{Bragg}	4,36
R_{exp}	12,55
$R_p^{[125]}$	12,68
$R_{wp}^{[125]}$	16.97
GoF	1,352

Tabelle 3.5: Atomkoordinaten, Wyckoffpositionen und Auslenkungsparameter für 3R–AgScO₂ (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckoffposition	x	y	z	B_{eq}
Ag	3a	0	0	0	0,65(2)
Sc	3b	0	0	0.5	0,65(2)
O	6c	0	0	0.1144(1)	1,3(5)

Tabelle 3.6: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Winkel in ° für 3R–AgScO₂ (Standardabweichungen in Klammern).

Ag–O	2,120(2)	[2×]	O–Ag–O	180
Sc–O	2,0921(9)	[6×]	O–Sc–O	100,24(6) [6×]
O–O	2,683(3)	[3×]		79,76(6) [6×]

Wie die Verfeinerung von AgScO₂ (Abbildung 3.8) zeigt, handelt es sich bei der dargestellten Verbindung um den einphasigen 3R–Delafossit. Abbildung 3.9 zeigt das gemessene Röntgendiffraktogramm (schwarz) sowie die theoretisch berechneten Pulverdiffraktogramme für den 3R- (rot) und 2H- (blau) Delafossit von AgScO₂. Das gemessenen Diffraktogramm zeigt nur Reflexe des 3R-Strukturtyps, wohingegen keine Reflexe beobachtet werden, die sich dem 2H-Strukturtyp zuordnen lassen.

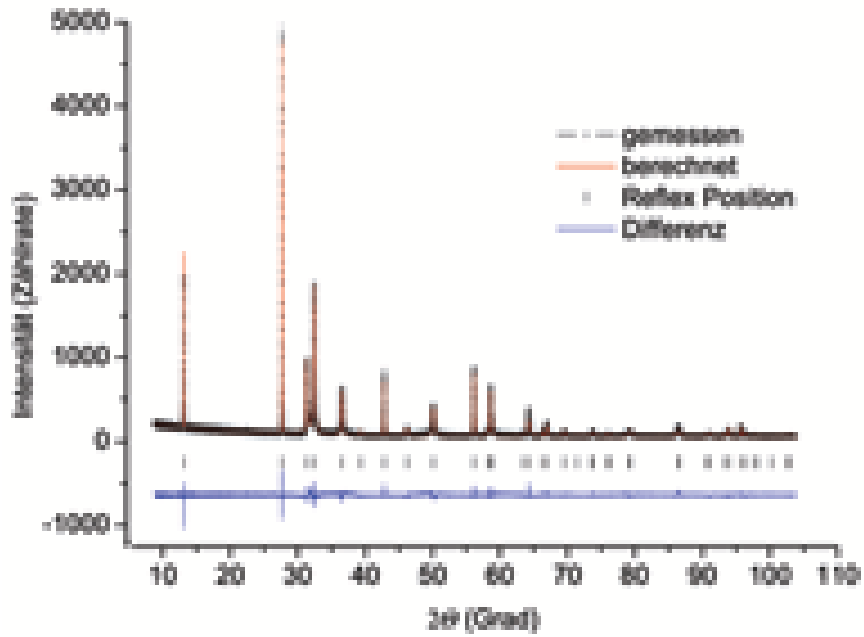


Abbildung 3.8: Röntgendiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von AgScO_2 , gemessene Daten (Rauten), berechnetes Profil (rot), Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (schwarze Striche).

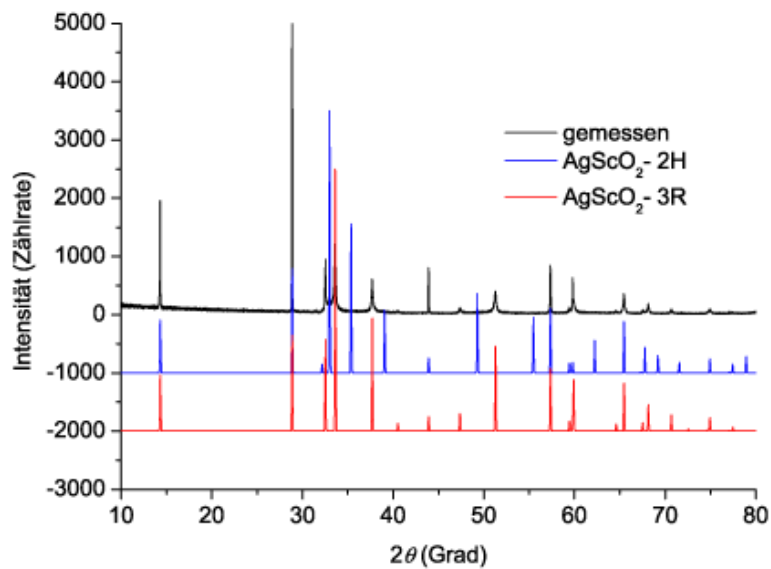


Abbildung 3.9: Röntgendiffraktogramm von AgScO_2 und berechnete Diffraktogramme für 2H-AgScO_2 und 3R-AgScO_2 .

3.2.5 Untersuchung des thermischen Verhaltens

19 mg einer AgScO_2 -Probe wurden in einem Sinterkorundtiegel auf 1200 K erhitzt, die Heizrate betrug $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Die TG- und DTA-Kurven sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

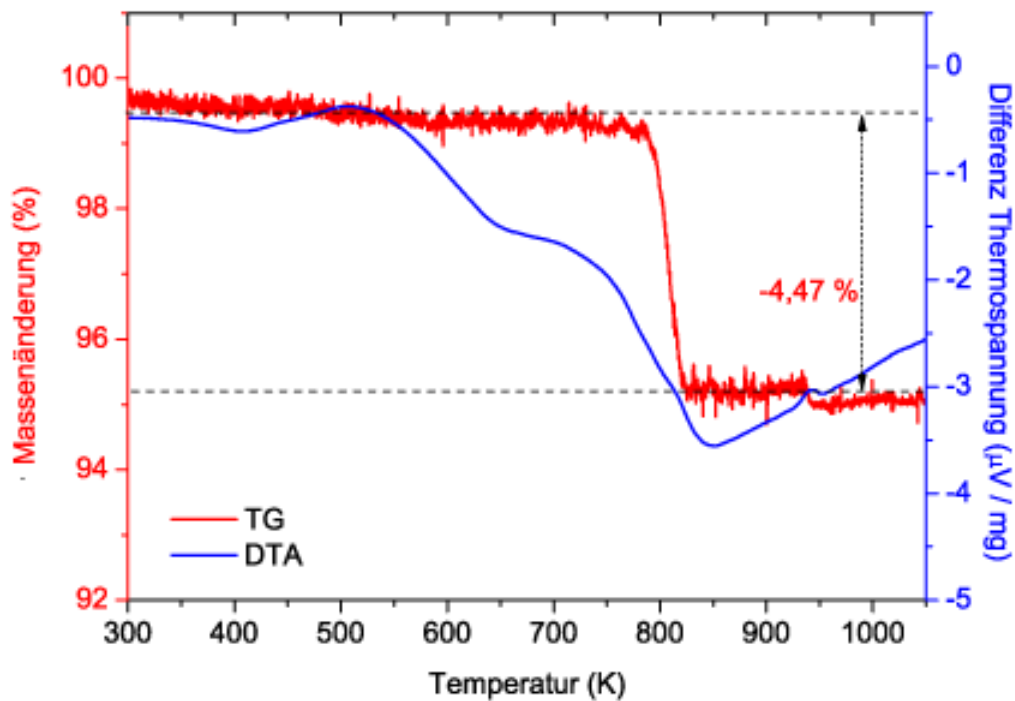
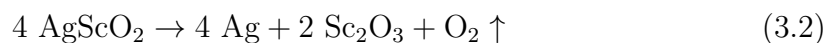


Abbildung 3.10: Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von AgScO_2 . 19 mg Einwaage, Aufheizrate: $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$, Ar-Atmosphäre.

AgScO_2 zersetzt sich oberhalb von 800 K nach folgender Reaktionsgleichung:



Der in der TG beobachtete Massenverlust von 4,3 % stimmt mit dem gemäß Reaktionsgleichung (3.2) berechneten Wert von 4,33 % überein. Die Zersetzungsreaktion wird durch eine Röntgenaufnahme des Rückstandes nach dem Erhitzen auf 1200 K

bestätigt. Wie Abbildung 3.11 zeigt, wurde elementares Silber und Scandiums sesquioxid nach der Untersuchung des thermischen Verhaltens erhalten.

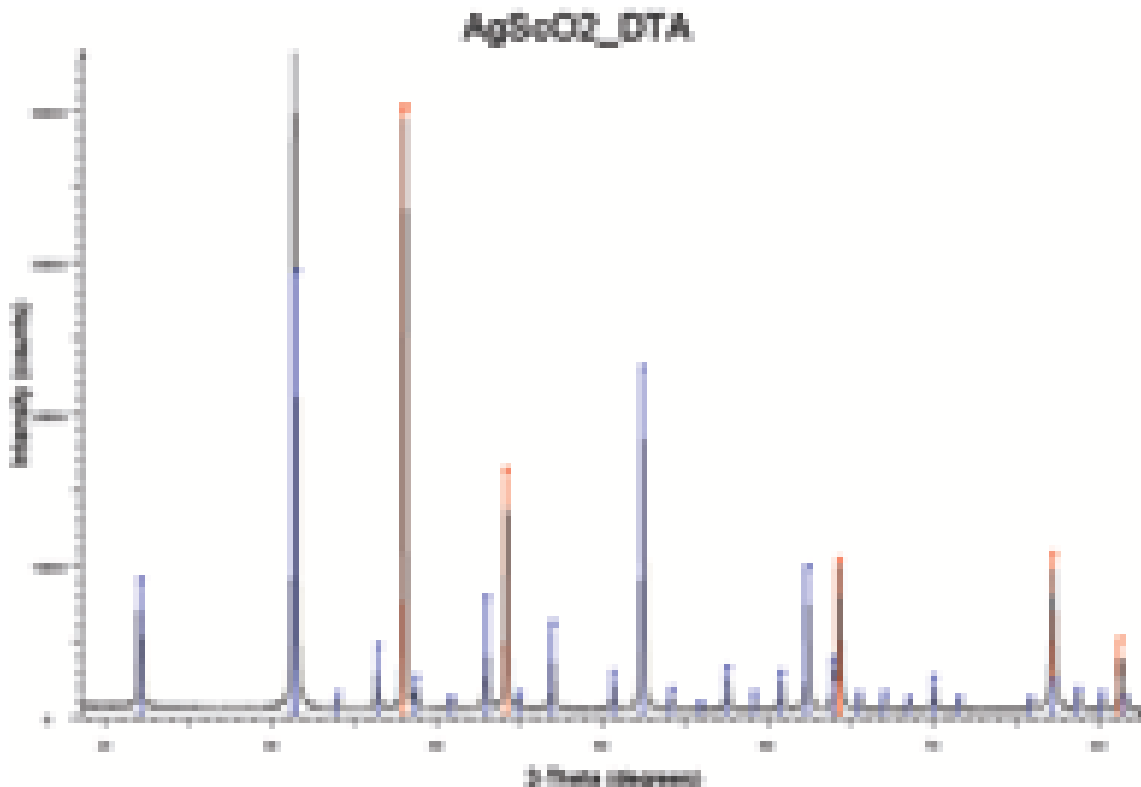


Abbildung 3.11: Röntgenpulveraufnahme der Zersetzungsprodukte von AgScO_2 nach der Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse. Die Reflexe von Ag_2O sind durch rote Striche, die Reflexe von Sc_2O_3 durch blaue Striche gekennzeichnet.

3.2.6 Leitfähigkeitsmessungen

Abbildung 3.12 zeigt die mit Wechselstrom bestimmte Temperaturabhängigkeit der Silberionenleitfähigkeit von AgScO_2 als Arrhenius-Darstellung. Aus der Steigung der Leitfähigkeitskurven zwischen 250 und 425 °C leitet sich die Aktivierungsenergie (E_a) ab. Sie beträgt für AgScO_2 etwa $75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die Silberionenleitfähigkeit steigt zwischen Raumtemperatur und 673 K kontinuierlich von $5,79 \cdot 10^{-18}$ auf $7,94 \cdot 10^{-10} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ an und entspricht somit nach Chandra^[67] der eines schlechten Ionenleiters. Gleichstrommessungen zeigen keine elektronische Leitfähigkeit und beweisen damit die ionische Natur der Leitfähigkeit.

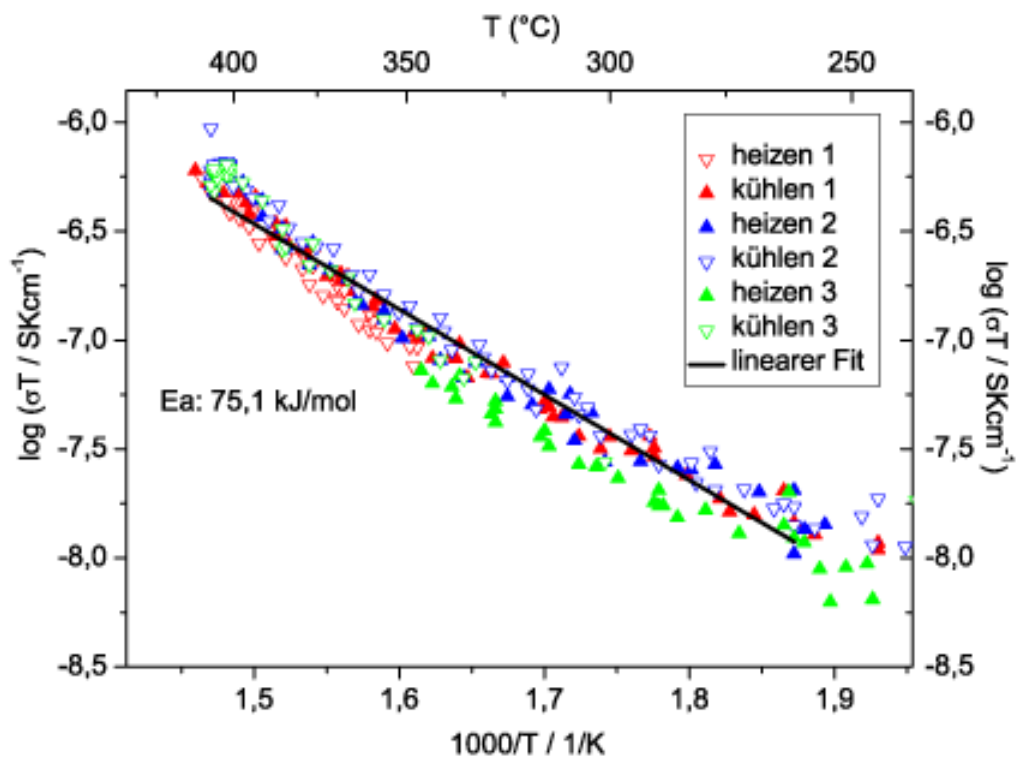


Abbildung 3.12: Auftragung der Temperaturabhängigkeit des dekadischen Logarithmus der Silberionenleitfähigkeit σ von AgScO_2 gegen $1000/T$ und T .

3.3 Untersuchungen im System Silber–Thallium–Sauerstoff

3.3.1 Kenntnisstand im System Silber–Thallium–Sauerstoff

Wie schon im System Silber–Scandium–Sauerstoff ist auch hier die einzige publizierte Verbindung das in der 3R–Delafossitstruktur kristallisierende AgTlO_2 . Shannon, Rogers und Prewitt haben 1971 als erste den Silber–Thallium–Delafossit beschrieben^[109]. Sie erhielten durch Hydrothermalsynthese von Ag_2O und Tl_2O_3 bei 500 °C in einer basischen, 50-%igen NaOH -Lösung schwarze Einkristalle. Die Reaktion erfolgte in dünnwandigen Gold- oder Platinrohren mit einem extern angelegtem Druck von 3000 atm. Die Reaktionszeit betrug 24 Stunden, die Abkühlrate lag bei 100 ° pro Stunde. Die thermische Zersetzung soll oberhalb 475 °C erfolgen. Außer den Gitterkonstanten ($a = 3,568(2)$ Å; $c = 18,818(6)$ Å) wurden keine kristallographischen Daten oder Eigenschaften veröffentlicht. Wie Abbildung 3.2 zeigt, ist die Gitterkonstante a mit 3,568(2) Å größer als erwartet und folgt nicht dem linearen Anstieg mit dem Radienanstieg des B^{3+} -Kations. Geßner^[126] beschreibt die Darstellung des Silber–Thallium–Delafossits durch eine Ionenaustauschreaktion, er nannte die neue Verbindung $\alpha\text{-AgTlO}_2$. Als Edukt diente $\beta\text{-NaTlO}_2$, das in einem Überschuss einer Silbernitrat schmelze bei 220 °C zu $\alpha\text{-AgTlO}_2$ reagierte. Neben der Dichte bei Raumtemperatur von $8,32 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ und der thermischen Zersetzung in elementares Silber, Thalliums sesquioxid und Sauerstoff oberhalb 400 °C gab Geßner lediglich röntgenographische d -Werte an, die in Abbildung 3.13 dargestellt sind. 2006 veröffentlichten Sheets *et al.* eine weitere hydrothermale Syntheseroute für AgTlO_2 ^[85]. Dabei dienten Ag_2O und Tl_2O_3 als Edukte. Diese reagierten in einer wässrigen, 2,5-molaren Natriumhydroxid-Lösung bei einer Temperatur von 210 °C zu AgTlO_2 . Die Ausbeute betrug ca. 50 %, darüber hinaus wurde elementares Silber und Tl_2O_3 gefunden. Weitere Eigenschaften wurden nicht beschrieben.

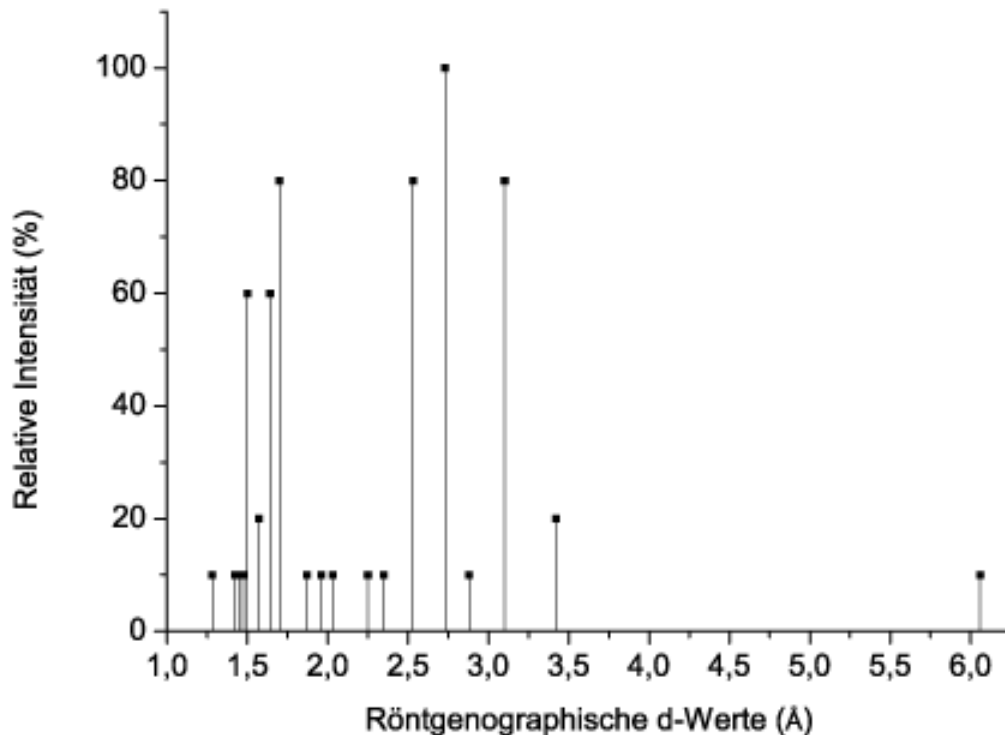
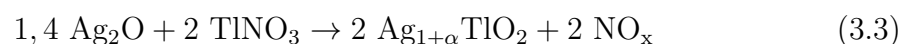


Abbildung 3.13: Röntgenographische d–Werte und abgeschätzte Intensitäten für α -AgTlO₂ nach Geßner.

3.3.2 Darstellung von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ ($0,2 \geq \alpha \leq 0,4$)

$\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ erhält man aus einer homogenen Mischung von frisch gefälltem Ag_2O und TlNO_3 (Sigma-Aldrich, >99,9 %) in einer Festkörperreaktion unter Sauerstoffhochdruck im Stahlautoklaven. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Silber zu Thallium Verhältnis von 1,4 gewählt. Die genaue Menge an gebildetem Silber (α) und nicht umgesetzten Ag_2O konnte nicht bestimmt werden und ist in Gleichung (3.3) nicht berücksichtigt.



Eine innigst gemörserte Mischung aus typischerweise 325 mg Ag_2O (1,4 mmol) und

532 mg TiNO_3 (2mmol) wird in ein einseitig verschweißtes Goldrohr (35 mm Länge, 9 mm Durchmesser) gegeben und nach dem Verschließen im Autoklaven plaziert. Dieser wird mit 8 ml flüssigem Sauerstoff beschickt, mit dem Druckstopfen gasdicht verschlossen und in einen Röhrenofen gestellt. Nun wird in 10 Stunden auf 693 K erhitzt und die Temperatur für 50 Stunden gehalten. Dabei baut sich ein Druck von ca. 135 MPa auf. Das erhaltene kristalline Produkt wird anschließend abfiltriert, mit bidestilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 353 K getrocknet.

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Mikroanalyse

Abbildung 3.14 zeigt eine typische Probe von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ unter dem Rasterelektronenmikroskop.

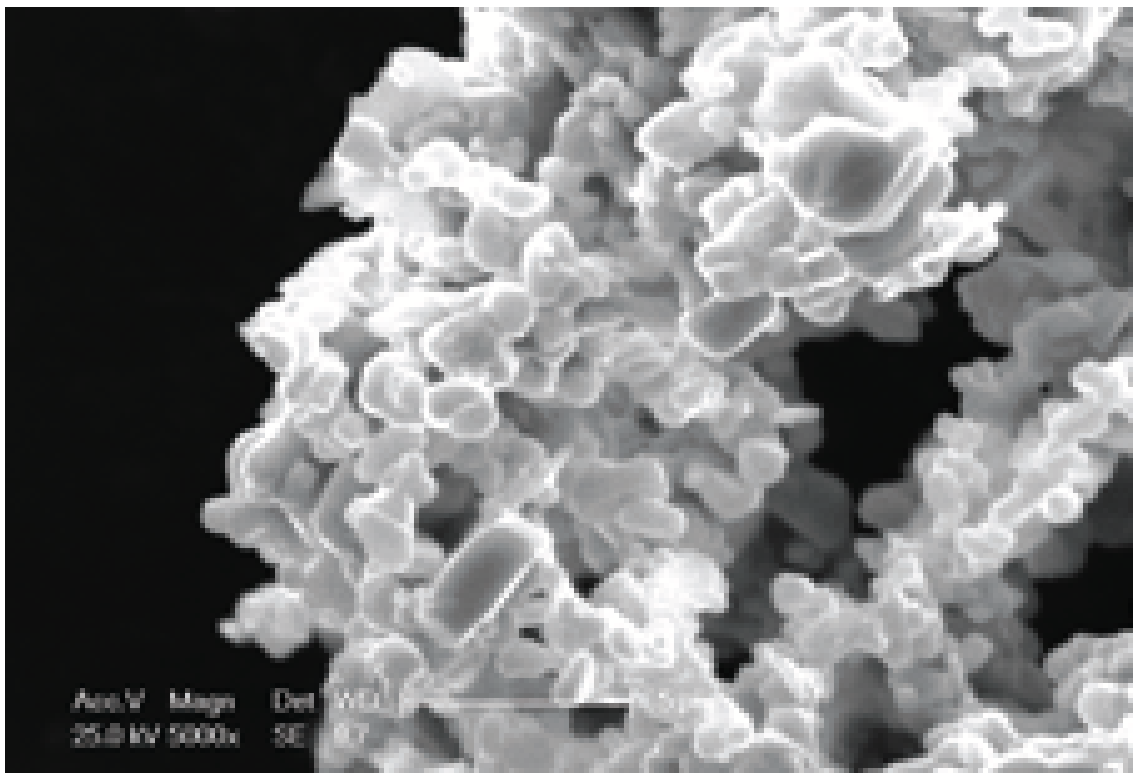


Abbildung 3.14: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ -Kristallen bei 5000-facher Vergrößerung.

Der plättchenförmige Habitus ist noch zu erkennen, die hexagonal prismatische

Kristallform ist lediglich zu erraten. Die Kristallitgröße liegt im Bereich von etwa 0,5 bis 4 μm . Das Silber : Thallium–Verhältnis für $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ wurde an mehreren Einkristallen verschiedener Proben mittels EDX-Analyse bestimmt. Dabei wurde die AgL- und TlL-Röntgenemissionslinien mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV gemessen und graphisch ausgewertet. Das experimentell bestimmte Silber–Thallium–Verhältnis lag bei 1,22. Ein typisches Röntgenemissionsspektrum zeigt Abbildung 3.15.

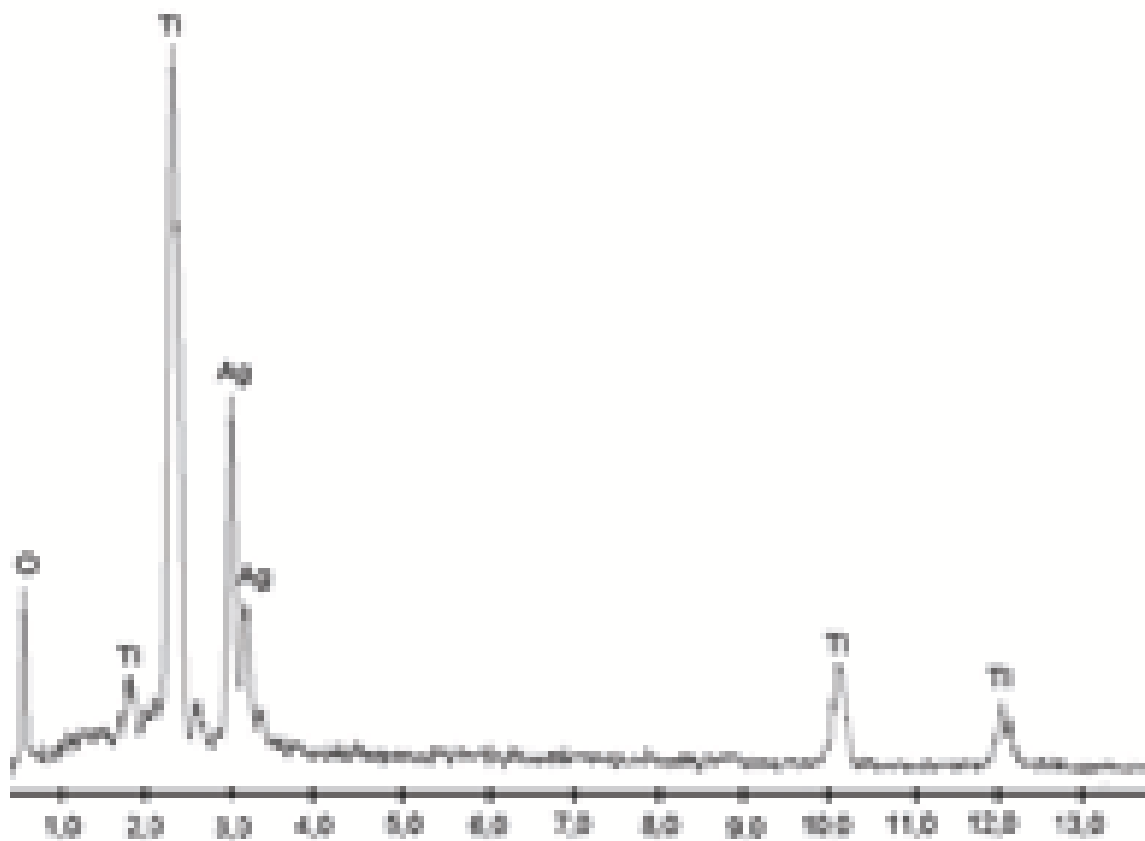


Abbildung 3.15: Röntgenemissionsspektrum eines $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ -Einkristalls.

3.3.4 Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung

Trotz einer Vielzahl an Versuchen konnten keine Einkristalle von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ erhalten werden. Pulverförmige Proben von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ wurden nach dem Trocknen

fein gemörsert und mit Ethanol auf einen Si(111)-Probenträger sedimentiert. Die Messung wurde mit Hilfe eines Bruker D8 Advanced mit Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm wurde im 2Θ -Bereich von $10\text{--}105^\circ$ mit einer Meßzeit von 20 Stunden aufgenommen. Die stärksten Reflexe konnten trigonal in der Raumgruppe $P\bar{3}$ mit den Gitterparametern $a = 3,40 \text{ \AA}$ und $c = 6,13 \text{ \AA}$ indiziert werden. Die gemessenen Daten sowie ein LeBail-Fit mit den bereits erwähnten Parametern ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Um die nicht indizierten Reflexe mit geringer Intensität zu verdeutlichen, zeigt Abbildung 3.17 den gleichen Fit mit logarithmisch aufgetragenen Intensitäten. Eine Indizierung aller Reflexe schlug bislang fehl. Anhand des LeBail-Fits wurde ein Strukturmodell erarbeitet. Dabei bildet Tl^{3+} Schichten aus kantenverknüpften TlO_6 -Oktaedern, die in c -Richtung übereinander gestapelt sind. Zwischen den Oktaederschichten liegen die Silberatome, sie sind linear von zwei Sauerstoffatomen koordiniert. Anders als im Delafossit sind die O-Ag-O-Bindungen nicht mehr parallel zur c -Achse, sondern gekippt. Die Schichten sind somit gegeneinander verschoben. Die Silberatome befinden sich auf einer dreizähligen Lage, es bilden sich Netze aus hexagonal angeordneten gleichseitigen Dreiecken (siehe Abb. 3.34). Der Silber-Silber-Abstand innerhalb der Dreiecke beträgt ca. $1,7 \text{ \AA}$, somit scheint eine maximale Besetzung der Silberposition mit einem Drittel möglich, wie jedoch die Rietveld-Verfeinerung des Besetzungsparameters zeigt, ist die Position überbesetzt, was bei der Beschreibung und Diskussion des Strukturmodells näher erläutert wird. Abbildung 3.18 zeigt eine Rietveld-Verfeinerung mit dem oben beschriebenen Strukturmodell.

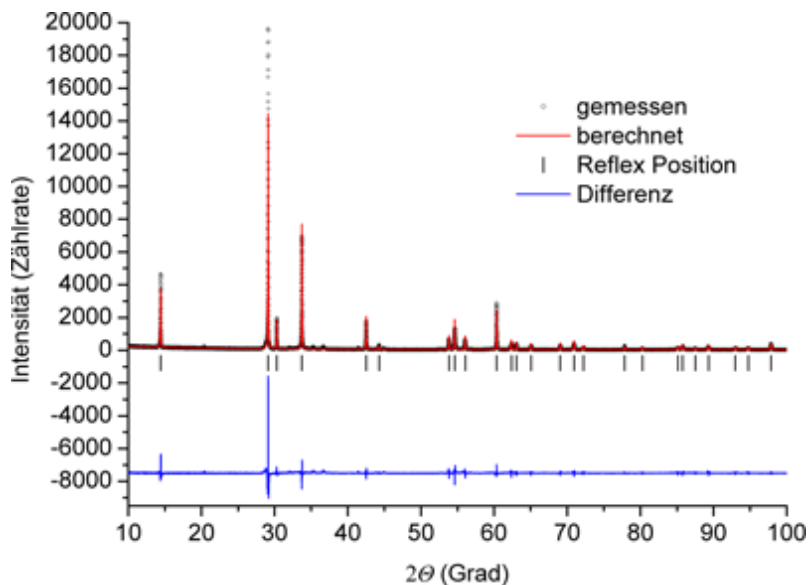


Abbildung 3.16: Röntgendiffraktogramm und LeBail-Fit von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$, gemessene Daten (Rauten), berechnetes Profil (rot), Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (schwarze Striche).

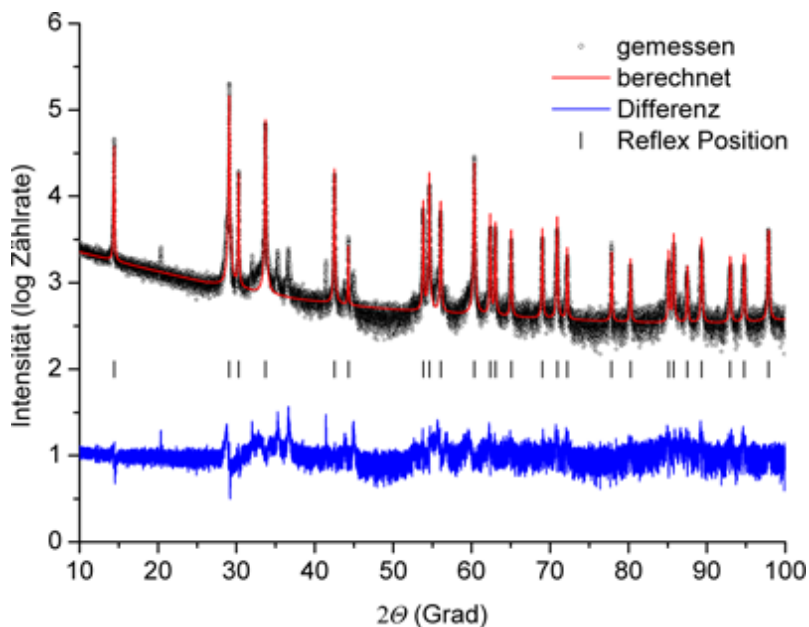


Abbildung 3.17: Röntgendiffraktogramm und LeBail-Fit von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ mit logarithmischer Auftragung der Intensität, gemessene Daten (Rauten), berechnetes Profil (rot), Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (schwarze Striche).

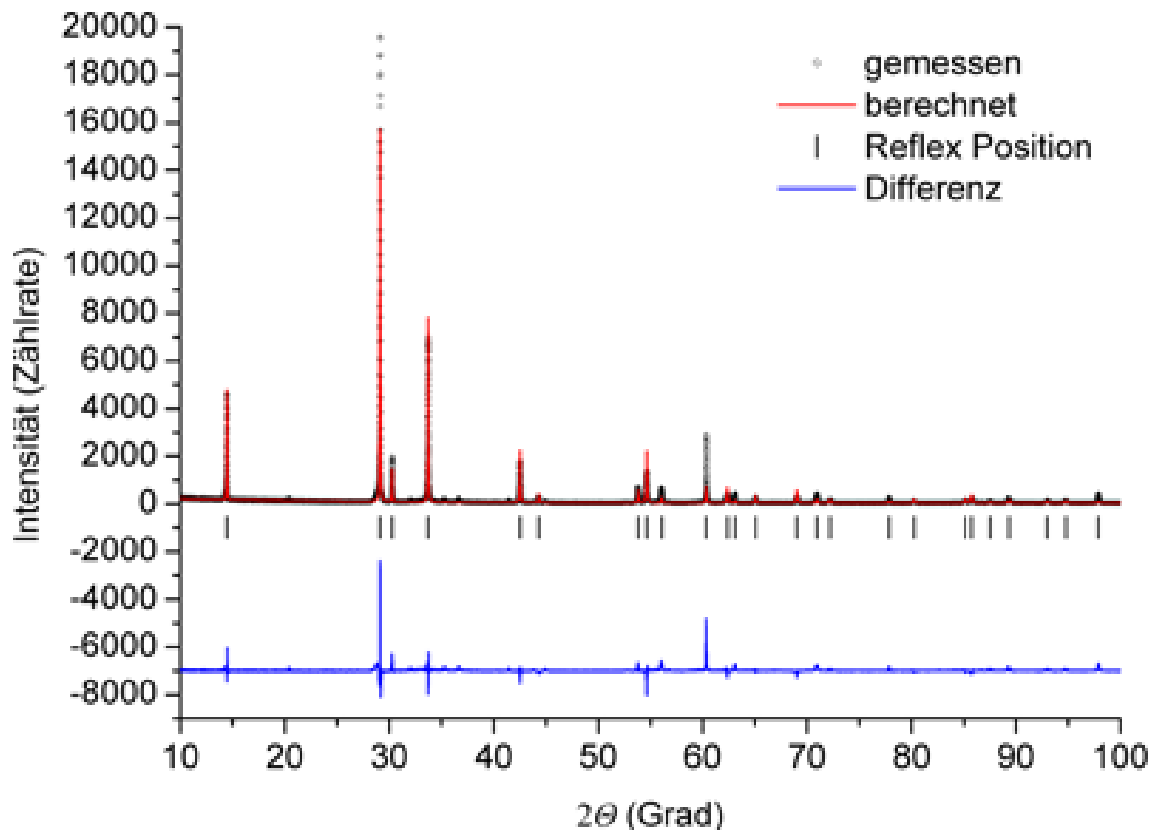


Abbildung 3.18: Röntgendiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$, gemessene Daten (Rauten), berechnetes Profil (rot), Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (schwarze Striche).

Anhand der TEM-Aufnahmen werden nicht nur Bereiche mit einer Identitätsperiode in Richtung der c -Achse von ca. $6,13 \text{ \AA}$ beobachtet, sondern auch Bereiche, in denen die c -Achse annähernd verdoppelt ist (siehe 3.3.6). Es konnte ein zweites Strukturmodell mit verdoppelter c -Achse erarbeitet werden, als zusätzliches Symmetrieelement befindet sich eine Spiegelebene senkrecht zur c -Achse in Höhe $\frac{1}{2}$, die Raumgruppe lautet $P\bar{3}m1$, die Gitterkonstanten $a = 3,40 \text{ \AA}$ und $c = 12,26 \text{ \AA}$. Abbildung 3.19 zeigt eine Rietveld-Verfeinerung eines Röntgendiffraktogramms von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ mit den beiden Strukturmodellen, der frei verfeinerte Anteil der Phase mit einfacher c -Achse liegt bei ca. 80 %, der Phaseanteil mit verdoppelter c -Achse beträgt ca. 20 %. Ausgewählte kristallographische Daten zur Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle 3.7 angegeben.

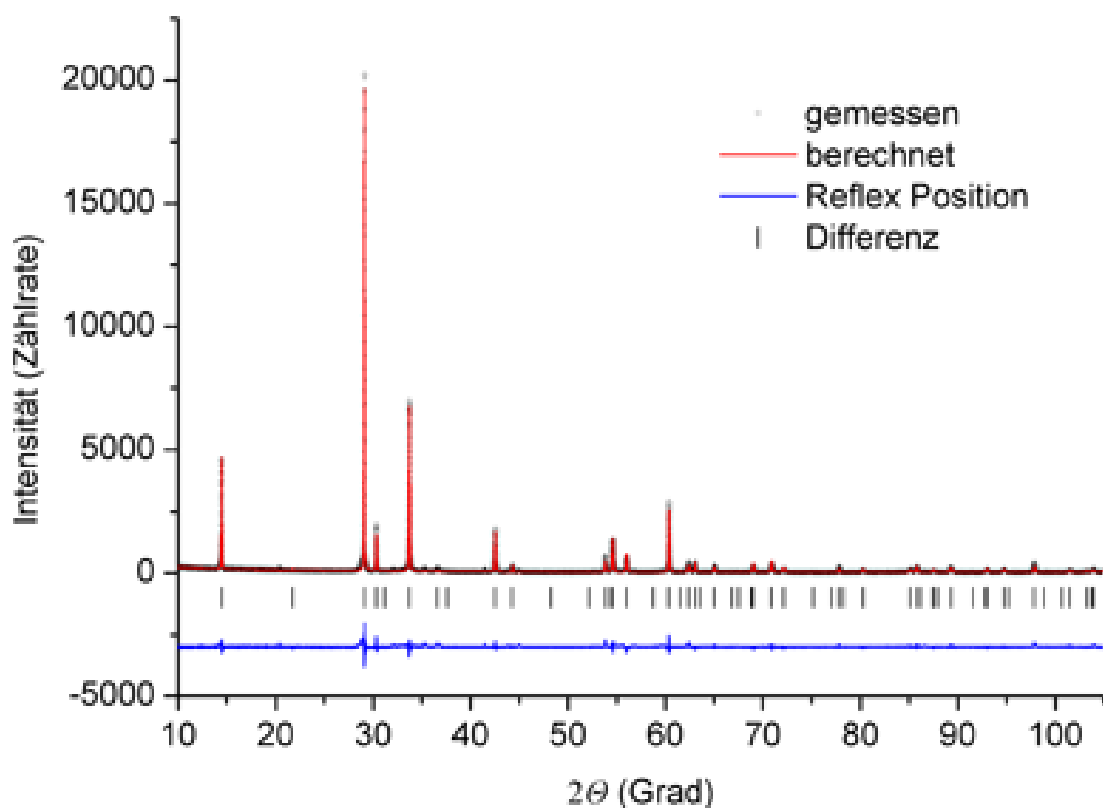


Abbildung 3.19: Röntgendiffraktogramm und zweiphasen Rietveld–Verfeinerung von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ mit den beiden Strukturmodellen, gemessene Daten (Rauten), berechnetes Profil (rot), Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (schwarze Striche).

Tabelle 3.7: Ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Rietveld–Verfeinerung für $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ (Standardabweichung in Klammern).

	einfache c-Achse / verdoppelte c-Achse
Temperatur	293(2) K
Gitterparameter	$a = 3.40427(9) \text{ \AA} / a = 3.40294(10) \text{ \AA}$ $c = 6.12959(16) \text{ \AA} / c = 12.2627(3) \text{ \AA}$
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$ (Nr. 147) / $P\bar{3}m1$ (Nr. 164)
Wellenlänge	1,5406 \AA
Volumen	$61.5120(4) \text{ \AA}^3 / 122.978(8) \text{ \AA}^3$
Dichte (berechnet)	$10,475(3) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} / 9,935(4) \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

Winkelbereich, Schrittweite	5–105 ° 2 Θ , 0.00853 ° 2 Θ
Diffraktometer	BRUKER D8 Advanced
Messzeit	20 h
R_{exp}	9,1
R_p [125]	12,13
R_{wp} [125]	17,03
GoF	1,871

Tabelle 3.8: Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen und Besetzungsfaktoren (B) für $Ag_{1+\alpha}TiO_2$ mit einfacher c -Achse (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckoffposition	x	y	z	B
Ag	$3f$	0,5	0,5	0,5	0,469(5)
Tl	$1a$	0	0	0	1
O	$2d$	0,66667	0,33333	0.873(3)	1

Tabelle 3.9: Atomkoordinaten, Wyckoff-Positionen und Besetzungsfaktoren (B) für $Ag_{1+\alpha}TiO_2$ mit verdoppelter c -Achse (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckoffposition	x	y	z	B
Ag	$6i$	0,5	0,5	0,24634(4)	0,406(2)
Tl1	$1b$	0	0	0.5	1
Tl2	$1a$	0	0	0	1
O1	$2d$	0,33333	0,66667	0.3921(4)	1
O2	$2d$	0,33333	0,66667	0.1054(6)	1

3.3.5 Beschreibung und Diskussion der Strukturmodelle

Die Strukturmodelle von $Ag_{1+\alpha}TiO_2$ lassen sich aus der Delafossitstruktur ableiten, sind aber nicht isotyp mit bekannten Verbindungen. Die Schichten aus kantenverknüpften TiO_6 -Oktaedern sind in c -Richtung gestapelt und besetzen die gleiche Position in der ab -Ebene. Die Silberatome befinden sich zwischen den Oktaeder-

schichten und sind wie im Delafossit linear von zwei Sauerstoffatomen koordiniert. Die Stapelung der Oktaederschichten führt dazu, dass die O–Ag–O Bindungen nicht mehr parallel zur c -Achse, sondern gegen diese verkippt sind. Abbildung 3.20 zeigt eine Elementarzelle des Strukturmodells mit einfacher c -Achse, die Oktaederschichten sind wie die Silberschichten primitiv in c -Richtung gestapelt. Wie ein Blick entlang der c -Achse zeigt (Abb. 3.18 rechts), liegt die Silberposition nicht mehr wie im Delafossit auf der gleichen Position in der ab -Ebene, sondern splittet durch die dreizählige Drehachse in $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$ auf. Es entstehen gleichseitige Dreiecke der Silberpositionen mit einem Silber–Silber–Abstand von ca. 1,7 Å. Der verfeinerte Besetzungsfaktor der Silberposition beträgt 0,47. Da die Position aufgrund der geringen Abstände nur zu einem Drittel geordnet besetzt werden kann, ist das überschüssige Silber statistisch fehlgeordnet. Bezogen auf die Verfeinerung der Silberposition ergibt sich eine Summenformel für Bereiche mit einfacher c -Achse von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ mit $\alpha = 0,41$.

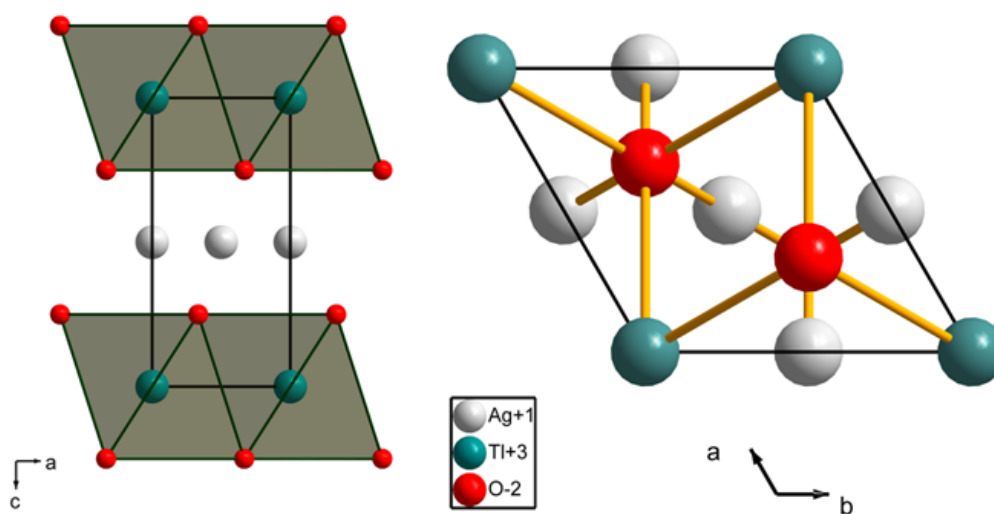


Abbildung 3.20: Strukturmodell von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ mit einfacher c -Achse, links Blick entlang $[010]$, rechts Blick entlang $[001]$.

Abbildung 3.21 zeigt das Strukturmodell für die Bereiche mit doppelter c -Achse. Die Stapelung der Sauerstoff- und Thalliumatome, und somit der kantenverknüpften

TlO_6 -Oktaederschichten, ist wie im 2H-Delafossit. Die fehlgeordneten Silberschichten führen zu einer Erniedrigung der Symmetrie, es erfolgt ein translationsgleicher Übergang in die Untergruppe $P\bar{3}m1$ mit dem Faktor 2. Die Schichten der Silberatome entsprechen denen des Strukturmodells mit einfacher c -Achse, der verfeinerte Besetzungsfaktor beträgt 0,41. Daraus ergibt sich eine Summenformel für die Bereiche mit verdoppelter c -Achse von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ mit $\alpha = 0,23$. Berücksichtigt man das aus Röntgenpulverdaten verfeinerte Verhältnis der beiden Phasen, ergibt sich eine Summenformel von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ mit $\alpha = 0,374$. Dieser Wert stimmt gut mit dem eingesetzten Silber-zu-Thallium-Verhältnis von 1,4 überein.

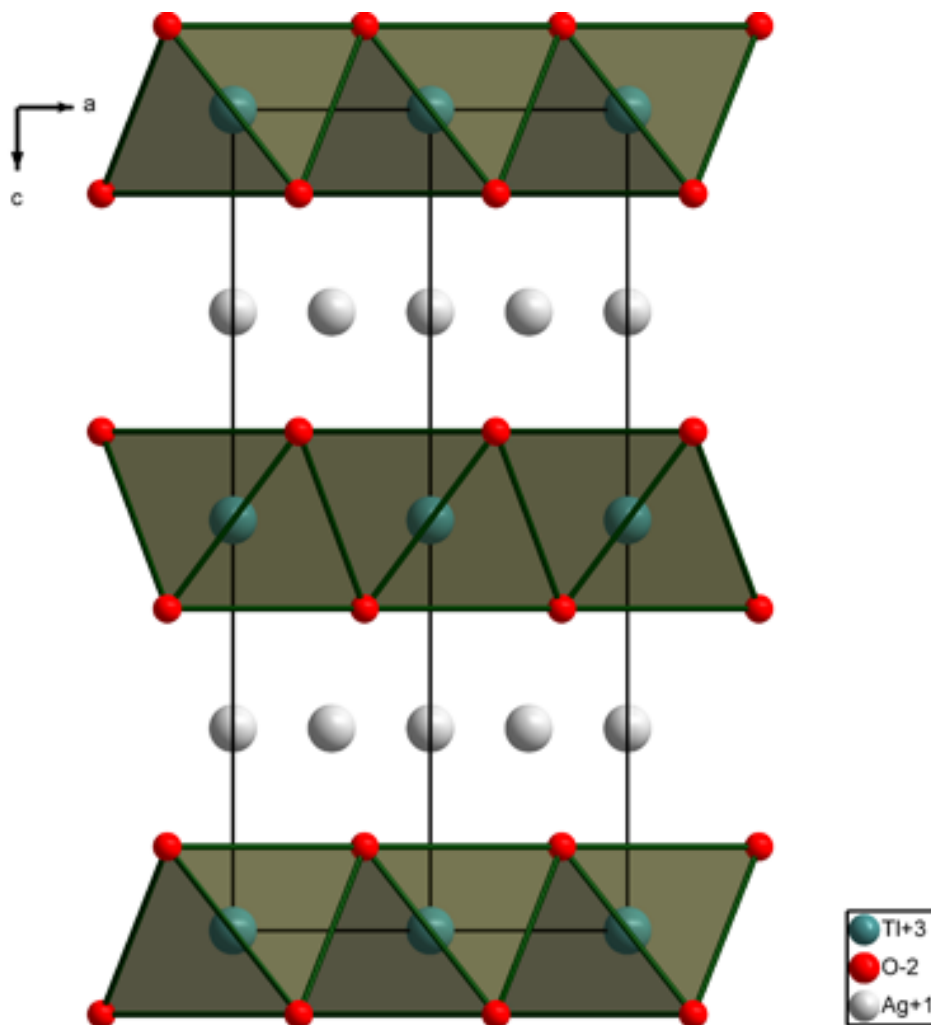


Abbildung 3.21: Strukturmodell von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ mit doppelter c -Achse Blick entlang $[110]$.

3.3.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Schwierigkeit bei der transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ liegt darin, dass die einzelnen Kristallite relativ dick sind und sich zudem leicht unter dem Elektronenstrahl zersetzen. Von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ konnten trotz dieser Schwierigkeiten SAD- (Selected Area Diffraction), PED- (Precession Electron Diffraction) und HREM- (High Resolution Electron Microscopy) Aufnahmen angefertigt werden. Bei den SAD-Aufnahmen handelt es sich um Elektronenbeugungsbilder, durch eine Blende wird ein Probenbereich mit einem Durchmesser von 250 nm untersucht. PED-Bilder werden mit einem kegelförmig gekippten Elektronenstrahl aufgenommen, dabei ist die Kegelachse gleich der untersuchten Zonenachse der Probe. Die so gewonnenen Daten zeigen weniger dynamische Effekte, da weniger angeregte Reflexe beobachtet werden, die außerhalb der Zonenachse liegen. HREM-Aufnahmen ermöglichen nicht nur Abbildungen der Kristallite bis zur atomaren Ebene, sondern liefern auch Abbildungen des reziproken Raums durch eine Fouriertransformation der Aufnahmen. $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ zeigt sowohl in HREM- als auch in SAD- und PED-Aufnahmen einen starken Moiré Effekt in Richtung der *c*-Achse. Dieser optische Effekt wird beobachtet, wenn sich zwei Gitter überlagern, die nicht exakt aufeinander liegen, dabei entsteht ein zusätzliches grobes Gitter, welches die anderen scheinbar überlagert. Die Frage, ob es sich dabei um Stapelfehler innerhalb eines Kristalliten oder um eine Überlagerung von zwei oder mehreren Kristalliten handelt, beantwortet ein Blick in Richtung der *a*-Achse. Daraus wird ersichtlich, dass es sich um Stapelfehler im Kristallgitter handelt. Abbildung 3.22 zeigt einen Kristallit von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ im Transmissionselektronenmikroskop. Deutlich zu erkennen ist der Moiré Effekt anhand des groben wellenförmigen Musters in der HREM-Aufnahme. In der Fouriertransformierten und in der SAD-Aufnahme zeigt sich dieser Effekt durch kleine Satellitenreflexe um einzelne Reflexe.

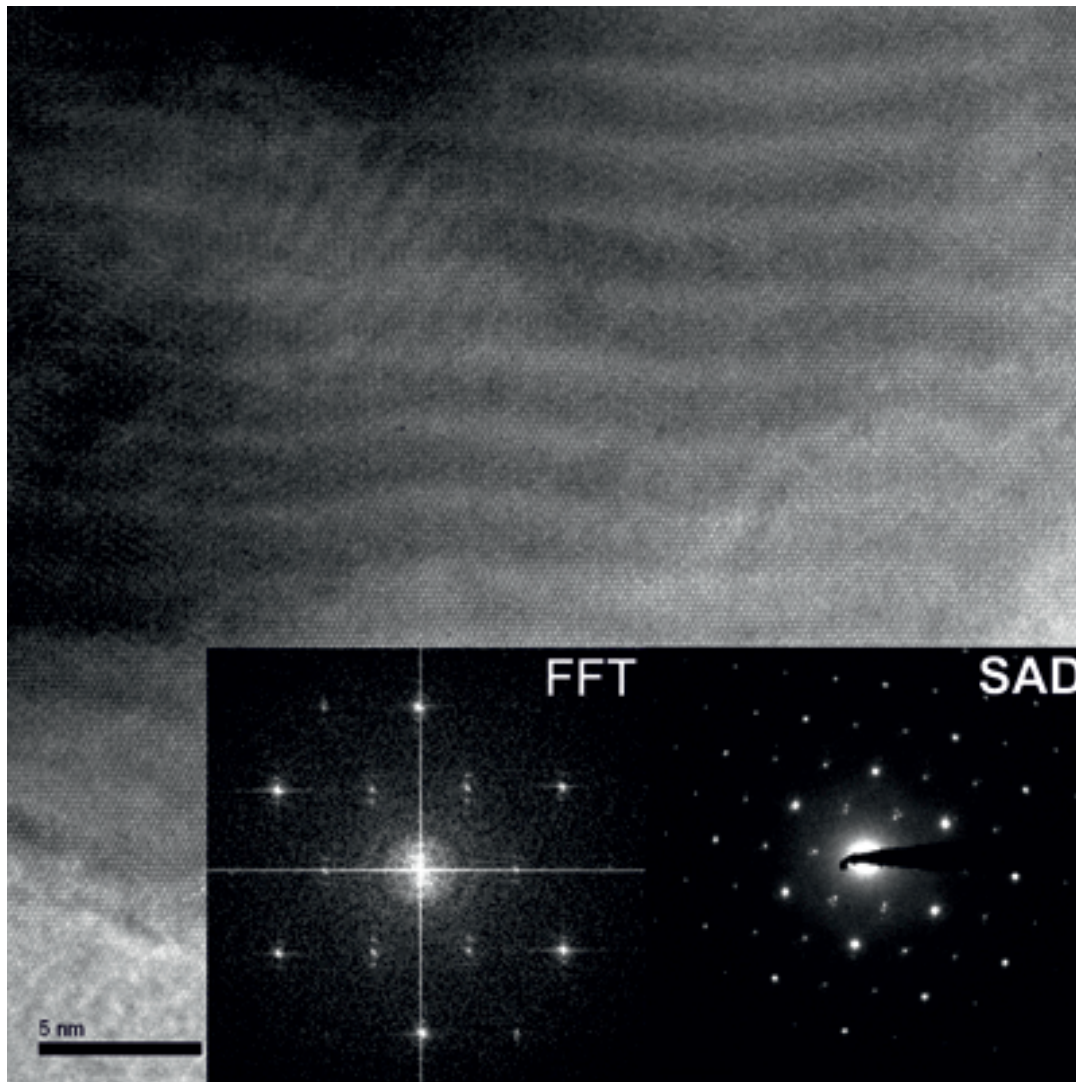


Abbildung 3.22: HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ in Richtung $[001]$, links unten ist die Fouriertransformierte, rechts unten eine SAD-Aufnahme abgebildet.

Diverse Beugungsaufnahmen in Richtung $[001]$, $[100]$, $[210]$, $[310]$, $[211]$ und $[311]$ konnten dem Strukturmodell von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ zugeordnet werden und bestätigen ebenso wie die Kippserien das Modell. Abbildung 3.23 zeigt anhand des Strukturmodells berechnete sowie gemessene Beugungsbilder.

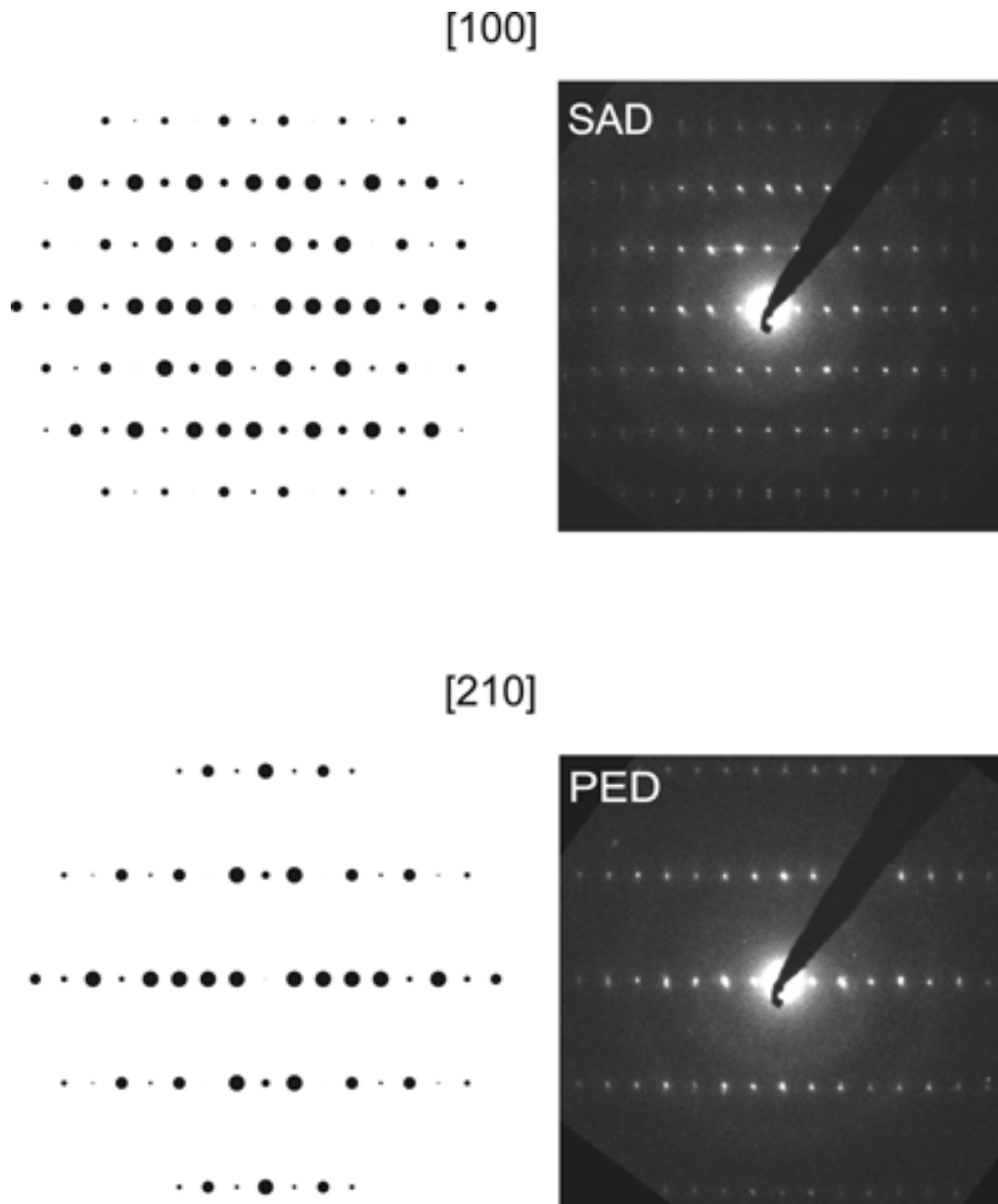


Abbildung 3.23: Simulierte Elektronenbeugungsaufnahme (links) und gemessene Elektronenbeugungsaufnahme (rechts) von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$, oben in Richtung [100] und unten in Richtung [210].

Auffällig sind bei $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ -Proben Variationen in Richtung [100]. Diese Variationen sind auf Stapelfehler in Richtung c -Achse zurückzuführen. Dabei werden zwei geordnete Stapelvarianten beobachtet. Zum einen erkennt man in HREM-Aufnahmen eine Identitätsperiode in Richtung der c -Achse von $6,15 \text{ \AA}$, dies ent-

spricht dem Parameter c aus dem Strukturmodell in guter Näherung ($6,13 \text{ \AA}$). Abbildung 3.24 zeigt eine HREM-Aufnahme mit einer Gitterkonstanten $c = 6,15 \text{ \AA}$ sowie die zugehörige Fouriertransformierte. Die Ergebnisse der mittels EDX gemessenen Punktanalyse zeigen ein Ag : Tl-Verhältnis von 1,40 für diese Bereiche.

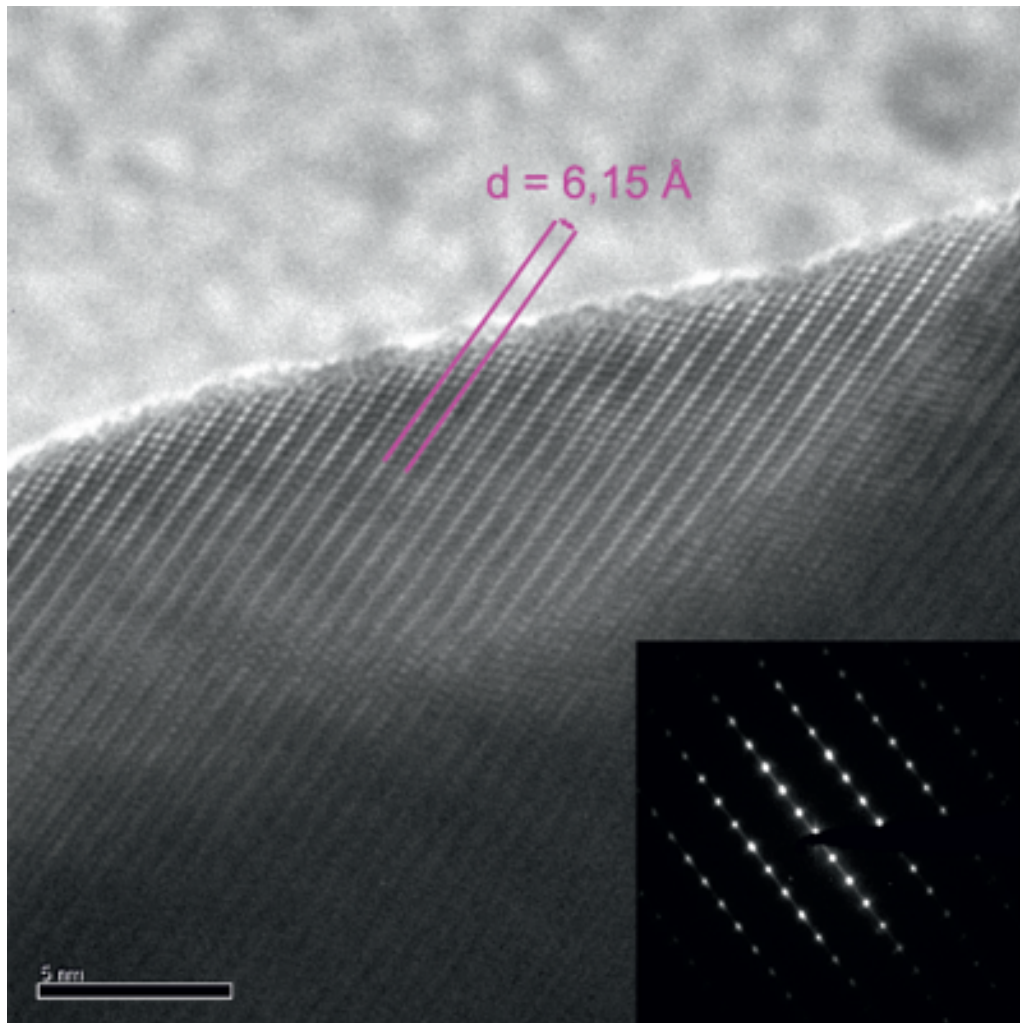


Abbildung 3.24: HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ in $[100]$, zu erkennen sind die geordneten, dem Strukturmodell entsprechenden Schichten. Unten rechts ist der reziproke Raum, berechnet aus der HREM-Aufnahme durch eine Fouriertransformation zu sehen.

Zum anderen werden Bereiche beobachtet, in denen die Identitätsperiode der c -Achse in etwa verdoppelt ist ($c = 12,56 \text{ \AA}$, Abb. 3.46). Die Ergebnisse der mittels EDX gemessenen Punktanalyse zeigen ein Ag : Tl-Verhältnis von 1,42 bis 1,96 für

Bereiche mit verdoppelter c -Achse.

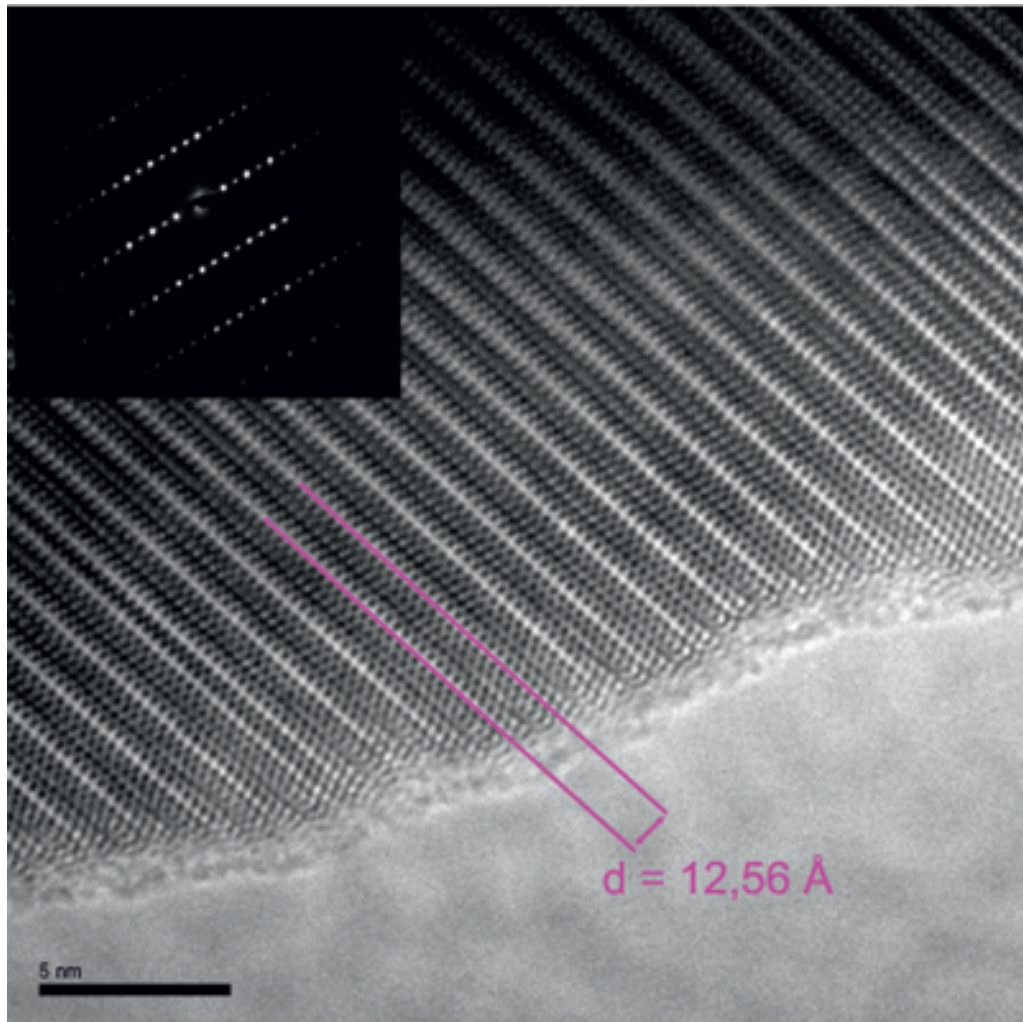


Abbildung 3.25: HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ in $[100]$, zu erkennen ist die Verdoppelung der Schichten in Richtung der c -Achse. Oben links ist PED-Aufnahme des Bereichs zu sehen.

Zudem werden Bereiche beobachtet, in denen die Stapelfolge der Schichten ungeordnet ist. Abbildung 3.26 zeigt eine HREM-Aufnahme eines solchen Bereiches, die zugehörige Fouriertransformierte macht deutlich, dass man dem Gitterparameter c keinen Wert mehr zuordnen kann und es sich um eine statistische Stapelung der Schichten handelt.

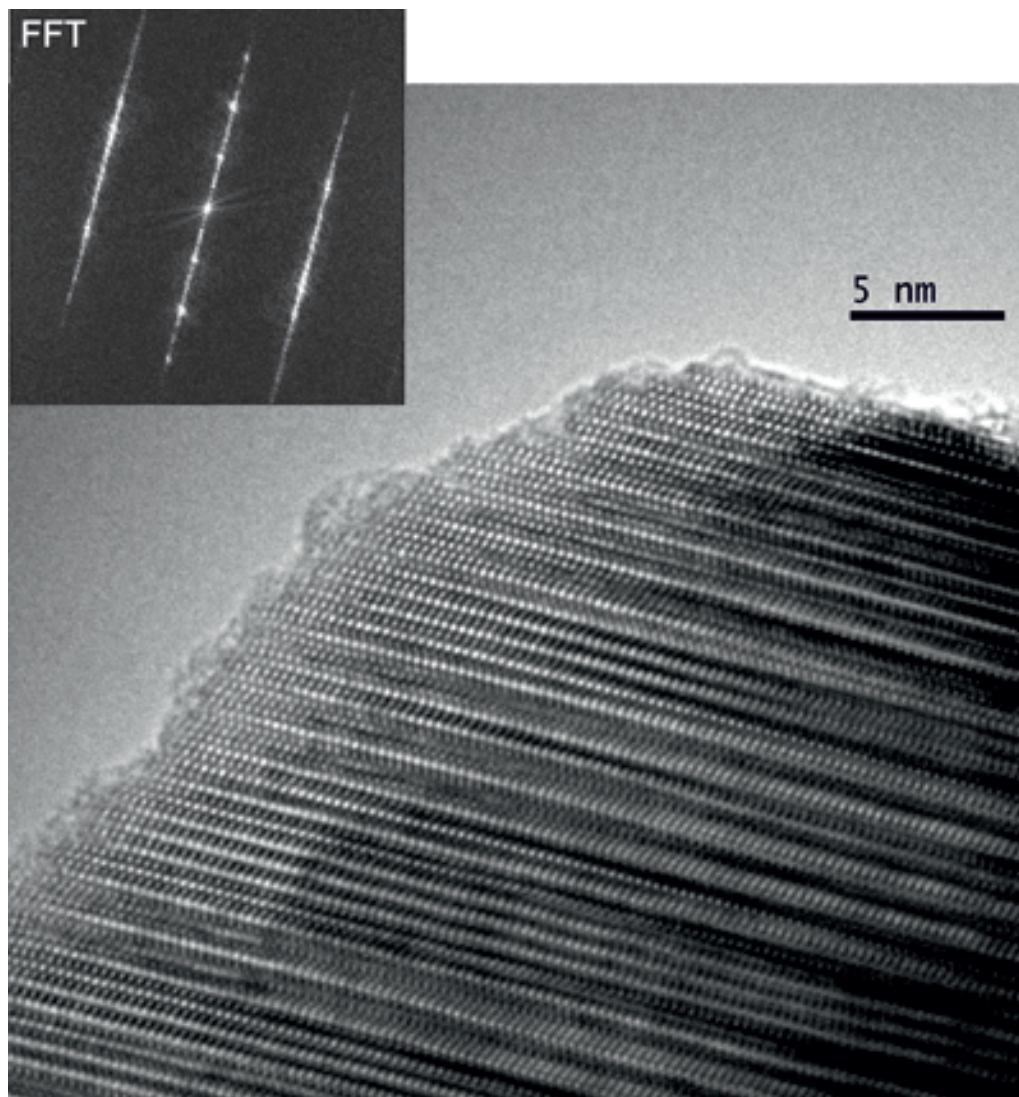


Abbildung 3.26: HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ in [100], zu erkennen ist die diffuse Stapelung der Schichten. Oben links ist der reziproke Raum, berechnet aus der HREM-Aufnahme durch eine Fouriertransformation zu sehen.

3.3.7 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Um die Feldstärken- und Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zu bestimmen, wurde das magnetische Verhalten von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ in einem SQUID-Magnetometer gemessen. Dazu wurden 26,3 mg $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ in ein Suprasil-Glasrohr (120 mm Länge, 4 mm Durchmesser) unter Helium eingeschmolzen. Die Messung

der molaren Suszeptibilitäten erfolgte in einem Temperaturbereich von 2 – 330 K bei Feldstärken von 0,1 – 7 T. Dabei wurden Aufheiz- und Abkühlkurven gemessen. Anschließend wurde eine Leerrohrmessung durchgeführt und die Messwerte korrigiert. $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ zeigt diamagnetisches Verhalten mit annähernd konstanten Suszeptibilitäten. Abbildung 3.27 zeigt die gemessenen molaren Suszeptibilitäten bei einer Feldstärke von 7 T. Bei Temperaturen unterhalb von 50 K wird ein Anstieg der Messwerte beobachtet. Diese Abweichung vom idealen diamagnetischen Verhalten wird durch eine paramagnetische Verunreinigung verursacht, die nachfolgend diskutiert werden soll.

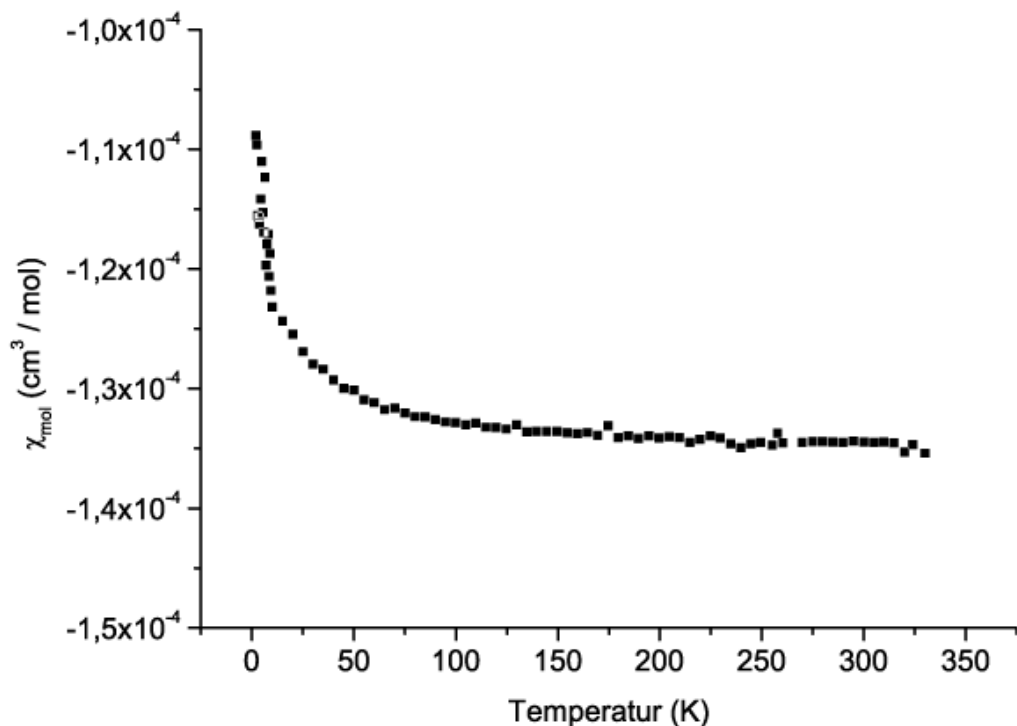


Abbildung 3.27: Temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ bei einem Magnetfeld von 7 T.

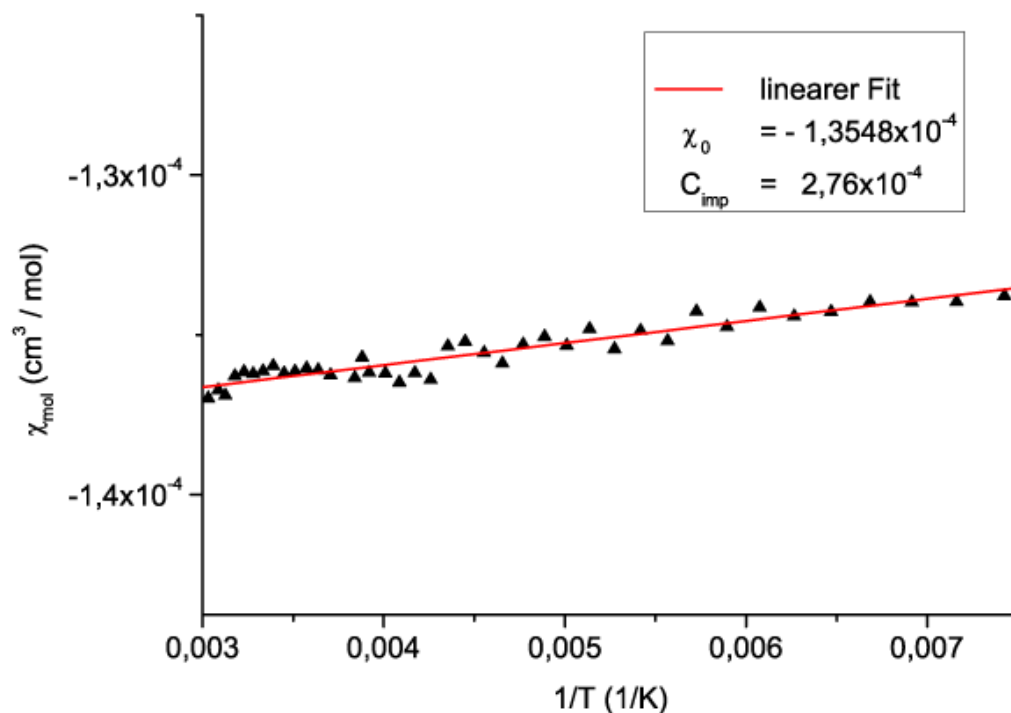


Abbildung 3.28: Molsuszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur für $T > 130$ K.

Um den prozentualen Anteil der paramagnetischen Verunreinigung sowie die Molsuszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$ für unendliche Temperaturen bei einer Feldstärke von 7 T (χ_0) zu bestimmen, wurde die gemessene molare Suszeptibilität gegen $\frac{1}{T}$ linear angepaßt (Abb.3.28). Da sich die atomaren magnetischen Dipole bei tiefer Temperatur parallel zum magnetischen Feld ausrichten, können die Messwerte nur bei nicht zu tiefer Temperatur durch eine Tangente im Ursprung angenähert werden^[71], weshalb die Messkurve für $T > 130$ K aufgetragen und angepaßt wurde. Für die gemessene Suszeptibilität gilt:

$$\chi_m = \chi_{imp} + \chi_0 \quad (3.4)$$

χ_m	gemessene Molsuszeptibilität in $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$
χ_{imp}	Molsuszeptibilität der paramagnetischen Verunreinigung in $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$
χ_0	Molsuszeptibilität für unendliche Temperatur, (7T) in $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$

χ_0 erhält man aus dem Schnittpunkt des linearen Fits mit der Ordinatenachse. Setzt man nun für χ_{imp} das Curie'sche Gesetz in Gleichung 3.4 ein, ergibt sich:

$$\chi_m = \frac{C_{imp}}{T} + \chi_0 \quad (3.5)$$

C_{imp} bezeichnet die Curie-Konstante der paramagnetischen Verunreinigung. Bezogen auf die Stoffmenge lässt sich $C_{imp,mol}$ anhand folgender Gleichung berechnen:

$$C_{imp} = \mu_0 N_A \frac{\mu_{eff}^2}{3k_B} \quad (3.6)$$

μ_0	magnetische Feldkonstante (1)
N_A	Avogadro-Konstante ($6,02213 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$)
μ_{eff}	effektives magnetisches Moment in μ_B
k_B	Boltzmann-Konstante ($1,38066 \times 10^{-16} \frac{\text{g cm}^2}{\text{s}^2}$)

Gleichung 3.5 ist die Geradengleichung des linearen Fits aus Abbildung 3.28, C_{imp} ist die Steigung der Gerade. Setzt man voraus, dass die paramagnetische Verunreinigung von Teilchen mit Spin $s = \frac{1}{2}$ verursacht wird, ergibt sich für μ_{eff}^2 ein Wert von 3. Dividiert man nun die experimentell ermittelte Curie-Konstante C_{imp} durch $C_{imp,mol}$ und multipliziert den Wert mit 100, so erhält man den prozentualen Anteil der paramagnetischen Verunreinigung. Für $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ erhält man für χ_0 bei einem angelegten Magnetfeld von 7 T einen Wert von $-1,35 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ und eine paramagnetische Verunreinigung von 0,736 %. Der interpolierte Wert von χ_0 für $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ weicht vom idealen Wert, berechnet aus den tabellierten diamagnetischen Inkrementen^[71] ($\chi_{dia} = -7,852 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$), ab, liegt aber in einem ähnlichen Bereich. Die Abweichung ist vermutlich auf subvalente Silberspezies zurückzuführen, die einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (Pauli-Paramagnetismus) zeigen^[127].

3.3.8 Leitfähigkeitsmessungen

Der mittlere Widerstand von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ wurde an einer kristallinen Probe in einem Temperaturbereich von 25 – 300 °C bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.29 dargestellt.

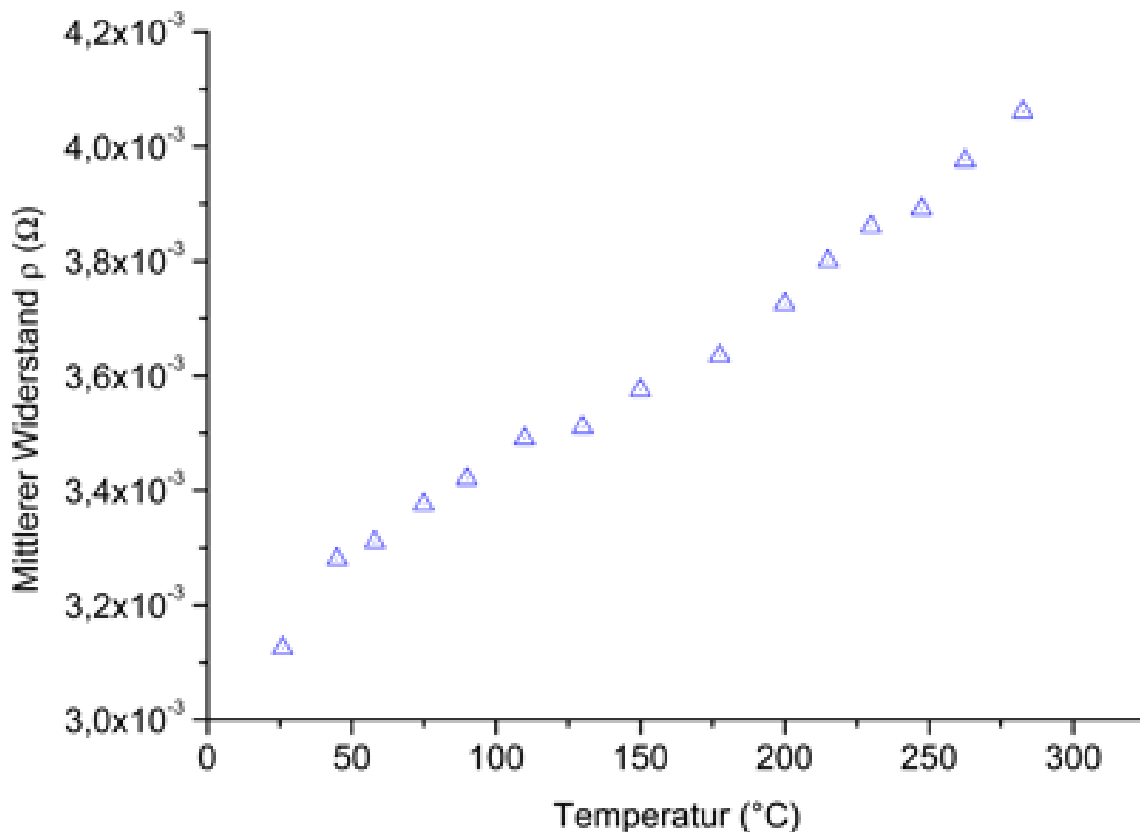


Abbildung 3.29: Temperaturabhängige Messung des mittleren Widerstandes von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$.

Im gemessenen Temperaturbereich verhält sich $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ wie ein metallischer Leiter. Der mittlere Widerstand bei 293 K beträgt $\rho = 3,13 \times 10^{-3} \Omega$ und steigt mit zunehmender Temperatur linear an. Ein supraleitendes Verhalten von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ konnte im beobachteten Temperaturbereich nicht festgestellt werden. Die spezifische Leitfähigkeit von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ wurde an einem Pulverpressling (0,04 mm Dicke, 6 mm Durchmesser) bei Raumtemperatur gemessen. Die spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beträgt $451,98 \frac{\text{S}}{\text{m}}$, der spezifische Widerstand $2,21 \times 10^{-3} \frac{\Omega}{\text{m}}$.

3.3.9 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Um den Bindungszustand des Silbers in $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ zu charakterisieren, wurden die Bindungsenergien von Ag_2O , Ag und $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ aufgenommen und miteinander verglichen. Abbildung 3.30 zeigt die Spektren der Ag-3d-Banden, aufgrund einer Spin-Bahn-Kopplung spalten diese in $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ auf. Die $3d_{5/2}$ -Bande von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ liegt bei 368,2 eV und somit exakt auf der Position von elementarem Silber.

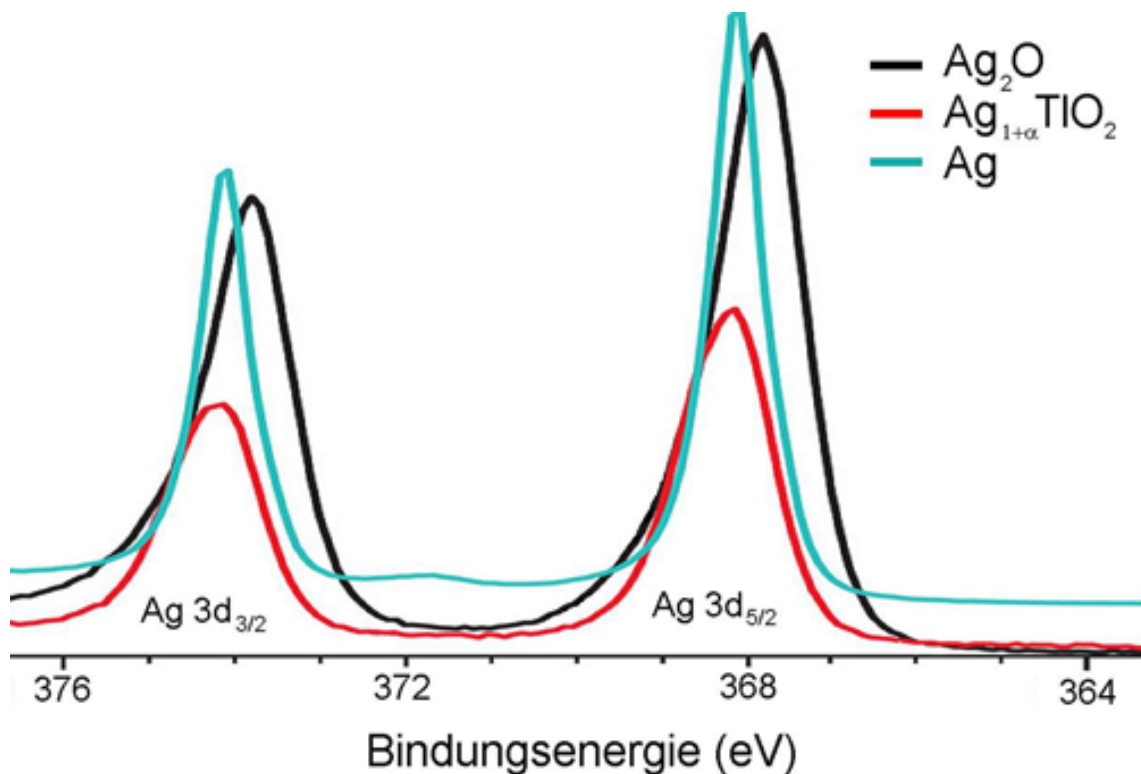


Abbildung 3.30: XPS-Spektren der Ag-3d-Banden von Ag_2O , $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ und Ag . Al- K_α -Strahlung, kalibriert an der C-1s-Bande.

3.3.10 Untersuchung des thermischen Verhaltens

20,1 mg einer $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ -Probe wurden in einem Sinterkorundtiegel auf 1273 K erhitzt, die Heizrate betrug $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Die TG- und DTA-Kurven sind in Abbildung 3.31 dargestellt. Während der TG-Messung ist ein vierstufiger Massenverlust zu beobachten. Bei etwa 470 K wird ein Masseverlust von 2,17 % beobachtet, dieser

Verlust ist auf eine Reduktion des überschüssigen Silberoxids gemäß $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ag} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ zurückzuführen, bei der Sauerstoff entweicht. Ab etwa 620 K beginnt die Zersetzung von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$, und bis ca. 730 K wird ein Gewichtsverlust von 3,22 % beobachtet. Zwischen 730 und ca. 800 K tritt eine weitere Stufe auf, bei der noch einmal ca. 2 Gewichtsprozent Sauerstoff entweichen. Oberhalb 800 K sublimiert Thalliumoxid, was zu einem Gewichtsverlust von etwa 45 % führt.

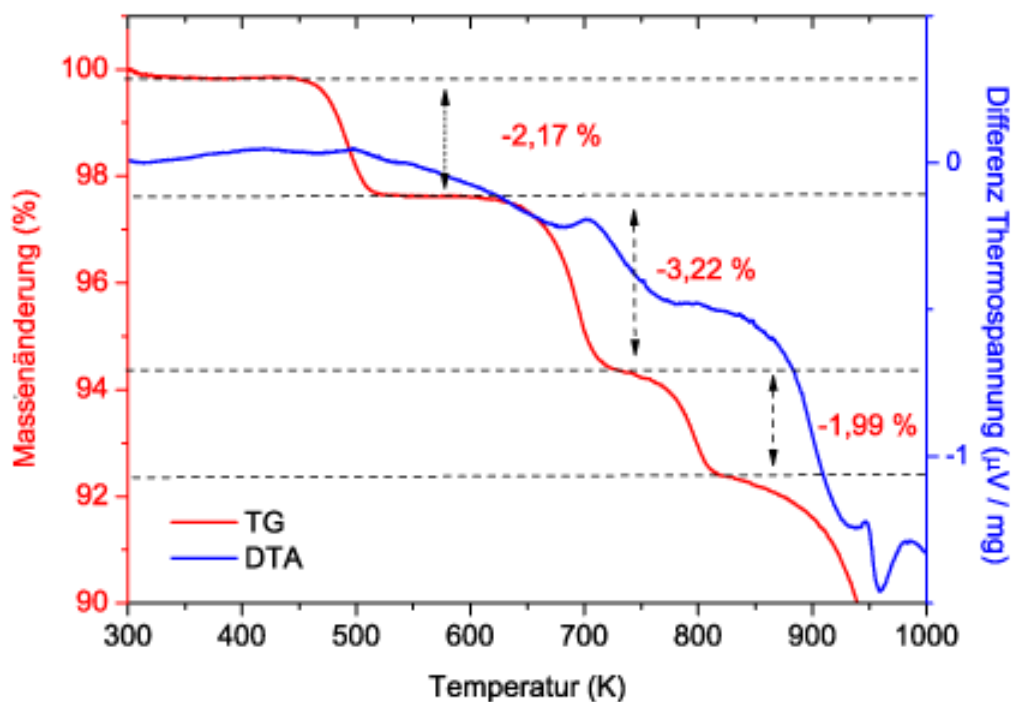
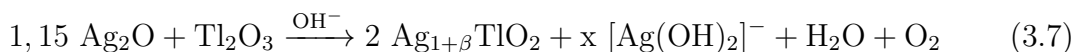


Abbildung 3.31: Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$. 20,1 mg Einwaage, Aufheizrate: $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$, Ar-Atmosphäre.

3.3.11 Darstellung von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$

$\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ lässt sich auf verschiedene Arten darstellen, erstmals wurde die Verbindung unter Sauerstoffhochdruck im Stahlautoklaven erhalten. Weitere Möglichkeiten zur Darstellung sind der Ionentausch in Nitratschmelzen und die Synthese unter Hochdruck in einer Piston-Zylinder-Pressen.

Bei der Synthese unter Sauerstoffhochdruck im Stahlautoklaven wird eine homogene Mischung von frisch gefälltem Ag_2O , frisch gefälltem Tl_2O_3 und 0,1 ml 1M-KOH für die Festkörperreaktion verwendet. Frisches Tl_2O_3 erhält man durch Fällung aus einer wässrigen Lösung von Thallium(III)-Nitrat mit KOH. Der entstehende dunkelbraune Niederschlag wird abfiltriert, mit Aceton und destilliertem Wasser gewaschen und bei 353 K im Trockenschrank getrocknet^[128]. Das gewählte Silber zu Thallium Verhältnis lag bei 1,15. Die Strukturlösung für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ zeigt wie die energiedispersive Mikroanalyse ein Silber-zu-Thallium-Verhältnis von $1+\beta$ zu 1. Überschüssig eingesetztes Silberoxid wird in der Kalilauge gelöst, es bildet sich $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ ^[5], welches nach der Reaktion abfiltriert wird. Die zugehörige Reaktionsgleichung zeigt (3.7).



Eine innigst gemörserte Mischung der beiden Edukte wird in ein einseitig verschweißtes Goldrohr (35 mm Länge, 9 mm Durchmesser) gegeben, mit 1M-KOH als Mineralisator versetzt und nach dem Verschließen im Autoklaven platziert. Der Autoklav wird mit 4 ml flüssigem Sauerstoff beschickt, mit dem Druckstopfen gasdicht verschlossen und in einen Röhrenofen gestellt. Der Autoklav wird nun in 10 Stunden auf 673 K erhitzt und die Temperatur für 200 Stunden gehalten. Dabei baut sich ein Sauerstoffpartialdruck von ca. 48 MPa auf. Anschließend wird der Autoklav in 200 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein typischer Ansatz besteht aus 266 mg Ag_2O (1,15 mmol), 457 mg Tl_2O_3 (1mmol) und 0,1 ml 1M-KOH. Das erhaltene schwarze, kristalline Produkt wird abfiltriert, mit bidestilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 353 K getrocknet.

Als Edukte zum Ionentausch in Nitratschmelzen dienten nach Hoppe^[98] dargestelltes $\beta\text{-NaTlO}_2$, AgNO_3 (Roth, > 99 %) und KNO_3 (Sigma-Aldrich, > 99 %). Ein typi-

scher Ansatz bestand aus ca. 700 mg NaTlO_2 und einer zwei-zu-eins-Mischung von AgNO_3 und KNO_3 im Überschuß (ca. 1,5 g). Die im Mörser homogenisierten Edukte wurden unter Ar in eine Glasampulle eingeschmolzen und für 50 Stunden bei 280 °C in einem Röhrenofen getempert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Ampulle geöffnet und das erhaltene Gemenge abfiltriert. Die überschüssigen Nitrats wurden mit reichlich bidestilliertem Wasser und Isopropanol ausgewaschen und das verbliebene $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ im Trockenschrank bei 353 K getrocknet.

Versuche zur Darstellung in einer Piston-Zylinder-Pressen wurden mit einer homogenen Mischung von 456,8 mg frisch gefälltem Tl_2O_3 (1 mmol), 208,6 mg frisch gefälltem Ag_2O (0,9 mmol) und 24,8 mg AgO (0,2 mmol, Alfa Aesar, 98 %) durchgeführt. Die Edukte wurden in Goldampullen (11 mm Länge, 4 mm Durchmesser) gegeben und diese luftdicht verschweißt. Nach dem Einbau der Proben in die Piston-Zylinder-Pressen wurden diese bei 420 °C und einem Druck von ca. 2 GPa für 24 Stunden getempert. Eingesetztes AgO diente als Oxidationsmittel, um eine Reduktion von Ag_2O zu elementarem Silber zu vermeiden.

3.3.12 Rasterelektronenmikroskopie, energiedispersive Mikroanalyse und chemische Analyse

Abbildung 3.32 zeigt eine typische Probe von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ unter dem Rasterelektronenmikroskop.

Deutlich zu erkennen ist der plättchenförmige Habitus, die Kristallform entspricht einem hexagonalen Prisma. Die Kristallitgröße liegt im Bereich von etwa 1 bis 10 μm . Das Silber zu Thallium Verhältnis für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ wurde an mehreren Einkristallen verschiedener Proben mittels EDX-Analyse bestimmt. Dabei wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV die AgL- und TlL-Röntgenemissionslinien gemessen und graphisch ausgewertet. Das gemessene Silber : Thallium-Verhältnis lag bei 1,05. Ein typisches Röntgenemissionsspektrum zeigt Abbildung 3.15. Durch Ionenaustausch in Nitratschmelzen dargestelltes $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ eignet sich besonders gut zur Aufklärung der chemischen Zusammensetzung. Das Silber-zu-Thallium-Verhältnis ist unabhängig von der Einwaage, da Silbernitrat im Überschuß eingesetzt wird und nicht umgesetztes Silbernitrat nach der Versuchsdurchführung ausgewaschen

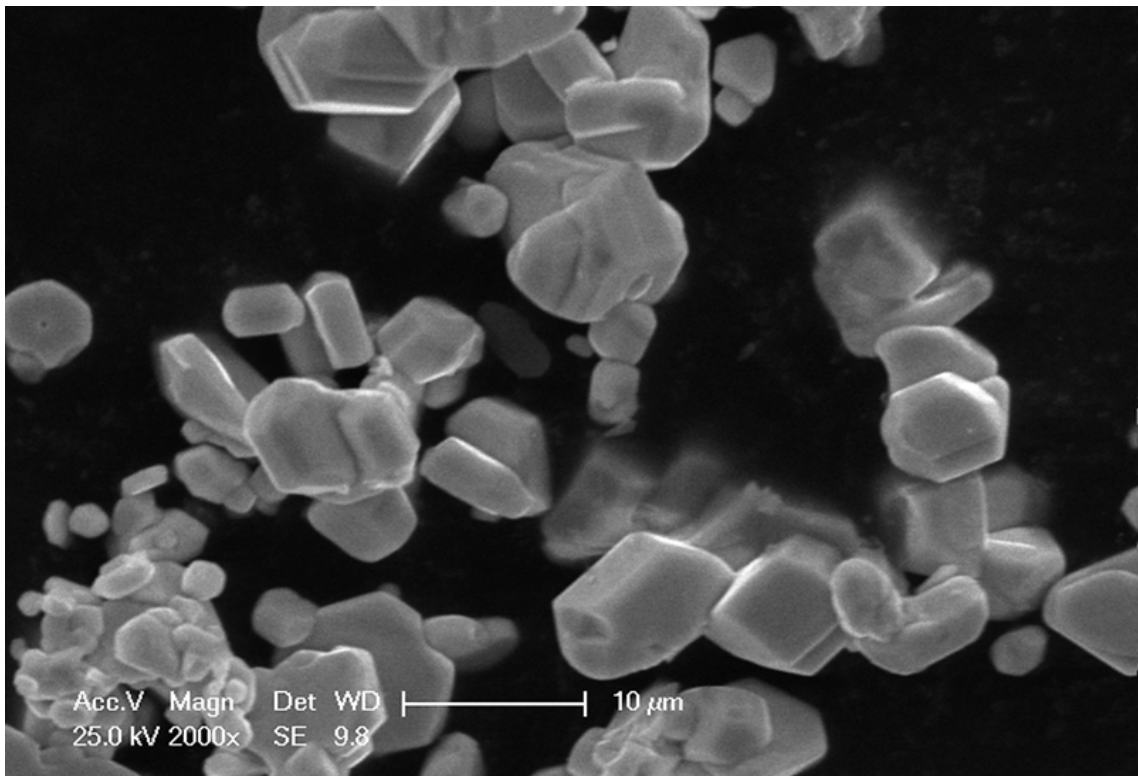


Abbildung 3.32: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TiO}_2$ -Kristallen bei 2000-facher Vergrößerung.

wird. Das mittels chemischer Analyse (ICP-OES) ermittelte Ag : Ti-Verhältnis lag zwischen 1,04 und 1,07. Somit ergibt sich eine Summenformel von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TiO}_2$ mit $\beta = 0,04 - 0,07$.

3.3.13 Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden mehrere Einkristalle aus einem Produktgemenge ausgewählt und auf einen Glasfaden aus Lindemannglas geklebt. Die präparierten Kristalle wurden auf einem Goniometerkopf befestigt und im Röntgenstrahl einer Präzessions-Kamera justiert. Die Präzessionsaufnahmen dienten zur Abschätzung der Kristallqualität. Der am besten streuende Einkristall wurde an einem Dreikreisdiffraktometer (Bruker AXS, Apex SMART-CCD) gemessen, um die integralen Reflexintensitäten zu bestimmen. Die aus der Einkristallstrukturan-

lyse erhaltenen Kristalldaten und die Messparameter der Datensammlung sind in Tabelle 3.10 aufgeführt. Die Kristallstrukturlösung gelang mit dem Programmpaket SHELXTL^[129] mit Hilfe direkter Methoden. Dabei wurden sämtliche Schweratomlagen bestimmt. Die Lage der Sauerstoffatome wurde mittels Differenzfouriersynthese bestimmt. Anschließend wurden die Auslenkungsparameter aller Atome zunächst isotrop, dann anisotrop verfeinert und eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Atomkoordinaten sind mit den Wyckhoff-Positionen in Tabelle 3.11, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 3.12 aufgeführt.

Tabelle 3.10: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ (Standardabweichung in Klammern).

Molekulargewicht	344,24
Temperatur	296(2) K
Gitterparameter	a = 3,4007(5) Å c = 37,522(12) Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Wellenlänge	0,71073 Å
Volumen	375,79(14) Å ³
Z	6
Dichte (berechnet)	9,127 g/cm ³
Kristallform,-farbe	hexagonale Plättchen, schwarz
Kristallgröße	0,1 × 0,1 × 0,01 mm ³
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	71,73 cm ⁻¹
F(000)	864
Messbereich in Θ	4,9 bis 32,3°
hkl Bereich	-5 ≤ h ≤ 5 -4 ≤ k ≤ 5 -54 ≤ l ≤ 54
gemessene Reflexe	3001
unabhängige Reflexe	214 [R(int) = 0,061]

Vollständigkeit bis $\Theta = 32,3^\circ$	97,1 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares über F^2
Restelektronendichte	6,478 / -2,643 e \AA^{-3}
Goodness-of-fit on F^2	1,352
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0392$, $wR_2 = 0,0834$
R Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0,0402$
Extinktionskoeffizient	0,0012(3)
Daten / Restraints / Parameter	3001 / 0 / 18

Tabelle 3.11: Atomkoordinaten und Wyckoff-Positionen für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	Besetzungsfaktor
Tl1	$6c$	0	0	0,08194(2)	1
Ag1	$3b$	0	0	0,5	1
Ag2	$9e$	0,5	0	0	0,39(1)
O1	$6c$	0	0	0,4449(4)	1
O2	$6c$	0	0	0,7168(5)	1

Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{11} und U_{22} für Ag2 sind deutlich zu hoch. Dies kann jedoch durch die Aufspaltung und der daraus resultierenden Teilbesetzung der Ag2-Position begründet werden. Die Ag2-Position kann normalerweise nur zu einem Drittel besetzt sein, da sich die Silberatome sonst zu sehr annähern. Da diese Position bei $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ jedoch mit dem Faktor $\frac{\beta}{2}$ überbesetzt ist, stoßen sich die Silberatome gegenseitig ein wenig ab. Einen wichtigen Hinweis dafür zeigt der Auslenkungsparameter U_{33} von Ag2, dieser liegt mit einem Wert von 0,036(3) im normalen Bereich. Daraus resultiert, dass sich die Silberatome nur innerhalb der

Schicht abstoßen und die Auslenkungsparameter vergrößern. Bei der Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur wird auf diesen Sachverhalt näher eingegangen. Der frei verfeinerte Besetzungsfaktor für Ag2 konvergiert bei einem Wert von 0,39(1), was einem Wert von $\beta = 0,09$ entspricht.

Tabelle 3.12: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ (Standardabweichung in Klammern).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0,0082(4)	0,0082(4)	0,0144(5)	0,0041(2)	0	0
Ag1	0,028(1)	0,028(1)	0,0084(11)	0,0142(5)	0	0
Ag2	0,121(6)	0,35(2)	0,036(3)	0,177(10)	-0,050(3)	-0,099(6)
O1	0,012(5)	0,012(5)	0,011(7)	0,006(2)	0	0
O2	0,013(5)	0,013(5)	0,012(7)	0,007(2)	0	0

Pulverförmige Proben von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ wurden nach dem Trocknen fein gemörsert und mit Ethanol auf einen Si(111)-Probenträger sedimentiert. Die Messung wurde an einem Bruker D8 Advanced mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm wurde im Bereich von $2\Theta = 5 - 105^\circ$ mit einer Meßzeit von 20 Stunden aufgenommen. Die Reflexe konnten rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterparametern $a = 3.40685(8) \text{ \AA}$ und $c = 37.5953(9) \text{ \AA}$ indiziert werden. Als Strukturmodell für die anschließende Rietveld-Verfeinerung dienten die Atompositionen der Einkristalldaten. Ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.13 angegeben.

Tabelle 3.13: Ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Rietveld-Verfeinerung für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ (Standardabweichung in Klammern).

Temperatur	293(2) K
Gitterparameter	a = 3.40685(8) Å c = 37.5953(9) Å
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Wellenlänge	1,5406 Å
Volumen	377.89(2) Å ³
Dichte (berechnet)	9.274(3) g/cm ³
Winkelbereich, Schrittweite	5–90 ° 2 Θ , 0.00853 ° 2 Θ
Diffraktometer	BRUKER D8 Advanced
Messzeit	20 h
R_{Bragg}	9,96
R_{exp}	8,5
R_p [125]	12,68
R_{wp} [125]	18,09
GoF	2,128
Besetzungsfaktor Ag2	0,3796(7)

Wie schon die Einkristalluntersuchung weicht der frei verfeinerte Besetzungsfaktor für Ag2 von der 1/3-Besetzung ab und bestätigt somit die Vermutung, dass sich überschüssiges Silber fehlgeordnet in den gekippten Silberschichten befindet. Der Wert des Besetzungsfaktors konvergiert bei 0,3796(7), was einer Überbesetzung von etwa 0,05 mol Ag und einem Wert $\beta = 0,075$ entspricht.

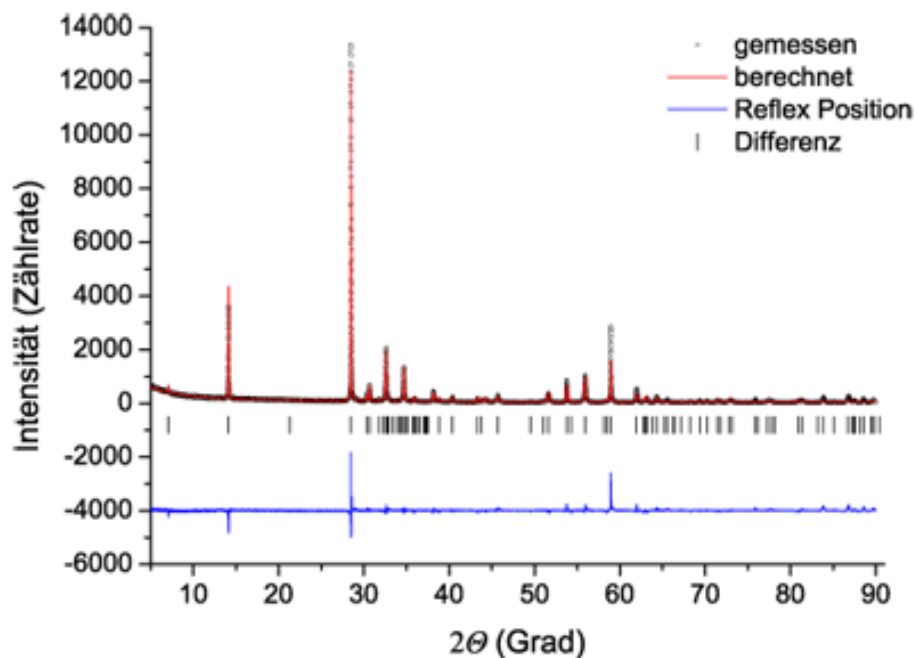


Abbildung 3.33: Röntgendiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TiO}_2$, gemessene Daten (Rauten), berechnetes Profil (rot), Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (schwarze Striche).

3.3.14 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TiO}_2$ lässt sich von der Delafossitstruktur ableiten, ist aber nicht mit bekannten Verbindungen isotyp. Die Schichten aus kantenverknüpften TiO_6 -Oktaedern alternieren mit Silberschichten und sind in c -Richtung gestapelt. Die Stapelfolge der Ti^{3+} -Kationen lautet "ABBCCA", die der Sauerstoffatome "ccacaababb" und die der Silberatome "cdadbd", wobei d für die fehlgeordneten, gekippten Silberschichten steht. Die Silberatome befinden sich zwischen TiO_6 -Oktaederschichten und sind wie im Delafossit linear von zwei Sauerstoffatomen koordiniert. In jeder zweiten Silberschicht sind die O–Ag–O-Bindungen nicht mehr parallel zur c -Achse, sondern gegen diese verkippt. Abbildung 3.34 zeigt eine Elementarzelle der Kristallstruktur von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TiO}_2$ (links) mit den aus dem Modell dichtester Kugelpackungen abgeleiteten Atompositionen sowie eine Schicht mit fehlgeordneten Silberatomen (rechts).

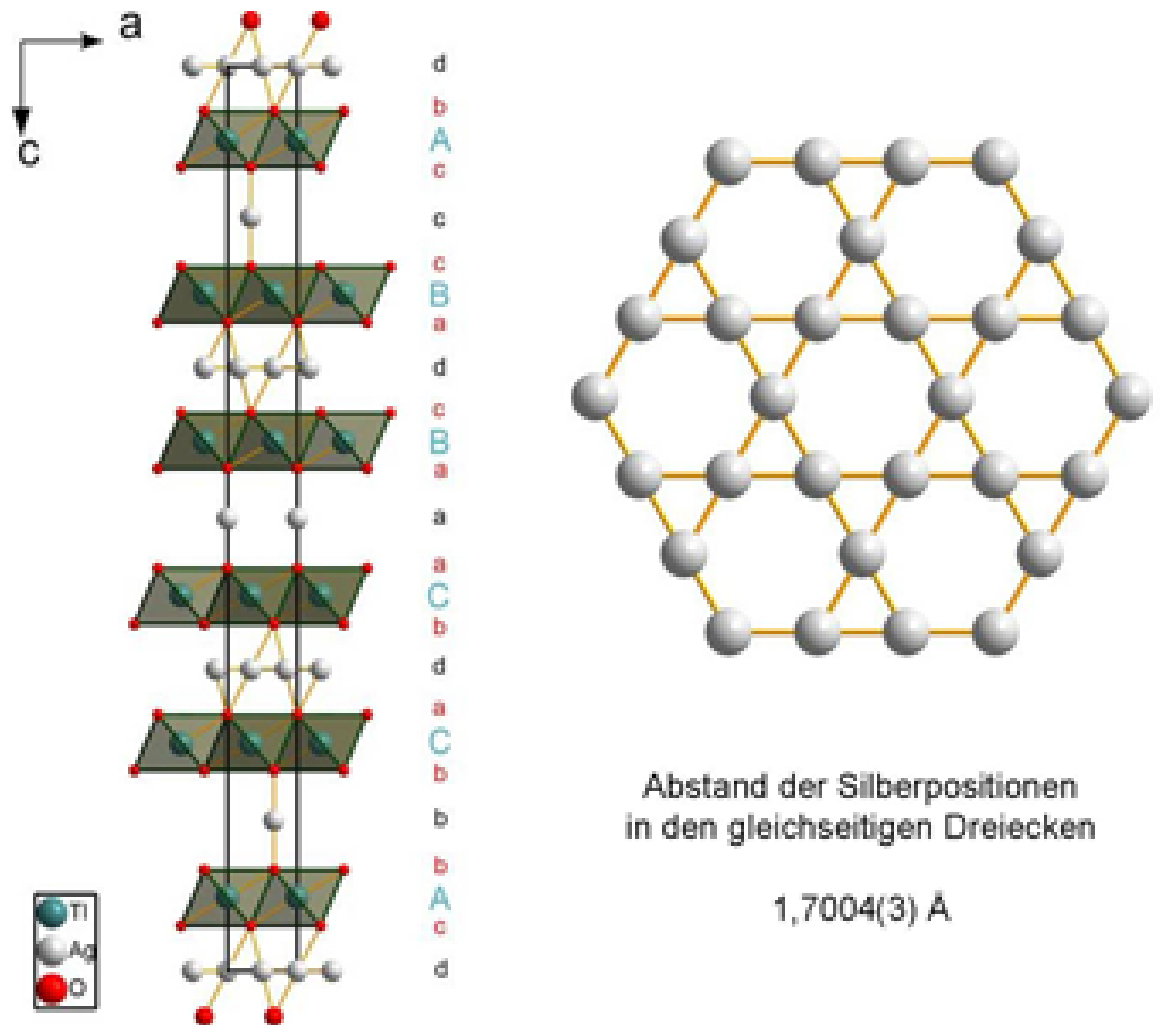


Abbildung 3.34: Kristallstruktur von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ (links), die Buchstaben rechts neben der Struktur bezeichnen die Positionen der Atome (grün = Tl, schwarz = Ag, rot = O). Schicht mit unterbesetzten Silberpositionen (rechts).

Der Silber–Silber–Abstand in den gekippten Silberschichten beträgt $1,7004(3) \text{ \AA}$, da dieser Abstand deutlich unter dem Silber–Silber–Abstand in elementarem Silber ($2,89 \text{ \AA}^{[12]}$) liegt, kann diese Splitposition höchstens zu einem Drittel besetzt werden. Da durch die chemische Analyse jedoch ein Überschuss von Silber zwischen 4 und 7 % festgestellt wurde und dieses sich zweifelsohne in den gekippten Schichten befindet, muss ein Teil der Silberatome in den Schichten fehlgeordnet sein. Selbst

die Addition des Abstandes mit dem doppelten Auslenkungsparameter U_{11} ergibt einen maximalen Abstand von $2,35 \text{ \AA}$ und liegt noch immer unterhalb der bislang kürzesten Silber–Silber–Abstände^[17] von $2,7 \text{ \AA}$.

3.3.15 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Die Feldstärken- und Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wurde durch eine Messung des magnetischen Verhaltens von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ in einem SQUID-Magnetometer bestimmt. $28,6 \text{ mg Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ wurden in ein Suprasil-Glasrohr (120 mm Länge, 4 mm Durchmesser) unter Helium eingeschmolzen und die molaren Suszeptibilitäten in einem Temperaturbereich von 2 - 330 K bei Feldstärken von 0,1 - 7 T gemessen. Dabei wurden Aufheiz- und Abkühlkurven gemessen. Anschließend wurden die Messwerte für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ um den Betrag des Leerrohres korrigiert. $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ weist diamagnetisches Verhalten mit annähernd konstanten Suszeptibilitäten auf. Abbildung 3.35 zeigt die gemessenen molaren Suszeptibilitäten bei einer Feldstärke von 7 T. Bei Temperaturen unterhalb von 50 K wird ein Anstieg der Messwerte beobachtet. Diese Abweichung vom idealen diamagnetischen Verhalten wird durch eine paramagnetische Verunreinigung verursacht.

Vorausgesetzt, die paramagnetische Verunreinigung werden von Teilchen mit Spin $s = \frac{1}{2}$ verursacht, ergibt sich für μ_{eff}^2 ein Wert von 3. Dividiert man nun die experimentell ermittelte Curie-Konstante C_{imp} durch $C_{imp,mol}$ und multipliziert den Wert mit 100, so erhält man den prozentualen Anteil der paramagnetischen Verunreinigung. Für $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ erhält man für χ_0 bei einem angelegten Magnetfeld von 7 T einen Wert von $-1,24 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ und eine paramagnetische Verunreinigung von 0,610 %. Der interpolierte Wert von χ_0 für $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ weicht von dem idealen Wert, berechnet aus den tabellierten diamagnetischen Inkrementen^[71] ($\chi_{dia} = -7,852 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$), ab, liegt aber in einem ähnlichen Bereich. Die Abweichung ist vermutlich auf subvalentes Silber zurückzuführen, dass einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (Pauli-Paramagnetismus) zeigt.

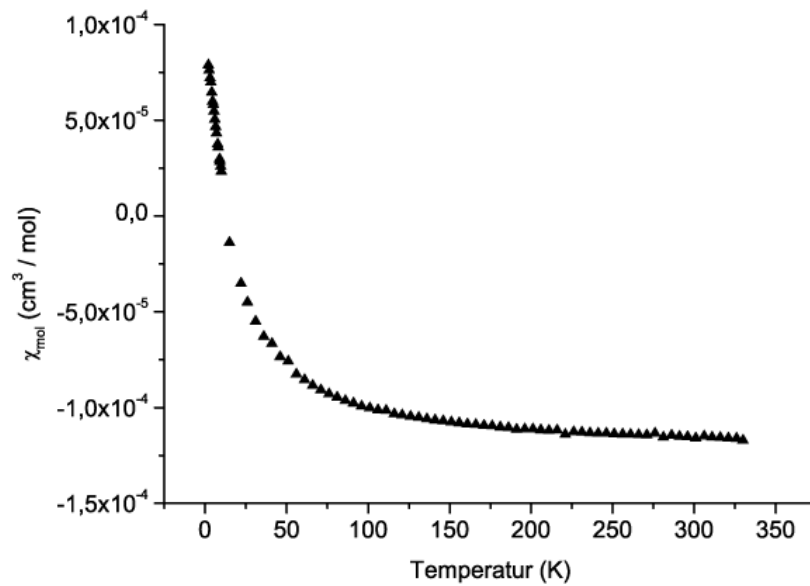


Abbildung 3.35: Temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ bei einem Magnetfeld von 7 T.

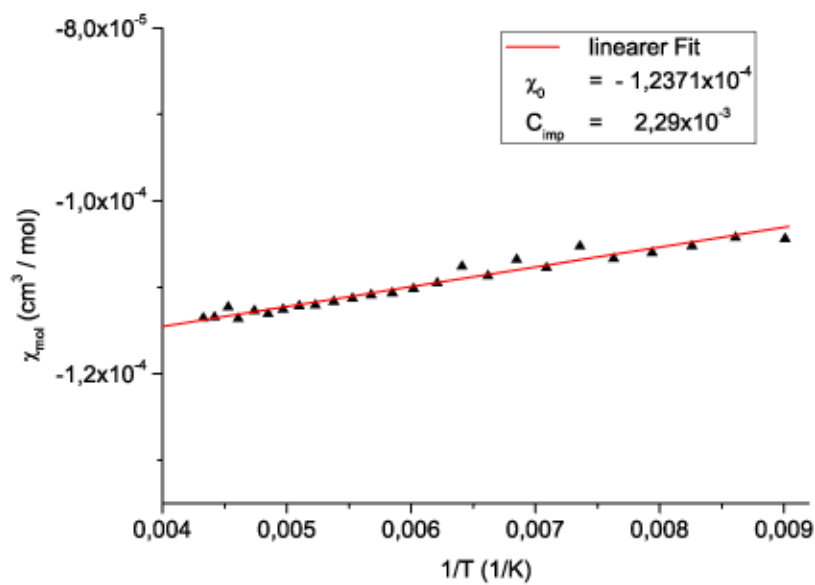


Abbildung 3.36: Molsuszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ aufgetragen gegen die reziproke Temperatur für $T > 130$ K.

3.3.16 Leitfähigkeitsmessungen

Der mittlere Widerstand von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ wurde an einer kristallinen Probe nach der Standard-Vier-Punkt-Methode in einem Temperaturbereich von 5–300 K bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.37 dargestellt.

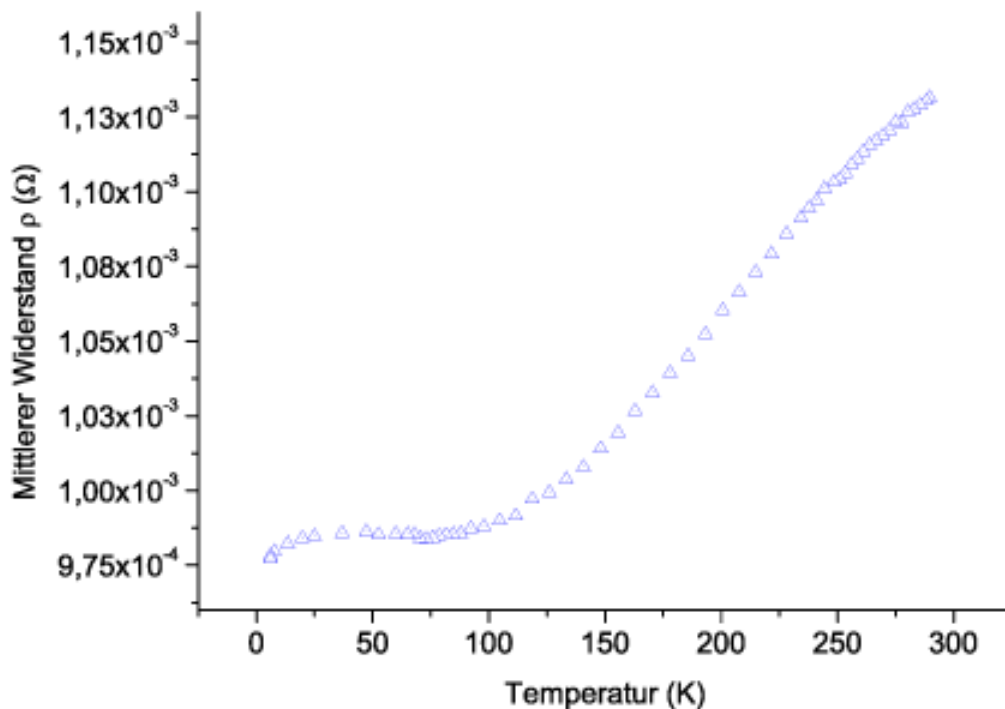


Abbildung 3.37: Temperaturabhängige Messung des mittleren Widerstandes von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$.

Der mittlere Widerstand bei 293 K beträgt $\rho = 1,13 \times 10^{-3} \Omega$. Er fällt mit abnehmender Temperatur bis ca. 120 K monoton ab. $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ verhält sich in diesem Temperaturbereich wie ein metallischer Leiter. Im Bereich von 20 - 120 K ist praktisch keine Verringerung des mittleren Widerstandes zu erkennen. Dies dürfte auf eine Verunreinigung der Probe zurückgeführt werden. Unterhalb 20 K fällt der spezifische Widerstand wieder ab. Ein supraleitendes Verhalten von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ konnte im beobachteten Temperaturbereich jedoch nicht festgestellt werden.

Die spezifische Leitfähigkeit von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ wurde an einem Pulverpressling (0,8

mm Dicke, 6 mm Durchmesser) bei Raumtemperatur gemessen. Die spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beträgt $14,83 \frac{\text{S}}{\text{m}}$, der spezifische Widerstand $6,74 \times 10^{-3} \frac{\Omega}{\text{m}}$.

3.3.17 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Um den Bindungszustand des Silbers in $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ zu charakterisieren, wurden die Bindungsenergien von Ag_2O , Ag und $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ aufgenommen und miteinander verglichen. Abbildung 3.38 zeigt die Spektren der Ag–3d-Banden, aufgrund einer Spin-Bahn-Kopplung spalten diese in $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ auf. Die $3d_{5/2}$ -Bande von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ liegt bei 368,1 eV und ist somit im Vergleich mit elementarem Silber (368,2 eV) um 0,1 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Somit liegt die Bindungsenergie der Ag– $3d_{5/2}$ -Banden von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ zwischen den Bindungsenergien von elementarem Silber und Ag_2O (367,8 eV). Da eine Erhöhung der Oxidationsstufe normalerweise eine Verschiebung hin zu größeren Bindungsenergien bewirkt, handelt es sich um einen inversen Trend, der bereits für Ag-Delafossite beschrieben ist^[130]. Die Asymmetrie des $3d_{5/2}$ -Peaks weist darauf hin, dass ein kleiner Teil der Silberatome ein geändertes Bindungsverhalten hin zu elementarem Silber zeigt.

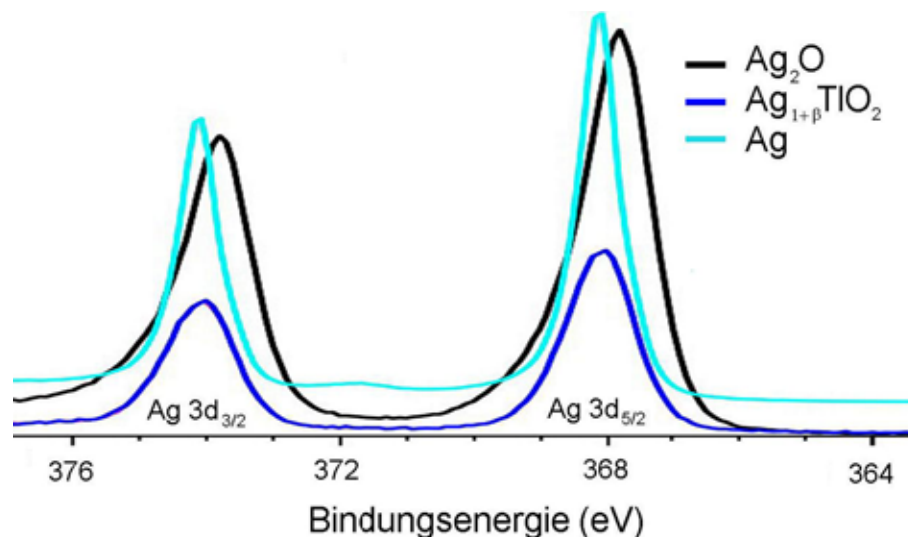
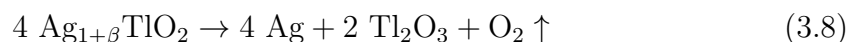


Abbildung 3.38: XPS-Spektren der Ag–3d-Banden von Ag_2O , $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ und Ag. Al- K_α -Strahlung, kalibriert an der C–1s-Bande.

3.3.18 Untersuchung des thermischen Verhaltens

20,2 mg einer $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ -Probe wurde in einem Sinterkorundtiegel auf 1273 K erhitzt, die Heizrate betrug $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Die TG- und DTA-Kurven sind in Abbildung 3.39 dargestellt. Während der TG-Messung ist ein zweistufiger Massenverlust zu beobachten. Bei etwa 770 K wird ein Masseverlust von 2,4 % beobachtet, der auf eine einstufige Zersetzung von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ nach folgender Reaktionsgleichung hinweist:



Der in der TG beobachtete Massenverlust von 2,4 % stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 2,32 % aus der Reaktionsgleichung (3.8) überein. Der bei $T > 800 \text{ K}$ einsetzende Masseverlust ist auf die Sublimation von Thalliumoxid zurückzuführen.

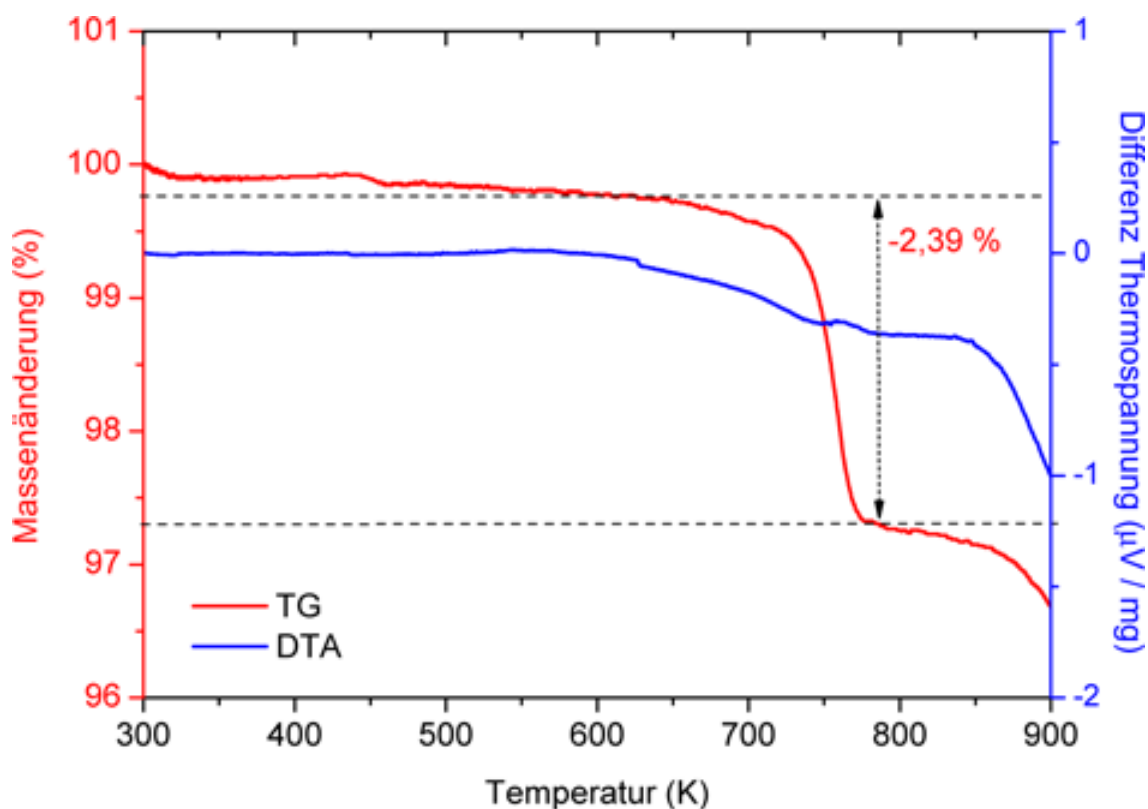
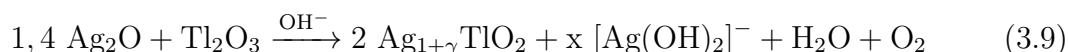


Abbildung 3.39: Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$. 20,2 mg Einwaage, Aufheizrate: $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$, Ar-Atmosphäre.

3.3.19 Darstellung von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$

Die Darstellung von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ gelang sowohl im Hydrothermalautoklaven als auch durch Umsetzung von Ag_2O und Tl_2O_3 in konzentrierter Kalilauge unter Atmosphärendruck.

Phasenreines δ - AgTlO_2 wurde aus einer optimierten hydrothermalen Synthese in einer wässrigen, 50-%igen KOH-Lösung gewonnen. Frisch gefälltes Ag_2O und frisch gefälltes Tl_2O_3 dienten dabei als Edukte. Ein typischer Ansatz bestand aus 324 mg Ag_2O (1,4 mmol), 457 mg Tl_2O_3 (1 mmol) und 15 ml 50-%iger KOH. Die homogenisierte Mischung wurde im Hydrothermalautoklaven für 7 - 14 Tage bei 413 - 473 K getempert. Nach der Reaktion wurde das kristalline Produkt abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ bildet gegen Luft und Feuchtigkeit stabile schwarze, plättchenförmige Kristalle. Das eingesetzte Silber–zu–Thallium–Verhältnis lag bei 1,4. Die mit ICP–OES erhaltenen Ergebnisse der chemischen Analyse zeigen ein Silber–zu–Thallium–Verhältnis von 1,05. Der Überschuss an eingesetztem Silberoxid wird in der Kalilauge als $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$ gelöst, welches bei der Filtration des Produkts ausgewaschen wird. Die zugehörige Reaktionsgleichung zeigt (3.9).



Bei der Umsetzung in konzentrierter Kalilauge wurden Mischungen der frisch gefällten Oxide Ag_2O und Tl_2O_3 verwendet. Ca. 700 mg einer Mischung mit einem Ag : Tl–Verhältnis von 1,5 wurden mit 15 ml 50-%iger KOH in einen Teflonbecher ($V = 30$ ml) gegeben und für 24 Stunden im Sandbad erhitzt. Das kristalline Produkt wurde anschließend abfiltriert, mit bidestilliertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei ca. 80 °C getrocknet.

3.3.20 Rasterelektronenmikroskopie, Energiedispersive Mikroanalyse und chemische Analyse

Abbildung 3.40 zeigt eine typische Probe von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ unter dem Rasterelektronenmikroskop.

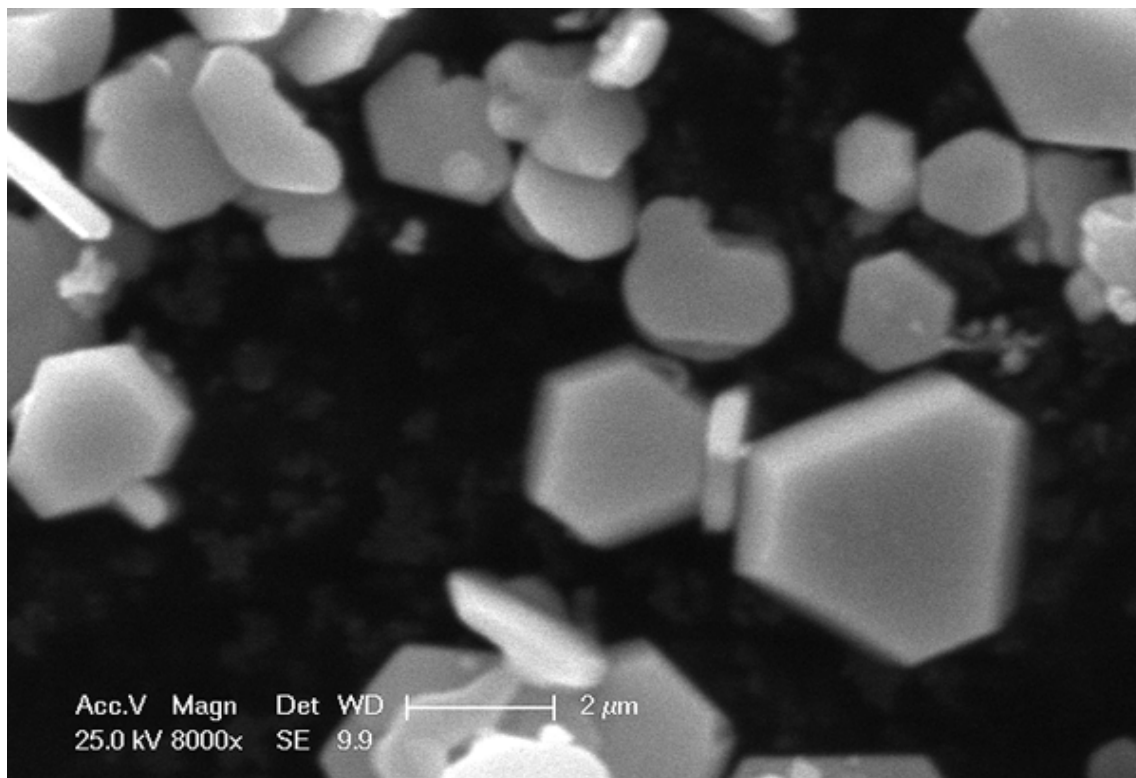


Abbildung 3.40: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$ -Kristallen bei 8000-facher Vergrößerung.

Deutlich zu erkennen ist der plättchenförmige Habitus, die Kristallform entspricht einem trigonalen Prisma. Die Kristallitgröße liegt im Bereich von etwa 0,5 bis 2,5 μm . Das Silber-zu-Thallium-Verhältnis für $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$ wurde an mehreren Einkristallen verschiedener Proben mittels EDX-Analyse bestimmt. Dabei wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV die AgL- und TlL-Röntgenemissionslinien gemessen und graphisch ausgewertet. Das gemessene Silber : Thallium-Verhältnis lag zwischen 0,97 und 1,02. Ein typisches Röntgenemissionsspektrum zeigt Abbildung 3.15. Das mittels chemischer Analyse (ICP-OES) ermittelte Ag : Tl-Verhältnis liegt dagegen bei 1,05. Somit ergibt sich eine Summenformel von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$ mit $\gamma = 0,05$.

3.3.21 Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden mehrere Einkristalle aus einem Produktgemenge ausgewählt und auf einen Glasfaden aus Lindemannglas geklebt. Die präparierten Kristalle wurden auf einem Goniometerkopf befestigt und im Röntgenstrahl einer Präzessions-Kamera justiert. Die Präzessionsaufnahmen dienten zur Abschätzung der Kristallqualität. Der am besten streuende Einkristall wurde an einem Dreikreisdiffraktometer (Bruker AXS, Apex SMART-CCD) gemessen, um die integralen Reflexintensitäten zu bestimmen. Die aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Kristalldaten und die Messparameter der Datensammlung sind in Tabelle 3.14 aufgeführt. Die Kristallstrukturlösung gelang mit dem Programmpaket SHELXTL^[129] mit Hilfe direkter Methoden. Dabei wurden sämtliche Schweratomlagen bestimmt. Die Lage der Sauerstoffatome wurde mittels Differenzfouriersynthese bestimmt. Anschließend wurden die Auslenkungsparameter aller Atome zunächst isotrop, dann anisotrop verfeinert und eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Atomkoordinaten sind mit den Wyckhoff-Positionen in Tabelle 3.15, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 3.16 aufgeführt.

Tabelle 3.14: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ (Standardabweichung in Klammern).

Molekulargewicht	344,24
Temperatur	296(2) K
Gitterparameter	$a = 3,4037(5) \text{ \AA}$ $c = 56,734(9) \text{ \AA}$
Kristallsystem	rhomboedrisch
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$
Volumen	$569,22(15) \text{ \AA}^3$
Z	9
Dichte (berechnet)	$9,038 \text{ g/cm}^3$
Kristallform,-farbe	hexagonale Plättchen, schwarz
Kristallgröße	$0,2 \times 0,2 \times 0,01 \text{ mm}^3$

Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	71,03 cm^{-1}
F(000)	1296
Messbereich in Θ	1,1 bis 29,0 °
hkl -Bereich	$-4 \leq h \leq 4$ $-4 \leq k \leq 4$ $-75 \leq l \leq 75$
gemessene Reflexe	2119
unabhängige Reflexe	260 [R(int) = 0,035]
Vollständigkeit bis $\Theta = 29,0^\circ$	97,1 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares über F^2
Restelektronendichte	5,58 / -3,19 e \AA^{-3}
Goodness-of-fit (F^2)	1,36
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0342$, $wR_2 = 0,0839$
R Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0,0351$
Extinktionskoeffizient	0,0012(3)
Daten / Restraints / Parameter	2119 / 0 / 22

Tabelle 3.15: Atomkoordinaten und Wyckoff-Positionen für $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	Besetzungsfaktor
Tl1	$3a$	0	0	0	1
Tl1	$6c$	0,33333	0,66667	0,11238(2)	1
Ag1	$6c$	0,66667	0,33333	0,05627(3)	1
Ag2	$9d$	0,83333	0,16667	0,16667	0,363
O1	$6c$	0,66667	0,33333	0,0929(3)	1
O2	$6c$	0,66667	0,33333	0,0199(3)	1
O3	$6c$	0	0	0,1333(3)	1

Die anisotropen Auslenkungsparameter U_{11} und U_{22} für Ag2 sind deutlich zu hoch. Dies kann jedoch durch die Aufspaltung und der daraus resultierenden Teilbesetzung der Ag2-Position begründet werden. Die Ag2-Position kann normalerweise nur zu einem Drittel besetzt sein, da sich die Silberatome sonst zu sehr annähern. Da diese

Position bei $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ jedoch mit dem Faktor $\frac{2}{3}$ überbesetzt ist, stoßen sich die Silberatome gegenseitig ein wenig ab. Ein wichtiger Hinweis dafür zeigt der Temperaturfaktor U_{33} von Ag2, dieser liegt mit einem Wert von 0,031(2) im normalen Bereich. Daraus resultiert, dass sich die Silberatome nur innerhalb der Schicht abstoßen und die Auslenkungsparameter vergrößern. Der frei verfeinerte Besetzungsparameter der Ag2 Position liegt bei 0,363 und entspricht einer Überbesetzung von 0,03 mol Silber in jeder dritten Silberschicht. Daraus errechnet sich ein Wert für γ von 0,01. Dieser Gedankengang wird bestätigt, wenn man Ag2 von der 9d-Position auf eine 18h-Position setzt. Aus dem Ag–Ag-Abstand von 1,70 Å werden drei Abstände mit 1,119, 1,758 und 2,285 Å. Somit ergibt sich eine Größenordnung für den maximalen Ag–Ag-Abstand von 2,285 Å plus dem doppelten Temperaturfaktor U_{11} der in der Struktur verwirklicht werden kann. Da die Überbesetzung der Silberschicht lediglich bei ca. 6% liegt, kann die Strukturlösung als realistisch angesehen werden. Sowohl eine vermutete Zwillingsbildung als auch eine Symmetrierniedrigung in das monokline Kristallsystem zeigten keine andere Strukturlösung bzw. lieferten kein geordnetes Strukturmodell.

Tabelle 3.16: Anisotrope Auslenkungsparameter [Å^2] für $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ (Standardabweichung in Klammern).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl1	0,0129(4)	0,0129(4)	0,0180(6)	0,0065(2)	0	0
Tl1	0,0129(3)	0,0129(3)	0,0187(4)	0,0064(2)	0	0
Ag1	0,0306(8)	0,0306(8)	0,0130(8)	0,0153(4)	0	0
Ag2	0,114(5)	0,114(5)	0,031(2)	-0,053(6)	0,049(3)	-0,049(3)
O1	0,018(5)	0,018(5)	0,007(6)	0,009(3)	0	0
O2	0,014(5)	0,014(5)	0,012(7)	0,007(3)	0	0
O3	0,025(6)	0,025(6)	0,007(6)	0,012(3)	0	0

Pulverförmige Proben von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ wurden nach dem Trocknen fein gemörsert und in ein Markröhrchen aus Lindemanglas (Durchmesser 0,3 mm) gefüllt. Die Messung wurde an einem Bruker D8 Advanced mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 0,7093$ Å) bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm wurde im Bereich von $2\Theta = 0\text{--}60^\circ$ mit einer Messzeit von 52 Stunden aufgenommen. Die Reflexe konn-

ten rhomboedrisch in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterparametern $a = 3.403(2)$ Å und $c = 56.67(3)$ Å indiziert werden. Als Strukturmodell für die anschließende Rietveld-Verfeinerung dienten die Atompositionen der Einkristalldaten. Ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.17 angegeben.

Tabelle 3.17: Ausgewählte kristallographische Daten und Angaben zur Rietveld-Verfeinerung für $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ (Standardabweichung in Klammern).

Temperatur	293(2) K
Gitterparameter	$a = 3.403(2)$ Å $c = 56.67(3)$ Å
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$ (Nr. 166)
Wellenlänge	0.7093 Å
Volumen	$568.3(7)$ Å ³
Dichte (berechnet)	$9.05(1)$ g/cm ³
Winkelbereich, Schrittweite	$0-60^\circ 2\Theta$, $0.00553^\circ 2\Theta$
Diffraktometer	BRUKER D8 Advanced
Messzeit	52 h
R_{Bragg}	3,64
R_{exp}	6,09
$R_p^{[125]}$	5,74
$R_{wp}^{[125]}$	8,40
GoF	1,380
Besetzungsfaktor Ag2	0.3342(4)

Der frei verfeinerte Besetzungsfaktor für Ag2 weicht geringfügig von der 1/3-Besetzung ab und bestätigt somit die Vermutung, dass sich überschüssiges Silber fehlgeordnet in den gekippten Silberschichten befindet. Der Wert des Besetzungsfaktors konvertiert bei 0,3342(4), was einer Überbesetzung von etwa 0,001 mol Ag und einem Wert $\gamma = 0,0003$ entspricht.

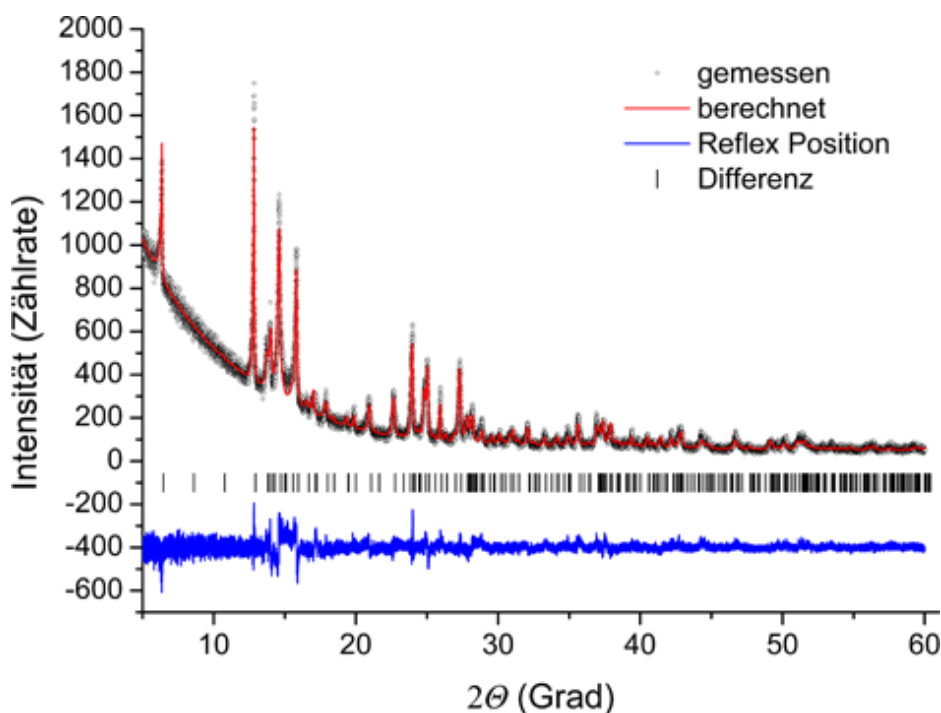


Abbildung 3.41: Röntgendiffraktogramm und Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$, gemessene Daten (Rauten), berechnetes Profil (rot), Differenzkurve (blau) und Reflexlagen (schwarze Striche).

3.3.22 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$ lässt sich aus der Delafossitstruktur ableiten, ist aber nicht isotyp mit bekannten Verbindungen. Die Schichten aus kantenverknüpften TiO_6 -Oktaedern alternieren mit Silberschichten und sind in c -Richtung gestapelt. Die Stapelfolge der Ti^{3+} -Kationen lautet "ABBCAABCCA", die der Sauerstoffatome "ccacaabbcbccaababb" und die der Silberatome "cdabdcadb", wobei d für die fehlgeordneten, gekippten Silberschichten steht. Die Silberatome befinden sich zwischen TiO_6 -Oktaederschichten und sind wie im Delafossit linear von zwei Sauerstoffatomen koordiniert. In jeder dritten Silberschicht sind die O–Ag–O-Bindungen nicht mehr parallel zur c -Achse angeordnet, sondern gegen diese verkippt. Abbildung 3.42 zeigt eine in a und b Richtung verdoppelte Elementarzelle der Kristallstruktur von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$ mit den aus dem Modell dichtester Kugelpackungen abgeleiteten Atompositionen. Eine Schicht mit fehlgeordneten Silberatomen zeigt Abbildung 3.34 (rechts).

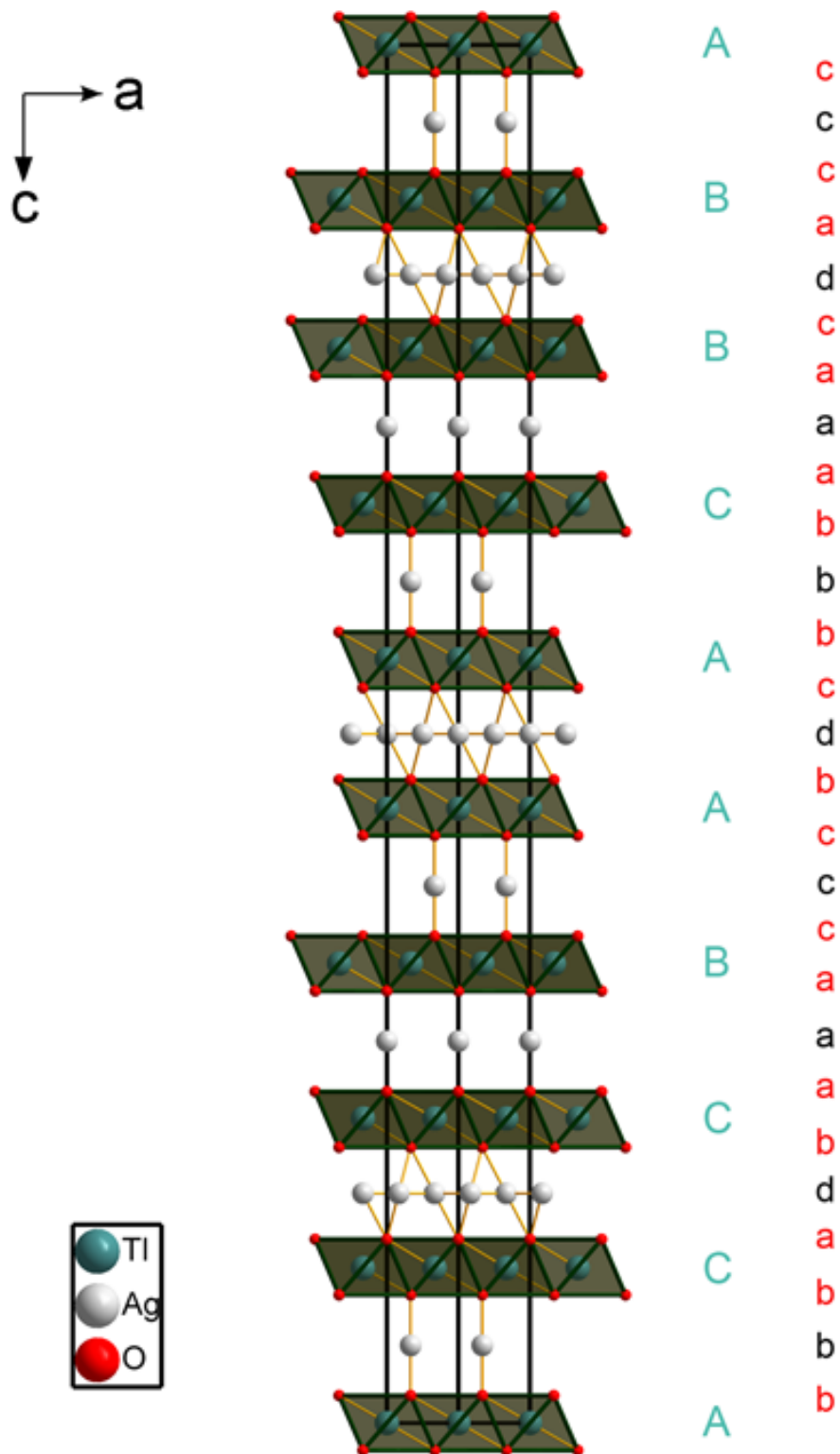


Abbildung 3.42: Kristallstruktur von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ die Buchstaben rechts neben der Struktur bezeichnen die Positionen der Atome (grün = Tl, schwarz = Ag, rot = O).

Der Silber–Silber–Abstand in den gekippten Silberschichten beträgt $1,7018(3) \text{ \AA}$. Da dieser Abstand deutlich unter dem Silber–Silber–Abstand in elementarem Silber ($2,89 \text{ \AA}^{[12]}$) liegt, kann diese Splitposition auf den ersten Blick höchstens zu einem Drittel besetzt werden. Da durch die chemische Analyse jedoch ein Überschuss von Silber mit 5 % festgestellt wurde und dieses sich zweifelsohne in den gekippten Schichten befindet, müssen die Silberatome in den Schichten teilweise fehlgeordnet sein. Selbst die Addition des Abstandes mit dem doppelten Auslenkungsparameter U_{11} ergibt einen maximalen Abstand von $1,93 \text{ \AA}$ und liegt noch immer unterhalb der bislang kürzesten Silber–Silber–Abstände^[17] von $2,7 \text{ \AA}$.

3.3.23 Transmissionselektronenmikroskopie

Wie bei $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ sind auch bei $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ die einzelnen Kristallite relativ dick und zersetzen sich leicht unter dem Elektronenstrahl. Von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ konnten trotz der Schwierigkeiten SAD– (Selected Area Diffraction), PED– (Precession Electron Diffraction) und HREM– (High Resolution Electron Microscopy) Aufnahmen angefertigt werden. $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ zeigt sowohl in HREM– als auch in SAD– und PED– Aufnahmen einen starken Moiré–Effekt in Richtung der c –Achse. Abbildung 3.43 zeigt einen Kristallit von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ im Transmissionselektronenmikroskop. Deutlich zu erkennen ist der Moiré–Effekt anhand des groben wellenförmigen Musters in der HREM–Aufnahme. In der Fouriertransformierten und in der SAD–Aufnahme zeigt sich dieser Effekt durch kleine Satellitenreflexe um einzelne Reflexe.

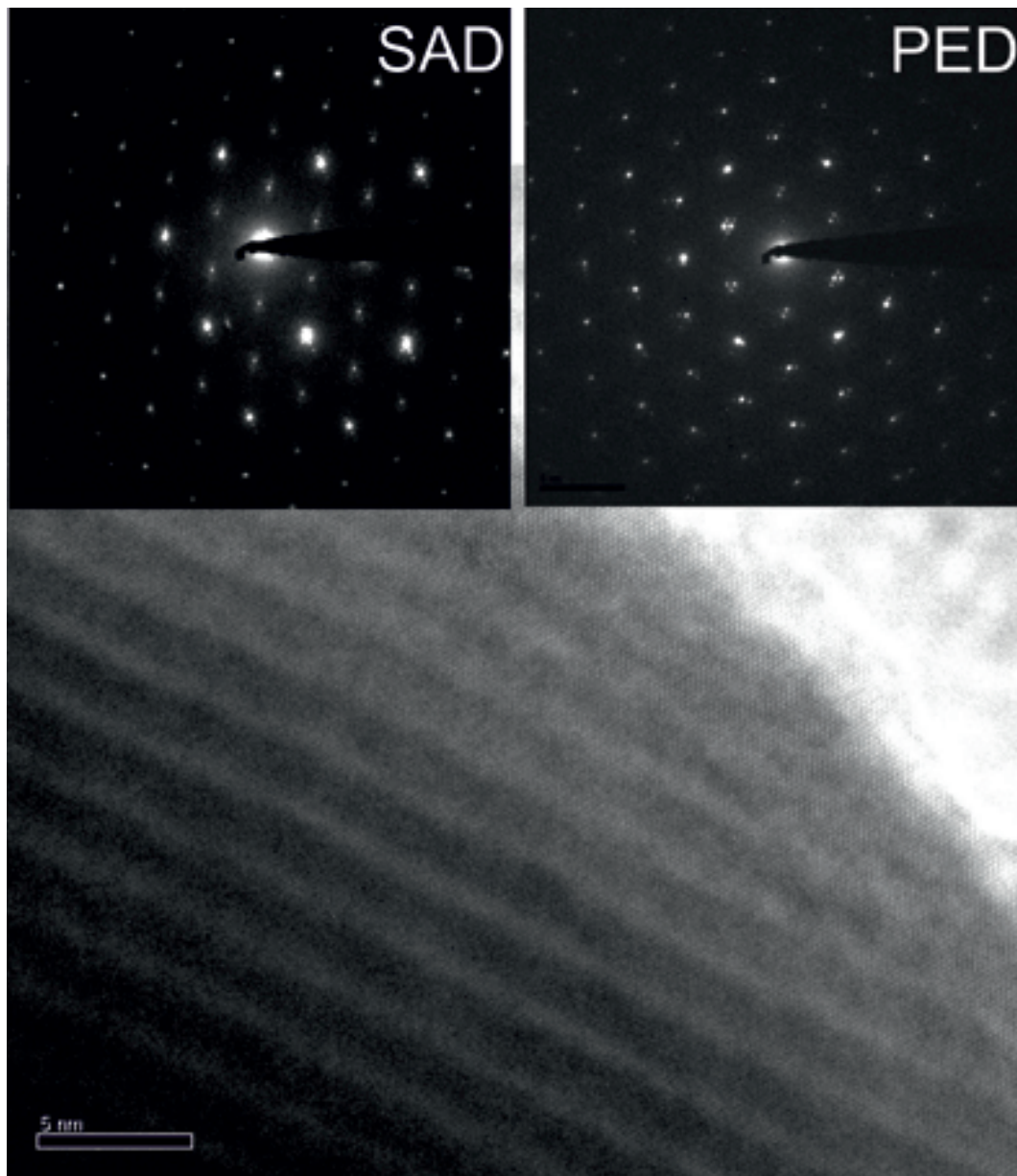


Abbildung 3.43: HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$ in Richtung [001], links oben ist eine SAD-Aufnahme, rechts oben eine PED-Aufnahme abgebildet.

Diverse Beugungsaufnahmen in Richtung [001], [100], [210], [310], [211] und [311] konnten im Einklang mit der Einkristallstrukturlösung von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$ zugeordnet werden und bestätigen ebenso wie die Kippserien das Modell. Abbildung 3.44 zeigt anhand der Strukturlösung berechnete sowie gemessene Beugungsbilder.

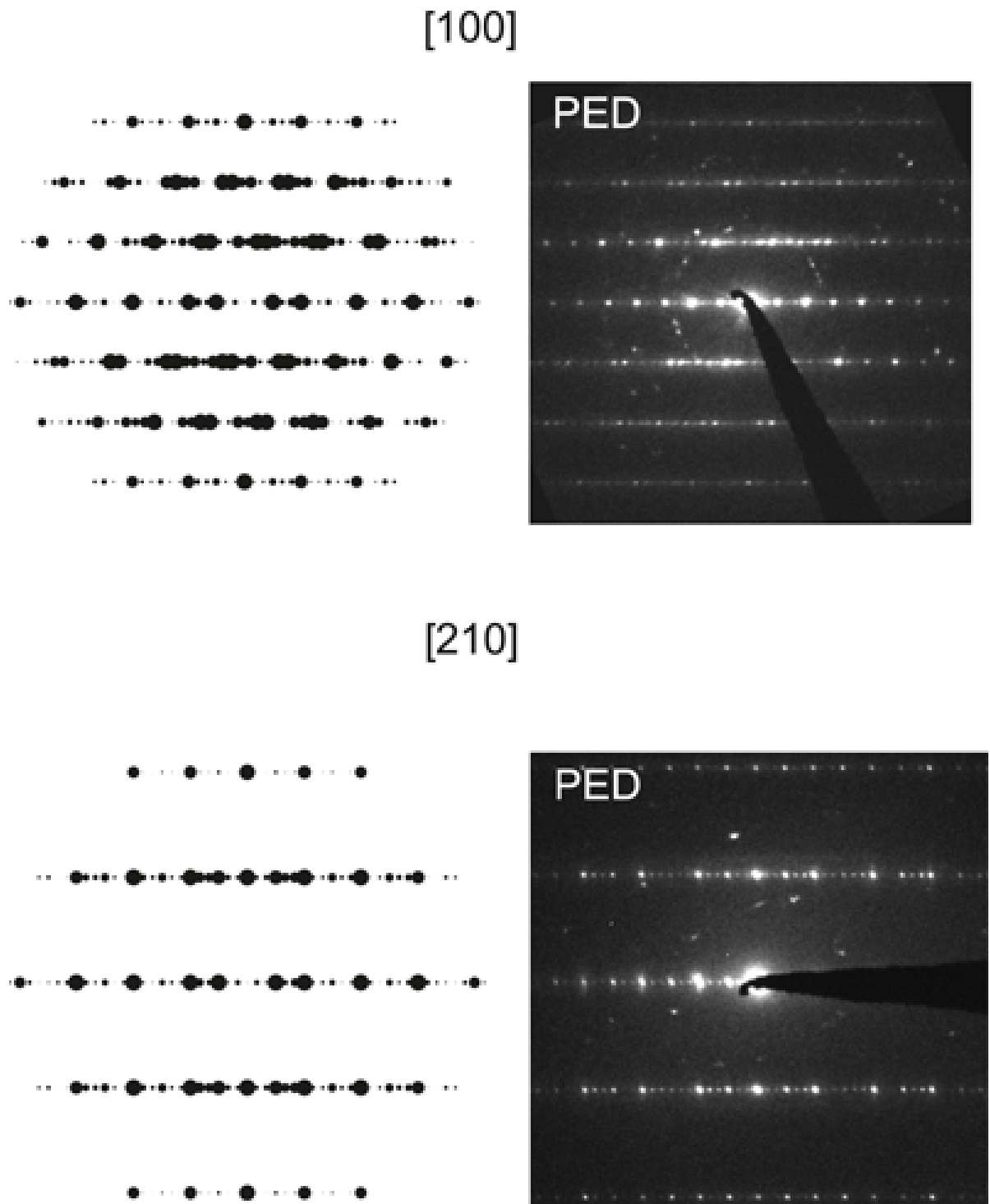


Abbildung 3.44: Simulierte Elektronenbeugungsaufnahme (links) und gemessene Elektronenbeugungsaufnahme (rechts) von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$, oben in Richtung [100] und unten in Richtung [210].

Auffällig bei $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$ Proben sind Variationen in Richtung $[100]$. Diese Variationen sind auf Stapelfehler in Richtung c -Achse zurückzuführen. Dabei werden zwei geordnete Stapelvarianten beobachtet. Zum einen erkennt man in HREM-Aufnahmen eine verdreifachte Identitätsperiode in Richtung der c -Achse von $18,9 \text{ \AA}$, dies entspricht dem Parameter c aus der Strukturlösung ($\frac{c}{3} = 18,91 \text{ \AA}$). Durch die Fehlordnung jeder dritten Silberschicht resultiert eine Überstruktur mit einer weiteren verdreifachung in c -Richtung in der Einkristallstrukturlösung. Abbildung 3.45 zeigt eine HREM-Aufnahme mit einer Gitterkonstanten $c = 18,9 \text{ \AA}$ sowie die zugehörige Fouriertransformierte.

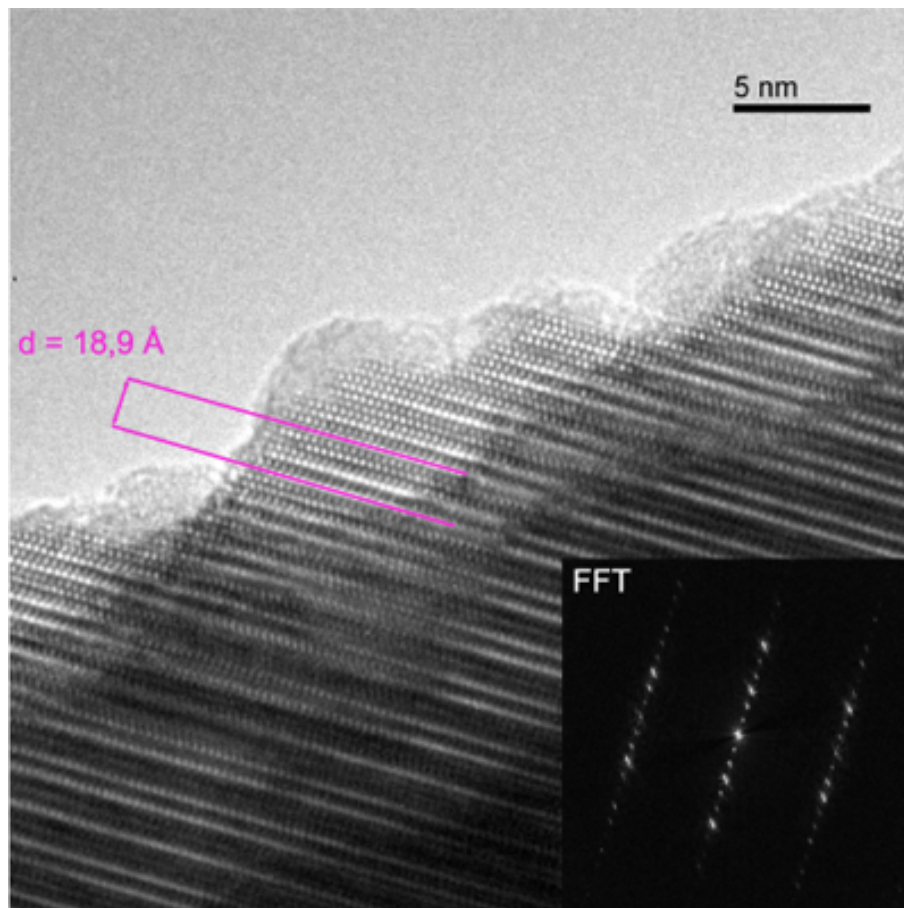


Abbildung 3.45: HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$, zu erkennen sind die geordneten, der Strukturlösung entsprechenden verdreifachten Schichten. Unten rechts ist das zugehörige Beugungsbild, berechnet aus der HREM-Aufnahme durch eine Fouriertransformation zu sehen.

Zum anderen werden Bereiche beobachtet, in denen die Identitätsperiode der c -Achse verdoppelt ist ($c = 12,56 \text{ \AA}$, Abb. 3.46). Die Ergebnisse der mittels EDX gemessenen Punktanalyse zeigen ein Ag/Tl-Verhältnis von 1,27 für Bereiche mit verdoppelter c -Achse.

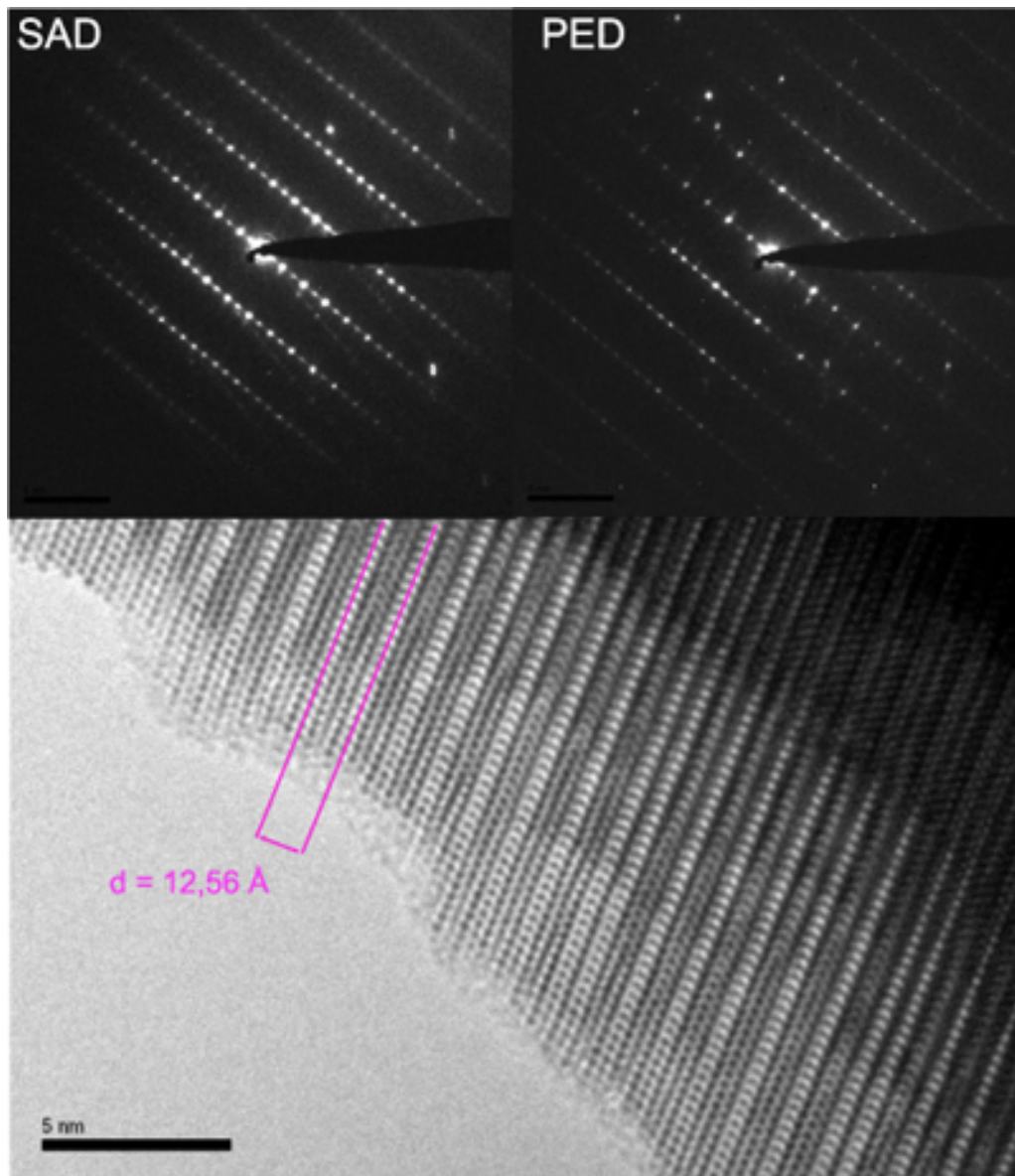


Abbildung 3.46: HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$, zu erkennen ist die Verdoppelung der Schichten in Richtung der c -Achse. Oben ist der reziproke Raum, gemessen im PED-Modus (rechts) und SAD-Modus (links), zu sehen.

Zudem werden Bereiche beobachtet, in denen die Stapelordnung der Schichten verloren geht. Abbildung 3.47 zeigt eine HREM-Aufnahme eines solchen Bereiches, die Aufnahmen des reziproken Raums zeigen, dass man dem Gitterparameter c keinen Wert mehr zuordnen kann und es sich um eine diffuse Stapelung der Schichten handelt.

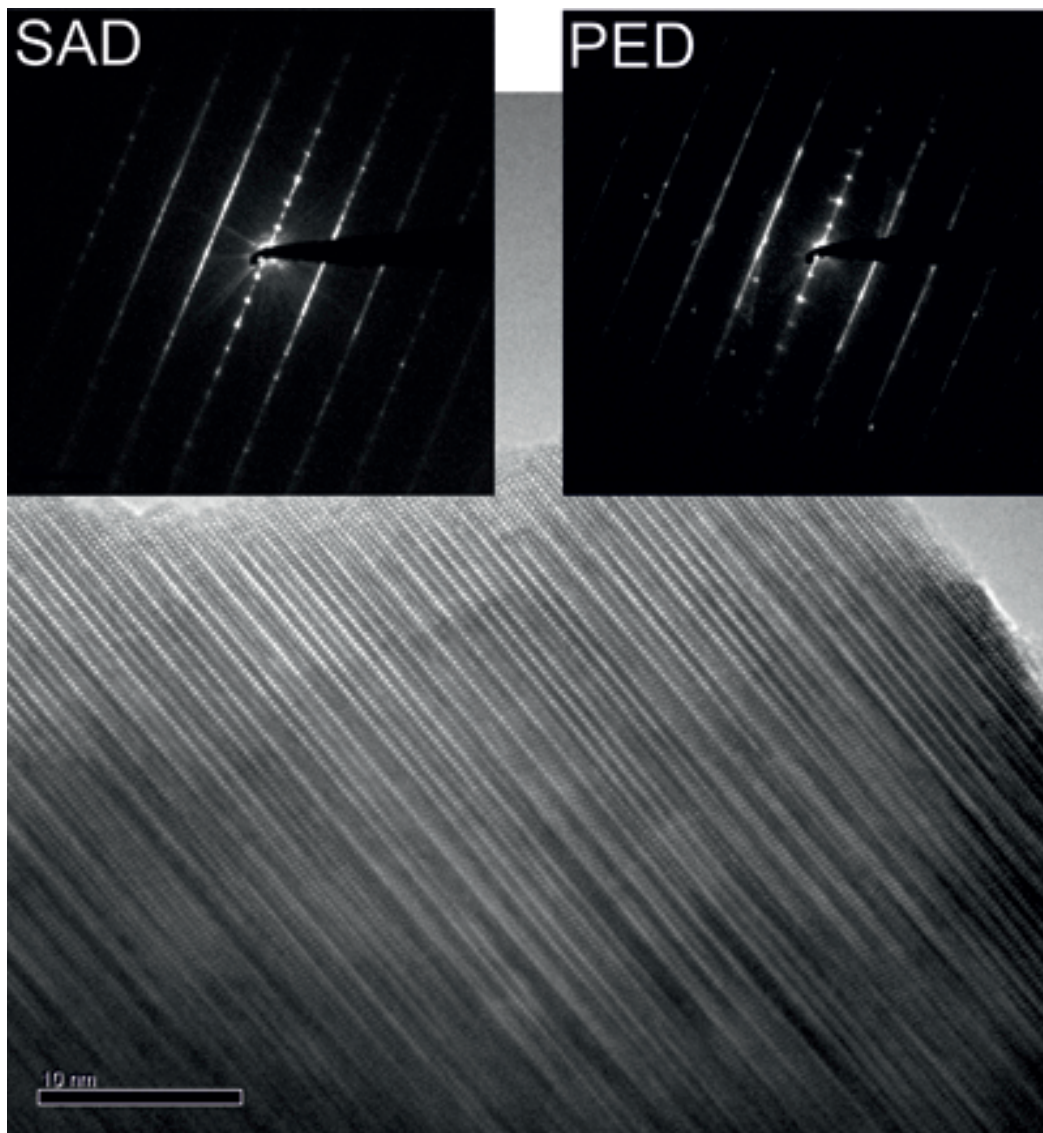


Abbildung 3.47: HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$, zu erkennen ist die diffuse Stapelung der Schichten. Oben ist der reziproke Raum, gemessen im PED-Modus (rechts) und SAD-Modus (links), zu sehen.

Abbildung 3.48 zeigt, dass die Variationen in Richtung der c-Achse nicht nur in verschiedenen Kristalliten auftreten. Vielmehr können alle drei Variationen in einem sehr kleinen Bereich (ca. 26×8 nm) beobachtet werden.

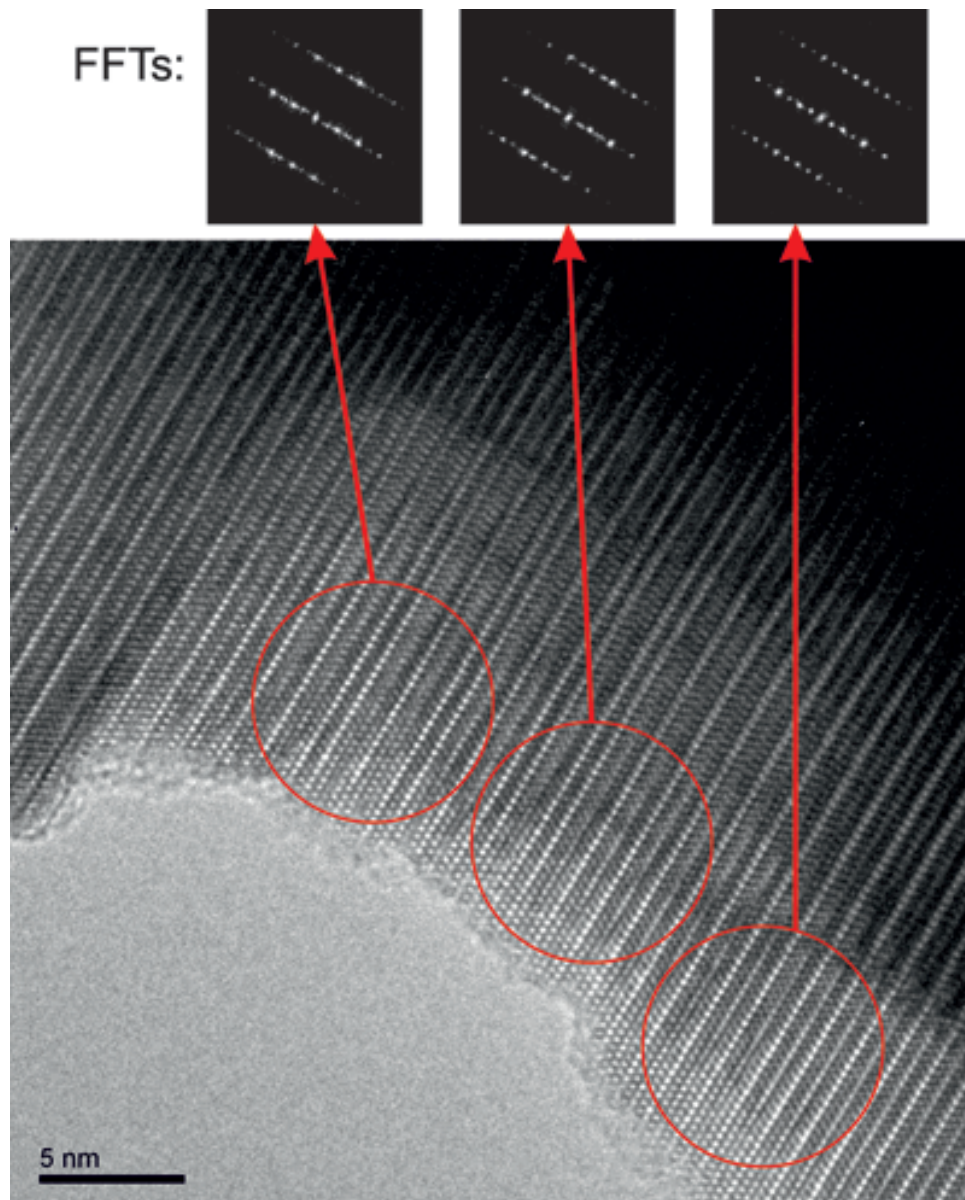


Abbildung 3.48: HREM-Aufnahme von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$, zu erkennen sind die verschiedenen Stapelvariationen in Richtung der c-Achse. Oben ist der reziproke Raum, berechnet aus der HREM-Aufnahme durch eine Fouriertransformation der einzelnen Bereiche zu sehen (links für die verdreifachte c-Achse, in der Mitte für eine diffuse c-Achse und rechts für die verdoppelte c-Achse).

3.3.24 Messung der magnetischen Suszeptibilität

Um die Feldstärken- und Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zu bestimmen, wurde das magnetische Verhalten von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ in einem SQUID-Magnetometer gemessen. 84,4 mg $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ wurden hierzu in ein Suprasil-Glasrohr (120 mm Länge, 6 mm Durchmesser) unter Helium eingeschmolzen. Die Messung der molaren Suszeptibilitäten erfolgte in einem Temperaturbereich von 2 - 330 K bei Feldstärken von 0,1 - 7 T. Dabei wurden Aufheiz- und Abkühlkurven gemessen. Anschließend wurde eine Leerrohrmessung durchgeführt und die Messwerte für $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ korrigiert. $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ zeigt diamagnetisches Verhalten mit annähernd konstanten Suszeptibilitäten. Abbildung 3.49 zeigt die gemessenen molaren Suszeptibilitäten bei einer Feldstärke von 7 T. Bei Temperaturen unterhalb von 50 K wird ein Anstieg der Messwerte beobachtet. Diese Abweichung vom idealen diamagnetischen Verhalten wird durch eine paramagnetische Verunreinigung verursacht, welche nachfolgend diskutiert werden soll.

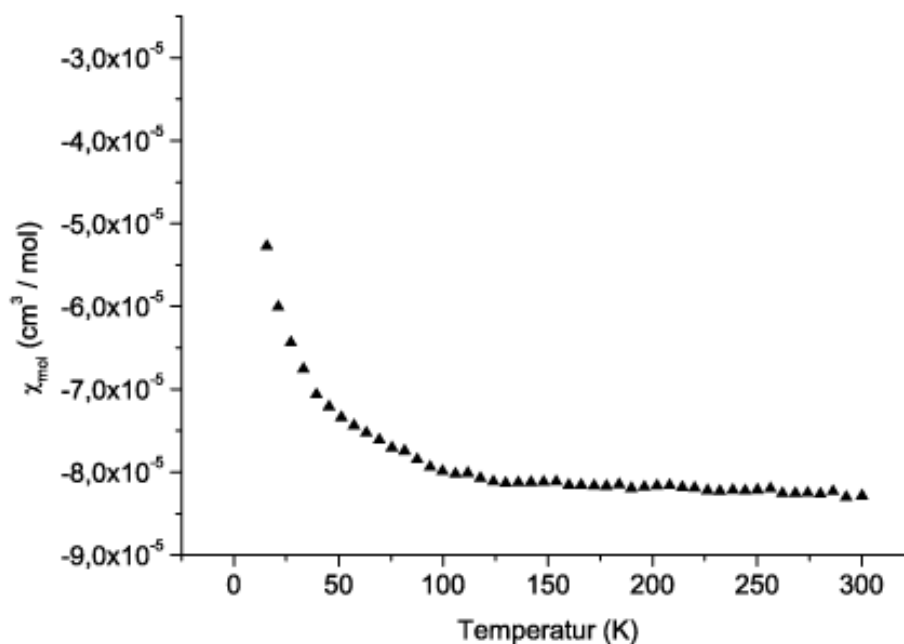


Abbildung 3.49: Temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ bei einem Magnetfeld von 7 T.

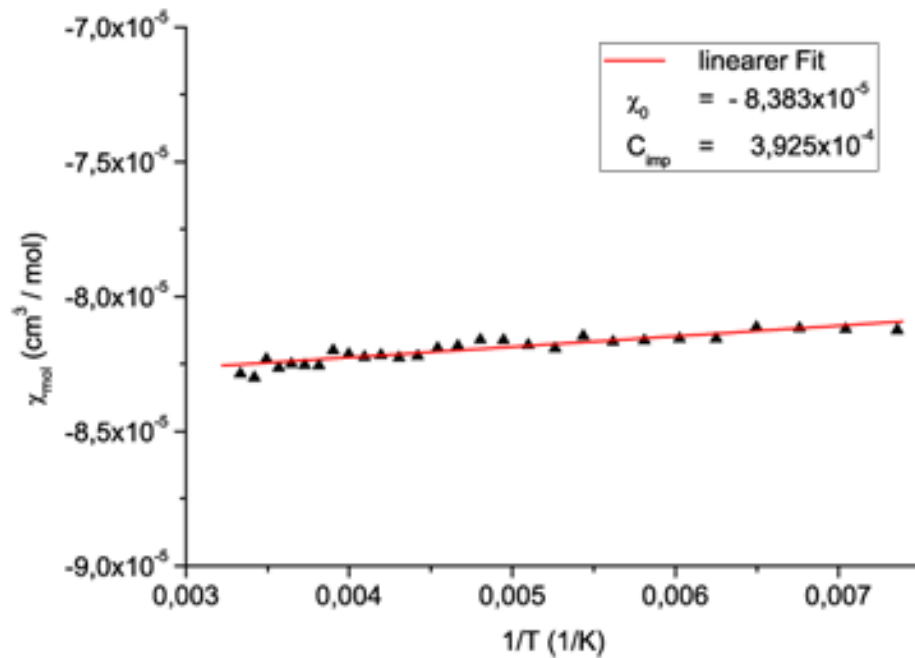


Abbildung 3.50: Molsuszeptibilität von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ aufgetragen gegen die reziproke Temperatur für $T > 130$ K.

Setzt man voraus, dass die paramagnetische Verunreinigung von Teilchen mit Spin $s = \frac{1}{2}$ verursacht wird, ergibt sich für μ_{eff}^2 ein Wert von 3. Dividiert man nun die experimentell ermittelte Curie-Konstante C_{imp} durch $C_{imp,mol}$ und multipliziert den Wert mit 100, so erhält man den prozentualen Anteil der paramagnetischen Verunreinigung. Für $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ erhält man für χ_0 bei einem angelegten Magnetfeld von 7 T einen Wert von $-8,383 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ und eine paramagnetische Verunreinigung von ca. 1 %. Der interpolierte Wert von χ_0 für $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ weicht vom idealen Wert, berechnet aus den tabellierten diamagnetischen Inkrementen^[71] ($\chi_{dia} = -7,852 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$), ab, liegt aber in einem ähnlichen Bereich. Die Abweichung ist vermutlich auf subvalentes Silber zurück zu führen, das einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus (Pauli-Paramagnetismus) zeigt.

3.3.25 Leitfähigkeitsmessungen

Der mittlere Widerstand von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ wurde an einem Einkristall in einem Temperaturbereich von 5–300 K bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3.51 dargestellt.

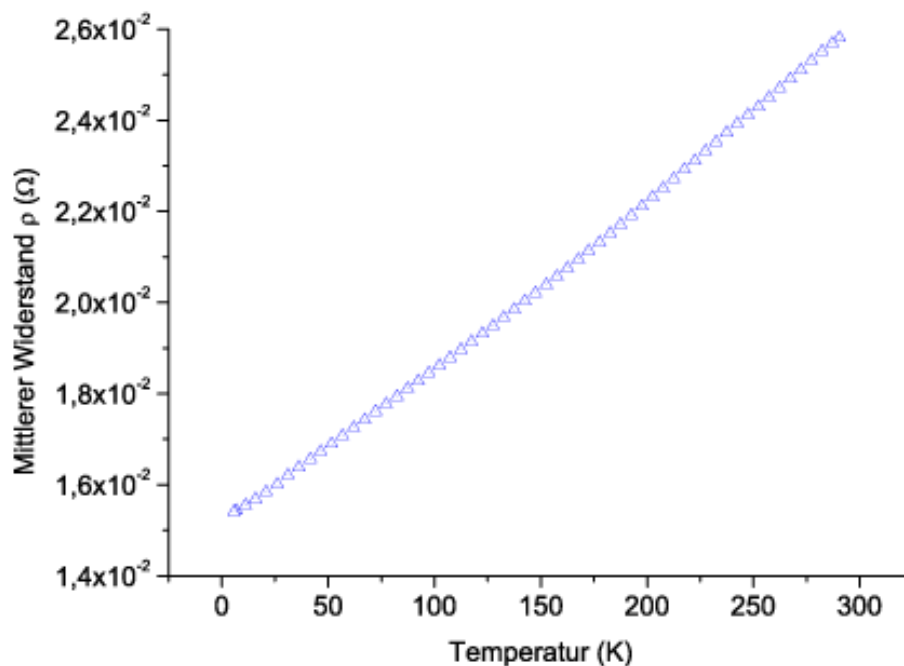


Abbildung 3.51: Temperaturabhängige Messung des mittleren Widerstandes von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$.

$\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ verhält sich im beobachteten Temperaturbereich wie ein metallischer Leiter. Der mittlere Widerstand bei 293 K beträgt $\rho = 2,58 \times 10^{-2} \Omega$ und fällt mit abnehmender Temperatur linear ab. Ein supraleitendes Verhalten von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ konnte im gemessenen Temperaturbereich nicht beobachtet werden.

Die spezifische Leitfähigkeit von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ wurde an einem Pulverpressling (0,5 mm Dicke, 6 mm Durchmesser) bei Raumtemperatur gemessen. Die spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beträgt $9,68 \frac{\text{S}}{\text{m}}$, der spezifische Widerstand $1,03 \times 10^{-2} \frac{\Omega}{\text{m}}$.

3.3.26 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Um den Bindungszustand des Silbers in $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ zu charakterisieren, wurden die Bindungsenergien von Ag_2O , Ag und $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ aufgenommen und miteinander verglichen. Abbildung 3.52 zeigt die Spektren der Ag-3d-Banden, aufgrund einer Spin-Bahn-Kopplung spalten diese in $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ auf. Die $3d_{5/2}$ -Bande von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ liegt bei 367,9 eV und ist somit im Vergleich mit elementarem Silber (368,2 eV) um 0,3 eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben. Somit liegt die Bindungsenergie der Ag- $3d_{5/2}$ -Banden von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ elementarem Silber und Ag_2O (367,8 eV). Da eine Erhöhung der Oxidationsstufe normalerweise eine Verschiebung hin zu größeren Bindungsenergien bewirkt handelt es sich um einen inversen Trend der bereits für Ag-Delafossite beschrieben ist^[130]. Die Asymmetrie des $3d_{5/2}$ -Peaks weist darauf hin, dass ein sehr kleiner Teil der Silberatome ein geändertes Bindungsverhalten hin zu elementarem Silber zeigen.

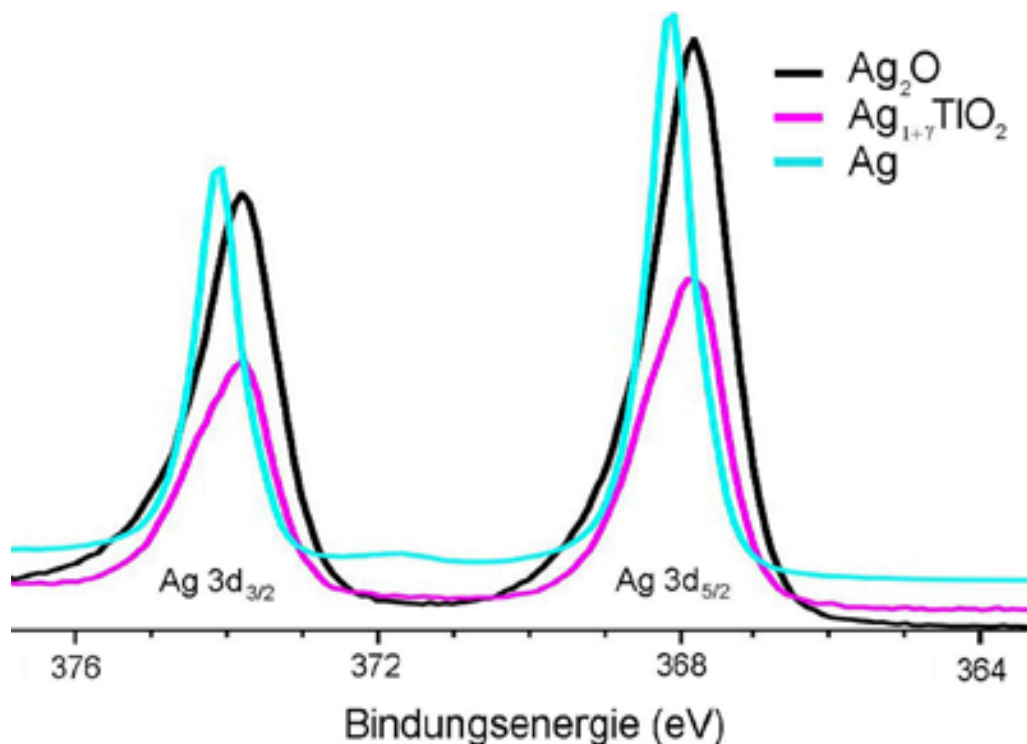


Abbildung 3.52: XPS-Spektren der Ag-3d-Banden von Ag_2O , $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ und Ag . Al- K_α -Strahlung, kalibriert an der C-1s-Bande.

3.3.27 Untersuchung des thermischen Verhaltens

20,5 mg einer $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ -Probe wurde in einem Sinterkorundtiegel auf 1273 K erhitzt, die Heizrate betrug $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Die TG- und DTA-Kurven sind in Abbildung 3.53 dargestellt.

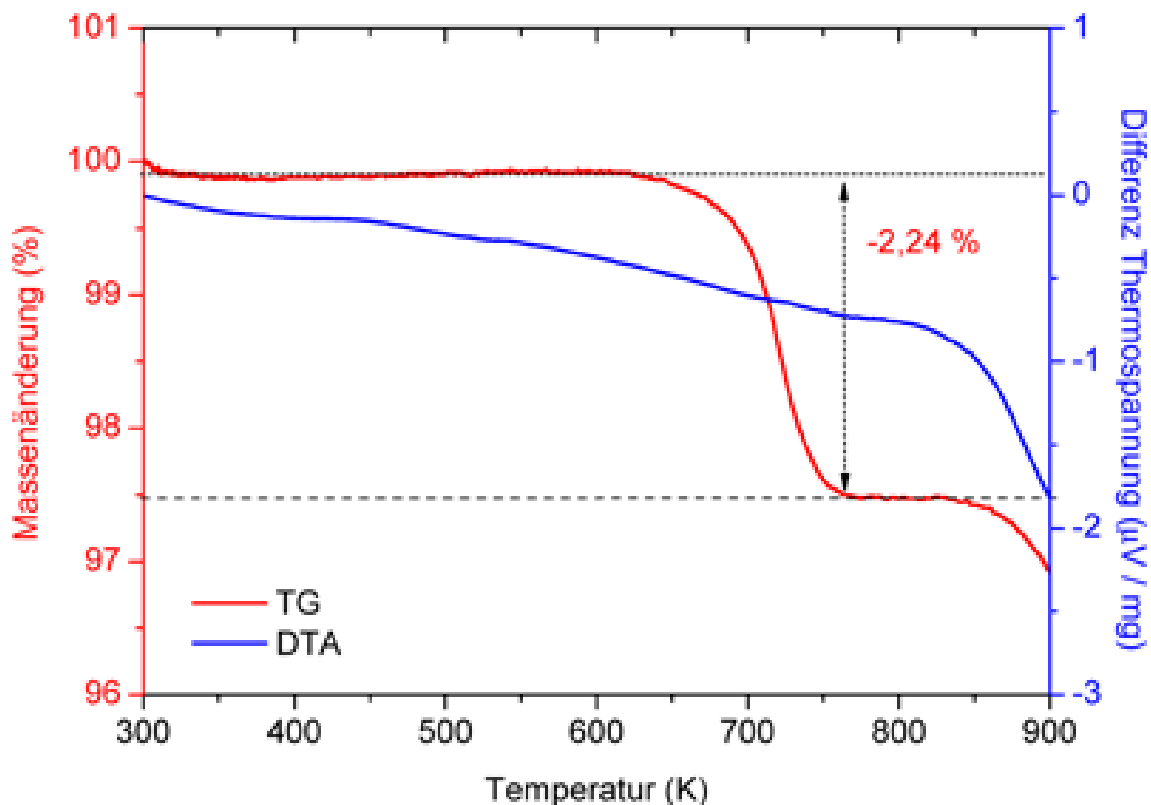


Abbildung 3.53: Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$. 20,5 mg Einwaage, Aufheizrate: $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$, Ar-Atmosphäre.

Während der TG-Messung ist ein zweistufiger Massenverlust zu beobachten. Bei etwa 680 K wird ein Masseverlust von 2,24 % beobachtet. Dies beschreibt die Zersetzung von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ nach der Reaktionsgleichung 3.8. Der in der TG beobachtete Massenverlust von 2,24 % stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 2,32 % aus der Reaktionsgleichung (3.8) überein. Die zweite Stufe des Masseverlustes ab etwa 800 K ist auf die Sublimation von Thalliumoxid zurückzuführen.

3.3.28 Vergleichende Diskussion der Silberthallate

Im Rahmen dieser Dissertation gelang die Darstellung von drei neuen Silberthallaten, $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$, $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ und $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$. Die Kristallstrukturen der Silberthallate weisen einheitliche Baueinheiten auf und können von der Delafossit-Struktur abgeleitet werden. Alle drei Silberthallate bestehen aus Schichten von kantenverknüpften TlO_6 -Oktaedern, die in Richtung der c -Achse alternierend mit Silberschichten gestapelt sind. Der auffälligste Unterschied beim Vergleich der Kristallstrukturen liegt in der Anordnung der Silberatome. Die Strukturlösung von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ zeigt, dass zwei von drei Silberschichten regulär, dem Delafossit entsprechend, angeordnet sind. Die Silberatome sind linear von zwei Sauerstoffen entlang der c -Achse koordiniert. Jede dritte Schicht zeigt eine Fehlordnung. $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ weist in jeder zweiten Silberschicht, $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ sogar in jeder Silberschicht fehlgeordnete Silberatome auf. Die Fehlordnung wird durch eine Überbesetzung der Silberschicht hervorgerufen. Die Silberatome rücken aus der speziellen Lage, durch die dreizählige Drehachse entstehen Splitpositionen. Diese bilden eine hexagonale Anordnung von gleichseitigen Dreiecken. Der Abstand der Silberpositionen innerhalb der Dreiecke liegt bei ca. $1,7 \text{ \AA}$, was auf den ersten Blick eine Besetzung der Position mit maximal $\frac{1}{3}$ Silber erlaubt. Da jedoch die Silberthallate nur mit einem Überschuss an Silber dargestellt werden konnten (Synthesen mit einem Silber zu Thallium Verhältnis von 1 weisen stets auch Tl_2O_3 auf), liegt die Annahme nahe, dass die fehlgeordneten Silberschichten überbesetzt sein müssen. Dies wird durch die chemischen Analysen (EDX und ICP-OES) sowie durch die Verfeinerung der Besetzungsfaktoren sowohl bei Einkristalluntersuchungen als auch bei Pulverdiffraktogrammen bestätigt. Bei $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ liegt der Besetzungsfaktor bei 0,47 für Bereiche mit einfacher c -Achse und bei 0,41 für Bereiche mit verdoppelter c -Achse. Daraus resultiert ein Wert für α von 0,37 mol Silber pro Formeleinheit. $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ zeigt einen Besetzungsfaktor für Ag2 von 0,39 bei der Einkristallstrukturanalyse und 0,38 für nach Rietveld verfeinerte Pulverdaten, was einer Überbesetzung von 14 bis 17 % pro fehlgeordneter Silberschicht und einem Wert für β von 0,07 bis 0,085 entspricht. Der Besetzungsfaktor für Ag2 bei $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ beträgt 0,36 für die Einkristallstrukturanalyse und 0,334 für die Rietveld-Verfeinerung. Dies entspricht einer Überbesetzung in den fehlgeordneten Silberschichten zwischen 0,2 und 9 % und einem Wert für γ von 0,007 bis 0,03. Das

überschüssige Silber kann sich nur auf Zwischengitterplätzen befinden. Ein Hinweis darauf geben die sehr großen thermischen Auslenkungen in der *ab*-Ebene, d. h. trotz des scheinbar viel zu kurzen Ag–Ag–Abstandes von 1,7 Å kann die Lage mit mehr als $\frac{1}{3}$ Silber besetzt werden, da sich die Silberatome ausweichen. Diese zusätzliche statistische Fehlordnung wird mit Hilfe der großen Auslenkungsparameter U_{11} und U_{22} beschrieben, welche eine Besetzung von $> \frac{1}{3}$ erlauben, ohne dass Abstände kleiner als 2,4 Å realisiert werden müssen. In Richtung der *c*-Achse liegen die Auslenkungsparameter in einem normalen Bereich. Eine Drillingsbildung aus drei niedersymmetrischen, monoklinen Individuen würde zu einer Auflösung der Splitpositionen führen, dies konnte jedoch anhand der gemessenen Daten nicht nachgewiesen werden. Eine weitere Möglichkeit, die Kristallstruktur der Silberthallate ohne Fehlordnung zu beschreiben, ist die Suche nach einer Überstruktur, die die gesplittete Position auflösen kann. Eine solche Überstruktur konnte jedoch nicht gefunden werden, bzw. stimmt nicht mit den gemessenen Strukturdaten überein. Die Frage nach der Oxidationszahl des überschüssigen Silbers ist im Gegensatz zum Verbleib relativ eindeutig zu beantworten. Da aus kristallchemischer Sicht keine unkompenzierten negativen Ladungen mehr vorhanden sind, sollte es sich um elementares Silber mit der Oxidationsstufe 0 handeln. Dies wird durch die bestimmten physikalischen Eigenschaften bestätigt. Die Silberthallate weisen eine metallische Leitfähigkeit auf, die mit der Anzahl fehlgeordneter Silberschichten steigt. Dies spricht eindeutig für subvalente Silberverbindungen, das *s*-Elektron des elementaren Silbers liegt delokalisiert im Leitungsband und erlaubt den Transport von elektrischem Strom. Alle drei Silberthallate zeigen diamagnetisches Verhalten, dies weist darauf hin, dass die *s*-Elektronen delokalisiert sind. Ein weiteres Indiz für subvalentes Silber ist die Bindungsenergie des Silbers bzw. die Lage der Ag–3*d*-Banden, welche mittels XPS-Messungen bestimmt und mit elementarem Silber und dem Silberoxid Ag₂O verglichen wurden. Abbildung 3.54 zeigt die Verschiebung der Bindungsenergien von Ag_{1+α}TlO₂, Ag_{1+β}TlO₂ und Ag_{1+γ}TlO₂. Die Bindungsenergien werden mit steigendem Silbergehalt hin zu der Bindungsenergie von elementarem Silber verschoben. Die Anisotropie der Kurven spricht zudem für das Auftreten von zwei verschiedenen Bindungszuständen in Ag_{1+β}TlO₂ und Ag_{1+γ}TlO₂, die den regulären Silberschichten und den fehlgeordneten Schichten zugeordnet werden können.

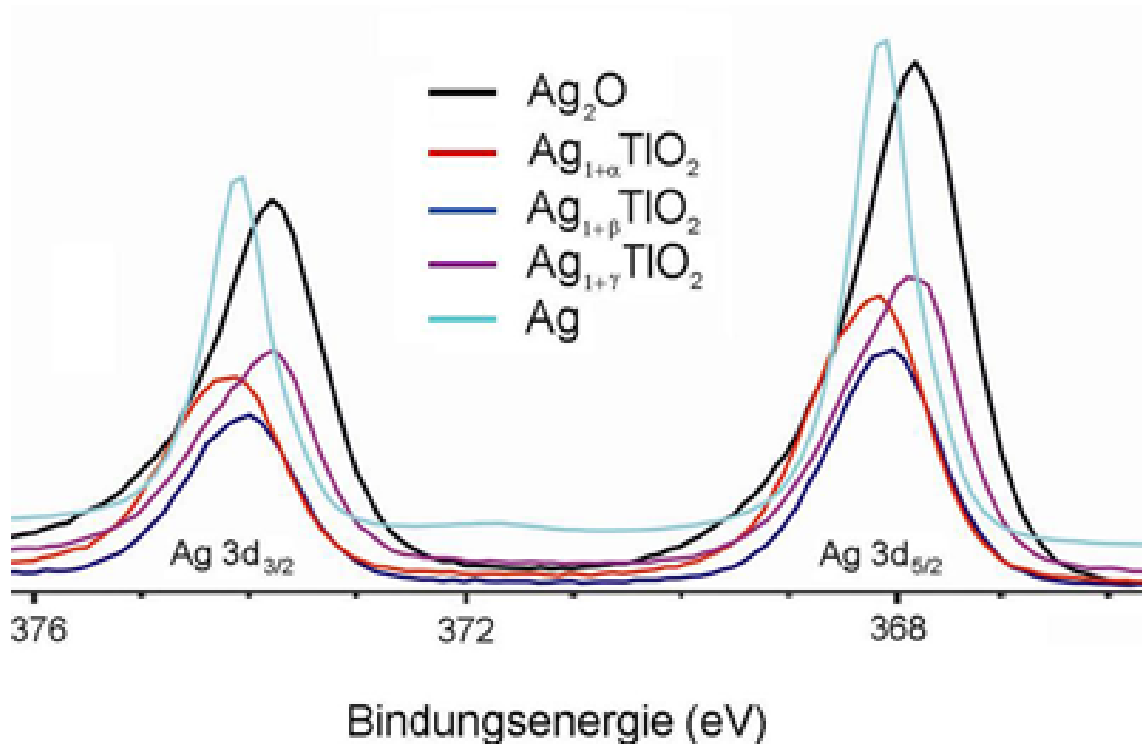


Abbildung 3.54: XPS-Spektren der Ag-3d-Banden von Ag_2O , $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$, $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TiO}_2$, $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$ und Ag. Al- $\text{K}\alpha$ -Strahlung, kalibriert an der C-1s-Bande.

Die Bildung der einzelnen Silberthallate wird im Wesentlichen durch die Reaktionstemperatur beeinflusst. Unterhalb 200 °C bildet sich sowohl bei der Umsetzung in konzentrierter Kalilauge als auch bei der Synthese in Hydrothermalautoklaven $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$. Zwischen 200 und 400 °C wird beim Ionentausch in Nitratschmelzen und bei der Synthese im Sauerstoffhochdruckautoklav $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TiO}_2$ beobachtet. Oberhalb 400 °C bildet sich bei einem Silber-zu-Thallium-Verhältnis von mehr als 1,35 $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TiO}_2$. Ein Einfluss des angelegten Druckes konnte nicht beobachtet werden, so bildet sich zum Beispiel $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TiO}_2$ bei der Synthese in Sauerstoffhochdruckautoklaven bei einem Druck von ca. 48 MPa, in der Piston-Zylinder-Pressen bei einem Druck von etwa 2 GPa, beim Ionentausch in Nitratschmelzen jedoch unter Atmosphärendruck. Betrachtet man die Bildungsbereiche der Silberthallate, so bestehen begründete Zweifel an der Existenz des beschriebenen Silberdelafossites AgTiO_2 .

In früheren Arbeiten zu AgTiO_2 (Shannon^[109]) fällt die beträchtliche Abweichung der Gitterkonstante a in Abhängigkeit zum Ionenradius des B^{3+} -Kations auf (Abb. 3.2). Beim Ionentausch in Nitratschmelzen bildete sich trotz gleicher Synthesebedingungen $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TiO}_2$ und nicht der von Geßner beschriebene Delafossit^[126]. Trotz einer Vielzahl an Versuchen konnte ein echter Silber-Thallium-Delafossit (AgTiO_2) nicht dargestellt werden, eine mögliche Ursache hierfür könnte der vergleichsweise große Ionenradius von Tl^{3+} sein. So ist lediglich der bezüglich seiner Struktur unzureichend charakterisierte Delafossit AgYO_2 , dessen B^{3+} Kation einen etwas größeren Ionenradius aufweist, beschrieben. Da die Kristallstrukturlösung für AgYO_2 im 2H-Delafossittyp einen R_1 -Wert von 10,1 % liefert und EDX-Analysen ein Silber-zu-Yttrium-Verhältnis von 1,07 zeigen^[117], könnte auch in diesem Fall eine ähnliche Fehlordnung der Silberpositionen vorliegen. Silberdelafossite mit Lanthaniden sind nur für Elemente bekannt, deren Ionenradius unterhalb dem von Tl^{3+} liegt. Besonders erwähnenswert ist, dass es sich im Fall von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TiO}_2$ um die Silber-Subverbindung (Oxidationszahl zwischen 0 und + 1) mit der höchsten nominellen Oxidationsstufe für Silber ($\leq + 0,97$) handelt.

3.4 Untersuchungen im System Silber-Thallium-Chrom-Sauerstoff

3.4.1 Vorbemerkungen im System Silber-Thallium-Chrom-Sauerstoff

Nicht klassische Bindungen beschränken sich nicht nur auf homoatomare d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen von Elementen der ersten Nebengruppe, auch zwischen Kationen mit sogenannten inerten Elektronenpaaren in der Valenzschale wird eine ähnliche Form von Bindungen diskutiert. Dieser Effekt wurde bislang vor allem bei Tl^+ -Kationen erwähnt^[131-133]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche zur Darstellung von Verbindungen unternommen, in denen d_{10} - und s_2 -konfigurierte Kationen enthalten sind. Ag^+ und Tl^+ als Kationen könnten beispielsweise homonukleare und heteronukleare Bindungswechselwirkungen zeigen.

3.4.2 Darstellung von $AgTl_3(Cr_2O_7)_2$

$AgTl_3(Cr_2O_7)_2$ -Einkristalle wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals durch eine Festkörperreaktion in Stahlautoklaven unter Sauerstoffhochdruck dargestellt. Als Edukte wurden frisch gefälltes Ag_2O , $TlNO_3$ (Sigma-Aldrich, 99,9 %) und elementares Chrom (Fluka, 99 %) verwendet. Äquimolare Mengen der Ausgangssubstanzen wurden im Achatmörser homogenisiert, in Goldampullen gefüllt und diese nicht gasdicht verschlossen. Den Edukten wurde 1 ml 3M-KOH als Mineralisator beigegeben. Rote Einkristalle von $AgTl_3(Cr_2O_7)_2$ wurden bei einem Sauerstoffpartialdruck von 34 MPa und einer Temperatur von 350 bis 400 °C innerhalb von 5 Tagen erhalten, jedoch wurden stets auch Ag_2O und Tl_2O_3 gebildet. Phasenreines $AgTl_3(Cr_2O_7)_2$ konnte mit Hilfe einer optimierten Hydrothermalsynthese gewonnen werden. $AgNO_3$ (Carl Roth GmbH, 99,9 %), $TlNO_3$ (Sigma-Aldrich, >99,9 %) und $K_2Cr_2O_7$ (Merck, 99,5 %) dienen dabei als Edukte. Ein typischer Ansatz bestand aus 170 mg $AgNO_3$ (1 mmol), 798 mg $TlNO_3$ (3 mmol), 588 mg $K_2Cr_2O_7$ (2 mmol) und 15 ml destilliertem Wasser. Die homogenisierte Mischung wurde im Hydrothermalautoklaven 10 Tage bei 200 °C getempert. Nach der Reaktion wurde das kristalline Produkt abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. $AgTl_3(Cr_2O_7)_2$

bildet gegen Luft und Feuchtigkeit stabile rote Nadeln.

3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Mikroanalyse

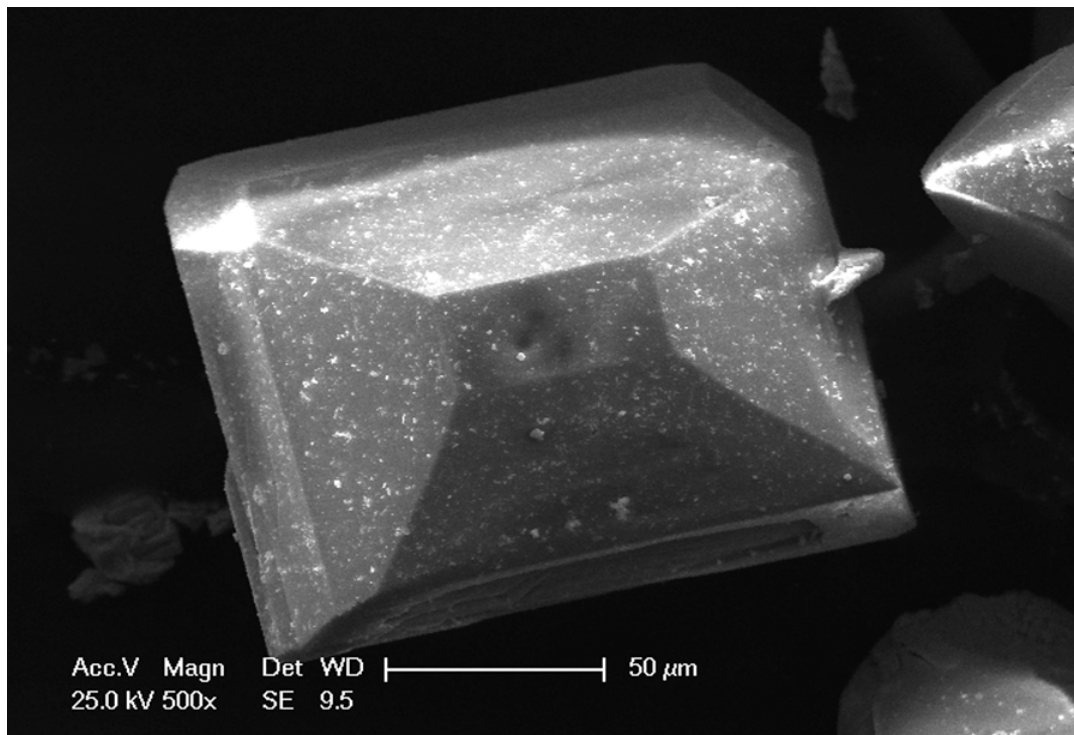


Abbildung 3.55: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ -Kristalls bei 500-facher Vergrößerung.

Abbildung 3.55 zeigt einen typischen Einkristall von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ mit Aufwachsungen unter dem Rasterelektronenmikroskop. Zu erkennen ist ein tafelnadeliger Kristallhabitus, die Kristallform entspricht einem monoklinen Prisma mit den ungefähren Kantenlängen von $a = 125 \mu\text{m}$ und $b = 110 \mu\text{m}$ die Länge der c -Achse liegt zwischen 2 und 4 mm. Das Verhältnis der Kationen wurde an mehreren $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ -Einkristallen mittels EDX-Analyse bestimmt. Dabei wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV die AgL-, CrK- und TlL-Röntgenemissionslinien gemessen und graphisch ausgewertet. Das gemessene Silber–Thallium–Chrom-Verhältnis lag bei 1,07 : 2,99 : 4,01 und bestätigt die Summenformel der Verbindung.

Abbildung 3.56 zeigt ein typisches EDX-Spektrum.

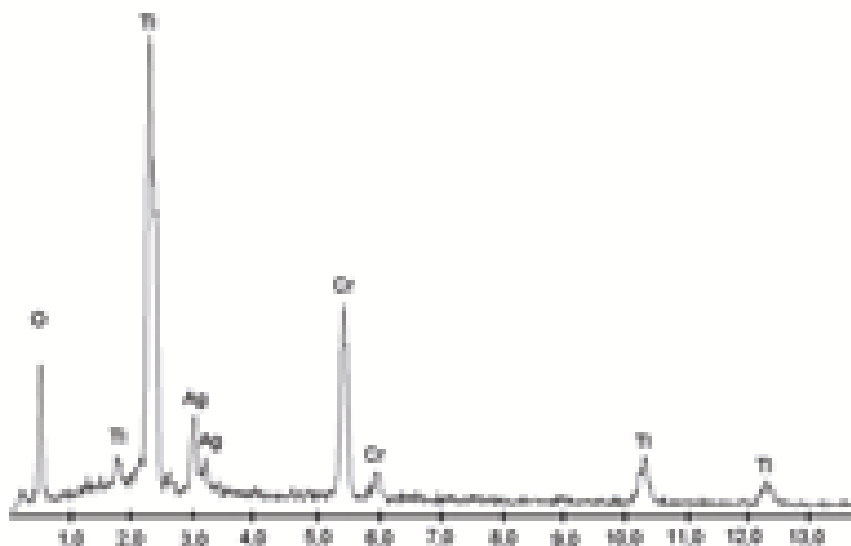


Abbildung 3.56: Röntgenemissionsspektrum eines $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ -Einkristalls.

3.4.4 Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden mehrere Einkristalle aus einem Produktgemenge ausgewählt und auf einen Glasfaden aus Lindemannglas geklebt. Die präparierten Kristalle wurden auf einem Goniometerkopf befestigt und im Röntgenstrahl einer Präzessions-Kamera justiert. Die Präzessionsaufnahmen dienten zur Abschätzung der Kristallqualität. Der am besten streuende Einkristall wurde an einem Dreikreisdiffraktometer (Bruker AXS, Apex SMART-CCD) gemessen, um die integralen Reflexintensitäten zu bestimmen. Die aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Kristalldaten und die Messparameter der Datensammlung sind in Tabelle 3.18 aufgeführt. Die Kristallstrukturlösung gelang mit dem Programmpaket SHELXTL^[129] mit Hilfe direkter Methoden. Dabei wurden sämtliche Schweratomlagen bestimmt. Die Lage der Sauerstoffatome wurde mittels Differenzfouriersynthese bestimmt. Anschließend wurden die Auslenkungsparameter aller Atome zunächst isotrop, dann anisotrop verfeinert und eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Atomkoordinaten sind mit den Wyckhoffpositionen in Tabelle 3.19, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 3.20 aufgeführt.

Tabelle 3.18: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ (Standardabweichung in Klammern).

Summenformel	$\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$
Molekulargewicht	1152,98
Temperatur	296(2) K
Gitterparameter	$a = 10,3638(2) \text{ \AA}$ $b = 10,4817(2) \text{ \AA}$ $c = 13,4717(3) \text{ \AA}$ $\beta = 106,55^\circ$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$
Volumen	$1402,80(5) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	$5,459 \text{ g/cm}^3$
Kristallform, -farbe	Nadeln, rot
Kristallgröße	$0,060 \times 0,035 \times 0,030 \text{ mm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	$38,733 \text{ cm}^{-1}$
F(000)	1992
Messbereich in Θ	2,82 bis $37,05^\circ$
hkl -Bereich	$-17 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-22 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	17827
unabhängige Reflexe	3554 [R(int) = 0,0331]
Vollständigkeit bis $\Theta = 37,05^\circ$	98,9 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares über F^2
Restelektronendichte	$2,023 / -1,536 \text{ e \AA}^{-3}$
Goodness-of-fit	1,097
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0213$, $wR_2 = 0,0454$
R-Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0,0255$, $wR_2 = 0,0464$
Extinktionskoeffizient	$0,00143(3)$

Daten / Restraints / Parameter	3554 / 0 / 102
--------------------------------	----------------

Tabelle 3.19: Atomkoordinaten und Wyckoff-Positionen für $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
Ag1	4e	0,5	-0,0534(1)	0,25
Tl1	8f	0,5643(1)	0,1827(1)	0,5013(1)
Tl2	4e	0,5	-0,4742(1)	0,25
Cr1	8f	0,2013(1)	0,0711(1)	0,5452(1)
Cr2	8f	0,2913(1)	0,2398(1)	0,2562(1)
O1	8f	0,1412(2)	0,1541(3)	0,6391(2)
O2	8f	0,3660(2)	0,0638(3)	0,5800(2)
O3	8f	0,1472(3)	0,1447(3)	0,4368(2)
O4	8f	0,1415(3)	-0,0712(2)	0,5342(3)
O5	8f	0,1280(2)	0,2537(2)	0,2190(2)
O6	8f	0,3363(3)	0,0949(3)	0,2909(2)
O7	8f	0,3487(3)	0,2846(3)	0,1621(2)

Tabelle 3.20: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ (Standardabweichung in Klammern).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0,019(1)	0,026(1)	0,022(1)	0	0,001(1)	0
Tl1	0,029(1)	0,020(1)	0,024(1)	-0,001(1)	0,009(1)	-0,002(1)
Tl2	0,029(1)	0,020(1)	0,034(1)	0	0,009(1)	0
Cr1	0,014(1)	0,013(1)	0,010(1)	-0,002(1)	0,003(1)	0,000(1)
Cr2	0,013(1)	0,019(1)	0,012(1)	-0,004(1)	0,005(1)	-0,001(1)
O1	0,017(1)	0,035(1)	0,020(1)	-0,014(1)	0,006(1)	-0,003(1)
O2	0,017(1)	0,034(1)	0,024(1)	-0,002(1)	0,004(1)	0,003(1)
O3	0,036(1)	0,038(1)	0,015(1)	0,006(1)	0,003(1)	0,004(1)
O4	0,038(2)	0,017(1)	0,048(2)	-0,004(1)	0,006(1)	-0,007(1)
O5	0,015(1)	0,025(1)	0,021(1)	-0,001(1)	0,003(1)	-0,002(1)

O6	0,039(2)	0,025(1)	0,038(2)	0,000(1)	0,011(1)	0,011(1)
O7	0,032(1)	0,046(2)	0,021(1)	-0,008(1)	0,017(1)	-0,013(1)

Kristalline Pulverproben von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ wurden nach dem Trocknen fein gemörsert und mit Ethanol auf einen Si(111)–Probenträger sedimentiert. Die Messung wurde an einem Bruker D8 Advanced mit $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur durchgeführt. Das Pulverdiffraktogramm wurde im Bereich $2\Theta = 5 - 100^\circ$ mit einer Meßzeit von 10 Stunden aufgenommen. Die Reflexe konnten monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterparametern $a = 10,36 \text{ \AA}$, $b = 10,48 \text{ \AA}$, $c = 13,47 \text{ \AA}$ und einem monoklinen Winkel $\beta = 106,6^\circ$ indiziert werden. Als Strukturmodell für die anschließende Rietveld–Verfeinerung dienten die Atompositionen der Einkristallstrukturlösung. Abbildung 3.57 zeigt das Röntgendiffraktogramm von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$.

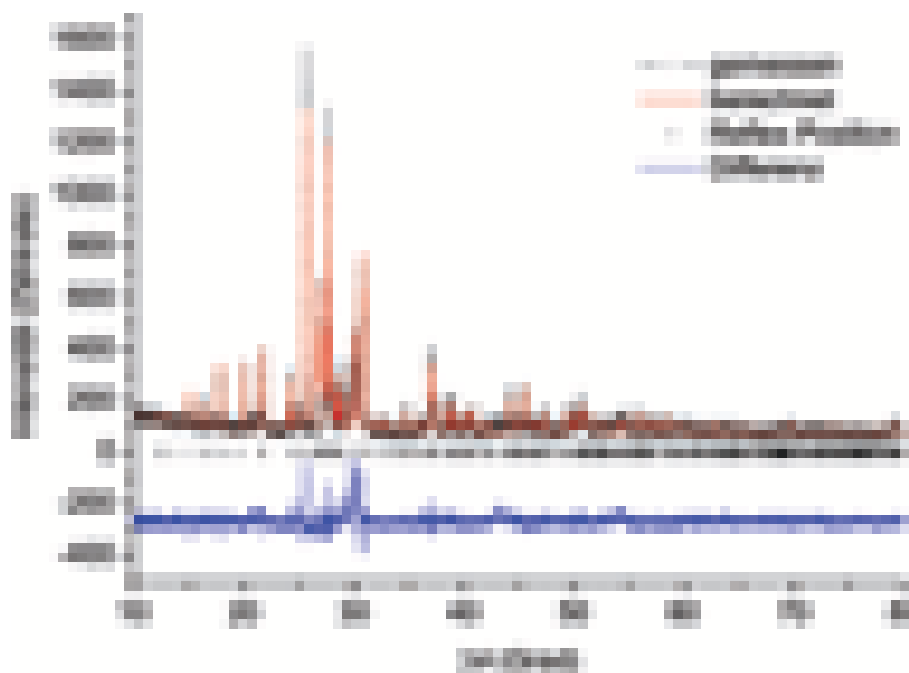


Abbildung 3.57: Röntgendiffraktogramm und Rietveld–Verfeinerung von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$. Die gemessenen Daten sind als Rauten, das berechnete Profil ist rot, die Differenzkurve zwischen gemessenem und berechnetem Profil ist blau und die Reflexlagen sind als schwarze Striche dargestellt.

3.4.5 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Die anhand einer Einkristallstrukturanalyse gelöste und verfeinerte Struktur von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ ist nicht mit bisher bekannten Silber(I)- oder Thallium(I)-Dichromaten, wie z. B. $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, isotyp^[134–136]. $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ ist die erste heteroatomare Silber–Thallium–Chrom(VI)–Verbindung. Die Verfeinerung der Besetzungs- und Auslenkungsparameter deutet nicht auf eine Mischbesetzung der kristallographischen Ag^+ - und Tl^+ -Positionen hin. Die Kristallstruktur zeigt für alle Kationen übliche Koordinationspolyeder, diese sind in Abbildung 3.59 dargestellt. Ag^+ ist in nächster Umgebung von sechs Sauerstoffatomen koordiniert und bildet den Mittelpunkt eines verzerrten Oktaeders. Die Bindungslängen von Ag–O liegen im Bereich von 2,318 bis 2,518 Å, die O–Ag–O–Winkel betragen zwischen 73,2 und 102,2 ° (cis) und 165,5 bis 174,6 ° (trans), die Werte liegen im typischen Bereich bekannter Verbindungen^[13,14,23,137–140]. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 3.21 angegeben.

Tabelle 3.21: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Winkel in ° für $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ (Standardabweichungen in Klammern).

Ag1–O2	2,318(2) [2×]	O2–Cr1–O1	111,4(1)
Ag1–O5	2,517(2) [2×]	O3–Cr1–O1	108,0(1)
Ag1–O6	2,476(3) [2×]	O3–Cr1–O2	110,4(1)
Cr1–O1	1,787(2)	O3–Cr1–O4	109,7(2)
Cr1–O2	1,639(2)	O4–Cr1–O1	108,4(2)
Cr1–O3	1,604(2)	O4–Cr1–O2	109,0(2)
Cr1–O4	1,605(3)	O5–Cr2–O1	109,1(1)
Cr2–O1	1,776(2)	O6–Cr2–O1	110,0(1)
Cr2–O5	1,629(2)	O6–Cr2–O5	111,1(2)
Cr2–O6	1,619(3)	O7–Cr2–O1	107,0(1)
Cr2–O7	1,615(2)	O7–Cr2–O5	108,4(1)
Tl1–O1	2,957(1)	O7–Cr2–O6	111,1(2)
Tl1–O2	2,854(1)	Cr2–O1–Cr1	136,9(1)
Tl1–O2	2,975(2)	O2–Ag1–O2	174,6(1)
Tl1–O3	3,133(2)	O2–Ag1–O5	89,7(1)

Tl1–O4	2,700(3)	O2–Ag1–O5	86,0(1)
Tl1–O5	2,895(1)	O2–Ag1–O6	93,7(1)
Tl1–O7	2,816(1)	O2–Ag1–O6	89,7(1)
Tl1–O7	3,140(1)	O5–Ag1–O5	73,2(2)
Tl2–O1	3,030(1) [2×]	O6–Ag1–O5	165,5(1)
Tl2–O3	2,833(1) [2×]	O6–Ag1–O5	92,3(1)
Tl2–O5	2,821(1) [2×]	O6–Ag1–O6	102,2(2)
Tl2–O7	3,033(1) [2×]		

Die Thalliumkationen (Tl1 und Tl2) sind von jeweils acht Sauerstoffatomen mit einem Abstand zwischen 2,700 und 3,140 Å umgeben und bilden dabei verzerrte quadratische Antiprismen. Die $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ Dianionen bestehen aus zwei kristallographisch unabhängigen $[\text{CrO}_4]^{-2}$ Tetraedern, die über ein Sauerstoffatom (O1) miteinander verknüpft sind. Dies und der Bindungswinkel des Brückensauerstoffs mit 137° , liegen in einem für Dichromate üblichen Bereich. Der Cr–O–Abstand für die Brückensauerstoffe ist mit 1,776 - 1,787 Å wie erwartet länger als der Abstand zu den terminalen Sauerstoffatomen, der im Durchschnitt bei 1,619 Å liegt. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Werten für Chromate(VI) und Dichromate(VI)^[134–136,141]. Die $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ –Einheiten sind in der bc-Ebene zu Paaren angeordnet, gegen benachbarte Paare um 90° verdreht und bilden ein annähernd tetragonales Muster (Abbildung 3.60). Aus Abbildung 3.58 geht hervor, dass die Silber- und Thalliumkationen zwischen den Dichromatschichten liegen und so eine Schichtstruktur senkrecht zur bc-Ebene ausbilden. Sie sind deutlich voneinander getrennt, daher werden keine kurzen $\text{Ag}^+–\text{Ag}^{+-}$, $\text{Tl}^+–\text{Tl}^{+-}$ oder $\text{Ag}^+–\text{Tl}^{+-}$ –Abstände beobachtet. Der kürzeste Ag–Tl Abstand liegt bei 3,845 Å und ist damit größer als die Summe der van–der–Waals–Radien (3,68 Å)^[12].

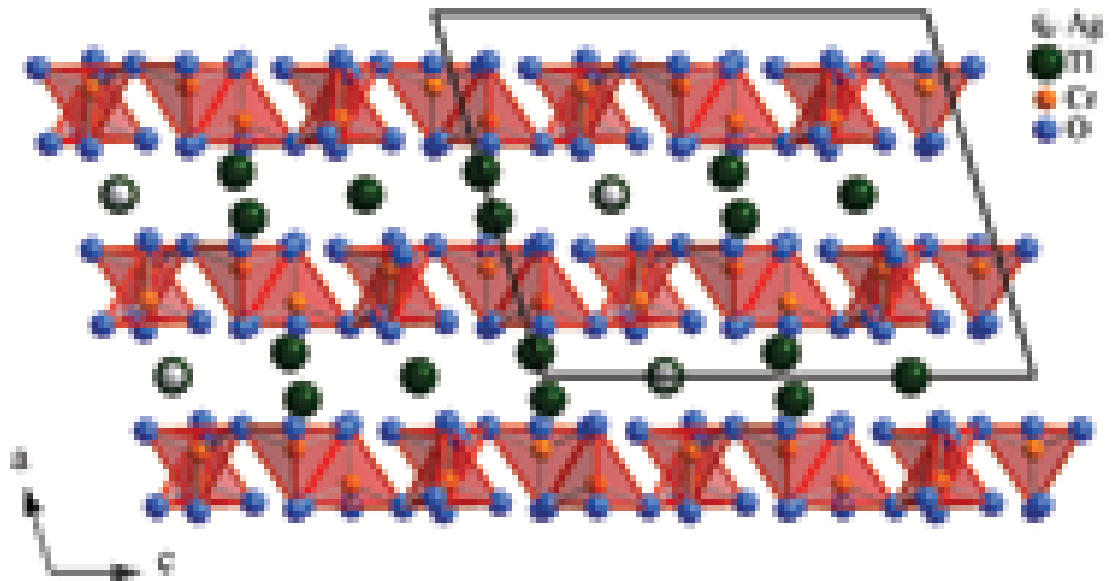


Abbildung 3.58: Darstellung der Kristallstruktur von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, Blickrichtung entlang $[010]$.

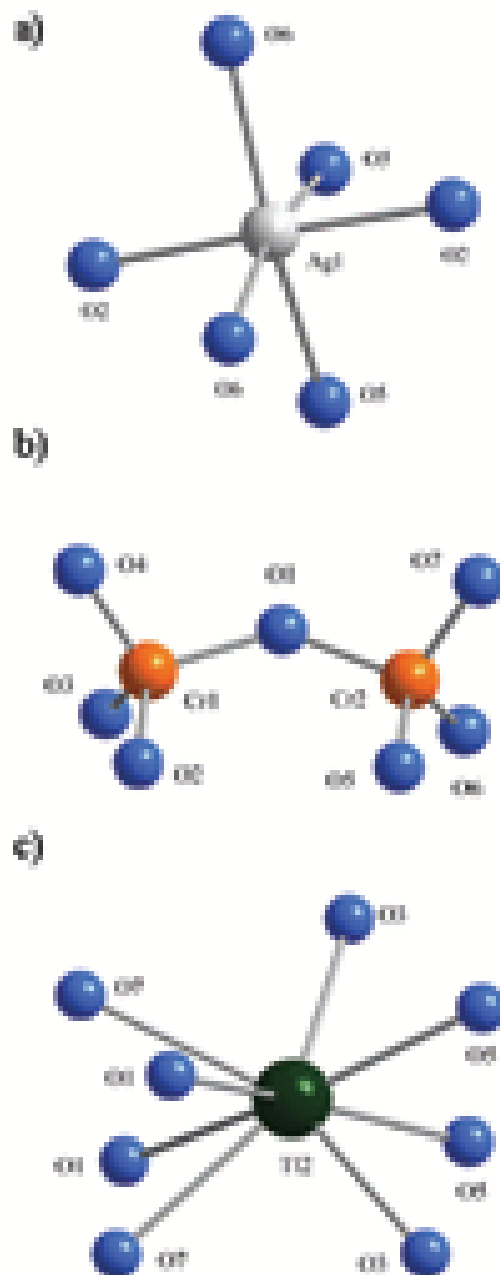


Abbildung 3.59: Koordinationssphären von Cr (a), Ag (b) und Tl (c) in $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$.

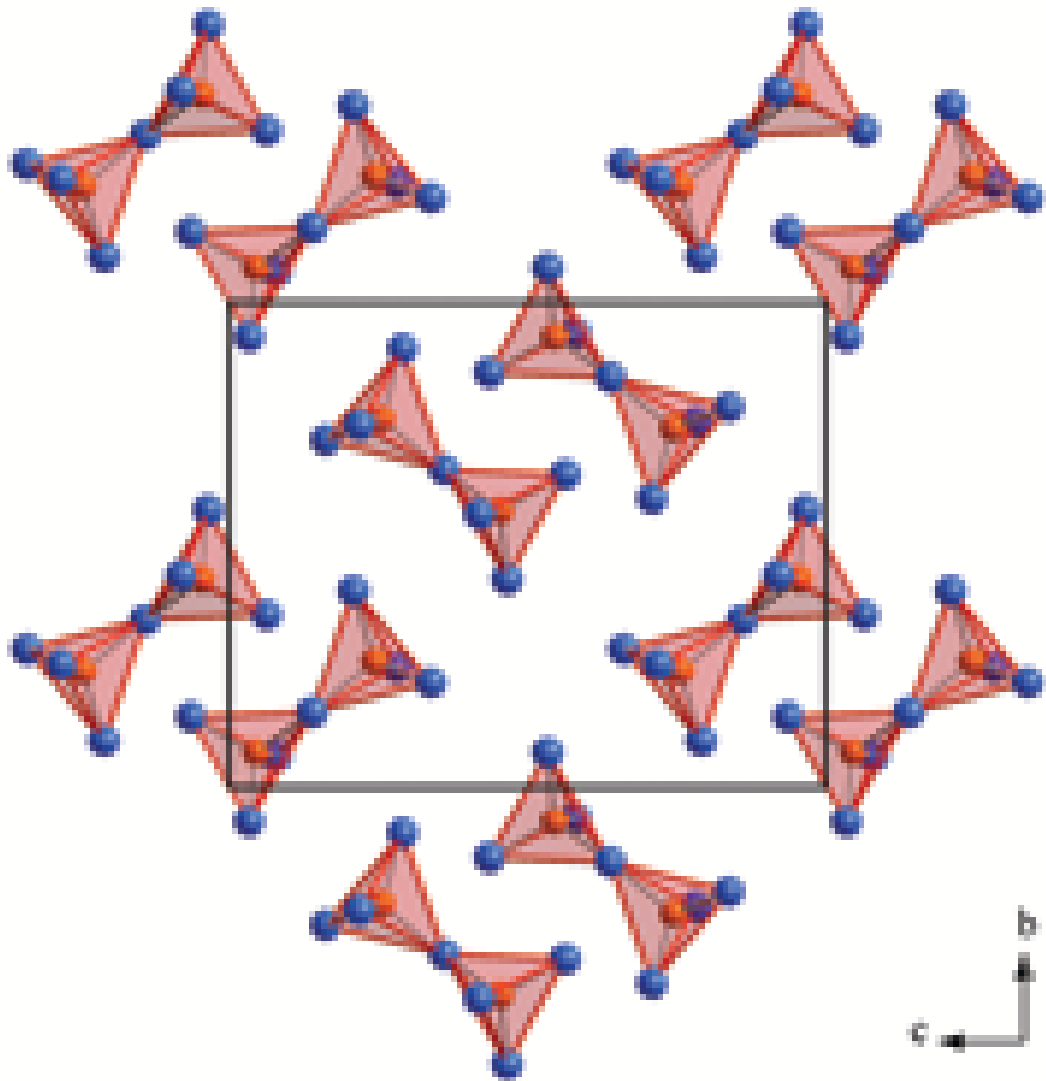


Abbildung 3.60: Anordnung der $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ Anionen in der bc -Ebene.

3.4.6 Untersuchung des thermischen Verhaltens

40,1 mg einer $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ -Probe wurden in einem Sinterkorundtiegel auf 1273 K erhitzt, die Heizrate betrug $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$. Die TG- und DTA-Kurven sind in Abbildung 3.61 dargestellt.

Der endotherme Peak in der DTA-Kurve bei 585 K markiert den Schmelzpunkt von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$. Ab ca. 730 K wird eine Sauerstoffentwicklung aus der Schmelze

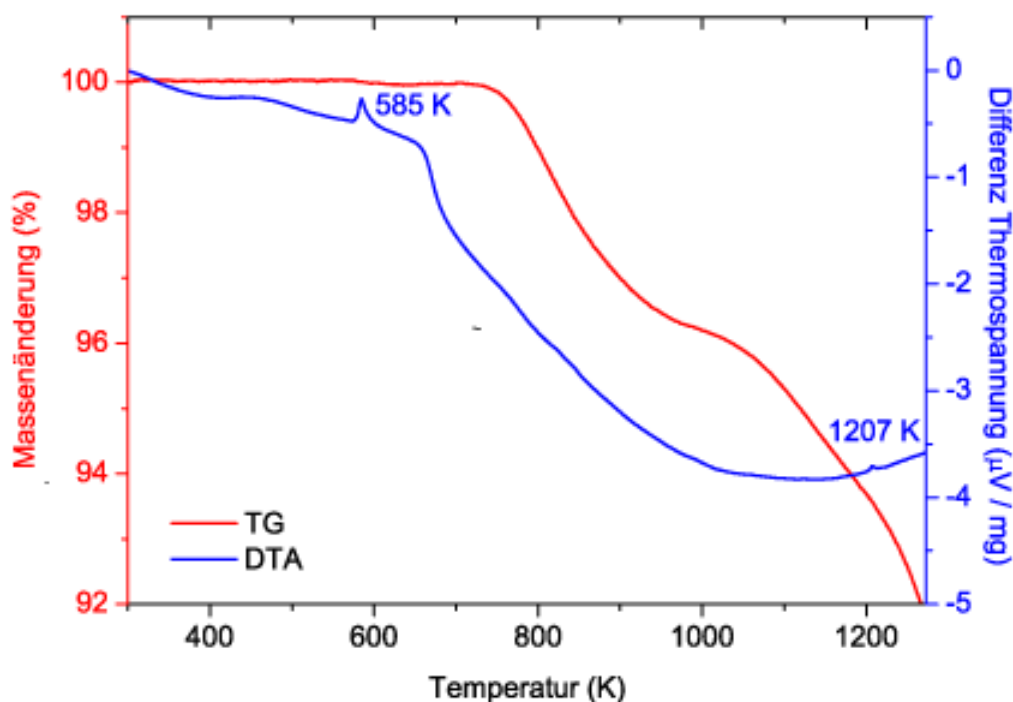


Abbildung 3.61: Thermogravimetrie und Differenz-Thermoanalyse von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$.

beobachtet. Dabei wird zunächst Ag^+ zu festem, elementarem Silber, anschließend Cr^{+6} zu Cr^{+3} reduziert. Bei 1207 K wird ein weiterer endothermer Peak beobachtet. Dieser entspricht den Schmelzpunkt des elementaren Silbers. Die Erniedrigung des Silberschmelzpunktes vom Literaturwert von 1235 K^[142] ist durch eine feste Lösung des Silbers mit etwa 2 % Thallium zu erklären. Abbildung 3.62 zeigt die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchung der Zersetzungsprodukte während der DTA/TG-Messung. Die Zersetzung der Schmelze erfolgt in zwei Schritten, bis 600 °C wird Ag^+ zu elementarem Silber reduziert, ab 700 °C erfolgt die Bildung von Cr_2O_3 . In beiden Fällen deuten die MS-Signale auf eine Sauerstoffabgabe hin, es werden die Massen 32 (O_2) und 16 (O als Fragment) nachgewiesen.

Mittels DSC (Abbildung 3.63) wurde bei $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ gezeigt, dass es sich bei dem Schmelzpunkt um einen reversiblen, endothermen Phasenübergang handelt. Die Auswertung der DSC-Kurve liefert eine Peaktemperatur von 594,4 K, eine extrapolierte Onsettemperatur von 585,6 K, die Endtemperatur von 604,5 K und eine für den

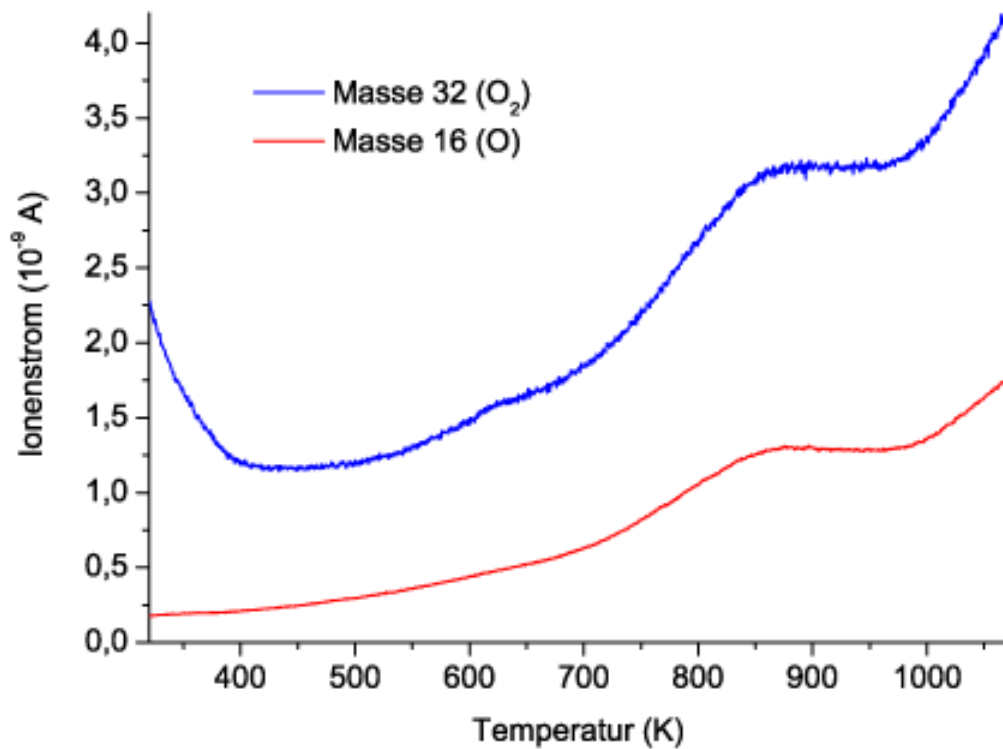


Abbildung 3.62: Massenspektrometrische Untersuchung der flüchtigen Zerfallsprodukte von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$.

Phasenübergang benötigte Energie von $49,80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die Ergebnisse der DSC-Messung sind in Tabelle 3.22 zusammengefasst.

Tabelle 3.22: Ergebnisse der DSC-Analyse.

Verbindung	$\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$	Molekulargewicht	1152,98
Peaktemperatur	594,4 K	Extrapolierte Onsettemperatur	585,6 K
Endtemperatur	604,5 K	Wärmemenge	$49,80 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

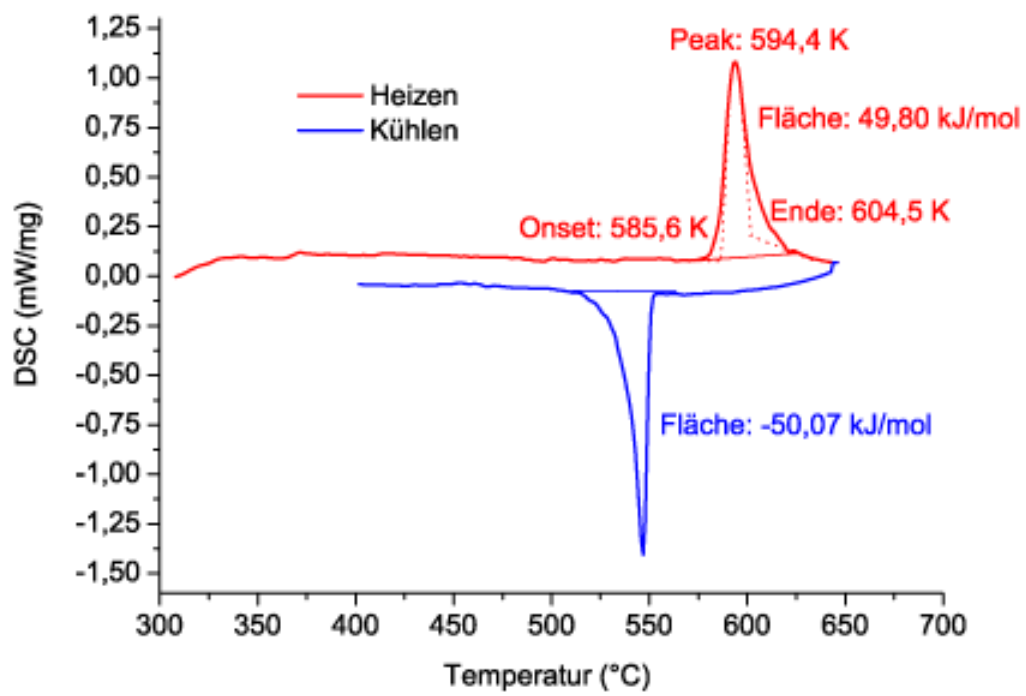


Abbildung 3.63: DSC-Kurve von $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ zwischen 300 und 650 K.

3.5 Untersuchungen im System Silber–Thallium–Phosphor–Sauerstoff

3.5.1 Vorbemerkungen

Im System Silber–Thallium–Phosphor–Sauerstoff sind bislang keine Verbindungen bekannt. Aufgrund der Vielzahl an quaternären Silberübergangsmetallphosphaten^[143,144] und Silberphosphaten^[145,146] mit hohem Silberionenanteil^[146,147] erschien eine Untersuchung des Systems vielversprechend. Als erstes Silberthalliumphosphat konnte $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ durch Sauerstoffhochdrucksynthese dargestellt werden. Trotz des relativ hohen Anteils an Silber in der Kationenteilstruktur konnten keine homoatomaren d^{10} – d^{10} –Wechselwirkungen beobachtet werden.

3.5.2 Darstellung von $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$

$\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ -Einkristalle wurden durch eine Festkörperreaktion in Stahlautoklaven unter Sauerstoffhochdruck dargestellt. Als Edukte wurden frisch gefälltes Ag_2O , frisch gefälltes Tl_2O_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Acros Organics, 99 %) verwendet. Äquimolare Mengen der Ausgangssubstanzen wurden im Achatmörser homogenisiert, in Goldampullen gefüllt und diese nicht gasdicht verschlossen. Um die Kristallinität zu verbessern, wurde den Edukten 1 ml destilliertes Wasser als Mineralisator beigegeben. Gelbe Einkristalle von $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ wurden bei einem Sauerstoffpartialdruck von 25 MPa und einer Temperatur von 500 °C bei einer Reaktionszeit von 100 Stunden gewonnen, wobei als Nebenphasen Ag_2O , Tl_2O_3 , Ag_3PO_4 und TlPO_4 erhalten wurden. Ein typischer Ansatz bestand aus 348 mg Ag_2O (1,5 mmol), 457 mg Tl_2O_3 (1 mmol) und 396 mg $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (3 mmol). Nach der Reaktion wurde das kristalline Produkt abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ bildet gegen Luft und Feuchtigkeit stabile gelbe Kristalle.

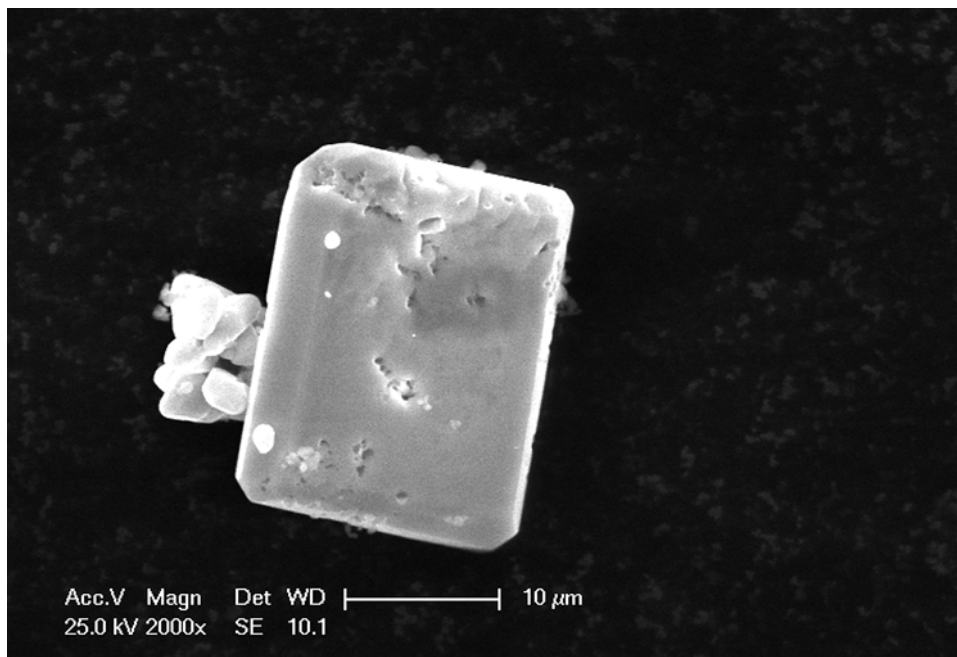


Abbildung 3.64: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ -Kristalls bei 2000-facher Vergrößerung.

3.5.3 Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Mikroanalyse

Abbildung 3.64 zeigt einen typischen Einkristall von $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ unter dem Rasterelektronenmikroskop. Die Kristallform entspricht einem monoklinen Prisma mit den ungefähren Kantenlängen $a = 20 \mu\text{m}$, $b = 15 \mu\text{m}$ und $c = 7 \mu\text{m}$. Das Verhältnis der Kationen wurde an mehreren $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ -Einkristallen mittels EDX-Analyse bestimmt. Dabei wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 25 kV die AgL-, PK- und TlL-Röntgenemissionslinien gemessen und graphisch ausgewertet. Das gemessene Silber : Thallium : Phosphor-Verhältnis lag bei 1,47 : 1 : 1,52 und bestätigt die Summenformel der Verbindung. Abbildung 3.65 zeigt ein typisches EDX-Spektrum.

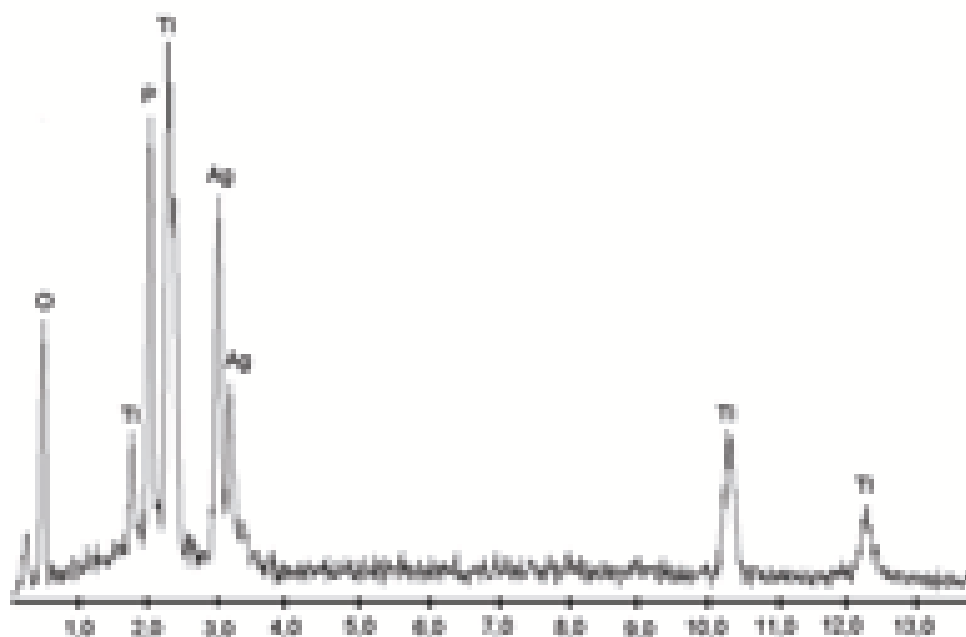


Abbildung 3.65: Röntgenemissionsspektrum eines $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ -Einkristalls.

3.5.4 Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung

Für die Einkristalluntersuchungen wurden mehrere Einkristalle aus einem Produktgemenge ausgewählt und auf einen Glasfaden aus Lindemannglas geklebt. Die präparierten Kristalle wurden auf einem Goniometerkopf befestigt und im Röntgenstrahl einer Präzessions-Kamera justiert. Die Präzessionsaufnahmen dienen zur Abschätzung der Kristallqualität. Der am besten streuende Einkristall wurde an einem Zweikreisdiffraktometer (Stoe IPDS II) gemessen, um die integralen Reflexintensitäten zu bestimmen. Die aus der Einkristallstrukturanalyse erhaltenen Kristalldaten und die Messparameter der Datensammlung sind in Tabelle 3.23 aufgeführt. Die Kristallstrukturlösung gelang mit dem Programmpaket SHELXTL^[129] mit Hilfe direkter Methoden, dabei wurden sämtliche Schweratomlagen bestimmt. Die Lage der Sauerstoffatome wurde mittels Differenzfouriersynthese bestimmt. Anschließend wurden die Auslenkungsparameter aller Atome zunächst isotrop, dann anisotrop verfeinert und eine Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Atomkoordinaten sind mit den Wyckoff-Positionen in Tabelle 3.24, die anisotropen Auslenkungsparameter in Tabelle 3.25 aufgeführt.

Tabelle 3.23: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ (Standardabweichung in Klammern).

Summenformel	$\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$
Molekulargewicht	1017,26
Temperatur	296(2) K
Gitterparameter	$a = 13,138(3) \text{ \AA}$ $b = 13,111(3) \text{ \AA}$ $c = 6,7254(3) \text{ \AA}$ $\beta = 114,62^\circ$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Wellenlänge	$0,71073 \text{ \AA}$
Volumen	$1053,2(4) \text{ \AA}^3$
Z	4
Dichte (berechnet)	$6,416 \text{ g/cm}^3$
Kristallform,-farbe	monoklin prismatisch, gelb
Kristallgröße	$0,05 \times 0,03 \times 0,03 \text{ mm}^3$
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	$36,50 \text{ cm}^{-1}$
F(000)	1776
Messbereich in Θ	2,3 bis $27,5^\circ$
hkl Bereich	$-16 \leq h \leq 17$ $-17 \leq k \leq 17$ $-8 \leq l \leq 8$
gemessene Reflexe	9799
unabhängige Reflexe	1210 [R(int) = 0,0438]
Vollständigkeit bis $\Theta = 27,5^\circ$	98,9 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares über F^2
Restelektronendichte	$3,04 / -6,89 \text{ e \AA}^{-3}$
Goodness-of-fit	0,949
R Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0441$, $wR_2 = 0,1632$
R Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0,0451$, $wR_2 = 0,1632$
Extinktionskoeffizient	$0,0020(3)$

Daten / Restraints / Parameter	1210 / 0 / 95
--------------------------------	---------------

Tabelle 3.24: Atomkoordinaten und Wyckoff-Positionen für $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z
Ag1	4e	0,5	0,2242(2)	0,25
Ag2	4b	0,5	0	0
Ag3	4e	0,5	0,5112(3)	0,75
Tl1	8f	0,23879(5)	0,15586(5)	0,66989(11)
P1	4e	0,5	0,2379(5)	0,75
P2	8f	0,7506(4)	0,1021(4)	0,3524(7)
O1	8f	0,4179(12)	0,1659(10)	0,796(2)
O2	8f	0,6329(11)	0,0793(11)	0,3262(18)
O3	8f	0,4442(11)	0,3059(10)	0,548(2)
O4	8f	0,1800(12)	0,1594(9)	0,9313(19)
O5	8f	0,1859(11)	-0,0031(10)	0,6486(18)
O6	8f	0,7499(12)	0,1699(11)	0,1618(17)

Tabelle 3.25: Anisotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] für $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ (Standardabweichung in Klammern).

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ag1	0,0323(13)	0,0358(14)	0,0397(15)	0	0,0161(11)	0
Ag2	0,0323(13)	0,0275(12)	0,0321(14)	-0,0032(9)	0,0024(10)	0,0051(10)
Ag3	0,0429(17)	0,066(2)	0,053(2)	0	0,0167(14)	0
Tl1	0,0153(6)	0,0166(6)	0,0195(6)	0,0011(2)	0,0071(4)	-0,0006(2)
P1	0,012(3)	0,017(3)	0,019(3)	0	0,005(2)	0
P2	0,017(2)	0,015(2)	0,018(2)	0,0003(17)	0,0088(18)	-0,0009(17)
O1	0,023(7)	0,016(7)	0,031(8)	0,003(5)	0,008(6)	0,000(5)
O2	0,020(7)	0,031(7)	0,028(7)	-0,001(6)	0,009(6)	-0,005(6)
O3	0,019(6)	0,019(7)	0,020(7)	0,004(5)	0,005(5)	-0,001(5)
O4	0,022(7)	0,016(7)	0,024(7)	0,002(5)	0,015(5)	0,003(5)

O5	0,018(6)	0,020(7)	0,021(7)	-0,001(5)	0,006(5)	0,000(5)
O6	0,028(8)	0,015(7)	0,020(7)	-0,002(5)	0,010(6)	0,000(5)

3.5.5 Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur

Die anhand der Einkristallstrukturanalyse gelöste und verfeinerte Struktur von $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ ist isotyp mit $\beta\text{-Ag}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[145]. $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ ist die erste bekannte Verbindung im System Silber–Thallium–Phosphor–Sauerstoff. Zwei verzerrte TlO_6 -Oktaeder sind über eine Kante verknüpft und bilden ein Tl_2O_{10} -Bioktaeder. Die Tl–O-Bindungslängen liegen mit 2,141 bis 2,325 Å im erwarteten Bereich^[148], die O–Tl–O-Bindungswinkel reichen von 81 bis 112°. Phosphor ist von vier Sauerstoffatomen umgeben und bildet leicht verzerrte PO_4 -Tetraeder. Die P–O-Bindungslänge liegt im Bereich von 1,533 bis 1,564 Å, die O–P–O-Bindungswinkel reichen von 105,4 bis 115,3°. Die TlO_6 -Oktaeder sind mit den PO_4 -Tetraedern über Brückensauerstoffe eckenverknüpft und bilden ein dreidimensionales Netzwerk. Ag2 ist von sechs Sauerstoffatomen koordiniert und liegt im Zentrum eines verzerrten AgO_6 -Oktaeders, in denen die Bindungslängen 2,386 und 2,568 Å betragen. Die zugehörigen O–Ag–O-Bindungswinkel messen 180° (trans) bzw. 96,0 und 84,0° (cis). Ag1 und Ag3 sind von acht Sauerstoffatomen umgeben, die Ag–O-Bindungslängen liegen im Bereich von 2,480 bis 2,877 Å für Ag1 und von 2,758 bis 2,939 Å für Ag3. Die O–Ag–O-Bindungswinkel reichen von 55,522 bis 153,231° für Ag1, und von 61,766 bis 139,850° für Ag3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.26 angegeben.

Tabelle 3.26: Ausgewählte interatomare Abstände in [Å] und Winkel in [°] für $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ (Standardabweichungen in Klammern).

Ag1–O2	2,480(19) [2×]	Tl1–O3	2,304(14)
Ag2–O2	2,386(19) [2×]	Tl1–O6	2,325(19)
Ag3–O5	2,7583(2)	Tl1–P2	3,233(5)
Ag2–O1	2,568(18) [2×]	P1–O3 [2×]	1,539(15)
Ag2–Ag2	3,3627(7)	P1–O1 [2×]	1,559(18)
Tl1–O1	2,141(18)	O2–P2	1,532(19)
Tl1–O5	2,183(17)	P2–O5	1,546(17)

Tl1–O4	2,196(14)	P2–O6	1,546(18)
Tl1–O6	2,290(15)	P2–O4	1,562(17)
O2–Ag1–O2	79,3(9)	O3–P1–O3	106,8(13)
O2–Ag2–O2	180,000(3)	O3–P1–O1	106,6(9) [2×]
O2–Ag2–O1	96,0(6) [2×]	O3–P1–O1	115,3(9) [2×]
O2–Ag2–O1	84,0(6) [2×]	O1–P1–O1	106,7(14)
O1–Ag2–O1	180,000(2)	P1–O1–Tl1	134,4(11)
O1–Tl1–O5	111,2(7)	P1–O1–Ag2	116,1(10)
O1–Tl1–O4	111,8(6)	Tl1–O1–Ag2	107,8(7)
O5–Tl1–O4	82,9(6)	P2–O2–Ag2	120,5(9)
O1–Tl1–O6	82,3(7)	P2–O2–Ag1	117,6(10)
O5–Tl1–O6	166,5(7)	Ag2–O2–Ag1	88,2(7)
O4–Tl1–O6	91,6(6)	P1–O3–Tl1	131,5(9)
O1–Tl1–O3	158,2(6)	O2–P2–O5	111,6(10)
O5–Tl1–O3	85,8(6)	O2–P2–O6	111,5(11)
O4–Tl1–O3	83,0(6)	O5–P2–O6	107,5(10)
O6–Tl1–O3	81,3(6)	O2–P2–O4	112,4(9)
O1–Tl1–O6	83,5(7)	O5–P2–O4	108,1(9)
O5–Tl1–O6	98,8(6)	O6–P2–O4	105,4(9)
O4–Tl1–O6	163,1(6)	O2–P2–Tl1	77,3(7)
O6–Tl1–O6	82,9(6)	O5–P2–Tl1	112,6(7)
O3–Tl1–O6	80,3(6)	O6–P2–Tl1	131,8(7)

Die Struktur von $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ kann dem Alluaudittyp zugeordnet werden. Die allgemeine Formel der Alluaudite variiert von $\text{X}(2)^+\text{X}(1)^+\text{M}(1)^{2+}\text{M}(2)^{2+}_2(\text{PO}_4)_3$ bis $\text{X}(1)^+\text{M}(1)^{2+}\text{M}(2)^{3+}_2(\text{PO}_4)_3$ [149,150]. Dabei werden die X-Positionen von Alkalimetallkationen, meist Na^+ , und die M-Positionen von Übergangsmetallkationen wie Mn^{2+} , Co^{3+} oder Fe^{3+} besetzt. Bei $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ werden die X(1)–Position (0,5, 0, 0) von Ag2 besetzt, während die X(1)–Position (0, 0, 0) unbesetzt bleibt. Die M(1) Position wird von Ag1 und Ag3, die M(2)–Position von den Thalliumatomen besetzt. Abbildung 3.67 zeigt die Kristallstruktur von $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ entlang der c-Achse, Abbildung 3.66 die Verknüpfung der TlO_6 –Oktaeder und der Phosphatetraeder.

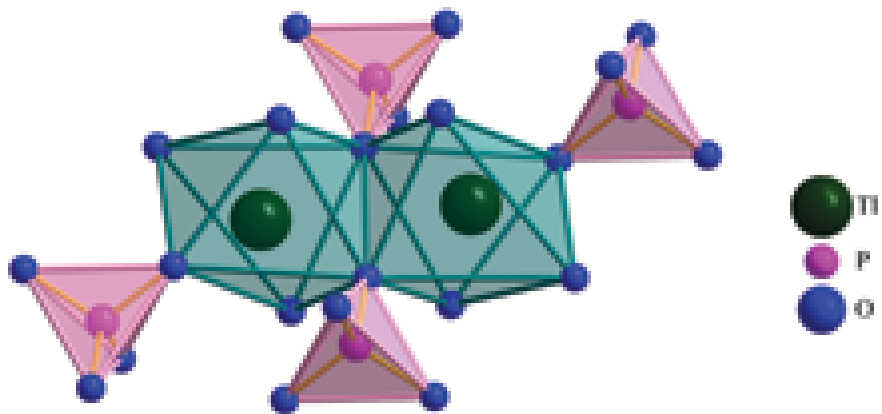


Abbildung 3.66: Kantenverknüpfte TlO₆-Oktaeder und Eckenverknüpfung zu den PO₄-Tetraedern.

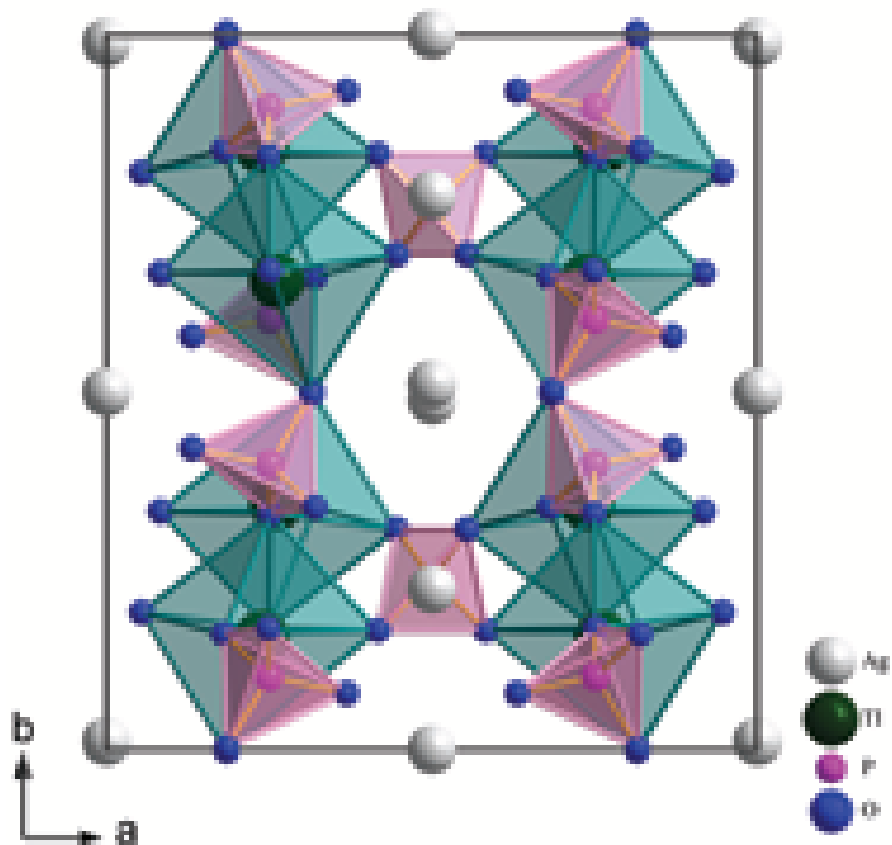


Abbildung 3.67: Kristallstruktur von Ag₃Tl₂(PO₄)₃, Blickrichtung entlang [001].

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation konnten vier ternäre sowie zwei quartenäre Silberoxide erstmals beschrieben, bzw. näher charakterisiert werden. AgScO_2 wurde einphasig im 3R Delafossittyp dargestellt und charakterisiert. Im System Silber-Thallium-Sauerstoff wurden drei neue Phasen dargestellt. In den Systemen Silber-Thallium-Chrom-Sauerstoff und Silber-Thallium-Phosphor-Sauerstoff gelang die Synthese der jeweils ersten Verbindung.

AgScO_2 ^[151]:

Das erstmals von Shannon^[91] 1971 und von Poeppelmeier^[85,93] näher charakterisierte, jedoch nicht phasenrein isolierte AgScO_2 wurde mittels Sauerstoffhochdrucksynthese dargestellt. Dazu reagierte ein stöchiometrisches Gemisch von Ag_2O und Sc_2O_3 , versetzt mit 0,2 ml 1M KOH, in einem Goldtiegel bei einem Sauerstoffpartialdruck von ca. 75 MPa und einer Temperatur von 723-773 K innerhalb 100 Stunden zu AgScO_2 . Die röntgenographischen Untersuchungen zeigten, dass es sich um phasenreines, im 3R Delafossittyp kristallisierendes AgScO_2 handelt. REM und EDX Messungen bestätigten durch die hexagonal prismatische Kristallform sowie dem Silber/Scandium Verhältnis von 1 zu 1 die Summenformel und die Kristallklasse der Verbindung. 3R AgScO_2 kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166) mit den Gitterparametern $a = 3,21092(2) \text{ \AA}$ und $c = 18,5398(1) \text{ \AA}$. Die Untersuchung des thermischen Verhaltens zeigte die Zersetzung oberhalb von 800 K in elementares Silber und Scandiumsequioxid. Impedanzmessungen wiesen darauf hin, dass es sich bei 3R AgScO_2 um einen Ionenleiter mit einer Aktivierungsenergie von $75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ im Temperaturbereich von 250-425 °C handelt.

$\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$, ($0,2 \geq \alpha \leq 0,4$):

$\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ wurde erstmals durch eine Festkörperreaktion unter Sauerstoffhochdruck im Stahlautoklaven dargestellt. Als Edukte dienten Ag_2O und TlNO_3 . Das Verhältnis von Silber zu Thallium betrug 1,4 zu 1, die Reaktion erfolgte in einem Goldtiegel bei einer Temperatur von 420 °C, einem Sauerstoffpartialdruck von ca. 135 MPa und einer Reaktionszeit von fünf Tagen. Die Kristallstruktur besteht aus alternierenden Schichten kantenverknüpften TlO_6 -Oktaeder und Schichten mit linear koordinierten Silberatomen. Das Strukturmodell zeigt, dass die Schichten angeordneter Silberatome in Folge einer Überbesetzung mit subvalentem Silber fehlgeordnet sind. TEM-Aufnahmen bestätigten dieses Strukturmodell teilweise. Zusätzlich konnten Bereiche identifiziert werden, in denen die Stapelfolge in Richtung der c-Achse gestört ist und als diffus angesehen werden kann. Andere Bereiche zeigen eine Verdoppelung der c-Achse, das Silber zu Thallium Verhältnis einer Punktanalyse mittels EDX liegt hier nahe zwei zu eins. Verschiedene physikalische Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit sowie die anhand von XPS-Spektren ermittelte Verschiebung der Bindungsenergien hin zu der von elementarem Silber sprechen für eine Silbersubverbindung.

$\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$, ($0,04 \geq \beta \leq 0,07$):

Die Darstellung von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ gelang durch verschiedene Syntheserouten: Erstmals wurde die Phase unter Sauerstoffhochdruck im Stahlautoklaven gewonnen. Auch der Ionentausch in Nitratschmelzen und Piston-Zylinder Experimente ergaben, wie die Synthese in konzentrierter Kalilauge, kristalline Proben von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$. Besonders der Ionentausch in Nitratschmelzen eignet sich zur chemischen Elementanalyse, da der Gehalt an Silber unabhängig von der Einwaage ist. Im Gegensatz zu $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ konnten von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ Einkristalle gewonnen und die Kristallstruktur gelöst werden. Dabei konnten Baueinheiten ermittelt werden, die denen des Delafossits entsprechen. Thallium bildet mit den Sauerstoffatomen zweidimensional unendliche Schichten aus kantenverknüpften Oktaedern, die Silberatome sind zu linear von Sauerstoffatomen koordinierten Schichten angeordnet. Dabei splitten die Positionen der Silberatome in jeder zweiten Schicht auf, es kommt zu einer partiellen Überbesetzung mit Silber verbunden mit einer Fehlordnung, wodurch die O-Ag-

O Bindungen gegenüber der c-Achse verkippt sind. $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ kristallisiert in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit den Gitterkonstanten $a = 3,4007(5) \text{ \AA}$ und $c = 37,522(12) \text{ \AA}$. Die Rietveld-Verfeinerung von Pulverdiffraktometerdaten erwies sich als schwierig, da davon auszugehen ist, dass $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ ebenso Stapelfehler aufweist wie die anderen beiden neuen Silberthallate. Die metallische Leitfähigkeit, die thermischen Untersuchungen und die anhand XPS-Messungen ermittelten Bindungsenergien zeigen, dass es sich bei dem Silberüberschuss um subvalentes Silber handeln muss.

$\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$, ($\gamma \leq 0,05$):

$\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ wurde mittels hydrothermal Synthese in einer wässrigen, 50%igen KOH-Lösung erhalten. Dabei reagierte eine homogene Mischung von Ag_2O und Tl_2O_3 bei 140 bis 200 °C innerhalb 7 bis 14 Tagen zu kristallinen Proben von $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$. Auf diese Weise konnten auch Einkristalle gewonnen werden, anhand derer eine Lösung der Kristallstruktur möglich war. Diese ist eng mit der Struktur von $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ verwandt, die Zahl der fehlgeordneten Schichten ist jedoch geringer, sodass nur noch jede dritte Schicht fehlgeordnetes Silber enthält. Die regelmäßige Stapelfolge der Schichten führt zu einer Überstruktur mit verdreifachter c-Achse. Die Raumgruppe lautet $R\bar{3}m$ (Nr. 166), die Gitterkonstanten $a = 3,4037(5) \text{ \AA}$ und $c = 56,734(9) \text{ \AA}$. Der relativ große Unterschied zwischen nach Rietveld verfeinerten und gemessenen Daten lässt sich durch die im TEM beobachteten Stapelfehler erklären. Die metallische Leitfähigkeit, die thermischen Untersuchungen und die anhand XPS-Messungen ermittelten Bindungsenergien zeigen, dass es sich bei dem Silberüberschuss um subvalentes Silber handeln muss.

$\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ ^[152]:

$\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ wurde erstmals durch eine Festkörperreaktion im Sauerstoffhochdruckautoklaven dargestellt. Als Edukte dienten Ag_2O und TlNO_3 und elementares Chrom. Als Mineralisator wurde 3M KOH (1 ml) zugesetzt, um die Kristallinität bei den angelegten Bedingungen (Goldtiegel, $T \geq 350 \leq 400 \text{ °C}$, $p(\text{O}_2)=34 \text{ MPa}$, $t=5 \text{ d}$) zu verbessern. Phasenreines $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ konnte durch eine optimierte Hydrothermalsynthese gewonnen werden. Dabei wurde eine stöchiometrische Mischung aus AgNO_3 , TlNO_3 und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mit 15 ml destilliertem Wasser versetzt

und 10 Tage bei 200 °C im Hydrothermalautoklaven getempert. Die Summenformel wurde durch eine EDX-Analyse bestätigt. $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 10,3638(2) \text{ \AA}$, $b = 10,4817(2) \text{ \AA}$, $c = 13,4717(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 106,55^\circ$. Die Kristallstruktur besteht aus verzerrten AgO_6 -Oktaedern, verzerrten quadratischen TlO_8 Antiprismen und am Brückensauerstoff gewinkelten Cr_2O_7 Ditetraedern. Die $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ Einheiten sind in der bc -Ebene zu Paaren angeordnet, gegen benachbarte Paare um 90° verdreht und bilden ein annähernd tetragonales Muster. Die Silber- und Thalliumkationen liegen zwischen den Dichromatschichten und bilden eine Schichtstruktur senkrecht zur bc -Ebene. $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ schmilzt bei 585 K, bei weiterem Erhitzen erfolgt unter Sauerstoffentwicklung zunächst die Reduktion zu elementarem Silber und anschließend die Reduktion von Cr^{+6} zu Cr^{+3} .

$\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ ^[153]:

Einkristalle von $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ wurden durch Sauerstoffhochdrucksynthese im Stahlautoklaven dargestellt. Dabei handelt es sich um die erste im System Silber-Thallium-Phosphor-Sauerstoff dargestellte Verbindung. Ag_2O , Tl_2O_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ wurden als Ausgangsstoffe verwendet, in Goldampullen gefüllt und bei einem Sauerstoffpartialdruck von 25 MPa für 100 Stunden bei 500 °C getempert. $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ bildet so gegen Luft und Feuchtigkeit stabile gelbe Kristalle. Die monokline Raumgruppe lautet $C2/c$ (Nr. 15), die zugehörigen Gitterparameter $a = 13,138(3) \text{ \AA}$, $b = 13,111(3) \text{ \AA}$, $c = 6,7254(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 114,62^\circ$. Die Summenformel wurde mittels EDX-Analyse der AgL-, PK- und TlL-Röntgenemissionslinien bestätigt. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte, dass Tl verzerrt oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben ist. Zwei Oktaeder sind über eine gemeinsame Kante verknüpft und bilden ein Tl_2O_{10} Bioktaeder. Phosphor bildet leicht verzerrte PO_4 -Tetraeder, die über Brückensauerstoffe mit den Tl_2O_{10} Bioktaedern ein eckenverknüpftes dreidimensionales Netzwerk bilden. Ag(2) ist oktaedrisch verzerrt von Sauerstoffatomen koordiniert, Ag(1) und Ag(3) wird irregulär von 8 Sauerstoffatomen umgeben. Die Struktur von Ag_2O , Tl_2O_3 kann dem Alluaudittyp $(\text{X}(1)^+\text{M}(1)^{2+}\text{M}(2)^{3+})_2(\text{PO}_4)_3$ zugeordnet

werden, die $X(1)$ wird von $Ag(2)$, die $M(1)$ Position von $Ag(1)$ und $Ag(3)$ und die $M(2)$ -Position von $Tl(1)$ besetzt.

5 Abstract

The present dissertation deals with the synthesis and characterization of four ternary and two quaternary silveroxides. Single phase AgScO_2 could be synthesized in the 3R delafossite structuretype. In the system silver-thallium-oxygen three new compounds could be synthesized for the first time. In the systems silver-thallium-chromium-oxygen and silver-thallium-phosphorous-oxygen the synthesis of respective compounds was achieved for the first time.

AgScO_2 ^[151]:

AgScO_2 synthesized by Shannon^[91] in 1971, and characterized in more details by Poepfelmeier^[85,93], although it was not phase pure isolated. Single phase 3R Silver scandium oxide AgScO_2 has been obtained from Ag_2O and Sc_2O_3 by solid-state reaction at elevated temperature and under high oxygen pressure in stainless-steel autoclaves. A stoichiometric mixture of the starting binary oxides Ag_2O and Tl_2O_3 was placed in a gold crucible, 0,2 ml of 1M KOH was added as a mineralizer. The reaction conditions applied were an oxygen pressure of about 75 MPa with a reaction temperature between 723 to 773 K for 100 hours. AgScO_2 crystallizes with the 3R-Delafossite-type structure, $R\bar{3}m$, with $a = 3.21092(2) \text{ \AA}$, $c = 18.5398(1) \text{ \AA}$ and $Z = 3$. Investigations of the thermal behavior indicate a decomposition above 800 K into Ag and Sc_2O_3 with the release of oxygen. Impedance measurements point to the fact that 3R AgScO_2 is an ion conductor with an activation energy of $75 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ in the temperature range from 250 to 425 °C.

$\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$, ($0, 2 \geq \alpha \leq 0, 4$):

$\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ has been obtained from Ag_2O and TlNO_3 by solid-state reaction at ele-

vated temperature and under high oxygen pressure in stainless-steel autoclaves. The ratio between silver and thallium was about 1,4 to 1 and the reaction took place in a golden crucible with an oxygen partial pressure applied of 135 MPa. The reaction temperature was 420 °C which was held for five days. The crystal structure consists of alternating sheets of edge sharing TlO_6 -octahedras and linear coordinated sheets of silver. The structure model indicates a disorder in the silver sheets caused by an occupation of more than one third for the silver position. TEM-measurements partially confirm the structure model, additionally areas could be found in which the stacking along the c-axis is diffuse. Other areas are showing a doubled c-axis compared with the structure model. The physical properties like the electronic conductivity or the shift in bond energy towards metallic silver are showing that the additional silver has to be subvalent.

$\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$, ($0,04 \geq \beta \leq 0,07$):

$\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ could be synthesized via different routes. The new compound could be obtained for the first time after a reaction under high oxygen pressure. Also the ionic exchange in nitride melts and experiments in the Piston-Cylinder-press are leading to $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$. Because the composition of elements is independent from the starting mixture, samples prepared by ion exchange are applicable for elemental analysis. The crystal structure could be solved by single crystal measurements. The building units of the structure are the same as for $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$, only the disorder in the silver layers is limited to every second layer. The disorder causes a tilt in the direction of O-Ag-O bonds, which are no longer parallel to the c-axis. $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ is crystalizing in space group $R\bar{3}m$ with $a = 3,4007(5) \text{ \AA}$, $c = 37,522(12) \text{ \AA}$ and $Z = 6$. The electronic conductivity, the thermal behavior and the shift in bond energy towards metallic silver are indicating that the additional silver is most properly subvalent.

$\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$, ($\gamma \leq 0,05$):

$\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ was synthesized under hydrothermal conditions. Therefor a mixture of Ag_2O and Tl_2O_3 was putted together with an aqueous solution of 50% KOH in a hydrothermal autoclave. The reaction temperature was between 140 and 200 °C for

7 to 14 days. The crystal structure could be solved by single crystal measurements. The building units of the structure are the same as for $\text{Ag}_{1+\alpha}\text{TlO}_2$ and $\text{Ag}_{1+\beta}\text{TlO}_2$ only the disorder in the silver layers is limited to every third layer. The disorder causes a tilt in the direction of O-Ag-O bonds, which are no longer parallel to the *c*-axis. $\text{Ag}_{1+\gamma}\text{TlO}_2$ is crystalizing in space group $R\bar{3}m$ with $a = 3,4037(5) \text{ \AA}$, $c = 56,734(9) \text{ \AA}$ and $Z = 9$. The electronic conductivity, the thermal behavior and the shift in bond energy towards metallic silver are indicating that the additional silver is most properly subvalent.

$\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ ^{[152]:}

$\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ was prepared for the first time via high oxygen pressure synthesis. Starting materials of elementary Cr, Ag_2O and TlNO_3 were used. To improve the crystallinity under the applied conditions (gold crucible, $T \geq 350 \leq 400 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2)=34 \text{ MPa}$), 1 ml of 3M KOH was added as a mineralizer. The compound could be synthesized phase pure at mild hydrothermal conditions, starting from AgNO_3 , TlNO_3 and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in aqueous solution, reacted for 10 days at $200 \text{ }^\circ\text{C}$ in a Teflon-lined steel autoclave. The chemical formula was confirmed by EDX-analysis. $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ crystallizes in space group $C2/c$ with $a = 10,3638(2) \text{ \AA}$, $b = 10,4817(2) \text{ \AA}$, $c = 13,4717(3) \text{ \AA}$ and $\beta = 106,55^\circ$. The crystal structure contains distorted AgO_6 -octahedra, distorted square antiprisms of TlO_8 and independent $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ anions, which are arranged to pairs in the *bc*-plane, turned against neighboring pairs by 90° , forming a nearly tetragonal design. The silver and thallium cations are located between layers of $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ anions and forming layers that are stacked perpendicular to the *bc* plane. $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$ is melting at 585 K. By increasing the temperature, firstly the reduction to elementary silver followed by the reduction from Cr_{+6} to Cr_{+3} with a release of oxygen could be obtained.

$\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ ^{[153]:}

Single crystals of $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ were prepared by reacting Ag_2O , Tl_2O_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in stainless-steel autoclaves at elevated oxygen pressure and temperature. $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ is the first synthesized compound in the system Silver-Thallium-Phosphorous-Oxygen. Stoichiometric amounts of the starting materials were intimately mixed and placed

into gold tubes. The starting mixture was heated up to 500 °C for 100 hours at $p(\text{O}_2) = 25 \text{ MPa}$. The Yellow crystals of $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ are stable towards air and moisture. $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with $a = 13,138(3) \text{ \AA}$, $b = 13,111(3) \text{ \AA}$, $c = 6,7254(3) \text{ \AA}$ und $\beta = 114,62^\circ$. The chemical formula was confirmed by EDX-analysis. The crystal structure consists of distorted TlO_6 octahedra, two of them are connected by a shared edge, building a Tl_2O_{10} bioctahedra. The Phosphorus Atoms are surrounded by 4 oxygen Atoms, forming a slightly distorted tetrahedra. The TlO_6 octahedra and the PO_4 tetrahedra are connected via corner shared oxygen atoms, building a three dimensional framework. The silver atoms are coordinated by six and eight atoms. The $\text{Ag}(2)\text{O}_6$ octahedron is weakly distorted, $\text{Ag}(1)$ and $\text{Ag}(3)$ are coordinated by 10 oxygen atoms. The structure can be regarded as an alluaudite-like type with the general formula $\text{X}(1)\text{M}(1)\text{M}(2)_2(\text{PO}_4)_3$. In our structure the $\text{X}(1)$ position is occupied by $\text{Ag}(2)$ atoms while the $\text{M}(1)$ position is occupied by $\text{Ag}(1)$ and $\text{Ag}(3)$, the $\text{M}(2)$ position is occupied by the Tl atoms.

Literaturverzeichnis

- [1] Clayton, J. E.; Cann, D. P.; Ashmore, N. *Thin Solid Films* **2002**, *411*, 140.
- [2] Reimer, L.; Pfefferkorn, G. *Raster - Elektronenmikroskopie*, 2nd ed.; Springer: Berlin, 1977.
- [3] Ataoui, K. E.; Doumerc, J. P.; Ammar, A.; Gravereau, P.; Fournes, L.; Wattiaux, A.; Pouchard, M. *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1239.
- [4] Effenberger, H. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1991**, *47*, 2644.
- [5] Holleman, A. F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; de Gruyter, 2007.
- [6] Matthes, S. *Mineralogie*; Springer, 2001.
- [7] Riedel, E. *Anorganische Chemie*; de Gruyter, 2007.
- [8] Pyykkö, P.; Desclaux, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276.
- [9] Kissel, D.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *559*, 40.
- [10] Jørgensen, C. K. Ph.D. thesis, Kopenhagen, 1957.
- [11] Jansen, M. *J. Less-Common Metals* **1980**, *76*, 285.
- [12] Bondi, A. *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [13] Jansen, M. *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1136.
- [14] Jansen, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 1098.

- [15] Argay, G.; Naray-Szabo, F. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1966**, *329*.
- [16] Beesk, W.; Jones, P. G.; Rumpel, H.; Schwarzmann, E.; Sheldrick, G. M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 664.
- [17] Linke, C.; Jansen, M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2614.
- [18] von Schnering, H. G.; Häusler, K.-G. *Rev. Chim. Miner.* **1976**, *13*, 71.
- [19] Ahlert, S.; Klein, W.; Jepsen, O.; Gunnarsson, O.; Andersen, O. K.; Jansen, M. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4458.
- [20] Ahlert, S.; Klein, W.; Jepsen, O.; Gunnarsson, O.; Andersen, O. K.; Jansen, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4322.
- [21] Jansen, M. *Habilitationsschrift*; Universität Gießen, 1978.
- [22] Orgel, L. E. *J. Chem. Soc.* **1958**, 4186.
- [23] Heidebrecht, K.; Jansen, M.; Krause, S.; Bradshaw, A. M. *J. Solid State Chem.* **1990**, *89*, 60.
- [24] Czyzyk, M. T.; de Groot, R. A.; Dalba, G.; Fomasini, P.; Kisiel, A.; Rocca, F.; Burattini, E. *Phys. Rev.* **1989**, *B39*, 9831.
- [25] Otto, E. M. *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 643.
- [26] Weast, R. C. In *Handbook of Chemistry and Physics*; Weast, R. C., Ed.; CRC-Press Inc., 1983-84.
- [27] Rabenau, A. *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1017.
- [28] Rabenau, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1026.
- [29] Schäfer, H. *Chemische Transportreaktionen*; Verlag Chemie: Weinheim, 1962.
- [30] Franck, E. U. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 309.
- [31] Tödheide, K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1022.
- [32] Franck, E. U. *Pure Appl. Chem.* **1970**, *24*.

-
- [33] Tödheide, K. In *Water, a Comprehensive Treatise*; Plenum, N. Y., Ed.; F. Franks, 1972; Vol. 1; p 463.
- [34] Franck, E. U. Int. Conf. Ser. 1973.
- [35] Schlegel, E. *Silikattechnik* **1980**, 31, 323.
- [36] Franck, E. U. *Phys. Chem. Earth* **1981**, 13/14, 65.
- [37] Haman, S. D. *Ibid.* **1981**, 13/14, 89.
- [38] Tödheide, K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1982**, 86, 1005.
- [39] Cobble, J. W. *Rapp. Tech. Cent. Belge Etude Corros.* **1882**, 142, 119.
- [40] Khodakovsky, I. L. Gakujutsu Bunken Fukyu-kai. 1983.
- [41] Johannes, W. *N. Jb. Miner. MH* **1973**, 7-8, 337.
- [42] Oberndorfer, C. P. M.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1951.
- [43] Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Myers, L. S. *J. Amer. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2836.
- [44] Reichenberger, D. *J. Amer. Chem. Soc.* **1953**, 75, 589.
- [45] Otabe, T.; Ueda, K.; Kudoh, A.; Hosono, H.; Kawazoe, H. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 72 (9), 1036.
- [46] Shin, Y. J.; Doumerc, J. P.; Dordor, P.; Delmas, C.; Pouchard, M.; Hagenmüller, P. *J. Solid State Chem.* **1993**, 107, 303.
- [47] Krischner, H.; Koppelhuber-Bitschnau, B. *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, 6th ed.; Vieweg und Teubner, 2000.
- [48] Le Bail, A.; Duroy, H.; Fouquet, J. L. *Mat. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- [49] Pawley, G. S. *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, 14, 357.

- [50] Coelho, A. A. Topas, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, Version 3.0. Bruker AXS GmbH: Karlsruhe, Germany, 2006.
- [51] Brandenburg, K. Diamond - Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2c. Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, 2009.
- [52] X-AREA: Software for IPDS V 1.26. Stoe&Cie: Darmstadt, 2007.
- [53] SMART - Bruker Molecular Analysis Research Tool, Version 5.632. Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 1997.
- [54] Bruker Suite, Version 2008/3. Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2008.
- [55] SAINT, Version 7.60A, part of the Bruker Suite. Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2008.
- [56] X-RED: Data reduction for STADI4 and IPDS V 1.22. Stoe&Cie: Darmstadt, 2001.
- [57] Sheldrick, G. SADABS - Bruker AXS area detector scaling and absorption, Version 2008/1. University of Göttingen: Germany, 2009.
- [58] X-SHAPE. Stoe&Cie: Darmstadt, Germany, 1998.
- [59] Sheldrick, G. SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. University of Göttingen: Germany, 1997.
- [60] Sheldrick, G. M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. University of Göttingen: Germany, 1997.
- [61] Hüfner, S. *Photoelectron Spectroscopy*; Springer Verlag: Berlin, 1995.
- [62] Wagner, C. D.; Riggs, W. M. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin Elmer, 1979.
- [63] Briggs, D.; Seah, M. P. *Practical Surface Analysis I*; Wiley, 1990.
- [64] Wert, A.; Thompson, R. M. *Physics of Solids*; McGraw-Hill: New York, 1964.

-
- [65] Suchet, J. In *Electrical Conduction in Solid Materials in International Series of Monographs in the Science of the Solid State*; Pamplin, B. R., Ed.; Oxford: Pergamon Press, 1975.
- [66] Van Der Pauw, L. J. *Philips Res. Rep.* **1958**, *13*, 1.
- [67] Chandra, S. *Superionic Solids - Principles and Applications*; 1981.
- [68] Köhler, B. U. Ph.D. thesis, Universität Hannover, 1987.
- [69] WinDeta V4.5. Novocontrol GmbH: Hundsangen, 1995-2003.
- [70] WinFit V2.9. Novocontrol GmbH: Hundsangen, 1996.
- [71] Lueken, H. *Magnetochemie*; Teubner, 1999.
- [72] Friedel, S. S. *C. R. Acad. Sci. Paris* **1873**, *77*, 211.
- [73] Pabst, A. *Am. Mineral.* **1946**, *31*, 539.
- [74] Carcia, P. F.; Shannon, R. D.; Bierstedt, P. E.; Flippen, R. B. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 1974.
- [75] Monnier, J. R.; Hanrahan, M. J.; Apai, G. J. *Catal.* **1985**, *92*, 119.
- [76] Christopher, J.; Swamy, C. S. *J. Mater. Sci.* **1992**, *27*, 1353.
- [77] Domen, K.; Ikeda, S.; Takata, T.; Tanaka, A.; Hara, M.; Kondo, J. N. *Appl. Energy* **2000**, *67*, 159.
- [78] Bessekhoud, Y.; Trari, M.; Doumerc, J. P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2003**, *28*, 43.
- [79] Doumerc, J. P.; Parent, C.; Chao, Z. J.; Flem, G. L.; Ammar, A. *J. Less-Common Met* **1989**, *148*, 333.
- [80] Parent, A. J. C.; Boutinaud, P.; Flem, G. L.; Doumerc, J. P.; Ammar, A.; Elazhari, M.; Elaati, M. *Solid State Commun.* **1997**, *103*, 529.
- [81] Nagaura, T. *Prog. Batteries Solar Cells* **1982**, *4*, 105.

- [82] Benko, F. A.; Koffyberg, F. P. *J. Phys. Chem. Solids* **1984**, *45*, 57.
- [83] Kawazoe, H.; Yasukawa, M.; Hyodo, H.; Kurita, M.; Yanagi, H.; Hosono, H. *Nature (London)* **1997**, *389*, 939.
- [84] Yanagi, H.; Hase, T.; Ibuki, S.; Ueda, K.; Hosono, H. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1583.
- [85] Sheets, W. C.; Mugnier, E.; Barnabé, A.; Marks, T. J.; Poeppelmeier, K. R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 7.
- [86] Köhler, B. U.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 73.
- [87] Pauling, L. *J. Amer. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 765.
- [88] Ahrens, L. H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1952**, *2*, 155.
- [89] Haas, H.; Kordes, E. *Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **1969**, *129*, 250.
- [90] Staehlin, W.; Thompson, A. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *373*, 69.
- [91] Prewitt, C. T.; Shannon, R. D.; Rogers, D. B. *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 719.
- [92] Ramsdell, L. S. *Am. Mineral.* **1947**, *32*, 64.
- [93] Sheets, W. C.; Stamler, E. S.; Bertoni, M. I.; Sasaki, M.; Marks, T. J.; Mason, T. O.; Poeppelmeier, K. R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2696.
- [94] Takeda, Y.; Nakahara, K.; Nishijima, M.; Imanishi, N.; Yamamoto, O.; Takanono, M. *Mat. Res. Bull.* **1994**, *29*, 659.
- [95] Grey, I. E.; Hill, R. J.; Hewat, A. W. *Z. Kristallogr.* **1990**, *193*, 51.
- [96] Jansen, M.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *408*, 104.
- [97] Hobbie, K.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *565*, 106.
- [98] Hoppe, R.; Werding, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *307*, 174.

-
- [99] Johnston, W. D.; Heikes, R. R.; Sestrich, D. E. *J. Phys. Chem. Solids* **1958**, *7*, 1.
- [100] Brunn, H.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *417*, 213.
- [101] Marezio, M. *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 481.
- [102] Mueller, H.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *211*, 73.
- [103] Beznosikov, B. V.; Aleksandrov, K. S. *J. Struct. Chem.* **2009**, *50*, 102.
- [104] Wiench, H.; Brachtel, G.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *436*, 169.
- [105] Hoppe, R.; Sabrowsky, H. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *357*, 202.
- [106] Hoppe, R.; Roehrborn, H. J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *327*, 199.
- [107] Hoppe, R.; Werding, G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *307*, 174.
- [108] Nauka,, Ed. *State Diagrams of High-Melting Oxide Systems: Handbook, Double Systems*; 1987.
- [109] Shannon, R. D.; Rogers, D. B.; Prewitt, C. T. *Inorg. Chem.* **1971**, *4*, 713.
- [110] Shin, Y. J.; Doumerc, J. P.; Dordor, P.; Pouchard, M.; Hagenmuller, P. *J. Solid State Chem.* **1993**, *107*, 194.
- [111] Muguerra, H.; Colin, C.; Anne, M.; Julien, M. H.; Strobel, P. *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2883.
- [112] Okamoto, S.; Okamoto, S. I.; Ito, T. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1972**, *28*, 1774.
- [113] Brachtel, G.; Jansen, M. *Cryst. Struct. Comm.* **1981**, *10*, 173.
- [114] Hahn, H.; de Lorent, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *290*, 68.
- [115] Köhler, B. U.; Jansen, M. *J. Solid State Chem.* **1987**, *71*, 566 – 569.
- [116] Miyasaka, N.; Doi, Y.; Hinatsu, Y. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 2104.

- [117] Linke, C. Darstellung, strukturelle Untersuchung und physikalische Eigenschaften neuer ternärer Silberoxide. Ph.D. thesis, Rheinische Friedrich-Wilhelm- Universität Bonn, 1996.
- [118] Hahn, H.; de Lorent, C. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *279*, 281.
- [119] Crottaz, O.; Kubel, F. *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 482.
- [120] Bertaut, E.; Dulac, J. F. *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *21*, 118.
- [121] Shimode, M.; Sasaki, M.; Mukaida, K. *J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 16.
- [122] Garlea, O.; Bordet, P.; Darie, C.; Isnard, O.; Ballou, R. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, *16*, 811.
- [123] Weidenthaler, P. *Collection Czech. Chem. Commun.* **1961**, *26*, 13.
- [124] Stephens, P. W. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 281.
- [125] Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- [126] Geßner, W. *Silikattechnik* **1970**, *21*, 45.
- [127] Ahlert, S. Ph.D. thesis, Universität Stuttgart, 2004.
- [128] Crookes, W. *J. chem. Soc.* **1864**, *17*, 132.
- [129] Sheldrick, G. M. SHELXTL V 6.12: Program for the Solution of Structures. Bruker-AXS: Inc. Madison, WI, USA, 2001.
- [130] Kang, J.-S.; Kwak, J. H.; Shin, Y. J.; Han, S. W.; Kim, K. H.; Min, B. H. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 10682.
- [131] Janiak, C.; Hoffmann, R. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1706.
- [132] Janiak, C.; Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1688.
- [133] Janiak, C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5924.
- [134] Durif, A.; Averbuch-Pouchot, M. T. *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 3335.

- [135] Mnasser, S.; Bois, C.; Papin, G. *J. S.* **1985**, *57*, 338.
- [136] Locock, A. J.; Burns, P. C. *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 259.
- [137] Jansen, M.; Linke, C. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 618.
- [138] Jansen, M.; Linke, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 653.
- [139] Friebel, C.; Jansen, M. *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 739.
- [140] Köhler, B. U.; Jansen, M.; Weppner, W. *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 227.
- [141] Pitzschke, D.; Curda, J.; Jansen, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 926.
- [142] Smithells, C. J. *Metals Reference Book*; Butterworth & Co: London, 1967.
- [143] Kierkegaard, P.; Holmen, S. *Arkiv foer Kemi* **1965**, *23*, 213.
- [144] Tordjman, I.; Guitel, J. C.; Durif, A.; Averbuch, M. T.; Masse, R. *Mat. Res. Bull.* **1978**, *13*, 983.
- [145] Strelkov, M. A.; Zhizhin, M. G.; Komissarova, L. N. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3664.
- [146] Shestimerova, T. A.; Oleneva, O. S.; Mitiaev, A. S.; Bykov, M. A.; Davliats-hin, D. I.; Shevlekov, A. V. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 732.
- [147] Adams, S.; Preusser, A. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1999**, *55*, 1741.
- [148] Hoppe, R.; Fink, D. *Z. anorg. allg. Chem.* **1978**, *443*, 193.
- [149] Fisher, D. J. *Am. Mineral.* **1955**, *40*, 1100.
- [150] Moore, P. B. *Am. Mineral.* **1971**, *56*, 1955.
- [151] Dietrich, V.; Jansen, M. *Z. Naturforsch. B* **2010**,
- [152] Dietrich, V.; Jansen, M. *Z. Naturforsch. B* **2010**,
- [153] Dietrich, V.; Jansen, M. *Z. Kristallogr.* **2010**,

6 Danksagung

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Martin Jansen danke ich für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis zu promovieren sowie für die ständige Unterstützung und wertvollen Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt weiterhin:

Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für die Anfertigung des Mitberichts,
Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Massonne für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes,

Herrn Dr. Dragan Pitzschke für seine stete Hilfsbereitschaft und die vielen wertvollen und inspirierenden Diskussionen, sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit,
Herrn Dipl.-Chem. Jan Curda für seine verlässliche Hilfe bei praktischen Arbeiten und seine Diskussionsbereitschaft,

Herrn Dr. habil. Markus Weinmann und Herrn Dr. Gottfried Weißert für das Korrekturlesen dieser Arbeit,

Frau Dipl. Chem. Melanie Mechler und Frau Tina Hellmuth für ihre zuverlässige und einwandfreie Mitarbeit,

Frau Dr. Hanne Nuss und Herrn Dr. Jürgen Nuss für die Anfertigung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen sowie für ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft,

Frau Viola Duppel und Herrn Dipl. Ing. Peter Kopold für die Anfertigung und ihre Hilfe bei der Interpretation der TEM-Aufnahmen,

Herrn Dr. Mitsuharu Konuma für die Messung der XPS-Spektren,

Herrn Prof. Dr. Robert E. Dinnebier und Herrn Dr. Ivan Halasz für die Unterstützung bei röntgenographischen Messungen und deren Auswertung,

Herrn Dr. Dieter Fischer für viele hilfreiche Diskussionen,
Frau Eva Brücher für die Durchführung der SQUID-Messungen,
Frau Marie-Luise Schreiber für die chemischen Analysen,
Herrn Dipl. Chem. Thomas Pilz für die Impedanz Messungen,
Frau Dipl. Chem. Franziska Gruber und Herrn Dr. Thomas Locherer für die Hilfe bei der Einarbeitung in LaTeX,
Herrn Dr. Wolfgang Baumann, Herrn Dr. Mathias Sobiech und Herrn Dr. Markus Wohlschlögel für hilfreiche Diskussionen und ihre Freundschaft,
Frau Jasmin Jarczack, Frau Caterina Eberl, Herrn Michael Fischer und Herrn Moritz Stahl für die Hilfe bei diversen Synthesen und Messungen, meinen Bürokollegen Dr. habil. Markus Weinmann, Dr. Michael Gläserer und Vanya Todorova für das stets vertrauensvolle und freundschaftliche Arbeitsklima und Vanya für noch viel mehr,
sowie allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die stete Hilfe und das gute Arbeitsklima,

Jasmin für unsere gemeinsame Zeit,
meinen Geschwistern Daniela und Frank für ihre manigfaltige Unterstützung,
und einen besonderen Dank an meine Eltern die immer für mich da sind.

7 Lebenslauf

Persönliches

Name: Volker Dietrich
Geburtstag/-Ort: 02.03.1979 in Stuttgart
Familienstand: ledig
Akad. Grad: Dipl.-Min.

Schulbildung

09/1985 - 08/1989 Grundsule Reisachsule in Stuttgart
09/1989 - 07/1990 Realschule Weilimdorf in Stuttgart
09/1990 - 07/1995 priv. Progymnasium Sieger in Stuttgart
09/1995 - 06/1999 Solitude-Gymnasium in Stuttgart
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrersatzdienst

08/1999 - 09/2000 Zivildienst bei der AMSEL Kontaktgruppe Gerlingen, Korntal und Weilimdorf in Gerlingen

Hochschulausbildung

10/2000 - 12/2005 Studium der Mineralogie an der Universität Stuttgart mit dem Abschluss Diplom-Mineraloge
06/2005 - 12/2005 Diplomarbeit am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung in Ulm Thema: "Präparation und Charakterisierung von Lithium-übergangsmetallmischphosphaten" Hauptberichter: Prof. Dr. P. Keller

Promotion

Seit 10/2006

Promotion in Anorganischer Chemie am Max-Planck
Institut für Festkörperforschung in Stuttgart bei
Prof. Dr. Dr. h. c. M. Jansen Titel: "Synthese und Charakterisierung neuer ternärer und quaternärer Silberoxide."

8 Liste der Publikationen

V. Dietrich, D. Pitzschke, M. Jansen: Synthesis and Crystal Structure of $\text{AgTl}_3(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2$, *Z. Naturforsch. B* **2010**, *65b*, 1301–1304.

V. Dietrich, M. Jansen: Crystal Structure of $\text{Ag}_3\text{Tl}_2(\text{PO}_4)_3$, *Z. Kristallogr. NCS* **2010**, im Druck.

V. Dietrich, D. Pitzschke, M. Jansen: AgScO_2 revisited: Synthesis, Crystal Structure Refinement and Properties of the single phase 3R - Polymorph, *Z. Naturforsch. B* **2010**, in Arbeit.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, Dass ich diese Dissertation unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel selbstständig angefertigt und bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Stuttgart, den 11.11.2010

Volker Dietrich