

Struktur-Eigenschaftskorrelationen  
in den silberionenleitenden Systemen  
 $AgI - AgM_xO_y (M = P, Cr, Mo)$

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von  
Andrea Preusser  
aus Fulda

Göttingen 2002

D7

Referent: PD Dr. Stefan Adams

Referentin: Prof. Dr. Sharon Webb

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2002

## abstract

Silberiodid-Silberoxid-Verbindungen des Typs  $AgI-AgM_xO_y$  ( $M=V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, \dots, B, Ge, P, As, S, Se, Te$ ) sind sowohl als Keramiken als auch als Gläser wegen ihrer hohen Ionenleitfähigkeit bei vergleichsweise überschaubarer Elektrochemie wichtige Modellspezies für die Untersuchung von Transporteigenschaften in silberionenleitenden Festelektrolyten. Die Transportpfade für bewegliche Ionen in Festelektrolyten lassen sich mit Hilfe von Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehungen als Valenzsummendarstellungen abschätzen.

Zwar sind die Phasendiagramme zahlreicher Silberiodid-Silberoxisalz-Systeme bekannt, aber bisher sind nur drei der bis jetzt bekannten kristallinen Phasen strukturell untersucht worden. Dadurch bleibt ein wesentlicher Zugang zum Verständnis der Struktur-Leitfähigkeitskorrelationen nahezu ungenutzt. Ziel dieser Arbeit war daher in den Systemen  $AgI-AgM_xO_y$  ( $M=P, Cr, Mo$ ) systematische Untersuchungen zur Synthese und strukturellen Charakterisierung der kristallinen Phasen durchzuführen. Anhand der strukturbestimmten Phasen läßt sich anschließend die Verwendbarkeit von Valenzsummendarstellungen für die Voraussage von Leitfähigkeitspfaden in diesen Systemen überprüfen. Ebenso ließ sich dadurch der Einfluß der Gegenionen auf die Beweglichkeit der Silberionen näher bestimmen. Im Gegensatz zur bislang vorherrschenden Ansicht kann die Leitfähigkeit der kristallinen Phasen nur erklärt werden, wenn auch Silberionen auf Plätzen mit gemischter Koordination zur Leitfähigkeit beitragen.

Silver iodide silver oxyacid salts of the general composition  $AgI - AgM_xO_y$  ( $M=V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, \dots, B, Ge, P, As, S, Se, Te$ ) are important model substances for the investigation of transport-properties of silver ion conducting solid electrolytes, as they exhibit high ionic conductivity and electrochemical stability in both the crystalline and glassy state.

Models for the transport pathways of mobile ions in such solid electrolytes can be derived from the local structure via valence maps employing bond-length-bond-strength relationships. Although phase diagrams of numerous silver iodide- silver oxyacid-systems had been studied in detail, crystal structures had been known for only three crystalline phases prior to this study.

To overcome this lack of understanding of the correlations between structure and conductivity this thesis aimed at a systematic synthesis and crystal structure determination of  $AgI - AgM_xO_y$  phases ( $M = P, Cr, Mo$ ). The usability of valence-maps for the prediction of conductivity-pathways can be verified based on the determined structures. Moreover, the influence of the coordinating anions on the mobility of silver ions has been examined. In contrast to previous assumptions in literature, it was found that the conductivity in all these crystalline phases can only be explained if silver ions on mixed-coordinated sites contribute to the ionic conductivity.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Untersuchte Phasensysteme</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Valenzsummandarstellungen</b>	<b>11</b>
3.1	Bindungswalenz . . . . .	11
3.2	Valenzsummenkarten . . . . .	13
<b>4</b>	<b>Meßmethoden</b>	<b>15</b>
4.1	Röntgenographie . . . . .	15
4.1.1	Einkristalluntersuchungen mit Vierkreisdiffraktometer und Flächendetektor . . . . .	18
4.1.2	Pulverdiffraktometer . . . . .	20
4.2	Synchrotronstrahlung . . . . .	23
<b>5</b>	<b>Datenanalyse</b>	<b>25</b>
5.1	Kristallsymmetrie . . . . .	25
5.2	Indizierung von Pulverdaten . . . . .	26
5.3	Verfeinerung von Gitterkonstanten . . . . .	27
5.4	Strukturbestimmung . . . . .	30
5.4.1	Einkristalldaten . . . . .	30
5.4.2	Pulverdaten . . . . .	33
<b>6</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>37</b>
6.1	$AgI - Ag_4P_2O_7$ . . . . .	37
6.1.1	Stand der Forschung . . . . .	37
6.1.2	Eigene Untersuchungen . . . . .	44
6.2	$AgI - Ag_3PO_4$ . . . . .	60
6.2.1	Stand der Forschung . . . . .	60
6.2.2	Eigene Untersuchungen . . . . .	64
6.3	$AgI - Ag_2Cr_2O_7$ . . . . .	76
6.3.1	Stand der Forschung . . . . .	76
6.3.2	Eigene Untersuchungen . . . . .	78

6.4	<i>AgI</i> – <i>Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub></i> . . . . .	81
6.4.1	Stand der Forschung . . . . .	81
6.4.2	Eigene Untersuchungen . . . . .	83
6.5	<i>AgI</i> – <i>Ag<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub></i> . . . . .	91
6.5.1	Stand der Forschung . . . . .	91
6.5.2	Eigene Untersuchung . . . . .	91
6.6	<i>AgI</i> – <i>Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub></i> . . . . .	93
6.6.1	Stand der Forschung . . . . .	93
6.6.2	Eigene Untersuchungen . . . . .	96
<b>7</b>	<b>Struktur und Leitfähigkeit</b>	<b>109</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>123</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>125</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Entwicklung von kristallinen Silberionenleitern begann, während der Suche vieler Alchimisten nach Gold und anderen Erzen, mit der Entdeckung des schnellen Transportes von Silber (Ag) in Silbersulfid ( $\beta - Ag_2S$ ) im Temperaturgradienten durch Ercker 1574 [1]. Ein Meilenstein in der Geschichte der kristallinen Silberionenleiter waren allerdings die von Faraday 1834 [2] beschriebenen bemerkenswerten Eigenschaften von Silbersulfid in der kristallinen Phase bei 177°C. Er findet einen negativen Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes für Silbersulfid. 1882 beschreibt Kohlrausch [3] die elektrische Leitfähigkeit von kristallinen Silberhalogeniden und 1885 berichtet Lehmann [4] von einer Ionenbewegung in kristallinem Silberiodid ( $AgI$ ).

Tubandt und Lorenz [5] fanden 1914 heraus, daß die Leitfähigkeit von Silberiodid ( $AgI$ ) bei 147°C plötzlich um etwa vier Größenordnungen ansteigt und daß die ionische Leitfähigkeit von Silberiodid im Temperaturbereich von 150°C bis 550°C vergleichbar ist mit den bis dahin bekannten flüssigen Elektrolyten. Unterhalb 147°C liegt entweder Beta-Silberiodid oder Gamma-Silberiodid ( $\beta - AgI$  oder  $\gamma - AgI$ ) oder eine Mischung der beiden Phasen vor. Beta-Silberiodid ( $\beta - AgI$ ) zeigt bei Raumtemperatur eine niedrige Silberionenleitfähigkeit und besitzt eine Wurtzit-Struktur mit hexagonal dichtest-gepacktem Iodid-Untergitter. Im Temperaturbereich zwischen 147°C und 550°C (dem Schmelzpunkt) liegt Silberiodid ( $AgI$ ) in der  $\alpha$ -Phase vor. Im  $\alpha - AgI$  weisen die Iodid-Anionen eine kubisch innenzentrierte Anordnung auf. Dies legt nahe, daß die Kristallstruktur einen wesentlichen Faktor für eine hohe ionische Leitfähigkeit darstellt. Eine Vielzahl von bisher synthetisierten, guten kristallinen Silberionenleitern basiert auf Silberiodid. Anhand verschiedener experimenteller Untersuchungen schloß Tubandt [6], daß im Alpha-Silberiodid die Ladung hauptsächlich durch das Silberkation bewegt wird. Insofern definierte er Festkörperionenleiter als Leiter mit vernachlässigbarer elektronischer und überwiegend ionischer Leitfähigkeit.

1934 schlug Strock [7] für Alpha-Silberiodid ( $\alpha - AgI$ ) eine kubisch innenzentrierte Struktur der Iodid-Anionen mit jeweils zwei  $AgI$ -Einheiten in der Elementarzelle vor. Die Silberkationen sollten dabei mit unterschiedlichen Koordinationen gleichmäßig über die möglichen Positionen verteilt sein. Zusätzlich vermutete Strock anhand

von Röntgendaten eine dreidimensional freie Beweglichkeit der Silberionen, wie im 'quasi-geschmolzenen' oder flüssigen Zustand. Dieses Modell ist falsch, da die von Strock angenommenen drei Silberpositionen nicht gleich besetzt sind. Mittels Neutronendiffraktion wurden Mitte der 70er Jahre von Cava et al. [8] kanalartige Diffusionspfade entlang bestimmter Richtungen im Kristall gefunden, die unter anderem durch die anharmonisch thermische Bewegung der Silberionen bestimmt werden.

Für die praktische Anwendung sind silberionenleitende Festkörper mit hoher Leitfähigkeit bei Raumtemperatur wesentlich bedeutender. Beta-Silberiodid ( $\beta$ -AgI) liegt bei Raumtemperatur als Hauptphase vor und zeichnet sich durch eine sehr niedrige Leitfähigkeit aus. Die Silberionen sind in dieser Struktur durch ein  $I_4$ -Tetraeder koordiniert, welches allerdings nur über eine Seite mit einem angrenzenden unbesetzten Tetraeder verbunden ist. Minami et al. [9], [10] sehen für Silberiodid-Verbindungen in mehrfach verknüpften Anion-Polyedern die Ursache für eine Bildung von Netzwerken mit Pfaden, die für die Kationenleitung notwendig sind.

Eine  $\alpha$ -Silberiodid ähnliche Struktur hat wahrscheinlich im kristallinen Zustand auch bei Raumtemperatur eine hohe Silberionenleitfähigkeit. Zur Erhöhung der Silberionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur ist es möglich, stabilisierende Ionen (Kationen, Anionen oder beides) in die Struktur von Alpha-Silberiodid einzubringen, so daß sich die Iodid-Polyeder mit benachbarten Polyedern zur Bildung möglicher Leitfähigkeitspfade verbinden können.

Silberiodid-Silberoxid-Verbindungen des Typs  $AgI-AgM_xO_y$  ( $M=V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, \dots, B, Ge, P, As, S, Se, Te$ ) sind sowohl als Keramiken als auch als Gläser wegen ihrer hohen Ionenleitfähigkeit bei vergleichsweise überschaubarer Elektrochemie wichtige Modellsubstanzen für die Untersuchung von Transporteigenschaften in silberionenleitenden Festelektrolyten. Die Transportpfade für bewegliche Ionen in Festelektrolyten lassen sich mit Hilfe von Bindungslängen-Bindungsstärken-Beziehungen als Valenzsummendarstellungen abschätzen. Die meisten Phasen in den Silberiodid-Silberoxisalz-Systemen ( $AgI-AgM_xO_y$ ) besitzen eine Tendenz zur Glasbildung. Im Glaszustand zeichnen sie sich dabei durch eine gegenüber den entsprechenden kristallinen Proben um typischerweise eine Größenordnung erhöhte Raumtemperaturleitfähigkeit aus und fanden entsprechend in den letzten 30 Jahren in Forschungsaktivitäten mehr Aufmerksamkeit.

Zwar sind die Phasendiagramme zahlreicher Silberiodid-Silberoxisalz-Systeme bekannt, aber bisher sind nur drei der bis jetzt bekannten kristallinen Phasen strukturell untersucht worden. Dadurch bleibt ein wesentlicher Zugang zum Verständnis der Struktur-Leitfähigkeitskorrelationen, die auch für die Entwicklung anderer maßgeschneiderter Werkstoffe ein wertvolles Hilfsmittel sind, nahezu ungenutzt. Ziel dieser Arbeit war daher in den Systemen  $AgI-AgM_xO_y$  ( $M=P, Cr, Mo$ ) systematische Untersuchungen zur Synthese und strukturellen Charakterisierung der kristallinen Phasen durchzuführen. Anhand der strukturbestimmten Phasen läßt sich anschließend die Verwendbarkeit von Valenzsummendarstellungen für die Voraussage von Leitfähigkeitspfaden in diesen Systemen überprüfen. Ebenso lassen sich dadurch Aussagen bezüglich der Koordination der zur Leitfähigkeit beitragenden Silberpositionen treffen, da

bislang noch unklar ist, ob auch gemischt koordinierte Silberionen an der Leitfähigkeit teilnehmen.



# Kapitel 2

## Untersuchte Phasensysteme

In dieser Arbeit werden Untersuchungen in den Phasensystemen  $AgI - AgM_xO_y$  ( $M = P, Cr, Mo$ ) vorgestellt, da sie aufgrund ihrer hohen Ionenleitfähigkeit bei vergleichsweise überschaubarer Elektrochemie wichtige Modellsubstanzen für die Betrachtung von Transporteigenschaften in Festkörperelektrolyten darstellen. Als feste Ionenleiter werden gewöhnlich Festkörper mit einer Leitfähigkeit von  $10^{-10} - 10^{-4} Scm^{-1}$  bezeichnet. Festkörper mit besonders hoher Ionenleitfähigkeit im Bereich von  $10^{-4} - 10^{-1} Scm^{-1}$  werden auch schnelle oder Superionenleiter genannt. Substanzen mit hoher ionischer Leitfähigkeit können als Festelektrolyte in Festkörperbatterien, Brennstoffzellen oder Gasüberwachungssystemen (gas monitoring systems) eingesetzt werden.

Eine Bewegung von Ionen in Feststoffen ist nur möglich, wenn genügend Defekte, wie z.B. Leerstellen und Zwischengitterplätze, zur Verfügung stehen. Die Ionenleitfähigkeit kann durch weitere Defekte (Versetzungen und/oder Korngrenzen) erheblich erhöht werden. Gute Ionenleiter genügen (mindestens teilweise) folgenden Bedingungen:

- Es gibt Leerstellen oder Zwischengitterplätze.
- Die Diffusionswege zeigen relativ flache Potentialverläufe; es gibt keine Engpässe.
- Die Diffusionswege sind möglichst stark verzweigt.
- Die Gegenionen (komplexe Anionen) können durch Bewegung (Rotation) Diffusionswege öffnen.
- Die Ionen sollten eine hohe Polarisierbarkeit besitzen, d.h. weich und deformierbar sein.

Superionenleitende Verbindungen haben meist eine ungeordnete Kristallstruktur, wobei für die Silberionen mehr Plätze als Teilchen zur Verfügung stehen, so daß keine oder nur eine geringe Aktivierungsenergie für die Bildung von Defekten aufzubringen

ist. Somit können die Ionen relativ einfach von einem energetisch gleichen Gitterplatz zu einem anderen 'hüpfen'. Eine Unterscheidung der Ionen, in diesem Fall der  $\text{Ag}^+$ -Ionen, auf Gitterplätzen oder Zwischengitterplätzen wird dabei nicht getroffen.

In den Silberiodid-Silberoxisalz-Systemen können experimentelle Vergleichsdaten mit höherer Zuverlässigkeit und Signifikanz als an den technisch bedeutsameren  $\text{Li}^+$ - oder  $\text{H}^+$ -Ionenleitern ermittelt werden. Der Vorteil besteht insbesondere bei röntgenographischen Untersuchungen darin, daß die Bragg-Intensitäten durch die hohe Ordnungszahl wesentlich von der Ag-Verteilung mitbestimmt werden. Bei Verbindungen mit den relativ leichten  $\text{Li}^+$ - und  $\text{H}^+$ -Ionen lassen sich Ionenverteilungen meist nur aus den aufwendiger zu erhaltenen Neutronenbeugungsdaten ermitteln.

Die meisten dieser aus AgI und einem Silberoxisalz gebildeten silberionenleitenden Verbindungen neigen in einem bestimmten Zusammensetzungsbereich zur Glasbildung und kristallisieren erst bei Heizen über eine bestimmte Temperatur oder bei längerem Tempern oberhalb Raumtemperatur aus. Als Beispiel sei an dieser Stelle das unter anderem von Minami et al. [10] untersuchte System  $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{MoO}_4$  genannt. Die Leitfähigkeit des Systems im glasartigen Zustand wird bei Kristallisation um etwa ein bis zwei Größenordnungen geringer.

Auch in den anderen Systemen  $\text{AgI} - \text{AgM}_x\text{O}_y$  ( $M = \text{P}, \text{Cr}, \text{Mo}$ ) zeichnen sich die Proben im Glaszustand durch eine gegenüber entsprechenden kristallinen Proben (infolge des höheren Unordnungsgrades) um typischerweise eine Größenordnung erhöhte Raumtemperaturleitfähigkeit aus. Die Aktivierungsenergie für den  $\text{Ag}^+$ -Transport ist dagegen oft vergleichbar. Dieses Verhalten der meisten der oben erwähnten Systeme führte letztendlich dazu, daß sich die Forschung auf glasartige Zustände mit zum Teil sehr hoher Silberionenleitfähigkeit konzentrierte und konzentriert. Dabei spielen natürlich auch verarbeitungstechnische Vorteile der Gläser, wie schnelle, einfache Herstellung, beliebige Formbarkeit, Freiheit von isolierenden Einschlüssen, etc. eine Rolle.

Ein wesentlicher Zugang zum Verständnis der Struktur-Leitfähigkeitskorrelation blieb aber nahezu ungenutzt. Dies kommt auch dadurch zustande, daß in bisherigen Forschungsarbeiten, selbst bei der Diskussion von kristallinen Phasen, nur selten eine strukturelle Charakterisierung der synthetisierten Phasen durchgeführt wurde. Somit sind exakte Angaben, z.B. über die Beteiligung von gemischt-koordinierten Silberionen an der ionischen Leitfähigkeit nur schwer möglich.

Wünschenswert ist eine reproduzierbare Züchtung von guten Einkristallen, sowohl für die im Vergleich zu Pulverproben im Normalfall einfacher zu ermittelnde Kristallstruktur, als auch für die Bestimmung der durch definierte Richtungen im Einkristall vorgegebenen Leitfähigkeitspfade bzw. ionischen Leitfähigkeiten. Allerdings lassen sich vor allem durch die bereits erwähnte Neigung zur Glasbildung nur selten zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle züchten. Insofern muß meist zur Bestimmung der jeweiligen Kristallstruktur und des Leitfähigkeitsmechanismus bzw. der Leitfähigkeitspfade auf Daten aus Röntgenpulveruntersuchungen zurückgegriffen werden.

Im Einzelnen werden in dieser Arbeit folgende Silberiodid-Silberoxisalz-Systeme be-

trachtet, wobei in diesem Kapitel nur eine kurze Problemskizzierung aufgezeigt werden soll. Die Darstellung und Erläuterung der Phasendiagramme und eine detailliertere Betrachtung der einzelnen Phasen erfolgt ausführlicher in Kapitel 6:

### AgI – Ag<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Sowohl Takahashi et al. [11] als auch Sayer et al. [12] haben Untersuchungen in diesem System durchgeführt. Die Anzahl und die Stöchiometrie der in dem jeweiligen Phasendiagramm verzeichneten Phasen ist dabei bei beiden Autoren unterschiedlich. Nur für die Phase  $12AgI : 1Ag_4P_2O_7$  mit einer auffallend hohen ionischen Raumtemperatur-Leitfähigkeit von  $0.07 Scm^{-1}$  ist die Kristallstruktur von Garrett et al. [63] bestimmt worden. Eine strukturelle Charakterisierung der weiteren beschriebenen kristallinen Phasen wird bis auf einen Indizierungsvorschlag für die vermeintliche Verbindung  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  nicht durchgeführt. Ebenso wenig werden Aussagen über die Phasenreinheit der synthetisierten Pulverproben gemacht.

Auch eine Strukturbestimmung der 'Randphase'  $Ag_4P_2O_7$  ist bisher in der Literatur nicht durchgeführt worden, obwohl sie zur Überprüfung der synthetisierten Proben hilfreich wäre.

### AgI – Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Angaben zu kristallinen Phasen in diesem System werden von Takahashi et al. [11] gemacht. Es sind aus dem Phasendiagramm, neben den beiden Randphasen, drei Phasen, jeweils bei 20mol%, 33.3mol% und 50mol%  $Ag_3PO_4$  ersichtlich. Für die Phase mit 20mol%  $Ag_3PO_4$  geben Takahashi et al. [11] eine kubische Zelle an, aber auch hier existiert für keine der erwähnten Silberiodid-Silberphosphat-Phasen eine strukturelle Charakterisierung.

Für die Phase mit 20mol%  $Ag_3PO_4$  existieren in der Literatur sowohl Angaben über die mechanische Synthese mittels Kugelmöhlen von Machida et al. [13], als auch Angaben über die ionische Leitfähigkeit von El-Gemal et al. [14]. Gesicherte Aussagen über die Phasenreinheit der synthetisierten Proben liegen allerdings nicht vor.

### AgI – Ag<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Kuwano et al. [15] führen 1975 Untersuchungen im System  $AgI - Ag_2Cr_2O_7$  durch und geben eine Verbindung mit 28mol%  $Ag_2Cr_2O_7$  an. Durga Rani und Hariharan [16] geben eine kristalline Verbindung bei 20mol%  $Ag_2Cr_2O_7$  mit einer ionischen Leitfähigkeit von  $10^{-3} Scm^{-1}$  an. Eine neue Phase bei 15mol%  $Ag_2Cr_2O_7$  mit einer Leitfähigkeit von  $0.017 Scm^{-1}$  wird von Scrosati et al. [17] und von Lazzari [18] postuliert. Auch dabei werden, ähnlich den Systemen Silberiodid-Silberphosphat bzw. -diphosphat, keine eindeutigen Aussagen über die Phasenreinheit der synthetisierten Pulverproben gemacht. Ebenso wenig wird in der Literatur auf die Tatsache eingegangen,

daß sich Dichromate bei thermischer Beanspruchung zu einfachen Chromaten zersetzen können. Zum anderen existiert zwischen  $Ag_2Cr_2O_7$  und  $Ag_2CrO_4$  ein pH-Wert-abhängiges und temperatursensibles Gleichgewicht in wässriger Lösung, welches die Synthese von reinem  $Ag_2Cr_2O_7$  erschwert.

### AgI – $Ag_2CrO_4$

Magistris et al. [19] haben im eutektischen System AgI- $Ag_2CrO_4$  eine Verbindung mit 66.6mol%  $Ag_2CrO_4$  gefunden. Durga Rani und Hariharan [20] diskutieren zusätzlich eine Verbindung mit 20mol%  $Ag_2CrO_4$ , die ebenso wie die Verbindung mit 66.6mol%  $Ag_2CrO_4$  im Röntgendiffraktogramm keine Reflexe der beiden Randphasen zeigt. Für erstere Verbindung wird eine Raumtemperatur-Leitfähigkeit von  $4.62 \cdot 10^{-3} Scm^{-1}$  und für letztere eine Raumtemperatur-Leitfähigkeit von  $3.28 \cdot 10^{-3} Scm^{-1}$  angegeben.

Auch in diesem System wurde bisher keine in der Literatur beschriebenen Phasen strukturell charakterisiert.

### AgI – $Ag_2Mo_2O_7$

Lazzari et al. [18] beschreiben eine Verbindung mit 25mol%  $Ag_2Mo_2O_7$  und einer elektronischen Leitfähigkeit von  $10^{-8} Scm^{-1}$ , die auch bei Quenchen in flüssigem Stickstoff nicht zur Glasbildung neigt. Weitere Untersuchungen über diese Verbindung werden mit kalorimetrischen, röntgenographischen und Leitfähigkeits Analysen von Bonino et al. [26] durchgeführt.

Hier ist zu erwähnen, daß in der Literatur kein Phasendiagramm des Systems AgI –  $Ag_2Mo_2O_7$  existiert. Insofern gibt es keine Angaben über einzelne phasenreine Verbindungen und/oder Kristallstrukturen. Eine mögliche Zersetzung der Dimolybdat-Verbindungen in 'einfache' Molybdate wird ebensowenig diskutiert.

### AgI – $Ag_2MoO_4$

Für das System AgI –  $Ag_2MoO_4$  bestimmen Magistris et al. [19] 1976 das Phasendiagramm mit einer inkongruenten schmelzenden Phase bei 50mol%  $Ag_2MoO_4$ .

Minami et al. [9] vergleichen ionische Leitfähigkeiten der Gläser und der kristallinen Phase, während Shirokov und Borovkov [21] einen Festelektrolyten mit 20mol%  $Ag_2MoO_4$  und einer ionischen Leitfähigkeit von  $6 \cdot 10^{-3} Scm^{-1}$  diskutieren. Die Literatur der darauffolgenden Jahre bezieht sich im Wesentlichen auf die 'superionenleitenden' Silberiodomolybdat-Gläser.

Erst 1998 führen Tomasi et al. [22] weitere Untersuchungen im Phasendiagramm des Systems AgI –  $Ag_2MoO_4$  bezüglich der Existenzbereiche der Glasphasen und der kristallinen Verbindungen durch. Sie beobachten eine zusätzliche metastabile Verbindung mit 33mol%  $Ag_2MoO_4$ . Mittels NMR-Studien [23], röntgenographischen und thermokalorimetrischen Analysen [24] und Röntgenabsorptionsspektroskopie [25] werden durch diese Arbeitsgruppe sowohl glasartige als auch kristalline Verbindungen des

Systems näher charakterisiert. Allerdings findet dabei keine Bestimmung der Kristallstrukturen der kristallinen Verbindungen statt und auch über die Phasenreinheit der synthetisierten und untersuchten Proben werden keine Angaben gemacht.

An dieser Stelle sei angemerkt, daß **alle** während der vorliegenden Arbeit durchgeführten Synthesen und praktischen Untersuchungen unter Ausschluß von Tageslicht durchgeführt wurden. Alle Silberionenverbindungen reagieren mehr oder minder stark nicht nur mit sichtbarem Licht, sondern auch mit der Energie eines Röntgen- bzw. Synchrotronstrahls unter Bildung von amorphem Silber, was durch die Schwärzung der Probe sichtbar wird. Daher sind alle erwähnten, praktischen Arbeiten unter 'Grünlicht' durchgeführt worden. Die Verwendung von Rotlicht, wie in herkömmlichen Dunkelkammern, erwies sich als nicht praktikabel, da es z.B. für mikroskopische Untersuchungen oder für Justage eines Einkristalls schlicht zu dunkel war. Die sich bei Beugungsuntersuchungen (für die einzelnen Phasen unterschiedlich stark) bildende schwarze Schicht auf der Probenoberfläche hatte keinen Einfluß auf das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm, solange eine empirisch ermittelte Meßzeit nicht überschritten wurde.



# Kapitel 3

## Valenzsummendarstellungen

Einkristall-Röntgenbeugungsdaten von kristallinen Silberionenleitern sind aufgrund der für sie meist charakteristischen Fehlordnung oft nur von mäßiger Qualität, so daß eine direkte Bestimmung der Silberionen-Leitungspfade aus einer Verfeinerung des anharmonischen Anteils der atomaren Auslenkungsparameter meist auf einfache Strukturen, wie z.B.  $\alpha - AgI$ , beschränkt blieb. Ebenso ist eine Bestimmung der Migrationspfade für Silberionen aus Pulverdaten auf diesem Wege nicht möglich. Aus den wohldefinierten Anionen-Positionen sollen sich in vielen Fällen Pfade minimaler Aktivierungsenergie für den Transport von Silberionen mit Hilfe von einfachen Bindungslänge-Bindungsstärke-Beziehungen berechnen lassen.

### 3.1 Bindungsvaleanz

In den zwanziger Jahren wurden von Goldschmidt [27] und Pauling [28] Ionenradien-tabellen vorgestellt, welche die Beschreibung von Kristallen mit überwiegend ioni-scher Bindung erleichtern, so daß sich mit Hilfe der Radienquotientenregel Voraus-sagen über Kationenkoordinationen treffen lassen. Die sogenannten Pauling-Regeln [29] liefern einen weiteren wichtigen Schritt zur Beschreibung von Bindungen in ioni-schen Festkörpern. Die zweite Regel beschreibt das elektrostatische Valenzprinzip: In einer stabilen Koordinationsstruktur kompensiert die elektrische Ladung eines Anions die Summe der elektrostatischen Bindungsstärken, die das Anion von den Kationen erhält, zu deren Koordinationspolyeder es gehört. Die elektrostatische Bindungsstär-ke  $S_i$  einer einzelnen Bindung ergibt sich dabei nach Gleichung 3.1 aus der formalen Ladung oder Valenz  $V_i$  des Kations  $i$  dividiert durch die Koordinationszahl  $KZ_i$  des Kations. Die Summe der  $S_i$  aller an das Anion  $j$  gebundenen Kationen  $i$  entspricht der Valenz  $V_j$  des Anions:

$$V_j = \sum_i S_i = \sum_i \frac{V_i}{KZ_i} \quad (3.1)$$

Dieses Konzept ist nicht nur für rein ionische, sondern auch für Bindungen mit einem kovalenten Anteil einsetzbar. Mit zunehmendem Anteil kovalenter Bindungskräfte treten allerdings geringere Koordinationszahlen und unregelmäßige Koordinationen auf, was eine allein auf Ionenradien basierende Beschreibung der Bindungsverhältnisse unpraktikabel macht.

Eine Modifizierung der Pauling-Regel wurde daher von Byström & Wilhelmi [30] bzw. Zachariasen [31] entwickelt. Anstatt die Bindungsstärke gleichmäßig auf alle Bindungen eines Koordinationspolyeders aufzuteilen, stellt die Bindungsstärke der einzelnen Bindung eine Funktion der Bindungslänge dar. Dies wurde im folgenden von Donnay & Allmann [32] zum Konzept der Bindungsvalenzen als Bindungslängen-abhängige Größe erweitert und von Brown [33], [34] wesentlich mitbestimmt:

Analog zu den Kirchhoffschen Regeln für elektrische Netzwerke, kann die Bindungsvalenz  $V_i$  über ein Bindungsnetzwerk mit Hilfe folgender Gleichungen bestimmt werden:

$$\sum_j s_{ij} = V_i \quad (3.2)$$

$$\sum_{\text{Zyklus}} s_{ij} = 0 \quad (3.3)$$

Gleichung 3.2 wird als Valenzsummenregel bezeichnet, mit  $V_i$  als Valenz des Atomes  $i$  und der Bindungsvalenz  $s_{ij}$  zwischen den Atomen  $i$  und  $j$ . Als Valenzgleichverteilungsregel wird Gleichung 3.3 bezeichnet. Die Summe aller Bindungsvalenzen entlang eines Zyklus im Bindungsnetzwerk ergibt null.

Im Bindungsvalenzmodell wird jedem Atom eines anorganischen Festkörpers eine formale Valenz (positiv oder negativ) zugewiesen, die der Oxidationszahl entspricht. Die Atome sind über Bindungen mit den nächsten Nachbarn verbunden, deren Valenzen das entgegengesetzte Vorzeichen haben. Insofern wird eine Struktur durch Netzwerke von über Bindungen verbundenen Atomen dargestellt, wobei Atome mit positiver Valenz (Kationen) nur mit Atomen negativer Valenz (Anionen) und umgekehrt verbunden sind. Jedes Atom verteilt dabei seine Valenz über seine Bindungen, wodurch jeder Bindung eine Bindungsvalenz zugeordnet werden kann. Der Zusammenhang zwischen der Bindungsvalenz  $s_{ij}$  und der Bindungslänge  $R_{ij}$  der Atome  $i$  und  $j$  kann dabei durch eine der beiden folgenden Formeln näherungsweise beschrieben werden:

$$s_{ij} = \left( \frac{R_0}{R_{ij}} \right)^N \quad (3.4)$$

$$s_{ij} = \exp \left[ \frac{R_0 - R_{ij}}{b} \right] \quad (3.5)$$

$R_0$  als die Länge einer Bindung der Bindungsvalenz 1 und  $b$  bzw.  $N$  stellen die u.a. von Brown & Altermatt [35] empirisch ermittelten Konstanten dar. Die beiden Autoren geben für  $b$  einen Wert von  $b=0.37\text{\AA}$ . Diese Konstanten haben sich für viele Atompaare

bewährt, werden allerdings den Unterschieden in der Polarisierbarkeit der beteiligten Atome nicht gerecht. Daher ist eine freie Verfeinerung der Parameter  $R_0$  und  $b$  bzw.  $R_0$  und  $N$  sinnvoll.

## 3.2 Valenzsummenkarten

Zweidimensionale Valenzsummenkarten bzw. dreidimensionale Valenzsummendarstellungen sind ein anschauliches Hilfsmittel zur Anwendung der Valenzsummenteknik. In Valenzsummendarstellungen wird für ein möglichst dichtes dreidimensionales Netz von Punkten die Valenzsumme berechnet, die ein Ion  $A^+$  an dieser Stelle besitzen würde. Als Gleichgewichtspositionen für dieses Ion in der Struktur werden Positionen betrachtet, an denen die Valenzsumme einen der formalen Valenz des Ions entsprechenden Wert annimmt. In dicht gepackten Strukturen entsprechen solche Positionen meist Minima in den Valenzsummendarstellungen. Bei offenen Strukturen treten in Valenzsummendarstellungen Minima an den Stellen auf, an denen die Summe der Bindungswalenz  $V_A$  die formale Valenz  $W_A$  deutlich unterschreitet.

Waltersson [36] benutzte als erster Minima in Valenzsummenkarten zu Lokalisierung von Li-Atomen. Zur Lokalisierung von Ionen ist von Brown [33] vorgeschlagen worden, anstatt eine Valenzsummendichtekarte die Größe  $f$ , mit  $V(ideal)_i$  als formale Valenz, zu verwenden.

$$f = \left( \frac{\sum_j s_{ij}}{V(ideal)_i} \right)^{-n} \quad (3.6)$$

Bei einem hohen Exponenten ( $n \approx 16$ ) ergeben sich scharfe Maxima mit  $f \approx 1$  an wahrscheinlichen Gleichgewichtspositionen des gesuchten Kations  $A^+$ , während Maxima mit  $f > 1$  auf zu große Hohlräume in der Struktur hinweisen.

Adams [37] führt eine Erweiterung der Methode der Valenzsummendarstellungen über die Bestimmung von Gleichgewichtslagen hinaus zur Modellierung von Transportpfaden für mobile Ionen durch. Dabei wird von dem Ansatz ausgegangen, daß eine Abweichung

$$\Delta V = |V - V_{ideal}| \quad (3.7)$$

der Valenzsumme  $V$  von ihrem idealen Wert  $V_{ideal}$  (also der formalen Valenz  $V$  des Ions) energetisch ungünstig ist. Diejenige Verbindungslinie zwischen den Gleichgewichtspositionen des Ions, entlang der die Valenzsummenabweichung  $\Delta V$  möglichst gering bleibt, entspricht wahrscheinlich dem Transportpfad mit niedrigster Aktivierungsenergie. Zur Veranschaulichung des Volumenbereiches, der für ein Ion mit einer bestimmten Aktivierungsenergie zugänglich ist, dienen Isoflächen mit konstanter Valenzsummenabweichung  $\Delta V$ . Für kleine Werte von  $\Delta V$  umschließen Isoflächen voneinander isolierte Gleichgewichtspositionen und eventuelle Zwischengitterplätze. Mögliche Transportpfade für das Kation durch die Struktur entstehen, wenn  $\Delta V$  gerade so groß gewählt wird, daß sich kontinuierliche Pfade bilden. Dies setzt voraus, daß

der Kationentransport nicht mit einer Umorientierung des Anionenteilgitters verbunden ist. Zur Beschreibung der Migrationspfade genügt in dicht gepackten Strukturen die Isofläche bei  $V_{ideal} + \Delta V$ , da die Sattelpunkte eine Valenzsumme  $V > V_{ideal}$  aufweisen, während in offenen Strukturen und für kleine Kationen beide Isoflächen als Begrenzung der Transportpfade von Bedeutung sind. Kationen wandern nicht entlang zentraler Achsen großer Kanäle, sondern zur Erfüllung der Valenzsummenregel in Wandnähe.

Für die Beschreibung von Ionenleitungsprofilen ist es dabei unbedingt erforderlich nicht nur die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn zu berücksichtigen, da entlang des Pfades auch Positionen mit unterschiedlicher Koordination durchlaufen werden und es so zu sprunghaften Veränderungen der Valenzsumme bei geringfügiger Verschiebung des Ions kommen würde. Zur Vermeidung solcher Abbrucheffekte werden alle Bindungswalzen innerhalb weit ausgedehnter Koordinationssphären (für  $Ag^+$ -Ionenleiter  $8\text{\AA}$ ) einbezogen. Die schwache Wechselwirkung mit weiter entfernten Gegenionen trägt nur unwesentlich zur Valenzsumme bei.

Die Valenzsummenmethode zur Bestimmung der Migrationspfade für mobile Ionen setzt eine Kenntnis über ein lokales Modell für den immobilen Teil der Struktur voraus. Nur für kristalline Ionenleiter mit einem geringen Fehlorderungsgrad kann die kristallographisch zugängliche zeit- und ortsgemittelte Struktur als hinreichende Näherung der lokalen Struktur angesehen werden. Wesentlich ist allerdings die genaue Kenntnis der Lage der Gegenionen, so daß z.B. im Silberiodid die  $Ag^+$ -Unordnung sich als nicht störend erweist.

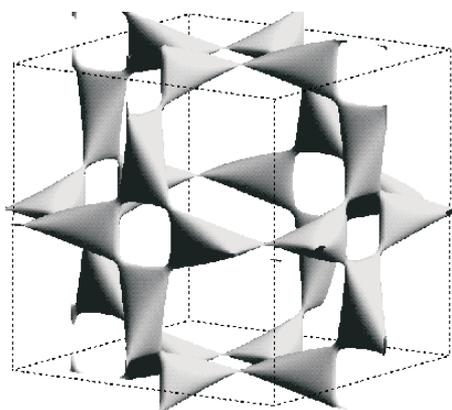


Abbildung 3.1: Valenzsummendarstellung für  $\alpha$ -AgI (Adams [38])

Abbildung 3.1 zeigt als Beispiel ein dreidimensionales Modell der Ionenleitungsprofile niedrigster Aktivierungsenergie in  $\alpha$ -AgI. Dargestellt ist die Isofläche für eine Valenzsummenabweichung  $\Delta V = 0.05$ , bei der gerade ein unendliches dreidimensionales Netzwerk von Pfaden zwischen den tetraedrisch koordinierten Silberionen-Positionen entsteht.

# Kapitel 4

## Meßmethoden

### 4.1 Röntgenographie

Röntgenstrahlen entstehen, wenn hoch beschleunigte Elektronen auf Materie treffen und mit ihr in Wechselwirkung treten. Wird ein schnell fliegendes Elektron beim Durchgang durch das starke elektrische Feld in der Nähe eines Atomkerns abgebremst, so kann es einen Teil seiner Energie in Form von Röntgenstrahlen abgeben; einerseits in Form von Bremsstrahlung und andererseits als charakteristische Strahlung.

In den evakuierten Standard-Röntgenröhren aus Glas/Keramik und Metall befindet sich ein Wolframglühdraht (1200- 1800°C Betriebstemperatur) als Kathode und eine gekühlte Anode (Antikathode) aus einem möglichst elementreinen Metall. Die angelegte Hochspannung  $U$  von 20-60kV verursacht eine starke Beschleunigung der aus der Kathode austretenden Elektronen. Diese werden mit einer Energie von etwa  $e \cdot U$  ( $e$  = Elementarladung des Elektrons) auf das Anodenmaterial beschleunigt. Die Größe des Brennflecks ( $< 1 \cdot 10\text{mm}^2$  für Strichfokus bei Pulvermessungen) entspricht etwa der Größe der Heizwendel der Kathode. Der Elektronenstrom von 20-60mA wird durch die Heiztemperatur der Glühkathode geregelt, da mit steigender Temperatur die Austrittsarbeit der Elektronen verringert wird.

Die Energie der abgebremsten Elektronen wird meist in Teilschritten abgegeben. Dadurch entstehen Röntgenstrahlen mit unterschiedlichen Wellenlängen, deren Energieniveaus statistisch verteilt sind. Dieses Spektrum wird als kontinuierliches Röntgenspektrum, Bremsstrahlung oder weißes Röntgenlicht bezeichnet.

Eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung, so daß die Energie der Elektronen ausreicht, um ein kernnahes Elektron aus einem Atom zu lösen, führt zu einer Überlagerung des kontinuierlichen Spektrums durch eine Linienstrahlung. Sie wird als charakteristische Strahlung bezeichnet und ist für jedes Element spezifisch. Für die meisten pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wird  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung mit der Wellenlänge  $\lambda=1.5418\text{\AA}$  verwendet. Die zusätzlich entstehende  $\text{CuK}\beta$ -Strahlung wird durch in den Strahlengang eingebrachte Monochromatoren und /oder geeignete Filter (für Cu-Strahlung ein Ni-Filter) herausgefiltert. Röntgenographische Untersuchungen von

Einkristallen werden meist mit Mo-Strahlung ( $\lambda=0.7107$ ) und einem Zr-Filter durchgeführt. Mo-Strahlung ist zwar 'härter' als Cu-Strahlung, so daß die Ausbeute an gebeugter Strahlung bei einer Cu-Röhre 8fach höher ist, gleichzeitig ist allerdings die Absorption von Cu-Strahlung 10fach höher, so daß diese Strahlung zur Einkristallmessung nur bei Leichtatomstrukturen oder bei sehr kleinen Kristallen mit schweren Elementen verwendet wird.

Innerhalb eines Kristalls sind die Atome regelmäßig angeordnet. Röntgenstrahlen regen die Elektronen dieser Atome zu periodischen Schwingungen an, so daß eine Vielzahl von Strahlungsquellen derselben Wellenlänge wie die einfallende Strahlung entsteht (Thomson-Streuung). Durch Überlagerung der sich kugelförmig ausbreitenden Wellenfronten kommt es zu Interferenzerscheinungen, wodurch die Wellen ausgelöscht, geschwächt oder verstärkt werden können. Damit an einem Kristallgitter gebeugte Wellen verstärkt werden, müssen ganz bestimmte geometrische Bedingungen erfüllt sein, die durch die Braggsche Reflexionsbedingung, oder auch als Braggsche Gleichung bezeichnet, beschrieben werden.

Bragg selbst ging von der Voraussetzung aus, daß Kristalle aus Ebenen mit mehr oder weniger dichter atomarer Besetzung aufgebaut sind. Diese gleichwertig parallelen Ebenen haben stets den gleichen Abstand  $d$  (Netzebenenabstand) zueinander. Wird eine solche Netzebene im Kristall von einem Röntgenstrahl getroffen, so kann die Beugung als Reflexion aufgefaßt werden. Bis zur vollständigen Absorption des Strahles werden allerdings Millionen Netzebenen durchdrungen, wobei jedes Mal ein Teil der Strahlung reflektiert wird. Durch die dabei entstehende Überlagerung werden die Röntgenstrahlen in bestimmten Richtungen, die durch die Geometrie, also durch die Kristallstruktur, festgelegt sind, verstärkt und in allen anderen Richtungen ausgelöscht. Auf ein simples geometrisches Modell abstrahiert, läßt sich die Braggsche Gleichung nach Abbildung 4.1 darstellen.

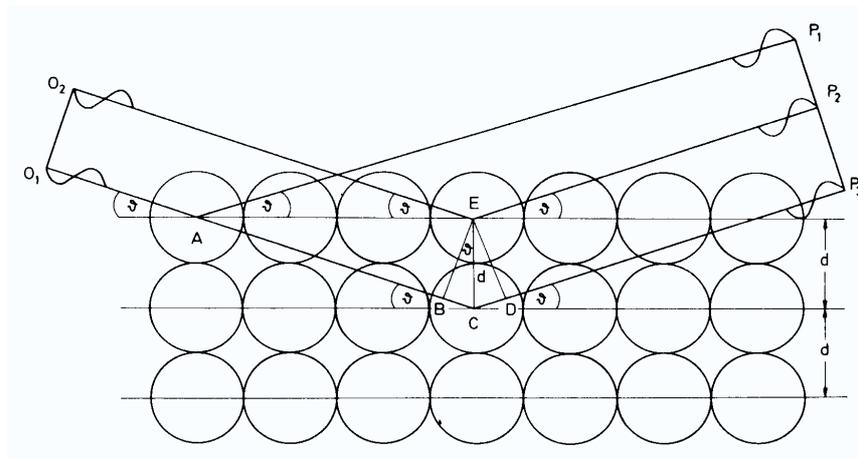


Abbildung 4.1: Braggsche Reflexionsbedingung

Abbildung 4.1 stellt drei Atomlagen eines Kristalls dar, mit den regelmäßig angeordneten Kreisen als Symbole für die Atome. Parallele, von  $O_1$  und  $O_2$  ausgehende und sich in Phase befindende Röntgenstrahlen treffen in einem Winkel  $\Theta$  auf den Kristall und werden an den Punkten A und E gebeugt. Aufgrund der gleichen Streckenlänge von  $O_1$ -A- $P_1$  und  $O_2$ -E- $P_2$  treffen die Wellen in  $P_1$  und  $P_2$  in Phase ein und verstärken sich. Im Gegensatz zur Optik müssen zusätzlich noch die Reflexionsbedingungen der tiefer liegenden Netzebenen berücksichtigt werden. Bei Reflexion an der zweiten Netzebene wird die Welle  $O_1$ -C nach C- $P_3$  reflektiert. Da die Strecke E-B parallel zu  $O_1$ - $O_2$  steht und die Strecke E-D parallel zu  $P_2$ - $P_3$ , ist die gesamte Weglänge  $O_1$ -C- $P_3$  um einen Betrag  $\Delta$  länger als die Strecke  $O_2$ -E- $P_2$ . Der Betrag von  $\Delta$  entspricht der Strecke B-C-D bzw.  $2 \cdot B-C$ , da B-C gleich C-D ist.

$$\Delta = (B - C) + (C - D) = 2 \cdot (B - C) \quad \text{mit} \quad (B - C) = d \cdot \sin \Theta \quad (4.1)$$

Für die Wegdifferenz des Strahls zwischen erster und zweiter Netzebene ergibt sich:

$$\Delta = 2 \cdot (B - C) = 2d \cdot \sin \Theta \quad (4.2)$$

Da die reflektierten Wellen nur dann in Phase schwingen, wenn  $\Delta$  ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, gilt:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad (4.3)$$

Für jede ganze Zahl  $n$  tritt bei Erfüllung obiger Gleichung Verstärkung auf. Ist die Wellenlänge  $\lambda$  konstant, so ist der Winkel  $\Theta$ , der die Beugungsgeometrie bestimmt, nur abhängig von den Netzebenenabständen  $d$ . Insofern bestimmt der Aufbau eines Gitters den Beugungswinkel.

Zur Vereinfachung wird  $n$  in den Index der Netzebenen einbezogen. Ein gebeugter Röntgenstrahl  $n$ -ter Ordnung an einer Netzebene  $hkl$  wird so behandelt wie ein Reflex 1.Ordnung an einer im Kristall nicht wirklich vorhandenen Netzebene ( $nh \ nk \ nl$ ). Die Bragg'sche Gleichung wird daher häufig wie folgt geschrieben:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (4.4)$$

Aus Beugungsuntersuchungen können drei Informationen gewonnen werden, der Beugungswinkel, die Intensität der gebeugten Strahlung und die Linienform.

Der Beugungswinkel  $2\Theta$  ist von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung und von der Kristallstruktur (Größe und Symmetrie der Elementarzelle) abhängig. Aus den Beugungswinkeln läßt sich daher über die Berechnung der Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  eine Elementarzelle des Kristalls indizieren. Die Intensität der gebeugten Strahlung wird durch die Anordnung der Atome im Kristall und durch experimentelle Gegebenheiten, wie z.B. bevorzugte Orientierung einzelner Kristallite durch Probenpräparation, Probenvolumen, etc., bedingt. Aus den relativen Reflexintensitäten und der Elementarzelle kann im Rahmen einer Kristallstrukturanalyse die Anordnung der Atome oder Moleküle im Kristallgitter bestimmt werden. Die Linienform gibt Aufschluß über Teilchengröße und Kristallisationszustand.

### 4.1.1 Einkristalluntersuchungen mit Vierkreisdiffraktometer und Flächendetektor

Zur Bestimmung einer Kristallstruktur anhand eines Einkristalls werden heute überwiegend Vierkreis-Einkristalldiffraktometer verwendet. Im Vergleich zu früher verwendeten Filmmethoden hat ein Diffraktometer den Vorteil, Intensitäten wesentlich schneller und genauer zu registrieren. Diese Art Diffraktometer verfügt über vier unabhängige und computergesteuerte Kreise, die beliebige Kristallorientierungen ermöglicht. Alle in der vorliegenden Arbeit zur Kristallstrukturanalyse verwendeten Einkristalldiffraktometer besitzen eine Vollkreis-Eulerwiegegeometrie (siehe Abbildung 4.2).

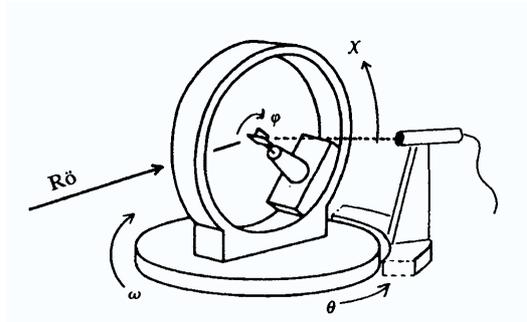


Abbildung 4.2: Vierkreis-Diffraktometer mit Eulerwiege

Der  $\varphi$ -Kreis und der  $\chi$ -Kreis bestimmen die Orientierung des Kristalls gegenüber dem Achsensystem des Goniometers, auf den der Kristall montiert ist. Der  $\omega$ -Kreis verändert die Orientierung der Gitterebenen zum Röntgenstrahl, während der  $2\Theta$ -Kreis zur Einstellung des Zählrohres dient. Zur Registrierung der Röntgenstrahlung wird ein Szintillationszähler oder ein Proportionalzählrohr verwendet, welches sich auf einer Kreisbahn um den Kristall bewegt. Zunächst werden ca. 20 Reflexe aufgenommen, aus denen die Gitterkonstanten bestimmt werden. Auf dieser Basis werden weitere mögliche Reflexlagen berechnet, die vom Detektor einzeln angesteuert werden. Zur empirischen Absorptionskorrektur schließen sich für einige starke Reflexe, die mit hohen  $\chi$ -Winkeln verzeichnet wurden, sogenannte  $\Psi$ -Scans an. Das sind Azimut-Rotationen des Kristalls um die Netzebenennormale, bei denen die Ebene immer in Reflexionsstellung bleibt, was bedeutet, daß jeder dieser Reflexe bei mehreren Orientierungen des Kristalls vermessen wird. Bei großen Elementarzellen mit zahlreichen Reflexen ergibt dies eine Meßzeit von mehreren Tagen.

Das am GZG in der Abteilung für Kristallographie benutzte Einkristalldiffraktometer der Fa. Stoe (Stoe AED) (siehe Abbildung 4.3) ist ein vollautomatisches 4-Kreisdiffraktometer mit Szintillationszähler und Eulerwiegen-Geometrie, welches mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung betrieben wird.

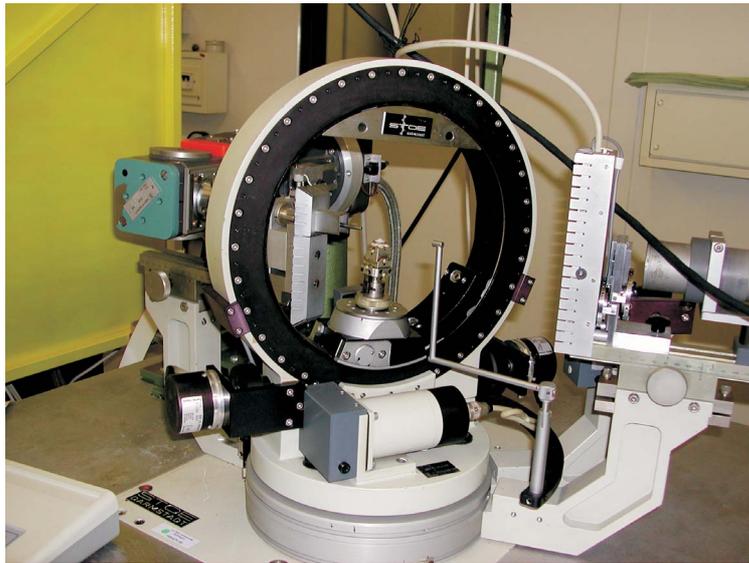


Abbildung 4.3: Vierkreis-Diffraktometer der Fa. Stoe

Durch Verwendung von Flächendetektoren, die mehrere Reflexe gleichzeitig erfassen können, läßt sich das Meßverfahren beschleunigen. Neben Proportionalitätszählern gibt es CCD (coupled charge display)-Zähler und image plates. Bei letzterem wird ein Beugungsbild, ähnlich einer Filmaufnahme, auf einer Platte abgebildet, die mit  $\text{Eu}^{2+}$ -dotierten BaFCl beschichtet ist. Die abgebildeten Reflexintensitäten werden mit einem Laserstrahl ausgelesen und die Platte anschließend mit einer starken Lichtquelle gelöscht. Der Vorteil von image plates sind die nicht limitierte Größe und der relativ einfache Aufbau. Der Nachteil ist die relativ lange Auslesezeit. Bei einem CCD-Detektor werden die eintreffenden Röntgenquanten mittels einer phosphoreszierenden Substanz in sichtbares Licht umgewandelt und anschließend durch eine Faseroptik dem CCD-Detektor zugeführt. Eine gute Faseroptik und eine gute Quantenausbeute der phosphoreszierenden Schicht sind hierbei von eminenter Bedeutung. Der Nachteil hierbei ist die geringe Größe des Zählers, welche durch die Anzahl der Pixel des CCD-Chips begrenzt wird und das Eigenrauschen des CCD-Chips. Der Vorteil ist die kurze Auslesezeit, die im Bereich von  $\mu\text{s}$  liegt.

Im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen (Arbeitsgruppe Prof. G.M. Sheldrick) wurden Einkristalluntersuchungen mit einem CCD-Detektor ('Quatermas', Abbildung 4.4) durchgeführt.  $\chi$  und  $\Phi$ -Kreis sind dabei Aufsätze der Fa. Huber, während die Strahloptik,  $\omega$ - und  $2\Theta$ -Kreis von der Fa. Stoe sind. Der Mo-Röntgengenerator und der CCD-Detektor selbst stammen von der Fa. Bruker. An diesem Gerät konnte standardmäßig nur mit einem Kryostaten bei  $-140^\circ\text{C}$  Proben temperatur gemessen werden.

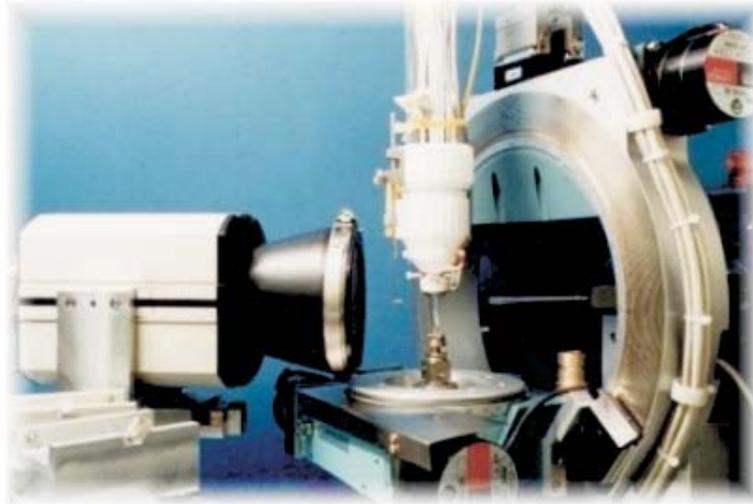


Abbildung 4.4: Quatermas CCD Flächendetektor

#### 4.1.2 Pulverdiffraktometer

In vielen Fällen gelingt es nicht, geeignete Einkristalle für eine Strukturbestimmung zu züchten, während es fast immer möglich ist ein Pulver zu synthetisieren. Bei einer Pulveraufnahme geht die räumliche Information, die bei einer Einkristalluntersuchung mit Eulerwiege durch dreidimensionales Drehen des Kristalls erhalten wird, verloren. Daher sind Röntgenbeugungsdaten aus Pulverproben für eine Kristallstrukturanalyse deutlich weniger aussagekräftig: Durch das Zusammenfallen aller symmetrieäquivalenten Reflexe sind deutlich weniger Reflexe vorhanden als bei einer Einkristallmessung. Häufig fallen auch weitere Reflexe zusammen, was bei unbekanntem Substanzen die Bestimmung der Elementarzelle oder gar der Struktur sehr erschwert. Andererseits wird über eine große Zahl von Kristalliten gemittelt. Aus einer 'röntgenreinen' Probe einer bekannten Verbindung sind daher die aus Pulverdaten ermittelten Gitterkonstanten als zuverlässiger anzusehen als diejenigen, die aus Einkristalldaten gewonnen wurden.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen an Pulverproben wurden mittels des sogenannten Bragg-Brentano-Verfahrens (siehe Abbildung 4.5) gemessen. Dabei befindet sich eine pulverförmige Probe im Mittelpunkt eines Kreises, des Meßkreises. Dessen Radius wird durch den Abstand der Probe zur Röntgenröhre gegeben, der wiederum dem Abstand der Probe zum Detektor entspricht. Die Probe selbst nimmt während der Messung verschiedene Winkel zum einfallenden Strahl an. Die Probe, der Brennfleck der Röhre und die Eintrittsblende des Zählrohres befinden sich dabei stets auf einem gedachten Fokussierungskreis. Das Zählrohr bewegt sich mit doppelter Winkelgeschwindigkeit im Vergleich zur Probe entlang des Meßkreises. Die Interferenzen der Probe werden hintereinander registriert. Mit steigendem  $\Theta$ -Winkel erhöht

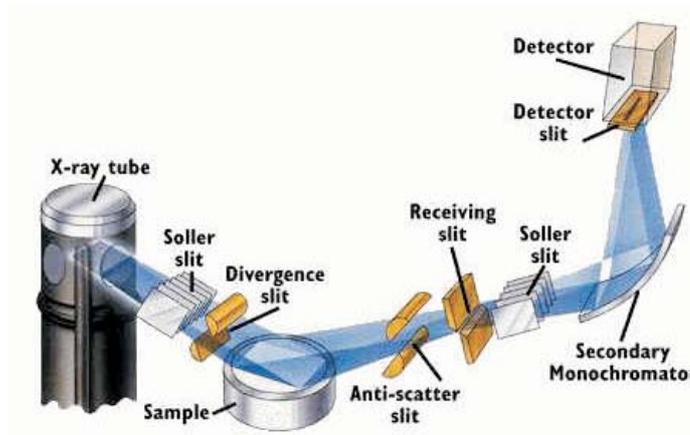


Abbildung 4.5: Strahlengang eines Pulverdiffraktometers

sich dabei die Krümmung des Fokussierungskreises, was bei großen Winkeln zur Defokussierung führt, so daß bei höherem  $2\Theta$  die Reflexe meist breiter werden. Zur Untersuchung an synthetisierten Pulverproben wurde zum einen ein modernisiertes Weitwinkelgoniometer PW1050 der Fa. Philips, basierend auf einem computergesteuertem PW1710, mit Sekundärmonochromator und Probendreher verwendet (siehe Abbildung 4.6).



Abbildung 4.6: Pulverdiffraktometer PW1710 der Fa. Philips

Zum anderem kam ein Philips 3040MPD mit X'Pert Goniometer zum Einsatz (siehe Abbildung 4.7). Beide Röntgendiffraktometer werden mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung betrieben. Soweit nicht anders angegeben sind alle in dieser Arbeit aufgezeigten röntgenographischen Analysen mit einer Schrittweite von  $0.02^\circ$  bei 40kV und 25mA am Philips PW1710 bzw. bei 40kV und 40mA am Philips X'Pert- Diffraktometer und jeweils mit einer Detektorblende von  $\frac{1}{4}^\circ$  durchgeführt worden. Die Meßzeit pro Schritt wurde zum Erreichen der besten Statistik probenabhängig ausgewählt. Die in Kapitel 6.1.2 dargestellte röntgenographische Heizmessung wurde mit gleicher Schrittweite und Blende an einem Philips-Diffraktometer PW3020 (X'Pert System

1827) ohne Sekundärmonochromator bei 40kV und 55mA, zur ausreichenden Reflexintensität bei möglichst kurzer Meßzeit der empfindlichen Proben, durchgeführt. Der Heiztisch ist in [Abbildung 4.8](#) dargestellt.

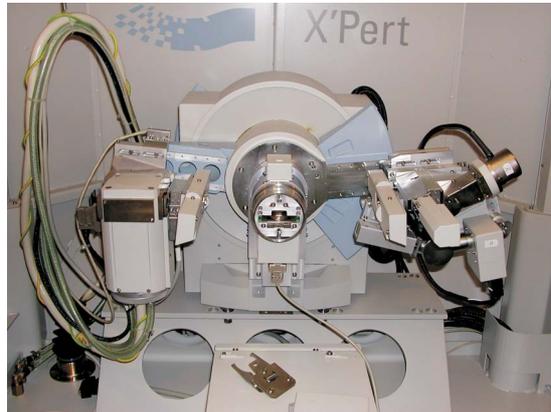


Abbildung 4.7: Philips X'Pert-Diffraktometer

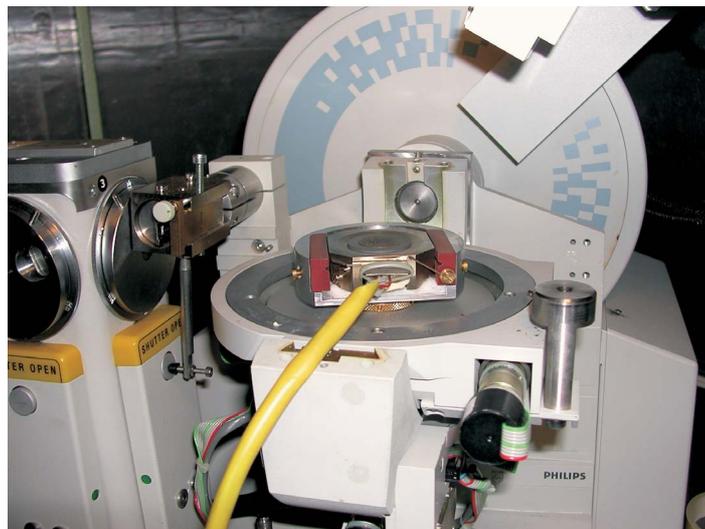


Abbildung 4.8: Philips PW3710-Diffraktometer

## 4.2 Synchrotronstrahlung

Die Tatsache, daß beschleunigte Elektronen Strahlung emittieren, kann auch im Synchrotron ausgenutzt werden. In evakuierten Röhren werden Elektronen, aus technischen Gründen oft Positronen, auf einer Kreisbahn beschleunigt. Es können Geschwindigkeitsbeträge nahe der Lichtgeschwindigkeit erreicht werden. Hierbei werden die Teilchen mittels starker Magneten auf ihrer Bahn gehalten. Trotz des Hochvakuums kommt es vereinzelt zu Wechselwirkungen zwischen Positronen und Materie, weshalb nach einiger Zeit neue Positronen erzeugt werden müssen. Mit dieser Versuchsanordnung lassen sich Röntgenstrahlen wesentlich höherer Intensität und Brillanz erzeugen. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist hier eine Funktion der Beschleunigung und kann anders als in 'klassischen' Röntgenanlagen frei gewählt werden. Zusätzlich zu der Beschleunigung auf der Kreisbahn des Synchrotrons sind bei modernen Synchrotronen sogenannte Wiggler- und Undulatoren vorhanden. Hierbei passiert der Positronenstrahl eine Reihe abwechselnd als Nord- und Südpol geschalteter, starker Magneten. Dies führt zu weiterer Beschleunigung in Richtung der Magnetfelder. Die Elektronen durchlaufen eine sinusförmige Bahn. An den unterschiedlichen Krümmungspunkten der Bahn wird hochenergetische Synchrotronstrahlung abgegeben. Die Geschwindigkeit der Elektronen, der Krümmungsgrad des Synchrotronrings und die Feldstärke und Anordnung des Undulators führen zu unterschiedlichen Energieprofilen bei verschiedenen Beamlines und Synchrotronen.

Die Untersuchung von Pulverproben mit Synchrotronstrahlung hat mehrere Vorteile gegenüber einer Untersuchung mit herkömmlichen Röntgenquellen. Zum einen hat Synchrotronstrahlung eine wesentlich höhere Intensität als konventionelle Röntgenstrahlung, sie ist sehr stark gebündelt, polarisiert und im Bereich von Nanosekunden gepulst. Zum anderen ist die Wellenlänge aufgrund der Energieverteilung durchstimmbar. Die geringe Divergenz und die streng monochromatische energiereiche Strahlung ermöglichen Pulveraufnahmen von sehr hoher Auflösung auch in kürzester Zeit. Die in dieser Arbeit vorgestellten Synchrotron-Meßdaten sind am HASYLAB der Deutschen Elektronen Synchrotronquelle (DESY) an der Hochenergie-Beamline BW5 (siehe Abbildung 4.9) aufgenommen worden.

Abbildung 4.10 zeigt eine Darstellung der Beamlines des DORIS III-Speicherringes. Bei den Beamlines W2, W1, W3 und BW1-BW7 handelt es sich um Wiggler-Beamlines.

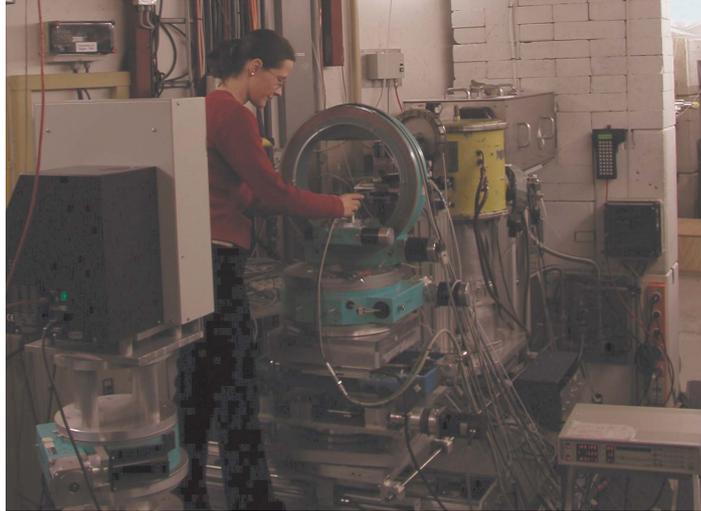


Abbildung 4.9: Meßplatz BW5 mit Flächendetektor und Heiztisch

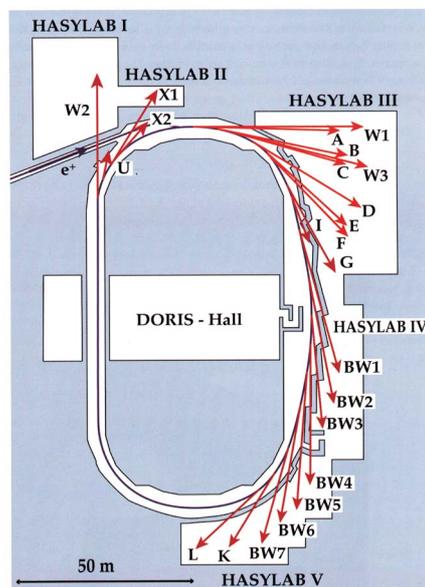


Abbildung 4.10: DORIS III-Speicherring

# Kapitel 5

## Datenanalyse

Aus Einkristalldaten läßt sich, wie in Kapitel 4.1.1 erwähnt, relativ einfach eine Elementarzelle und das Kristallsystem bestimmen. Damit und mit den direkt erhaltenen Netzebenenindizierungen  $hkl$  inklusive Strukturfaktor läßt sich die Kristallstruktur meist eindeutig bestimmen. Aufgrund zum Teil mehrphasiger Pulvergemische, Reflexüberlappung und/oder Probenhöhenfehler (was zu einer Verschiebung der Reflexpositionen in  $2\Theta$  führt), etc. ist eine Indizierung aus Röntgenpulverdaten im allgemeinen schwieriger. Ebenso ist eine Strukturanalyse aus Röntgenpulverdaten durch eine wesentlich geringere Anzahl an erhaltenen Netzebenenabständen  $d_{hkl}$  komplizierter. In Pulveraufnahmen sind die Beugungswinkel sämtlicher Bragg-Reflexe zu erkennen. Aus diesen werden über die Braggsche Gleichung die Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  bestimmt und daraus dann über eine Indizierung das Kristallsystem und die Elementarzelle.

### 5.1 Kristallsymmetrie

Kristalline Struktur bedeutet im modernen Verständnis eine streng periodische Anordnung der Atome. Die zuerst an natürlichen Mineralen beobachteten auftretenden Formen und Symmetrien konnten in 32 Punktgruppen unterteilt werden, die wiederum auf sieben Kristallsysteme aufgebaut sind. Diese sieben Kristallsysteme lassen sich durch die Wahl geeigneter Koordinatensysteme definieren, die die makroskopische Lage der Kristallobereflächen und ihrer Schnittkanten wiedergeben. Bei niedrigster Symmetrie liegt ein triklinen Gitter vor, während bei kubischen Kristallen mit orthogonalen Winkeln und gleichlangen Kristallachsen die höchste Symmetrie vorliegt.

Durch den atomaren Aufbau der Kristalle ist eine Verbindung der atomaren Anordnung mit den beobachteten Symmetrien erzwungen worden. Bravais führte dazu das Konzept des Raumgitters ein. Es handelt sich dabei um ein räumlich periodisches Punktmuster, welches auf eine Elementarzelle reduziert werden kann, deren Aneinanderreihung wiederum das Raumgitter ergibt. Bravais konnte zeigen, daß es nur 14 verschiedene Typen dieser Gitter geben kann. Bei den primitiven Strukturen befin-

det sich ein Gitterpunkt jeweils nur auf den Ecken der Elementarzelle, die auf dem Koordinatensystem der entsprechenden Kristallklasse aufgebaut ist. Um die Symmetrie der Punktanordnung zu wahren ist es in manchen Fällen sinnvoll, eine größere Elementarzelle zu wählen, so dass zusätzlich ein Punkt im Zentrum der Zelle (raumzentriert, innenzentriert) oder auf einander gegenüberliegenden Flächenmitten (flächenzentriert) liegt.

Die Gitterpunkte können die Mittelpunkte von Atomen, Atomgruppen oder Molekülgruppen darstellen. Die Möglichkeiten der unterscheidbaren räumlich periodischen Anordnung von Atomen in Einklang mit den Symmetrieforderungen beschränkt sich auf 230 verschiedene Anordnungen. Diese als Raumgruppen bezeichneten Anordnungen unterscheiden sich von den als Punktgruppen bezeichneten Kristallklassen dadurch, daß sie sich nicht auf die Symmetriebeziehung in einem Punkt, also bezüglich des Ursprungs des gewählten Kristallsystems beschränken, sondern sich auf jeden Punkt des Raumgitters beziehen.

## 5.2 Indizierung von Pulverdaten

Zur Indizierung, d.h. zur Bestimmung von Kristallsystem und Elementarzelle, von Pulverdaten gibt es verschiedene Ansätze. Für deren Anwendung stehen heutzutage unterschiedliche Computerprogramme zur Verfügung.

Das Programm Treor von Werner, Eriksson und Westdahl [40] beinhaltet eine symmetrieabhängige Probiermethode (trial and error-Verfahren), bei der für ausgewählte Startreflexe die Netzebenenindizierungen  $hkl$  permutiert werden. Angenommen wird dabei zunächst ein kubisches Kristallsystem, anschließend bei Nicht-Erfolg jeweils nacheinander ein tetragonales, hexagonales, orthorhombisches, monoklines und schließlich ein triklinen Gitter. Diese Methode ist für niedrigere Symmetrien allerdings nur bedingt geeignet.

Die Ito-Methode, programmiert von Visser [41], versucht zuerst mit einem relativ kleinen Datensatz eine triklinen Indizierung durchzuführen und dann durch Kombination mit allen angegebenen Reflexpositionen und Daten eine mögliche höhere Symmetrie zu finden.

Das von Louër und Vargas [42] entwickelte Programm Dicvol führt eine sukzessive Untergliederung durch. Es werden zunächst die Gitterkonstanten und Gitterwinkel innerhalb festgesetzter Bereiche geändert, bevor die Intervalle für  $\Delta\Theta$  verkleinert werden. Dabei wird auch hier zunächst von der höchsten Symmetrie ausgegangen, um dann zu niedrigen Symmetrien überzugehen.

Die Indizierung einer Pulveraufnahme stellt meist keine eindeutige Lösung dar und ist stark von der Güte der verwendeten Daten abhängig. Als Kriterien für die Richtigkeit der Indizierung sind zu beachten:

- Alle beobachteten  $hkl$  sollen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den berechneten übereinstimmen.

- Möglichst viele der theoretischen  $hkl$  sollen beobachtet werden.
- Die Auslöschungsbedingungen sollen einer möglichen Raumgruppe entsprechen.
- Die Zahl  $Z$  der Formeleinheiten pro Elementarzelle soll einer mit der Raumgruppe verträglichen ganzen Zahl entsprechen.
- Der vom Indizierungsprogramm errechnete Gütefaktor (FOM= Figure of Merit) soll einen für das jeweilige Programm spezifischen minimalen Wert nicht unterschreiten.

Die drei erwähnten Programme wurden in dieser Arbeit einzeln zur Indizierung verwendet. Sie sind ebenso Bestandteil, neben zusätzlichen (auf ähnlichen Ansätzen beruhenden) Indizierungsprogrammen, in dem Programmpaket Crysfire von Shirley [43].

### 5.3 Verfeinerung von Gitterkonstanten

Durch die Verfeinerung von Pulverdaten können die von den Indizierungsprogrammen erhaltenen Gitterkonstanten und das Kristallsystem überprüft werden oder auch eine ermittelte Kristallstruktur angepaßt werden. Das heißt, es wird auf der Basis der kalkulierten Angaben ein Profil berechnet und dies mit dem experimentell erhaltenen Profil verglichen. Bei unbekannter Kristallstruktur lassen sich mittels der sogenannten LeBail-Methode anhand der Verfeinerung die integralen Intensitäten und Strukturparameter der einzelnen  $hkl$ -Reflexe extrahieren und für eine nachfolgende Strukturbestimmung verwenden. Mit der Rietveld-Methode findet dann bei bekannter Struktur eine Variation der Kristallstruktur- und Instrumentenparameter durch ein Least-Squares-Verfahren zur Optimierung des gefundenen Strukturmodells statt.

Als Parameter, die den Verlauf eines Pulverdiagramms bestimmen, kommen in Frage:

- Die Gitterkonstanten, welche die Reflexposition bestimmen.
- Die für jede in einem Pulverdiagramm vorhandene Phase a priori unabhängige Reflexform, definiert durch die Profilparameter.
- Bei bekannter Struktur die Atomparameter, die unter anderem die Integralintensitäten und somit die Reflexhöhe bestimmen.

Eine Anpassung der Profilparameter kann durch unterschiedliche Profildfunktionen durchgeführt werden. Für Röntgendaten wird heutzutage meist, so auch in dieser Arbeit, eine Thompson-Cox-Hastings-Funktion (eine numerische Approximation der Voigt-Funktion) verwendet, während zum Beispiel für Neutronendaten aufgrund der anderen Quellcharakteristik eine reine Gauß-Funktion zum Einsatz kommt. Die Halbhöhenbreite ( $HB$ ) der Reflexe wird von der Auflösung des Diffraktometers mitbestimmt.

Ihre Abhängigkeit von  $2\Theta$  wird in der völlig symmetrischen Thompson-Cox-Hastings-Funktion für den Gaußanteil durch den folgenden Ansatz von Caglioti [44] erfaßt:

$$HB_G^2 = U \cdot \tan^2\Theta + V \cdot \tan\Theta + W \quad (5.1)$$

Für den Lorentzanteil ergibt sich folgende Gleichung:

$$HB_L^2 = \left( X \cdot \tan\Theta + \frac{Y}{\cos\Theta} \right)^2 \quad (5.2)$$

Die Parameter  $U, V, W, X$  und  $Y$  sind dabei frei verfeinerbar.

Zu den Atomparametern zählen neben den Atomkoordinaten  $(x, y, z)$ , die mittleren Amplituden der Wärmeschwingung und der Fehlordnung um diese Atomlage ( $U_{ISO}$ , oft auch in  $B_{ISO}$ -Werten angegeben) und der Besetzungsfaktor für die betreffende Atomart auf einer definierten Atomposition.

Die Integralintensität läßt sich nach folgender, vereinfachter Formel berechnen:

$$I_{intgr} = S \cdot L \cdot A \cdot M \cdot O \cdot |F|^2 \quad (5.3)$$

mit  $S$ = Skalierungsfaktor;  $L$ = Lorentz-Polarisationsfaktor;  $A$ = Absorptionsfaktor;  $M$ = Flächenhäufigkeit;  $O$ = Korrekturfaktor bei bevorzugter Kristallorientierung;  $F$ = Strukturfaktor (komplexe Zahl für azentrische Strukturen)

Die eigentlich gesuchte Größe ist vor allem bei unbekanntem Strukturen der zur Bestimmung wichtige Strukturfaktor,  $F_{hkl}$ , der die Beziehung zwischen der Anordnung der Atome in einem Kristall und der Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen angibt. Da die Intensität von Röntgenreflexen dem Quadrat des Strukturfaktors proportional ist, kann aus Röntgendaten nur der Absolutwert bestimmt werden, der als Strukturamplitude bezeichnet wird. Dieses Problem wird in der Literatur häufig als kristallographisches Phasenproblem bezeichnet, welches eine Kristallstrukturbestimmung sehr aufwendig macht. Der komplexe Strukturfaktor ist wie folgt definiert:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cdot \exp\left(\frac{-B_{iso,j} \cdot \sin^2\Theta}{\lambda^2}\right) \cdot \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (5.4)$$

Dabei ist  $f_j$  der Atomformfaktor,  $B_{iso,j}$  der Atomare Auslenkungsparameter jeweils für das  $j$ -te Atom in der Elementarzelle.  $B_{iso,j}$  ist definiert durch:

$$B_{iso,j} = 8\pi^2 \cdot U_{ISO} \quad (5.5)$$

Neben diesen strukturabhängigen gibt es auch geräteabhängige Parameter, die bei einer Verfeinerung Berücksichtigung finden müssen. Zu erwähnen sind hier besonders der Shift, der die nicht immer exakt eingestellte Probenhöhe korrigiert, und der Nullpunkt. Weitere Korrekturfaktoren für die Intensitätsverteilung sind der Polarisationsfaktor und der Lorentzfaktor. Der Polarisationsfaktor  $P$  folgt aus der Änderung des

Streuverhaltens mit der Polarisationsrichtung des Primärstrahles und ist im Wesentlichen von den verwendeten Monochromatoren abhängig. Es gilt:

$$P = \frac{(1 + \cos^2 2\Theta_M)}{2}, \quad (5.6)$$

wobei der Winkel  $\Theta_M$  dem Bragg-Winkel des Monochromators entspricht. Der Lorentzfaktor  $L$  korrigiert sowohl den nicht streng monochromatisch einfallenden Röntgenstrahl, als auch die Tatsache, daß bei Probenrotation während der Messung die einzelnen Netzebenen verschiedene Verweilzeiten in Reflexionsstellung haben. Es gilt:

$$L = (\sin 2\Theta \cdot \sin \Theta)^{-1} \quad (5.7)$$

Hinzu kommen unter anderem noch der Asymmetriefaktor, der die Verschiebung der Reflexflanken ausgleicht, die durch die Größe der Strahlblende bedingt wird, und eine Anpassung des Untergrundes z.B. als Fourier-Reihe.

Die Güte der Verfeinerung wird durch verschiedene Residualwerte, R-Werte, angegeben. Mit der zu minimierenden Summe der Fehlerquadrate hängt z.B. der gewichtete Profil-R-Wert  $R_{wp}$  zusammen, der gegeben ist durch:

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i (w_i \cdot \Delta_i^2)}{\sum_i (w_i \cdot y_{0i})} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.8)$$

Mit  $y_{0i}$ =beobachtete Intensität;  $y_{ci}$ = berechnete Intensität;  $w_i$ = Gewichte und  $\Delta_i = y_{0i} - y_{ci}$ . Als Gewichte  $w_i$  werden meist die reziproken Varianzen  $1/\sigma^2$  der Meßwerte ( $y_{0i}$ ) benutzt. Durch die Poisson-Statistik des Zählvorgangs gilt:

$$w_i = 1/\sigma^2(y_{0i}) = 1/y_{0i}. \quad (5.9)$$

Eine weitere Abschätzung der Güte der Verfeinerung ist 'The Goodness Of Fit', auch als *GOF* oder in dem verwendeten Rietveld-Programm mit  $\chi^2$  bezeichnet:

$$GOF = \left[ \frac{\sum_i (w_i \cdot \Delta_i^2)}{(N - n)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.10)$$

$N$  stellt dabei die Anzahl der Meßpunkte dar.

Nach der Aufspaltung in einzelne Reflexe läßt sich auch die Güte der Einzelintensitäten vergleichen, jedoch sind die verwendeten Integralintensitäten etwas von dem jeweiligen Modell abhängig. Der Residualwert der Einzelintensitäten wird als Bragg-R-Wert bezeichnet

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I'_o - I_c|}{\sum I'_o}, \quad (5.11)$$

wobei  $I_o$  die beobachtete und  $I_c$  die berechnete Intensität darstellt. Für Le Bail- Verfeinerungen wurde in dieser Arbeit das Programm FullProf inklusive der graphischen Benutzeroberfläche WinPlotr, beides von von Rodriguez-Carvajal [45], verwendet. Zur Rietveld-Analyse kam das Programm GSAS von Larson & Von Dreele [46] zum Einsatz.

## 5.4 Strukturbestimmung

Das Ziel einer Kristallstrukturanalyse ist es, die Anordnung der Atome innerhalb einer Elementarzelle zu bestimmen. Anhand der Geometrie der Röntgenbeugung läßt sich die Größe und Symmetrie der Elementarzelle bestimmen. Als wichtigste Information für Strukturbestimmungen dienen die Reflexintensitäten, die letztendlich in den beobachteten Strukturfaktor umgewandelt werden und so eine Festlegung der räumlichen Anordnung der Atome im Kristall ermöglichen.

### 5.4.1 Einkristalldaten

Generell gibt es zwei klassische Ansätze zur Bestimmung von Kristallstrukturen, die nicht nur für Einkristalldaten Verwendung finden. Allerdings ist die Erfolgchance für Pulverdaten, mit diesen Methoden eine unbekannte Struktur zu bestimmen, nicht sehr groß, wie bereits am Kapitelanfang kurz erläutert wurde. Mittlerweile werden zur Bestimmung von Kristallstrukturen aus Pulverdaten andere Vorgehensweisen herangezogen, von denen eine im nachfolgenden Kapitel 5.4.2 skizziert wird.

Als klassische Methoden werden die 'Patterson-Synthese' und die 'Direkten Methoden' bezeichnet. Nach *Patterson* wird eine Fouriersynthese unter der Verwendung der experimentell zugänglichen  $|F_{hkl}|$ -Werte als Fourierkoeffizienten berechnet. Es ergibt sich dadurch folgende Funktion:

$$P_{XYZ} = \frac{1}{V^2} \cdot \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} \sum_{-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^2 \cdot \cos 2\pi(hX + kY + lZ) \quad (5.12)$$

Im Unterschied zu 'herkömmlichen' Fouriersynthesen, wo für die Elektronendichteverteilung  $\rho(XYZ)$  Maxima an jenen Stellen erhalten werden, an denen sich Atome im Kristall befinden, zeigt die Pattersonfunktion Maxima an den Endpunkten von Vektoren zwischen Atomschwerpunkten. Die Abstandsvektoren zwischen schweren Atomen stellen aufgrund des größeren Streuvermögens dieser Atome die höchsten Pattersonmaxima dar, während die Abstandsvektoren zwischen Leicht- und Schweratomen die Gruppe der nächststärksten Pattersonmaxima aufzeigen. In vielen Kristallstrukturen sind die Atome dicht gepackt und da Pattersonmaxima wesentlich breiter sind als Fouriermaxima, hat eine Patterson-Synthese nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn nur wenige schwere Atome vorhanden sind, deren Streuvermögen auch noch wesentlich höher als das der anderen Atome in der Struktur sein muß. Ist allerdings die Lage der schweren Atome in der Zelle bestimmt, so lassen sich durch Fourierreihen die leichteren Atome meist lokalisieren. Die Patterson-Synthese wird daher auch vielfach als Schweratommethode bezeichnet.

*Direkte Methoden* beruhen auf der Ausnutzung von Zusammenhängen zwischen den Intensitäten innerhalb von Reflexgruppen und den Phasen. Sie versuchen also eine direkte Lösung des Phasenproblems. Trotz der Tatsache, daß nur die Amplituden der gestreuten Wellen aus Röntgenbeugungsdaten und nicht die Phasen zugänglich

sind, lassen sich doch auch Informationen über Phasenbeziehungen aus den Intensitäten bzw. den beobachteten Struktur Faktoren  $|F_o|$  ableiten. Ist der Strukturfaktor für einen beliebigen Reflex  $H$  ( $H$  steht für  $hkl$ )  $F_H$  sehr stark, so befinden sich viele Atome in der Nähe der reflektierenden Netzebene. Bei Vorhandensein weiterer starker Reflexe sind Atome im Schnittpunkt der Netzebenen zu erwarten. Sehr starke und sehr schwache Interferenzen ermöglichen es über Informationen bezüglich der Atomanordnung Aussagen über die Phasenbeziehung zu machen. Dabei machen sich Direkte Methoden den Umstand zunutze, daß der aus Röntgenaufnahmen erhaltenen großen Anzahl von Intensitäten nur relativ wenig zu bestimmende Parameter gegenüberstehen. Aufgrund dessen werden statistische Methoden herangezogen und zuerst die relativen beobachteten Struktur Faktoren  $|F_{hkl}|$  an Absolutwerte angeglichen:

$$|F_H|_{(absolut)} = k_s \cdot |F_H|_{(relativ)} \quad (5.13)$$

Die Angleichungskonstante  $k_s$  setzt den Erwartungswert des quadrierten Struktur Faktors  $\langle F_H^2 \rangle$  mit dem Gesamtstreuvermögen (Summe der quadrierten atomaren Streufaktoren) gleich:

$$k_s^2 \langle F_H^2 \rangle_{rel.} = \sum f_j^2 = \sum (f_j^0)^2 \cdot \exp\left(\frac{-2B \cdot \sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right) \quad (5.14)$$

mit  $f_j^0$  als atomare Streufaktoren (Atomformfaktoren) der  $j$ -Atome in der Zelle bei 0K und mit  $B$  als gemeinsamen Temperaturfaktor für alle Atome. Durch Logarithmieren kann dann die Angleichungskonstante bestimmt werden.

Sind Bauelemente der Struktur bekannt, so können anstelle individueller Atomstreu faktoren Gruppenstreu faktoren verwendet werden. Die normalisierten Struktur faktoren  $|E_H|$  werden aus den absoluten Struktur Faktoren  $|F_H|$  und den Atomformfaktoren  $f_j^0$  nach folgender Gleichung berechnet:

$$|E_H| = \frac{|F_H|}{(\epsilon \sum f_j^2)^{\frac{1}{2}}} \quad (5.15)$$

Der Faktor  $\epsilon$  berücksichtigt den Umstand, daß für bestimmte Reflexgruppen ein ganzzahliger Korrekturfaktor einzuführen ist, der durch Symmetrieeoperationen bedingt wird. Nach anschließenden statistischen Tests werden je nach Komplexität der Struktur alle normalisierten Struktur Faktoren  $|E_H|$  ausgewählt, die größer als ein bestimmter Grenzwert sind. Von diesen Reflexen werden verschiedene Erweiterungen über Phasenbeziehungen in der jeweiligen Raumgruppe vorgenommen und mittels diverser Konvergenzkriterien und unter Verwendung Strukturinvarianter und Strukturseminvarianter verfeinert. Dabei stellen Strukturinvarianten eine zentrale Größe der Direkten Methoden dar. Darunter zu verstehen sind Linearkombinationen von Phasen, deren Wert ausschließlich durch die Struktur bedingt ist und die unabhängig von der Wahl des Koordinatenursprungs sind. Die wichtigsten Strukturinvarianten stellen Tripelprodukte dreier Phasen dar:

$$T_3 = \phi_H + \phi_K + \phi_{-H-K} \quad (5.16)$$

H steht hierbei für ein Indextripel  $(hkl)$ , K für  $(h'k'l')$  und  $-H-K$  für  $(-h-h', -k-k', -l-l')$ .

Für normalisierte Strukturformfaktoren  $E_H$  eines Tripelproduktes hat Sayre [48] bewiesen, folgende Gleichung gilt, sofern die Bedingung  $H=K+(H-K)$  erfüllt ist:

$$E_H = C \cdot E_K E_{H-K} \quad (5.17)$$

C ist dabei eine Konstante, die berechnet werden kann. Für zentrosymmetrische Strukturen, in denen die Phasen entweder 0 oder  $\Pi$  betragen, die E-Werte daher entweder positive oder negative Vorzeichen haben, läßt sich die Sayre-Gleichung 5.17 in anderer Form schreiben:

$$S_H \sim S_K S_{H-K} \quad (5.18)$$

S bedeutet 'Vorzeichen (Phase) von' und  $\sim$  deutet an, daß diese Gleichung nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit erfüllt ist. Die Wahrscheinlichkeit wird umso höher, je größer die beteiligten E-Werte sind. Mittels dreier bekannter Phasen, die durch die Fixierung des Ursprungs definiert sind, läßt sich über Symbolische Addition eine zu einer Fouriersynthese ausreichenden Anzahl von Phasen bestimmen. Strukturseminvarianten schließlich stellen Größen dar, die sich durch die Raumgruppensymmetrie bedingt nicht ändern, wenn der Ursprung der Zelle verlegt wird.

Das mit Patterson oder Direkten Methoden erhaltene Strukturmodell wird verfeinert und zur Lokalisierung noch nicht bestimmter Atomlagen wird eine Differenz-Fourier-Synthese durchgeführt. Das nun vollständige Strukturmodell wird durch weitere Verfeinerung von Atomlagen und den Atomaren Auslenkungsparametern optimiert.

Zur Strukturlösung von Einkristalldaten wurden in dieser Arbeit die Computerprogramme SHELXS-97 und zur Strukturverfeinerung SHELXL-97, beides von Sheldrick [47], verwendet. Zur Abschätzung der Qualität der Daten verwendet Sheldrick verschiedene Residualwerte:  $R_{int}$  für eine Abschätzung der Übereinstimmung symmetrieäquivalenter Reflexe und  $R_\sigma$  für eine Aussage über das durchschnittliche Verhältnis von Intensität zu Standardabweichung der Reflexe.

$$R_{int} = \frac{\sum_{i=1}^n |F_o^2 - \overline{F_o^2}|}{\sum_{i=1}^n F_o^2} \quad R_\sigma = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma(F_o^2)}{\sum_{i=1}^n F_o^2} \quad (5.19)$$

mit  $n$ : Zahl der gemessenen Reflexe;  $F_o^2$ : beobachtetes Quadrat des Strukturformfaktors;  $\overline{F_o^2}$ : aus symmetrieäquivalenten Reflexen gemittelttes Quadrat des Strukturformfaktors;  $\sigma(F_o^2)$ : Standardabweichung der Strukturformfaktoren.

Über die Übereinstimmung von Datensatz und Strukturmodell geben verschiedene Gütefaktoren Auskunft. Der von SHELXL-97 direkt minimierte Wert ist  $wR_2$ , der wie folgt definiert ist und die einzelnen Reflexe nach den Quadraten ihrer Standardabweichung wichtet:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{i=1}^n w(F_o^2)^2}} \quad (5.20)$$

mit  $F_c^2$ : aus dem Strukturmodell berechnetes Quadrat des Strukturfaktors;  
 $w$ =Wichtungsfaktor, definiert durch:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 - bp} \quad (5.21)$$

mit  $P = \frac{1}{3}(F_o^2 + 2F_c^2)$ , sowie den aus der Verfeinerung empirisch ermittelten Größen  $a$  und  $b$ .

### 5.4.2 Pulverdaten

Bisher sind weniger als 600 Strukturen weltweit aus Pulverdaten ohne den Einsatz von 'klassischen' Methoden gelöst worden. Ein Kennzeichen der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen 'klassischen' Strukturlösungsmethoden ist, daß sie unter anderem auf einer präzisen Bestimmung möglichst vieler Einzelintensitäten beruhen. Die starken Reflexüberlappungen in einem Pulverdiagramm begrenzen demzufolge die Komplexität der Strukturen, die erfolgreich mit diesen Methoden gelöst werden könnten. Insofern werden entweder andere Meßmethoden eingesetzt, die eine starke Reflexüberlappung verhindern sollen oder es werden Methoden entwickelt, die zu einer besseren Extrahierung der Reflexintensitäten führen. Ein weiterer Ansatz liegt in verschiedenen Real-Raum-Methoden. Zu erwähnen sind hier zum einen 'Grid Search', wobei die Freiheitsgrade von Molekül- oder Kristallfragmenten in der Elementarzelle (Translation, Rotation, Torsion, etc.) systematisch variiert werden. Als Kriterium für die Güte der dadurch erhaltenen Struktur wird die Summe der Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Intensitäten bzw. Pulverbeugungsdiagrammen verwendet, die minimiert werden muß. Bei Kenntnis über maximale bzw. minimale Abstände oder Torsionswinkel zwischen Atomen in der Struktur können die Freiheitsgrade eingeschränkt werden.

Das Prinzip der *Monte-Carlo-Methoden* und des '*Simulated Annealing*' entsprechen in etwa dem 'Grid Search'. Die Veränderungen sind dabei innerhalb gewisser Grenzwerte zufällig und die Ansätze unterscheiden sich in der Akzeptanz von Modellveränderungen. Beim 'Simulated Annealing' werden auch Bewegungen, die eine 'Verschlechterung' des Residualfaktors bewirken, mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit akzeptiert, die sukzessive im Laufe des Strukturfindungsprozesses minimiert wird. Dadurch können lokale Minima übersprungen werden. Auf dem Prinzip des Monte Carlo Verfahrens basiert auch das Verfahren der Genetischen Algorithmen, wobei die Veränderungen des Strukturmodells hier aus den Richtlinien der Vererbungslehre stammen. Veränderte Modelle, die 'überlebt' haben, werden gekreuzt und mutiert und formen weitere 'Populationen', deren Mitglieder einem Test unterzogen werden, der die 'Schwachen' aussortiert.

Das in dieser Arbeit verwendete Programm ESPOIR von LeBail [49] beinhaltet einen Monte-Carlo-Ansatz mit zufällig generierten Ereignissen, wie z.B. Bewegung von Atomen oder Rotationen und Translationen starrer Atomgruppen oder Molekülen. Dabei wird ein Pseudo-Diffraktogramm aus den vorher extrahierten  $|F_o|$  rekonstruiert,

wodurch sich PC-Rechenzeit minimieren läßt, da kein Untergrund, keine Lorentz-Polarisation, keine Asymmetrie oder komplexe Profilanpassung und auch keine Reflexmultiplizität beachtet werden muss. Ausgegangen wird von einer Gauß-Verteilung ( $\Omega$ ). Die Profildbreite folgt der in Kapitel 4 erwähnten Formel nach Caglioti, deren Parameter während der Extraktion der Strukturfaktoren, meist aus einer LeBail-Anpassung, bestimmt werden. Die Anzahl der Profilschritte ist durch die Verwendung von nur drei bis fünf Punkten oberhalb der Reflexhalbwertsbreiten optimiert. Die zu minimierende Kostenfunktion, welche die 'Qualität' der Anpassung zeigt, hängt dabei von diesem so rekonstruiertem Diffraktogramm  $P(2\Theta) = \sum \Omega |F_{obs}|$  durch folgende Gleichung ab:

$$R_{PF} = \frac{\sum |P_{obs} - KP_{calc}|}{\sum P_{obs}} \quad (5.22)$$

mit  $K$  als Skalierungsfaktor. Wenn die Strukturfaktoramplituden von jeglichem Reflexüberlappungs-Problem ausgenommen sind, so kann ESPOIR auch mit einer direkt auf  $|F|$ -Werten basierenden Kostenfunktion ( $R_F$ ) arbeiten, was wiederum zu einer Reduzierung der Rechenzeit um Faktor 3 bis 5 führt.

'Simulated Annealing' wird durch steuerbar progressive Reduzierung der maximalen Bewegung der Atome, der Rotationen oder der Translationen in ESPOIR möglich. Ebenso kann eine Akzeptanz der Verschlechterung des R-Wertes definiert werden, so daß lokale Minima übergangen werden können.

Falls keine Strukturfragmente bekannt sind, so kann in ESPOIR ein Strukturlösungsversuch im sogenannten 'scratch-mode' durchgeführt werden, d.h. es wird ein zufälliges Startmodell aufgestellt. Verschiedene Tests von Le Bail [49] haben gezeigt, daß eine Strukturlösung im scratch-mode am besten in der Raumgruppe P1 durchführbar ist. Da der Zellursprung keine Rolle spielt und keine speziellen Atompositionen auftreten, kann so ein komplettes zufälliges Startmodell für 15-30 unabhängige Atome entwickelt werden. Bei Kenntnis von Strukturfragmenten kommt neben der Permutation der unabhängigen Atome noch Rotation und Translation der Fragmente hinzu (=molecule location mode). Diese können in maximal vier Objekten mit maximal 50 unabhängigen Atomen, sowohl mit 'rigid body' als auch durch ein Set von Atomen, deren Bewegung und Permutation zufällig ist, definiert werden.

Weiterhin können in ESPOIR entweder Röntgen- oder Neutronendaten in jeder Raumgruppe verwendet werden. Feineinstellungen bezüglich der zufälligen Bewegungen oder Permutationen der Atome und der erwarteten speziellen Atompositionen sind ebenso möglich. Moleküle in der Zelle können durch Startmodelle sowohl in kristallinen Zellen als auch in kartesischen Koordinaten lokalisiert werden. Orientierungsfehlordnungen lassen sich durch Verwendung globaler Streuungsfaktoren darstellen. Ebenso können Restriktionen bezüglich interatomarer Abstände verwendet werden, so daß eine Bewegung der einzelnen Atome relativ zueinander nur in bestimmten Grenzen möglich ist.

# Kapitel 6

## Experimentelle Ergebnisse

### 6.1 $AgI - Ag_4P_2O_7$

#### 6.1.1 Stand der Forschung

In der Literatur sind zwei widersprüchliche Phasendiagramme des Systems  $AgI - Ag_2P_2O_7$  existent. Zum einen das nach Takahashi et al. [11], welches in Abbildung 6.1 dargestellt ist.

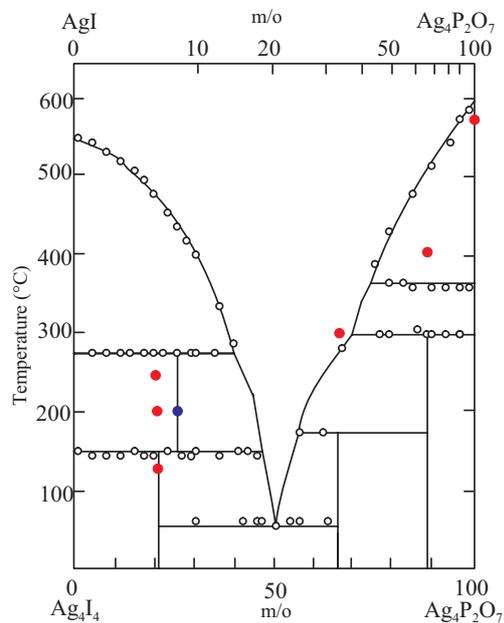


Abbildung 6.1: Phasendiagramm von  $AgI - Ag_4P_2O_7$  nach Takahashi et al.[11]. Die Punkte markieren die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesexperimente. Blau: Kristallstruktur bekannt; Rot: Kristallstruktur unbekannt;

Es wurde von den Autoren 1972 auf der Basis von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, röntgenographischen Untersuchungen und Differenzthermoanalyse bestimmt. Zum anderen existiert ein Phasendiagramm des Systems  $AgI - Ag_4P_2O_7$  nach Sayer et al. [12], welches weiter unten diskutiert wird. Die farbigen Punkte markieren in grober Näherung die jeweilige Ausgangsphasen-Zusammensetzung und Temperatur der einzelnen Synthesversuche.

In Abbildung 6.1 sind neben den beiden Randphasen  $AgI$  und  $Ag_4P_2O_7$  vier weitere Phasen ersichtlich:

$Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  mit 6.25mol%  $Ag_4P_2O_7$  und 93.75mol%  $AgI$ ,

$Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  mit 7.69mol%  $Ag_4P_2O_7$  und 92.31mol%  $AgI$ ,

$Ag_6I_2P_2O_7$  mit 33.3mol%  $Ag_4P_2O_7$  und 66.7mol%  $AgI$ ,

$Ag_9IP_4O_{14}$  mit 66.7mol%  $Ag_4P_2O_7$  und 33.3mol%  $AgI$ .

Die beiden Randphasen  $AgI$  und  $Ag_4P_2O_7$  sind von Takahashi et al. [11] unter Dunkelkammerlicht aus wässrigen Lösungen von  $AgNO_3$  und  $KI$  bzw.  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$  synthetisiert, und mittels Röntgenbeugung überprüft worden. Eine stöchiometrische Mischung der beiden Randphasen wurde etwa 18 Stunden zur Aktivierung der Festkörperreaktion getempert und zwar für Einwaagen zwischen 0-25mol%  $Ag_4P_2O_7$  bei 200°C, zwischen 30-50mol%  $Ag_4P_2O_7$  bei 300°C und zwischen 60-90mol%  $Ag_4P_2O_7$  bei 400°C. Für alle Proben legten Takahashi et al. [11] die Abkühlrate auf 1.5°C/min fest. Lediglich  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  (6.25mol%  $Ag_4P_2O_7$ ) stellten sie durch Tempern bei 250°C für 20 Stunden und Abkühlen mit der gleichen Kühlrate her. Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen erhalten sie die in Tabelle 6.1 aufgeführten Ergebnisse.

Für Proben mit weniger als 5mol%  $Ag_4P_2O_7$  zeigen sich im Röntgendiffraktogramm nur Reflexe der  $\gamma$ -Phase von  $AgI$ . Proben zwischen 7 und 33mol%  $Ag_4P_2O_7$  zeigen zusätzlich noch weitere, unbekannte Reflexe. Oberhalb 67mol%  $Ag_4P_2O_7$  erscheinen Reflexe von  $Ag_4P_2O_7$ . Daraus schließen Takahashi et al. [11] das Vorhandensein von drei neuen, intermediären Phasen in diesem System.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur zeigen für Proben mit 6mol%  $Ag_4P_2O_7$  und 6.25mol%  $Ag_4P_2O_7$  einen abrupten Anstieg der Leitfähigkeit bei 147°C, bedingt durch den Übergang von  $\beta$ - $AgI$  nach  $\alpha$ - $AgI$ . Bei Raumtemperatur liegt meist eine Mischung aus  $\beta$ - $AgI$  und  $\gamma$ - $AgI$  vor, wobei hier von den Autoren in Tabelle 6.1 nur  $\gamma$ - $AgI$  angegeben wird. Die Probe mit 8mol%  $Ag_4P_2O_7$  weist nach Takahashi et al. [11] eine Abnahme der Leitfähigkeit  $\sigma$  bei 147°C auf, während die Leitfähigkeitskurve der Probe mit 7mol%  $Ag_4P_2O_7$  nach Einschätzung der Autoren einem Arrhenius-Typ entspricht, d.h. eine Auftragung  $\log(\sigma) \cdot T$  gegen  $(\frac{1}{T})$  sollte eine Gerade ergeben. Allerdings ist aus Takahashis Arrhenius-Auftragung ein Anstieg der Aktivierungsenergie erkennbar.

Takahashi et al. [11] schlagen für die mögliche neue Phase  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  anhand der Pulverdiffraktogramme der Proben mit 6 und 7mol%  $Ag_4P_2O_7$  die Kristallklasse als

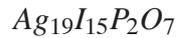
mol% $Ag_4P_2O_7$	beobachtete Phase	Symmetrie	Struktur- typ	Gitter- konstanten (Å)
0	$\gamma AgI$	kubisch	Zinkblende	6.495
3, 5	$\gamma AgI +$ $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$			
6, 7	$Ag_{19}I_{15}P_2O_7$	kubisch		11.2
10, 20, 30	$Ag_{19}I_{15}P_2O_7 +$ $Ag_6I_2P_2O_7$			
33, 35	$Ag_6I_2P_2O_7$	komplexes Röntgendiagramm		
40, 50, 60	$Ag_6I_2P_2O_7 +$ $Ag_9IP_4O_{14}$			
66.7	$Ag_9IP_4O_{14}$	komplexes Röntgendiagramm		
70, 80, 90	$Ag_9IP_4O_{14} +$ $Ag_4P_2O_7$			
100	$Ag_4P_2O_7$			

Tabelle 6.1: Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen im System  $AgI - Ag_4P_2O_7$  bei Raumtemperatur von Takahashi et al. [11]

kubisch mit einer Gitterkonstanten von  $11.2\text{Å}$  vor. Diese im Vergleich zu anderen Phasen weniger lichtempfindliche Verbindung soll bei  $25^\circ\text{C}$  eine ionische Leitfähigkeit von  $0.090\text{Scm}^{-1}$  mit einer Aktivierungsenergie von  $3.3\text{kcal/mol}$  (entspricht  $13.8\text{kJ/mol}$ ) haben. Aufgrund dieses geringen Wertes für die Aktivierungsenergie vermuten die Autoren eine ungeordnete Struktur, in der die mobilen Ionen über eine große Anzahl von Lagen im Gitter statistisch angeordnet sind.

Die in diesem System von Takahashi et al. [11] vermutete hochleitende Phase  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  zersetzt sich oberhalb  $147^\circ\text{C}$  zu  $AgI$  und  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ , wobei letztere einen inkongruenten Schmelzpunkt bei  $274^\circ\text{C}$  hat.  $Ag_6I_2P_2O_7$  und  $Ag_9IP_4O_{14}$  schmelzen inkongruent bei  $178^\circ\text{C}$  bzw. bei  $295^\circ\text{C}$ .

Sie führen weiterhin aus, daß bei Erhitzen einer Mischung mit  $6.25\text{mol}\%$   $Ag_4P_2O_7$  oberhalb  $274^\circ\text{C}$  und natürlichem Abkühlen auf Raumtemperatur die Reflexe im Röntgendiffraktogramm hauptsächlich  $\gamma\text{-AgI}$  zuzuordnen und Reflexe von  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  nicht vorhanden sind. Die Autoren schließen daraus die Entstehung eines glasartigen Produktes mit einer Zusammensetzung nahe  $20\text{mol}\%$   $Ag_4P_2O_7$ , welches nur schwer zurück in  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  umzuwandeln ist. Die elektrische Leitfähigkeit des Produktes entspricht in etwa der von  $\gamma\text{-AgI}$ , aber ein Tempern zwischen  $147^\circ\text{C}$  und  $274^\circ\text{C}$  führt wieder zur Entstehung der hochleitenden Phase.



Avashti et al. [50] [51] untersuchen sowohl Phasenübergänge, Transportübergänge in Abhängigkeit der Temperatur als auch die ionische Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$ . Die Synthese von  $\text{AgI}$  und  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  erfolgte dabei nach Takahashi et al. [11] wie oben beschrieben. Danach wurden  $\text{AgI}$  und  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  im Verhältnis 15:1 eingewogen, schrittweise auf  $200^\circ\text{C}$  erhitzt und bei dieser Temperatur 48 Stunden getempert. Avashti et al. [50] bestimmen auf der Basis thermoelektrischer Messungen die Übergangstemperatur für  $\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$  als  $116^\circ\text{C}$ , welche mit den durch Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Phasenübergangstemperaturen von  $116^\circ\text{C}$  und  $137^\circ\text{C}$  übereinstimmt. Der Übergang ist jeweils der von  $\beta$ - zu  $\alpha$ - $\text{Ag}_{19}\text{I}_{15}\text{P}_2\text{O}_7$ . Weiterhin berichten die Autoren [51], daß sich das Material bei  $147^\circ\text{C}$  nicht zersetzt. Gleichzeitig gehen sie von einer ungeordneten Struktur und einer Zunahme der Fehlordnungen beim Übergang von der  $\beta$ - zur  $\alpha$ - Phase aus. Tatsächlich handelt es sich hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit um einen Übergang von  $\text{AgI}$ .

Das Phasendiagramm von  $\text{AgI} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  wird von Sayer et al. [12] 1982 nochmals aufgegriffen (siehe Abbildung 6.2).

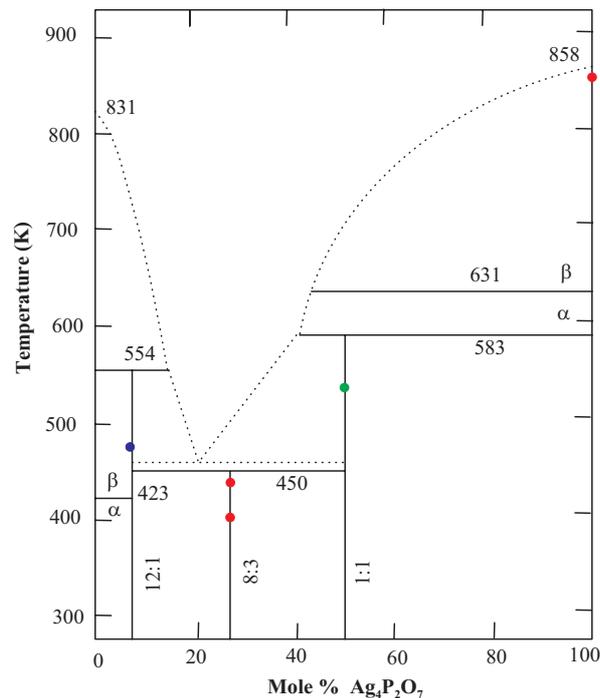


Abbildung 6.2: Phasendiagramm von  $\text{AgI} - \text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$  nach Sayer et al. [12]. Die Punkte markieren die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesexperimente. Blau: Kristallstruktur bekannt; Rot: Kristallstruktur unbekannt; Grün: Kristallstruktur unbekannt und Züchtung aus der Schmelze

Im Gegensatz zu Takahashi et al. [11] finden Sayer et al. [12] neben den beiden Randphasen nur drei kristalline Silberiodid-Silberpyrophosphat-Verbindungen:

$Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  mit 7.7mol%  $Ag_4P_2O_7$  und 92.3mol%  $AgI$  (1:12 Phase),

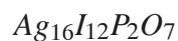
$Ag_{20}I_8P_6O_{21}$  mit 27.3mol%  $Ag_4P_2O_7$  und 72.7mol%  $AgI$  (3:8 Phase),

$Ag_5IP_2O_7$  mit 50mol%  $Ag_4P_2O_7$  und 50mol%  $AgI$  (1:1 Phase).

Die Proben sind durch Mischen und Mörsern von  $AgI$  und  $Ag_4P_2O_7$  (erhalten aus verschiedenen Quellen, nähere Angaben werden nicht gemacht) und anschließendes Heizen auf Temperaturen zwischen 500 und 700 K synthetisiert worden. Anschließend sind sie für 7-14 Tage bei 400-430 K getempert worden und danach langsam auf Raumtemperatur abgekühlt oder mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt worden. Sayer et al. [12] geben an, daß eine Synthese der Silber-Iodopyrophosphate bei niedrigen Temperaturen durch eine gleichzeitige Ausfällung von  $I^-$ - und  $P_2O_7^{4-}$ -Ionen aus wässriger Lösung durch die Zugabe von  $Ag^+$ -Ionen nicht erfolgreich war. Der Niederschlag war dabei lediglich eine Mischung aus  $AgI$  und  $Ag_4P_2O_7$ , auch noch nach verlängertem Tempern bei Temperaturen bis zu 353 K.

Sayer et al. [12] geben weiterhin an, daß sich kristalline Phasen im System  $AgI - Ag_4P_2O_7$  nur sehr langsam bilden. Unterhalb 373 K findet keine Reaktion statt. Proben, die aus der Schmelze mit 'moderater' Kühlrate abgekühlt werden bilden Gläser, insbesondere diejenigen mit einer Pyrophosphatkonzentration zwischen 5 und 60mol%. Um reproduzierbare DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) zu erhalten, war es den Autoren zufolge erforderlich, die Proben 7 bis 14 Tage bei 400-430K zu tempern und 'sehr langsam' abzukühlen.

Die im Phasendiagramm (Abbildung 6.2) gestrichelt erkennbare Liquiduslinie ist dem Phasendiagramm nach Takahashi et al. [11] entnommen. Sie selbst konnten mittels DSC-Untersuchungen nicht mit ausreichender Präzision eine Liquiduslinie ermitteln, so daß diese eher unsicher ist, obwohl sie mit mikroskopischen Untersuchungen an gequenchten Proben (von 450 bis 600 K) übereinstimmt.



Wie bereits erwähnt zeigen Sayer et al. [12] im Phasendiagramm (Abbildung 6.2), daß drei Verbindungen entstehen. Die silberiodidreichste,  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ , schmilzt inkongruent bei 554 K und bildet dabei eine Schmelze und  $\alpha - AgI$ . Es ist die erste feste Phase die aus jeder Schmelze im Bereich von 14 bis 20mol%  $Ag_4P_2O_7$  ausfällt. Zudem handelt es sich um eine Verbindung mit ausgeprägter Ionenleitung, weswegen sie von verschiedenen Arbeitsgruppen bisher relativ häufig untersucht wurde.

Garrett et al. [63] stellen eine Probe mit 15.5mol%  $Ag_4P_2O_7$  durch gleichzeitiges Ausfällen von Lösungen mit  $KI$ ,  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$  und  $AgNO_3$  her. Der gelbe Niederschlag wird mit Aqua<sub>dest.</sub> gewaschen und bei Raumtemperatur vakuumgetrocknet. Unter einem niedrigen Vakuum findet ein Vorschmelzen statt, um die Mischung zu konsolidieren und Gas entweichen zu lassen. Von dem vorgeschmolzenen Material

füllen Garrett et al. [63] einen Teil in eine Quarzampulle. Die Kristallzucht erfolgt mit Bridgman-Geometrie und einer Abkühlrate von  $0.5^\circ \text{ K/h}$  für 10 Tage. Die eine Zone besitzt dabei eine Temperatur von  $280^\circ \text{ C}$ , die kältere Zone eine Temperatur von  $150^\circ \text{ C}$ .

Die so gezüchteten Einkristalle sind von Garrett et al. [63] mit Röntgen-Filmaufnahmen in der hexagonalen Raumgruppe  $P6/mcc$  mit den Gitterkonstanten  $a=12.054(3)\text{ \AA}$  und  $c=7.504(2)\text{ \AA}$  identifiziert worden. Innerhalb der Struktur bilden die I-Atome eine hexagonale Dichtestpackung mit großen, in Richtung der c-Achse verlaufenden, Kanälen, in denen sich die ungeordneten  $P_2O_7$ -Ionen befinden. Jedes der vier Ag-Atome hat vier nächste Nachbarn. Zwei Ag-Atome haben jeweils vier benachbarte I-Atome, während ein weiteres von drei I-Atomen und einem O-Atom und das vierte von zwei I-Atomen und zwei O-Atomen koordiniert ist.

Aus der Strukturbeschreibung nach Garrett et al. [63] ergibt sich nur eine mittlere Struktur mit einer starken Fehlordnung der Silberionen und auch der Pyrophosphationen (siehe Abbildung 6.3).

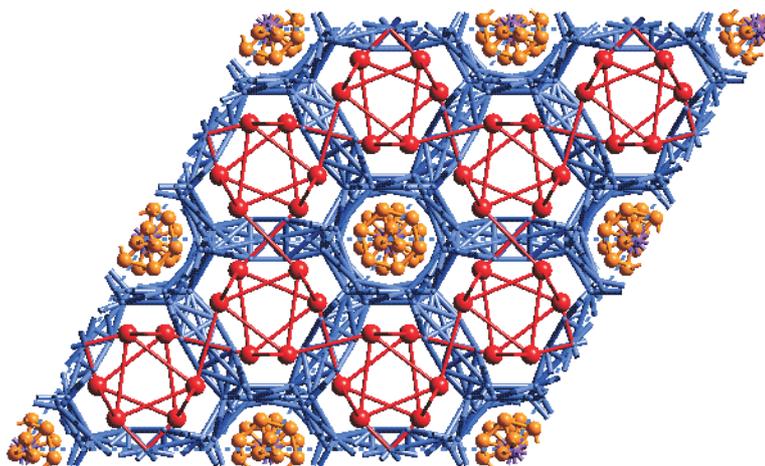


Abbildung 6.3: Projektion der Struktur von  $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$  auf die a-b-Ebene aus Adams [37]. Das Iodidgerüst ist rot dargestellt, Sauerstoff orange, Phosphor magenta und Silber wird durch die blauen Stäbe demonstriert.

Adams [38] beschreibt mittels Kraftfeldrechnungen bzw. Molekulardynamik-Simulationen eine Ableitung der lokalen Umgebungen der mobilen  $\text{Ag}^+$ -Ionen zur Anwendung von Bindungswertmodellen für die Bestimmung von  $\text{Ag}^+$ -Migrationspfaden. Die Simulationsrechnungen von Adams [37] zeigen, daß bei der Vielzahl energetisch vergleichbarer Lösungen der Unterschied im Wesentlichen in der relativen Anordnung der Stapel von Diphosphatgruppen in benachbarten Kanälen ( $\parallel c$ ) des Iodidgerüsts liegt. Weiterhin weisen die Molekulardynamik-Simulationen darauf hin, daß die Fehlordnung bei Raumtemperatur statisch ist. Insofern existiert bei Raumtemperatur keine freie Drehbarkeit der Diphosphatgruppen um ihre Längsachse, sondern

erst bei höheren Temperaturen genügt die thermische Energie zur Überwindung der Rotationsbarriere.

Aus Valenzsummen-Darstellungen ist ersichtlich, daß die vorwiegend Iodid-koodinierten Silber-Positionen entlang der Diphosphatgruppen zu einem geschlossenen Netzwerk von Leitungspfaden niedriger Aktivierungsenergie ( $\Delta V = 0.12v.u.$ ) gehören, die sich  $\perp c$  erstrecken. Direkte Sprünge zwischen Iodid-koodinierten Positionen unter Vermeidung von gemischt-koodinierten Silberpositionen würden eine höhere Valenzsummenabweichung erfordern. Der unbesetzte (rein Iodid-koodinierte) potentielle Silberplatz im Zentrum der großen Schleife (siehe Abbildung 6.4) ist auch bei höheren Valenzsummenabweichungen nicht an der Silberionenleitung beteiligt.

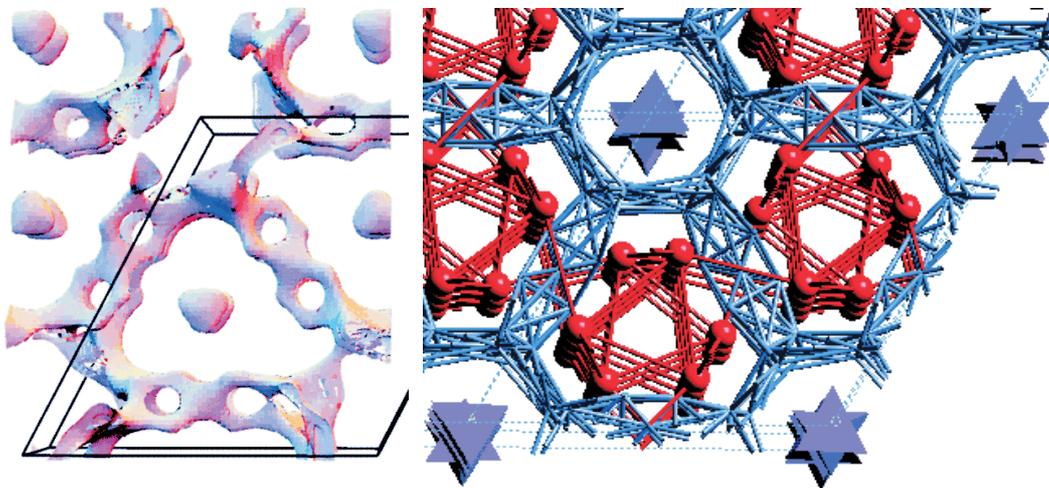


Abbildung 6.4:  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ : Links: Projektion der Valenzsummendarstellung für  $\Delta V=0.12v.u.$ . Rechts: Entsprechender Strukturmodellausschnitt (I: rot;  $P_2O_7^{4-}$ -Doppeltetraeder: magenta; Ag-Plätze: blaue Stäbe). Beide Darstellungen aus Adams [37].

Zur Anisotropie der Leitfähigkeit werden von Sayer et al. [12] für den Bereich um Raumtemperatur Werte angegeben, wobei die entsprechenden Messungen bei konstanter Frequenz durchgeführt worden sind. Danach ist generell die Leitfähigkeit  $\parallel c$  etwa 5-6 mal höher als  $\perp c$ . Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit  $\parallel c$  variiert von 0.14eV (entspricht  $13.5kJ/mol$ ) oberhalb Raumtemperatur zu 0.40eV (entspricht  $38.6kJ/mol$ ) bei tiefen Temperaturen. Die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit  $\perp c$  (0.28eV  $\approx 27.0kJ/mol$ ) ändert sich allerdings dabei kaum mit der Temperatur, so daß bei Temperaturen unterhalb ca 200K die Leitfähigkeit  $\perp c$  dominiert. Dies ist eine mögliche Erklärung für den Knick in den Leitfähigkeitskurven polykristalliner Proben.

## Andere Phasen

Die zweite Verbindung im Phasendiagramm nach Sayer et al. [12] (Abbildung 6.2),  $Ag_{20}I_8P_6O_{21}$ , disproportioniert bei 450 K zu 12  $Ag_4P_2O_7$  und der dritten Verbindung. Bei etwa dieser Temperatur zeigt das System ein Eutektikum, so daß Disproportionierung und Schmelzen für die Autoren in einer DSC-Untersuchung nicht unterscheidbar waren. Das Maximum des breiten endothermen Signals des Übergangs in der DSC-Untersuchung lag im Bereich von 20-27mol%  $Ag_4P_2O_7$ , während Reflexe von  $Ag_{20}I_8P_6O_{21}$  im Röntgendiffraktogramm für Raumtemperatur-Proben nur für Konzentrationen mit weniger als 20mol%  $Ag_4P_2O_7$  zu beobachten waren. Daher ziehen Sayer et al. [12] die Schlußfolgerung, daß die Temperatur der Disproportionierung unterhalb der eutektischen Temperatur liegen muß. Die dritte Verbindung,  $Ag_5IP_2O_7$ , schmilzt inkongruent bei 583 K und bildet dabei eine Schmelze und  $\alpha - Ag_4P_2O_7$ .

Die Aussagen von Sayer et al. [12] stehen im Kontrast zu den von Takahashi et al. [11] berichteten Ergebnissen. Sayer et al. [12] beobachten in den polykristallinen Pulvern weder thermische Signale unterhalb 373 K, noch finden sie irgendwelche Hinweise bezüglich der kubischen Phase  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$ . Nach Takahashi et al. [11] soll diese Phase in  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  und  $AgI$  dissoziieren. Sayer et al. [12] finden sowohl in polykristallinen als auch in Einkristall-Proben  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  ohne Anteile von  $AgI$ . Für die Autoren liegt der Hauptunterschied in der Probenpräparation. Sie tempern die Proben bei Temperaturen unterhalb 450 K, während Takahashi et al. [11] ihre Proben zwischen 473 und 673 K (je nach Zusammensetzung) präparieren und natürlich auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

Die Strukturen von  $Ag_{20}I_8P_6O_{21}$  und  $Ag_5IP_2O_7$  werden von Sayer et al. [12] nicht bestimmt. Für  $Ag_5IP_2O_7$  geben sie eine orthorhombische Zelle mit  $a=9.126(2)\text{\AA}$ ,  $b=7.795(2)\text{\AA}$  und  $c=13.048(3)\text{\AA}$  an.

## 6.1.2 Eigene Untersuchungen

### $Ag_4P_2O_7$

Wie schon in Kapitel 2 skizziert, ist die ionenleitende Randphase  $Ag_4P_2O_7$  des Systems  $AgI - Ag_4P_2O_7$  bisher noch nicht strukturell charakterisiert worden. Zur Bestimmung der Phasenreinheit mittels Rietveld-Analyse ist es allerdings notwendig die Strukturen beider Randphasen in das Simulationsverfahren einzubringen, um auch eine quantitative Aussage bezüglich noch vorhandenem  $AgI$  oder  $Ag_4P_2O_7$  treffen zu können.

Die drei polymorphen Strukturen von  $AgI$  sind bekannt, die Phasenumwandlung bei 420K und auch die Ionenleitfähigkeit von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht worden.

Yamada & Koizumi [52] haben  $Ag_4P_2O_7$ - Einkristalle mit der Czochralski-Methode aus den Ausgangssubstanzen  $Ag_2O$  und  $NH_4H_2PO_4$  gezüchtet und elektrische, elektrochemische und optische Eigenschaften bestimmt. Obwohl sie große (im Bereich

mehrerer cm) Einkristalle dieser Verbindung züchten konnten, erschwerte die Kombination aus der für diese Substanzklasse ungewöhnlich langen c-Achse und der bei der Phasenumwandlung ( $T \approx 350K$ ) in die Raumtemperaturphase  $\alpha - Ag_4P_2O_7$  auftretenden Verzwillingung eine Strukturbestimmung. Mit röntgenographischen Filmaufnahmen (Precession-Aufnahmen) haben sie Hinweise auf eine primitive trigonale Raumgruppe gefunden, aber keine Bestimmung der Kristallstruktur durchgeführt. Aufgrund der von den beiden Autoren beobachteten Piezoelektrizität, Ätzfiguren und der Existenzbedingung  $l = 3n$  für (00l)-Bragg-Reflexe kommen für die trigonale Raumtemperaturphase als Raumgruppen nur  $P3_112$ ,  $P3_121$ ,  $P3_212$  bzw.  $P3_221$  in Betracht. Für die nicht piezoelektrische Hochtemperaturphase  $\beta - Ag_4P_2O_7$  wird als Raumgruppe  $R\bar{3}c$  vorgeschlagen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist  $Ag_4P_2O_7$  aus wässrigen Lösungen von  $AgNO_3$  und  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$  ausgefällt worden. Der Niederschlag ist mehrfach mit destilliertem Wasser und Aceton gereinigt worden. Die Kristallzucht fand durch Rekristallisation statt. Dafür ist das weiße, lichtempfindliche Pulver von  $Ag_4P_2O_7$  in eine evakuierte Pyrex-Ampulle gefüllt worden. Die Ampulle wurde etwa 5 bis 10 Grad unterhalb des Schmelzpunktes von 858K (Sayer et al. [12]) für etwa eine Woche getempert. Das natürliche Abkühlen auf Raumtemperatur ergab hellgelbe Kristalle der Verbindung in einer gelben, glasartigen Matrix der gleichen Zusammensetzung.

Da sich die Auflösung des Vierkreisdiffraktometers in der Abteilung für Kristallographie nach mehreren Versuchen eine Zelle zu bestimmen, als nicht ausreichend erwies, wurde die röntgenographische Einkristalluntersuchung und -verfeinerung am Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen in der Arbeitsgruppe von Prof. Sheldrick durchgeführt. Hierzu wurde der schon in Kapitel 4.1.1 erwähnte 'Quatermas' CCD-Detektor verwendet. Die Datensammlung erfolgte mit dem Programm SMART [54], während zur Zellverfeinerung und Datenreduktion das Programm SAINT [55] zum Einsatz kam. Strukturbestimmung und Strukturverfeinerung wurden mit SHELXS und mit SHELXL [47] durchgeführt.

Die Struktur von  $Ag_4P_2O_7$  (Preusser & Adams [56]) konnte in der trigonalen Raumgruppe  $P3_221$  mit  $a = 5.4903(8)$ ,  $c = 40.956(8)$  und  $\gamma = 120^\circ$  gelöst werden. Die von Yamada & Koizumi [52] vorgeschlagene Gitterkonstante mit  $a = 9.54 \text{ \AA}$  ließ sich auch bei Aufnahmen mit ortsauflösenden Detektoren nicht bestätigen. Sie entspricht der  $[\bar{1} 1 0]$ -Diagonale der hier gefundenen Zelle, führt also zum dreifachen Elementarzellvolumen. Die Strukturdaten, Verfeinerungswerte und geometrische Parameter sind den Tabellen 6.2 und 6.3 zu entnehmen. Der Flack-Parameter [53]  $x$  zeigt dabei an, daß es sich bei dem vermessenen Kristall um einen Inversions-Zwilling handelt. Bei der Verfeinerung bestehen die berechneten Intensitäten  $F_c^2$  aus einem Anteil  $1 - x$  des 'Bildes' und einem Anteil  $x$  des 'Spiegelbildes'. Ein Wert von 0 beschreibt das ursprüngliche Strukturmodell ('Bild'), ein Wert von 1 das invertierte ('Spiegelbild'). Ein Wert dazwischen zeigt eine Verzwillingung an, wobei bei  $x = 0.5$  ein Zwillings-Verhältnis von 1:1 besteht.

Im linken Teil der Abbildung 6.5 ist die verfeinerte Struktur von  $\alpha - Ag_4P_2O_7$  dargestellt. Charakteristisch ist die schraubenförmige Anordnung der Diphosphatanionen

entlang der  $c$ -Achse und die damit verbundene Modulation der Ag-Positionen. Diese Anordnung der Diphosphateinheiten wird in Blickrichtung parallel zur  $c$ -Achse (Abbildung 6.6) stärker verdeutlicht. Nur eine Ag-Position, Ag(5), ist oktaedrisch von sechs Oxidionen koordiniert, während Ag(1), Ag(3) und Ag(4) tetraedrisch von vier Sauerstoffionen umgeben sind. Ag(2) weist eine unregelmäßige fünffache Koordination auf.

Die berechneten und in Tabelle 6.3 aufgeführten Valenzsummen (siehe Kapitel 3) der einzelnen Atome zeigen keine signifikanten Abweichungen, d.h. die berechnete Valenzsumme stimmt mit dem Betrag der formalen Oxidationsstufe überein. Im zugehörigen Valenzsummenmodell erfordern lokale Hüpfprozesse  $\parallel c$  zwischen den tetraedrisch koordinierten Ag-Positionen Ag(1) und Ag(3) -entlang der Diphosphatgruppen- nur eine geringe Valenzsummenabweichung.

Für  $\Delta V \geq 0.23v.u.$  schließt dieser lokal begrenzte Pfad auch die Position Ag(2) mit ein. Ag(2) besitzt eine stark verzerrte, fünffach koordinierte Oxidumgebung. Hieraus entstehen bei  $\Delta V \geq 0.39v.u.$  (siehe Abbildung 6.5 rechts) eindimensional unendliche Leitungspfade senkrecht der  $c$ -Achse. Die Isotropie der Leitfähigkeit bleibt dabei dadurch gewahrt, daß aufgrund unterschiedlicher Orientierung der Diphosphatgruppen die voneinander getrennten Pfade bei unterschiedlichen  $z$ -Koordinaten in verschiedenen Richtungen  $\perp c$  verlaufen.

Übersteigt die Valenzsummenabweichung  $0.52v.u.$  so bilden die Leitungspfade  $\perp c$  ein zweidimensional unendliches Wabenmuster, bleiben allerdings weiterhin auf die Positionen Ag(1), Ag(2) und Ag(3) beschränkt. Erst für  $\Delta V \geq 0.7v.u.$  entsteht ein dreidimensionales Netzwerk von Pfaden unter Einschluß der beiden oktaedrisch koordinierten und speziellen Silberlagen Ag(4) und Ag(5). Die Abbildung 6.6 zeigt nur die Hälfte der Elementarzelle, wobei unterschiedliche Farben auch hier unterschiedliche  $z$ -Koordinaten darstellen. In Blickrichtung  $\perp c$  wird deutlich, daß auch die eindimensionalen Pfade zu einer der Symmetrie der Verbindung gehorchenden isotropen Leitfähigkeit  $\perp c$  führen.

Die Angaben von Yamada & Koizumi [52] zur Anisotropie der ionischen Leitfähigkeit stehen dazu im Einklang. Danach ist in der Raumtemperaturphase die Aktivierungsenergie der  $Ag^+$ -Leitfähigkeit mit  $\Delta E_{\perp c} \approx 0.24eV$  ( $\approx 23.1kJ/mol$ ) beträchtlich geringer als für die  $Ag^+$ -Leitung  $\parallel c$  mit  $\Delta E_{\parallel c} \approx 0.75eV$  ( $\approx 72.3kJ/mol$ ). Aufgrund der Vollbesetzung aller beteiligten Punktlagen ist die Raumtemperaturleitfähigkeit  $\perp c$  mit ca.  $1.3 \cdot 10^{-8} Scm^{-1}$  allerdings eher gering.

In der Hochtemperaturphase oberhalb  $350^{\circ}C$  beträgt die Aktivierungsenergie für beide Richtungen ca.  $0.7eV$  ( $\approx 68kJ/mol$ ). Aus der Zentrosymmetrie von  $\beta - Ag_4P_2O_7$  läßt sich folgern, daß die Ordnung der Ketten der Diphosphatgruppen bei der Phasenumwandlung verändert wird oder sogar verschwindet. Weiterhin ist die erhöhte Aktivierungsenergie  $\perp c$  für  $\beta - Ag_4P_2O_7$  ein Indiz für die direkte Festlegung von Pfaden niedriger Anregungsenergie durch die Ordnung der Diphosphatgruppen. Trotz des Anstiegs der Aktivierungsenergie  $\perp c$  nimmt die Leitfähigkeit durch die Erhöhung des Unordnungsgrades bei der Phasenumwandlung sprunghaft zu.

<b>Strukturdaten</b>	
$Ag_4P_2O_7$	Mo $K\alpha$ -Strahlung
$M_r=605.42$	$\lambda=0.71073\text{\AA}$
Trigonal	Gitterparameter aus 8192
$P3_221$	Reflexen
$a=5.4903(8)\text{\AA}$	$\Theta=2-25^\circ$
$b=5.4903(8)\text{\AA}$	$\mu=11.273\text{mm}^{-1}$
$c=40.956(8)\text{\AA}$	$T=133(2)\text{K}$
$V=1069.2(3)\text{\AA}^3$	Prisma
$Z=6$	0.20 x 0.20 x 0.10 mm
$D_x=5.462\text{Mg m}^{-3}$	Hellgelb
$D_m$ nicht gemessen	
<b>Datensammlung</b>	
Stoe-Siemens-Huber	1280 Reflexe mit
Vierkreis-Diffraktometer	$I>2\sigma(I)$
Phi scan	$R_{int}=0.0522$
Absorptionskorrektur:	$\Theta_{max}=25.16^\circ$
multi-scan	$h=-6 \rightarrow 3$
$T_{min}=0.2114$ $T_{max}=0.3986$	$k=0 \rightarrow 6$
11014 gemessene Reflexe	$l=0 \rightarrow 49$
1283 unabhängige Reflexe	
<b>Verfeinerung</b>	
Verfeinerung von $F^2$	Extinktionskorrektur:
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]_0=0.0279$	SHELXL97
$wR(F^2)=0.0800$	Sheldrick [47]
$S=1.170$	Extinktionskoeffizient:
1283 Reflexe	0.0052(3)
86 Parameter	Streufaktoren aus:
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0427P)^2$	International Tables for
$+14.9101P]$	Crystallography (Vol. C)
mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	Absolute Struktur:
$(\Delta/\sigma)_{max}=0.000$	Flack [53]
$\Delta\rho_{max}=1.674\text{e}\text{\AA}^{-3}$	Flack Parameter=0.61(14)
$\Delta\rho_{min}=-1.676\text{e}\text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 6.2: Struktur- und Meßdaten von  $Ag_4P_2O_7$

Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Valenzsumme V					
	x	y	z	$U_{iso}$	V
Ag(1)	0.6782(3)	0.2770(2)	-0.03064(2)	0.0162(3)	1.06
Ag(2)	0.9189(3)	1.0059(4)	0.08133(3)	0.0217(3)	1.09
Ag(3)	0.6826(2)	0.2125(2)	-0.13435(2)	0.0157(3)	1.04
Ag(4)	0.8694(3)	1.00000	0.1667	0.0154(3)	0.90
Ag(5)	0.9999(3)	0.9999(3)	0.0000	0.0151(3)	0.99
P(1)	0.6061(7)	0.3393(9)	0.04811(7)	0.0095(6)	4.75
P(2)	0.3484(7)	0.5468(8)	-0.11950(7)	0.0093(6)	4.85
O(1)	0.259(2)	0.641(2)	-0.0856(2)	0.0125(18)	2.13
O(2)	0.836(2)	0.6396(18)	0.0426(2)	0.0129(19)	1.96
O(3)	0.128(2)	0.649(2)	-0.0286(2)	0.019(2)	1.88
O(4)	0.7492(19)	0.3436(17)	0.1442(2)	0.009(2)	1.95
O(5)	0.312(2)	0.294(2)	0.0452(2)	0.0102(18)	1.95
O(6)	0.2452(19)	0.121(2)	0.1262(2)	0.0096(19)	1.95
O(7)	0.640(2)	0.582(2)	-0.1149(2)	0.014(2)	1.91

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. Grad			
Ag(1)-O(3)	2.289(10)	Ag(4)-O(6)	2x 2.466(9)
Ag(1)-O(5)	2.290(9)	Ag(4)-O(4)	2x 2.467(9)
Ag(1)-O(2)	2.373(11)		
Ag(1)-O(3)	2.540(9)	Ag(5)-O(2)	2x 2.446(9)
Ag(1)-Ag(5)	3.1138(11)	Ag(5)-O(2)	2x 2.492(9)
Ag(2)-O(7)	2.375(10)	P(1)-O(2)	1.511(10)
Ag(2)-O(6)	2.418(9)	P(1)-O(5)	1.512(10)
Ag(2)-O(2)	2.420(9)	P(1)-O(3)	1.521(11)
Ag(2)-O(5)	2.435(9)	P(1)-O(1)	1.637(9)
Ag(2)-O(1)	2.530(10)		
Ag(2)-Ag(5)	3.3627(13)	P(2)-O(4)	1.513(9)
		P(2)-O(6)	1.519(10)
Ag(3)-O(7)	2.297(10)	P(2)-O(7)	1.523(10)
Ag(3)-O(4)	2.316(9)	P(2)-O(1)	1.640(9)
Ag(3)-O(6)	2.347(19)		
Ag(3)-O(4)	2.516(9)	P(1)-O(1)-P(2)	128.0(6)

Tabelle 6.3: Atom- und geometrische Parameter von  $Ag_4P_2O_7$

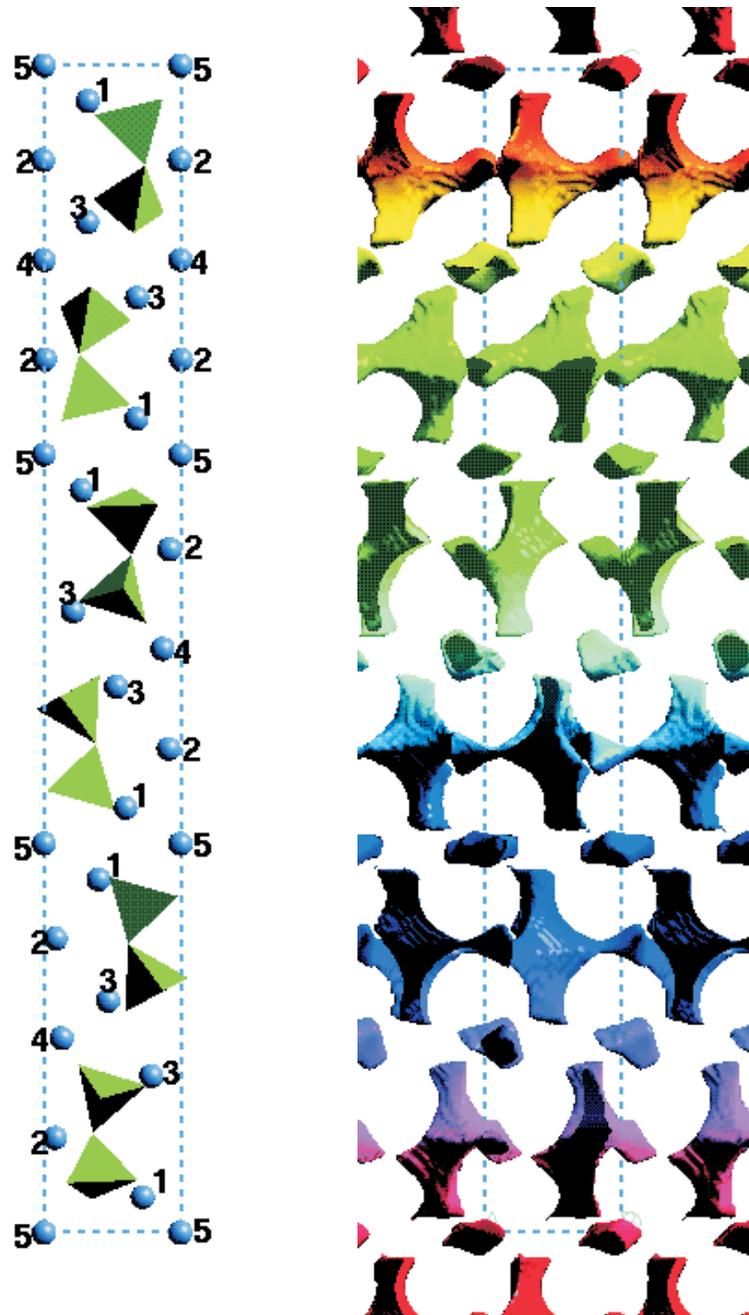


Abbildung 6.5: Links: Polyederdarstellung der vollständig geordneten  $(P_2O_7)^{4-}$ -Verteilung (grüne Doppeltetraeder) in  $\alpha - Ag_4P_2O_7$ . Die Ziffern beziehen sich auf die im Text verwendete Numerierung der Ag-Atome. Rechts: Für  $\Delta V \geq 0.39 v.u.$  entstehen im Valenzsummenmodell eindimensionale unendliche Leitungspfade  $\perp c$ .

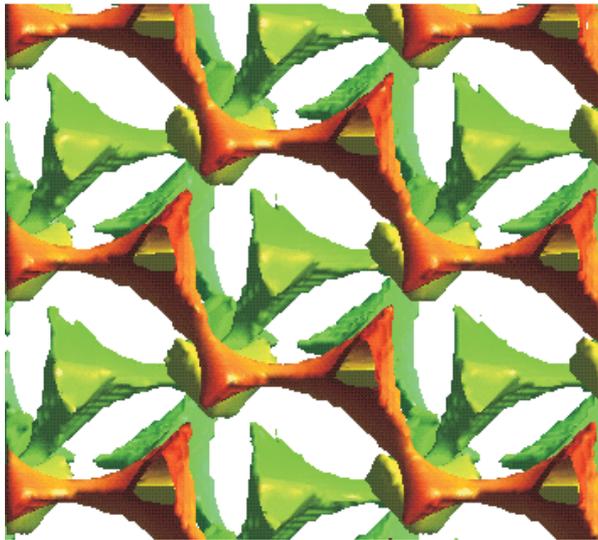


Abbildung 6.6: Valenzsummandarstellung von  $Ag_4P_2O_7$ . Zu sehen ist nur die Hälfte der Elementarzelle. Unterschiedliche Farben stellen unterschiedliche z-Koordinaten dar.

### $Ag_5IP_2O_7$

Nach Sayer et al. [12] handelt es sich bei der Verbindung  $Ag_5IP_2O_7$  (50 mol%  $AgI$  : 50 mol%  $Ag_4P_2O_7$ ) um die Silberiodid-ärmste im Phasendiagramm. Sie ist im Phasendiagramm nach Takahashi et al. [11] nicht verzeichnet.

Die zur Synthese notwendigen Edukte,  $AgI$  und  $Ag_4P_2O_7$ , sind aus wässrigen Lösungen von  $AgNO_3$  mit  $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$  bzw.  $KI$  ausgefällt worden. Die Niederschläge sind mehrfach mit doppelt-destilliertem Wasser und Aceton gereinigt worden. Eine röntgenographische Überprüfung der synthetisierten Pulver bestätigte die Phasenreinheit.

Da sich im Phasendiagramm von  $AgI - Ag_4P_2O_7$  nach Sayer et al. [12] (siehe Abbildung 6.2) ein inkongruentes Schmelzen der Verbindung  $Ag_5IP_2O_7$  bei 583K zeigt, sind zur Kristallzüchtung aus der Schmelze 35mol%  $Ag_4P_2O_7$  und 65mol%  $AgI$  in einer evakuierten Pyrex-Ampulle aufgeschmolzen und bei 773K für zwei Stunden homogenisiert worden. Das Kühlen der Schmelze von 590K auf 470K mit einer Kühlrate von 0.5K/h ergibt hellgelbe Kristalle der gesuchten Verbindung. Das anschließende natürliche Abkühlen auf Raumtemperatur verhindert eine Kristallisation der  $AgI$ -reichen Matrix.

Die Kristallstrukturbestimmung [59] erfolgte im Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen in der Abteilung für Kristallographie am dortigen Einkristalldiffraktometer (siehe Kapitel 4.1.1). Zur Datenerfassung und -reduktion wurden die Programme DIF4 [60] und REDU4P [61] der Firma STOE verwendet. Die empirische Absorptionskorrektur (vgl. Kapitel 4.1.1) erfolgte mit dem Programm EM-

PIR [62] der Firma STOE. Die Strukturbestimmung und anschließende Verfeinerung sind mit SHELXS bzw. SHELXL [47] durchgeführt worden. Die Struktur konnte in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $a=9.124(4)\text{\AA}$ ,  $b=7.7920(18)\text{\AA}$  und  $c=13.059(4)\text{\AA}$  gelöst werden. Die Strukturdaten, Verfeinerungswerte und geometrische Parameter sind den Tabellen 6.4 und 6.5 zu entnehmen. Anzumerken ist hier, daß die in dieser Arbeit gefundenen Gitterkonstanten in guter Übereinstimmung zu denen von Sayer et al. [12] angegebenen Werten  $a=9.126(2)\text{\AA}$ ,  $b=7.795(2)\text{\AA}$  und  $c=13.048(3)\text{\AA}$  sind. Allerdings haben diese Autoren keine Raumgruppe bestimmt und keine weitere Strukturanalyse durchgeführt.

Trotz einer Verfeinerung von Splitlagen mit einem Besetzungsfaktor von  $n=0.5$  für  $Ag(4)$  und  $Ag(5)$  kann aus der Strukturanalyse nicht sicher angegeben werden, ob die Fehlordnung statisch ist oder auf diese Weise nur eine stark anharmonische Temperaturbewegung angepaßt wird. Die Diphosphatgruppen sind bei Raumtemperatur vollständig geordnet, im Gegensatz zur  $AgI$ -reichen Verbindung  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ , in der sie statisch fehlgeordnet sind.

$Ag_5IP_2O_7$  ist ein moderater  $Ag$ -Ionenleiter mit einer Aktivierungsenergie von  $0.28\text{eV}$  ( $\sim 27\text{kJ/mol}$ ) und einer Raumtemperaturleitfähigkeit von etwa  $3 \cdot 10^{-6}\text{Scm}^{-1}$  [59]. Eine Analyse der Bindungswertsummen für die Silberpositionen in der Einheitszelle ergibt, daß alle Silberpositionen an langreichweitigen Silberionenleitungs-pfaden beteiligt sind. Kontinuierliche Leitfähigkeitspfade erscheinen schon ab einer Valenzsummenabweichung von  $\Delta V = 0.23\text{v.u.}$  bevorzugt in Lagen senkrecht zur  $c$ -Achse (siehe Abbildung 6.7a). Eine Verknüpfung der Pfade  $\parallel c$  zu einem dreidimensionalen Netzwerk tritt dagegen erst bei nahezu dem doppelten Wert von  $\Delta V = 0.45\text{v.u.}$  auf (siehe Abbildung 6.7b). Alle Silberpositionen sind jeweils von vier Oxidionen und einem Iodid-Ion umgeben und voll besetzt. Berechnungen der Valenzsummen der einzelnen Atome (siehe Tabelle 6.5) zeigen mit Ausnahme des Iod eine gute Übereinstimmung mit der formalen Ladung des jeweiligen Atoms.

Der niedrige Absolutwert der Leitfähigkeit ist dadurch zu erklären, daß die Leitfähigkeitspfade im wesentlichen voll besetzte  $Ag$ -Positionen miteinander verbinden, also weder Pfade für eine Zwischengitterleitfähigkeit existieren noch eine Fehlordnung zu einer hohen Zahl von Leerstellen auf den Gleichgewichtspositionen führt. Die lokalen Hüpfprozesse mit der niedrigsten Aktivierungsenergie sind Platzwechsel von  $Ag(4)$  oder  $Ag(2)$  auf den unbesetzten Zwischengitterplatz. Bislang ist fraglich gewesen, inwieweit Silberionen mit gemischter Koordination an der Ionenleitung teilnehmen. Minami [57] gibt an, daß der  $Ag^+$ -Transport in  $AgI - AgM_xO_y$ -Systemen ausschließlich über Iodid-koordinierte Silberpositionen stattfindet. Malugani & Mercier [58] diskutieren für Glasphasen sogar die Existenz von 'amorphen  $\alpha - AgI$ -artigen Bereichen', die Träger der Leitfähigkeit sein sollen.

Für die Phase  $Ag_5IP_2O_7$  kann die Ionenleitung schon deshalb nicht über ausschließlich Iodidkoordinierte  $Ag$ -Lagen verlaufen, weil alle Silberionen in der kristallinen Verbindung eine gemischte Koordination besitzen.

<b>Strukturdaten</b>	
$Ag_5IP_2O_7$	Mo $K\alpha$ -Strahlung
$M_r=840.19$	$\lambda=0.71073\text{\AA}$
Orthorhombisch	Gitterparameter aus 118
$P2_12_12_1$	Reflexen
$a=9.124(4)\text{\AA}$	$\Theta=13.08-17.97^\circ$
$b=7.7920(18)\text{\AA}$	$\mu=14.037\text{mm}^{-1}$
$c=13.059(4)\text{\AA}$	$T=293(2)\text{K}$
$V=928.3(5)\text{\AA}^3$	Prisma
$Z=4$	0.23 x 0.20 x 0.19 mm
$D_x=6.011\text{Mg m}^{-3}$	Hellgelb
$D_m$ nicht gemessen	
<b>Datensammlung</b>	
Stoe AED Diffraktometer	2575 Reflexe mit
$\omega - \Theta$ -Scan	$I > 2\sigma(I)$
Absorptionskorrektur:	$R_{int}=0.039$
$\chi$ scan	$\Theta_{max}=30.02^\circ$
$T_{min}=0.028$ $T_{max}=0.067$	$h=-12 \rightarrow 12$
6643 gemessene Reflexe	$k=-10 \rightarrow 10$
1572 unabhängige Reflexe	$l=-18 \rightarrow 18$
(plus 1141 Friedel-Reflexe)	3 Standard-Reflexe
	Frequenz: 120min
<b>Verfeinerung</b>	
Verfeinerung von $F^2$	Extinktionskorrektur:
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]_0=0.025$	SHELXL97
$wR(F^2)=0.063$	Sheldrick [47]
$S=1.118$	Extinktionskoeffizient:
2713 Reflexe	0.00613(18)
155 Parameter	Streu faktoren aus:
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0195P)^2$	International Tables for
$+2.7503P]$	Crystallography (Vol. C)
mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	Absolute Struktur:
$(\Delta/\sigma)_{max}=0.000$	Flack [53]
$\Delta_{\rho max}=0.971\text{e}\text{\AA}^{-3}$	Flack Parameter=-0.02(4)
$\Delta_{\rho min}=-0.912\text{e}\text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 6.4: Struktur- und Meßdaten von  $Ag_5IP_2O_7$

Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter und Valenzsumme V					
	x	y	z	$U_{iso}$	V
Ag(1)	0.74939(6)	-0.10985(8)	0.87874(4)	0.0348(1)	1.01
Ag(2)	0.20377(6)	-0.08307(8)	0.71311(4)	0.0307(1)	1.07
Ag(3)	0.03764(6)	-0.04871(8)	0.04207(4)	0.0335(1)	1.04
Ag(4a)*	0.7673(9)	0.0945(5)	0.6710(5)	0.0319(7)	0.97
Ag(4b)*	0.7876(9)	0.0996(7)	0.6676(5)	0.045(1)	0.93
Ag(5a)*	0.1653(8)	0.2919(11)	0.9823(6)	0.038(1)	1.06
Ag(5b)*	0.1781(8)	0.2958(11)	0.9900(5)	0.043(1)	1.08
I	0.99079(4)	0.08704(6)	0.82780(3)	0.0262(1)	1.80
P(1)	0.3958(2)	-0.0640(2)	0.9725(1)	0.0169(3)	5.19
P(2)	0.4439(2)	0.1995(2)	0.8105(1)	0.0180(3)	5.04
O(1)	0.3896(5)	0.0170(6)	0.8588(3)	0.0197(8)	2.17
O(2)	0.3424(5)	-0.2472(6)	0.9592(3)	0.0252(9)	1.92
O(3)	0.5523(4)	-0.0560(6)	0.0095(3)	0.0226(9)	1.89
O(4)	0.2897(5)	0.0397(7)	0.0363(4)	0.0263(9)	2.02
O(5)	0.6102	0.1986(8)	0.8186(4)	0.030(1)	1.82
O(6)	0.3744(5)	0.3417(6)	0.8741(4)	0.0247(9)	1.87
O(7)	0.3840(5)	0.1851(7)	0.7029(3)	0.0243(9)	1.89

Besetzungsfaktor n=0.5 für die Splitpositionen Ag(4a)/Ag(4b) bzw. Ag(5a)/Ag(5b).

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. Grad			
Ag(1)-O(7)	2.274(5)	Ag(4b)-O(2)	2.361(8)
Ag(1)-O(3)	2.515(4)	Ag(4b)-O(3)	2.552(9)
Ag(1)-O(2)	2.538(5)	Ag(4b)-O(6)	2.553(8)
Ag(1)-I	2.7653(11)	Ag(4b)-O(5)	2.665(9)
Ag(1)-O(5)	2.830(6)	Ag(4b)-I	2.797(6)
Ag(2)-O(4)	2.334(5)	Ag(5a)-O(3)	2.304(10)
Ag(2)-O(5)	2.439(5)	Ag(5a)-O(4)	2.376(10)
Ag(2)-O(7)	2.662(5)	Ag(5a)-O(6)	2.406(8)
Ag(2)-O(1)	2.665(4)	Ag(5a)-O(5)	2.649(9)
Ag(2)-I	2.7885(1)	Ag(5a)-I	3.025(8)
Ag(2)-I	3.1692(10)	Ag(5b)-O(4)	2.320(10)
Ag(3)-O(2)	2.388(5)	Ag(5b)-O(3)	2.329(10)
Ag(3)-O(4)	2.401(5)	Ag(5b)-O(6)	2.373(7)
Ag(3)-O(6)	2.454(5)	Ag(5b)-O(5)	2.575(8)
Ag(3)-O(7)	2.460(5)	Ag(5b)-I	3.171(9)
Ag(3)-I	3.0217(11)	P(1)-O(3)	1.509(4)
Ag(4a)-O(2)	2.327(7)	P(1)-O(4)	1.511(5)
Ag(4a)-O(6)	2.429(7)	P(1)-O(2)	1.519(5)
Ag(4a)-O(5)	2.535(9)	P(1)-O(1)	1.614(4)
Ag(4a)-O(3)	2.692(9)	P(2)-O(7)	1.512(5)
Ag(4a)-I	2.890(6)	P(2)-O(5)	1.521(5)
P(1)-O(1)-P(2)	133.2(3)	P(2)-O(6)	1.522(5)
		P(2)-O(1)	1.633(5)

Tabelle 6.5: Atom- und Geometrische Parameter von  $Ag_5IP_2O_7$

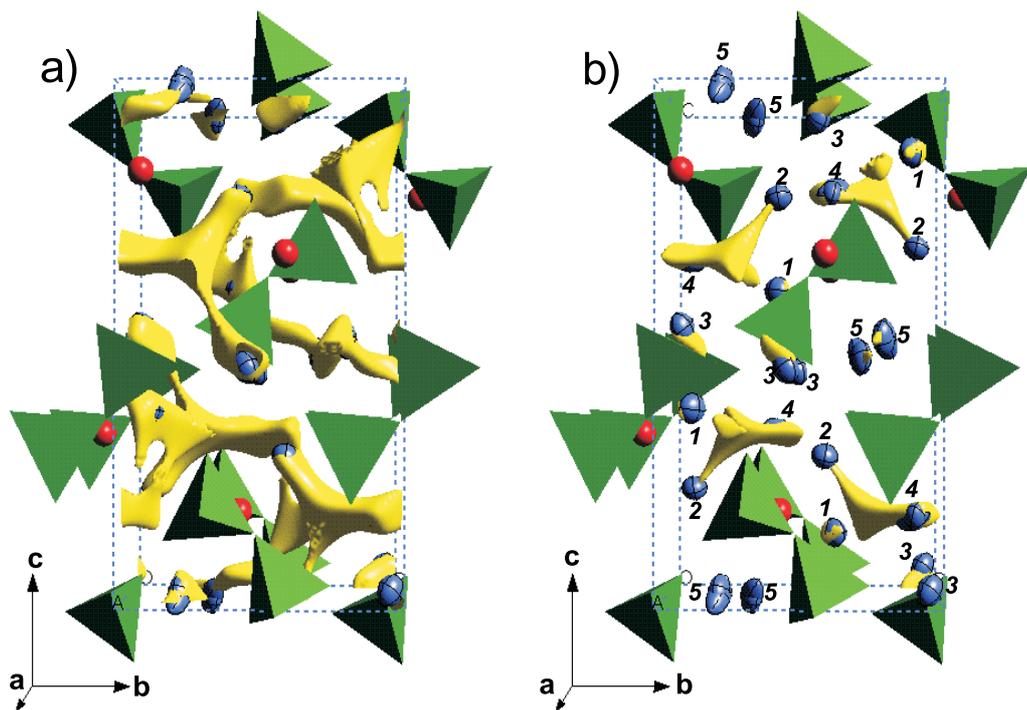


Abbildung 6.7: Bindungsvalenzmodell der  $\text{Ag}^+$ -Leitfähigkeitspfade in  $\text{Ag}_5\text{IP}_2\text{O}_7$ : a: Kontinuierliche Leitungspfade mit der geringsten Valenzsummenabweichung  $\Delta V = 0.23 \text{ v.u.}$ . b: Lokalisierte niederenergetische Hüpfprozesse zwischen  $\text{Ag}(2)$  und  $\text{Ag}(4)$  für  $\Delta V = 0.06 \text{ v.u.}$ . Diphosphatgruppen sind als grüne Doppeltetraeder, Iod als rote Kugeln und Silber als blaue Ellipsoide dargestellt. Die Nummern beziehen sich auf die Bezeichnung der Ag-Positionen.

**$Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  und  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$** 

Zur Synthese von  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  wurden die beiden Randphasen  $AgI$  und  $Ag_4P_2O_7$  nach bereits oben erwähntem Verfahren durch Ausfällung aus wässriger Lösung hergestellt. Auch hier wurde die Phasenreinheit mittels Röntgenpulveranalyse verifiziert. Im Verhältnis 12  $AgI$ : 1  $Ag_4P_2O_7$  wurde eine Mischung erstellt, die anschließend im Porzellantiegel bei 200°C (nach Takahashi et al. [11]) für etwa 48 Stunden geheizt wurde. Eine Überprüfung der Reaktion durch eine Rietveld-Analyse auf Basis der Strukturdaten von Garrett et al. [63] (siehe Kapitel 5.3) ergab, daß es sich um reines  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  handelt.

Zur Synthese der hochleitenden Verbindung  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  wurden verschiedene Ausgangsmischungen eingesetzt. Zum einen kam eine stöchiometrische Einwaage nach Takahashi et al. [11] bestehend aus 6.25mol%  $Ag_4P_2O_7$  und 93.75mol%  $AgI$ , als auch eine Mischung im Verhältnis 3  $AgI$  : 1  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  zum Einsatz. In mehreren Versuchen wurde dabei sowohl die Temperatur als auch die Heizdauer sowohl im Porzellantiegel als auch in einer evakuierten Pyrex-Ampulle variiert. Versuche nach Takahashi et al. [11] durch Heizen bei 250°C für 20 Stunden, durch Heizen bei 130°C für 72 Stunden oder durch Tempern für 48 Stunden bei 200°C führten zu keinem Erfolg. Wie schon von Sayer et al. [12] diskutiert, findet in den meisten Fällen eine Disproportionierung der Probe in  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  und  $AgI$  statt. In einem Versuch (langsames Erhitzen einer stöchiometrischen Einwaage von  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  und  $AgI$  auf 200°C und Tempern für 48 Stunden) ergab die Synthese sogar fast phasenreines  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ . Auch im Rahmen dieser Arbeit konnte somit die Existenz einer bei Raumtemperatur stabilen Verbindung  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  nicht reproduziert werden. Abbildung 6.8 zeigt einen Ausschnitt einer Rietveld-Verfeinerung einer röntgenpulverdiffraktometrisch gemessenen Probe von  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  (Tempern einer stöchiometrischen Einwaage von  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  und  $AgI$  bei 200°C für 48 Stunden). Die Marker stellen die vom Programm GSAS [46] berechneten Reflexpositionen der beiden Phasen  $\gamma - AgI$  (rot) und  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  (schwarz) dar. Zu sehen ist, daß sich die röntgenographisch ermittelten Reflexlagen der gemessenen Probe vollständig über diese beiden Phasen erklären lassen. Die quantitative Phasenanalyse ergab eine Zusammensetzung von etwa 14gew%  $\gamma - AgI$  und etwa 86gew%  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ , was einem Mol-Verhältnis  $\gamma AgI : Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  3:1 entspricht, mit  $R_p \approx 9.3\%$  und  $wR_p \approx 12.7\%$ .

Insofern ist unklar, ob es sich bei den von Takahashi et al. [11] und von Avashti et al. [50] und [51] untersuchten Proben wirklich um  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  gehandelt hat. Daher könnte in diesen Proben die bereits angesprochene Phasenumwandlung durch eventuell vorhandenes überschüssiges  $AgI$  und dessen Übergang von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Phase vorgetäuscht sein.

Im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 200°C wurde eine röntgenographische Heizmessung und eine 'Abkühlmessung' an reinphasigem  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ -Pulver durchgeführt. Wie bereits in Kapitel 4.1.2 dargestellt fanden die Untersuchungen an einem Philips PW3710-Diffraktometer im Winkelbereich zwischen  $2\Theta=5-90^\circ$  statt. Der Heiztisch wurde in mehreren Versuchen über die Phasenumwandlung von  $\alpha - AgI$  in  $\gamma - AgI$  bei 147°C und über die Phasenumwandlung von  $\alpha - KNO_3$  (orthorhombisch) in  $\beta - KNO_3$  (rhomboedrisch) bei 128°C geeicht. Für jeden der bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Datensätze wurden durch eine Rietveldverfeinerung mit dem Programm GSAS [46] die jeweiligen Gitterkonstanten a und c bestimmt.

Aus Abbildung 6.9 oben geht hervor, daß in  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  bei etwa 400K ein Phasenübergang auftritt, der mit einer Aufweitung der Struktur in c-Richtung und einer Abnahme der thermischen Dehnung  $\perp c$  verbunden ist. Eine abschließende Aussage zur Ordnung der Phasenumwandlung läßt sich nicht treffen, da bei den gewählten Temperaturintervallen weder eine signifikante Hysterese noch ein kritisches Verhalten der Gitterkonstanten zu beobachten ist. Die geringe Gitterdeformation läßt einen rekonstruktiven Phasenübergang unwahrscheinlich erscheinen. Der beobachtete Phasenübergang wird vermutlich durch die bei erhöhter Temperatur einsetzende Rotation der Diphosphatgruppen um ihre Längsachse innerhalb der  $\parallel c$  verlaufenden Kanäle verursacht.

Die Temperatur der in dieser Arbeit mit röntgenographischen Methoden bestimmten Phasenumwandlung stimmt mit der von Avashti et al. [50] und [51] ermittelten Umwandlungstemperatur für  $Ag_{19}I_{12}P_2O_7$  überein. Sie bestimmten die Umwandlungstemperatur über die Messung der Leitfähigkeit [50] und der Thermokraft [51].

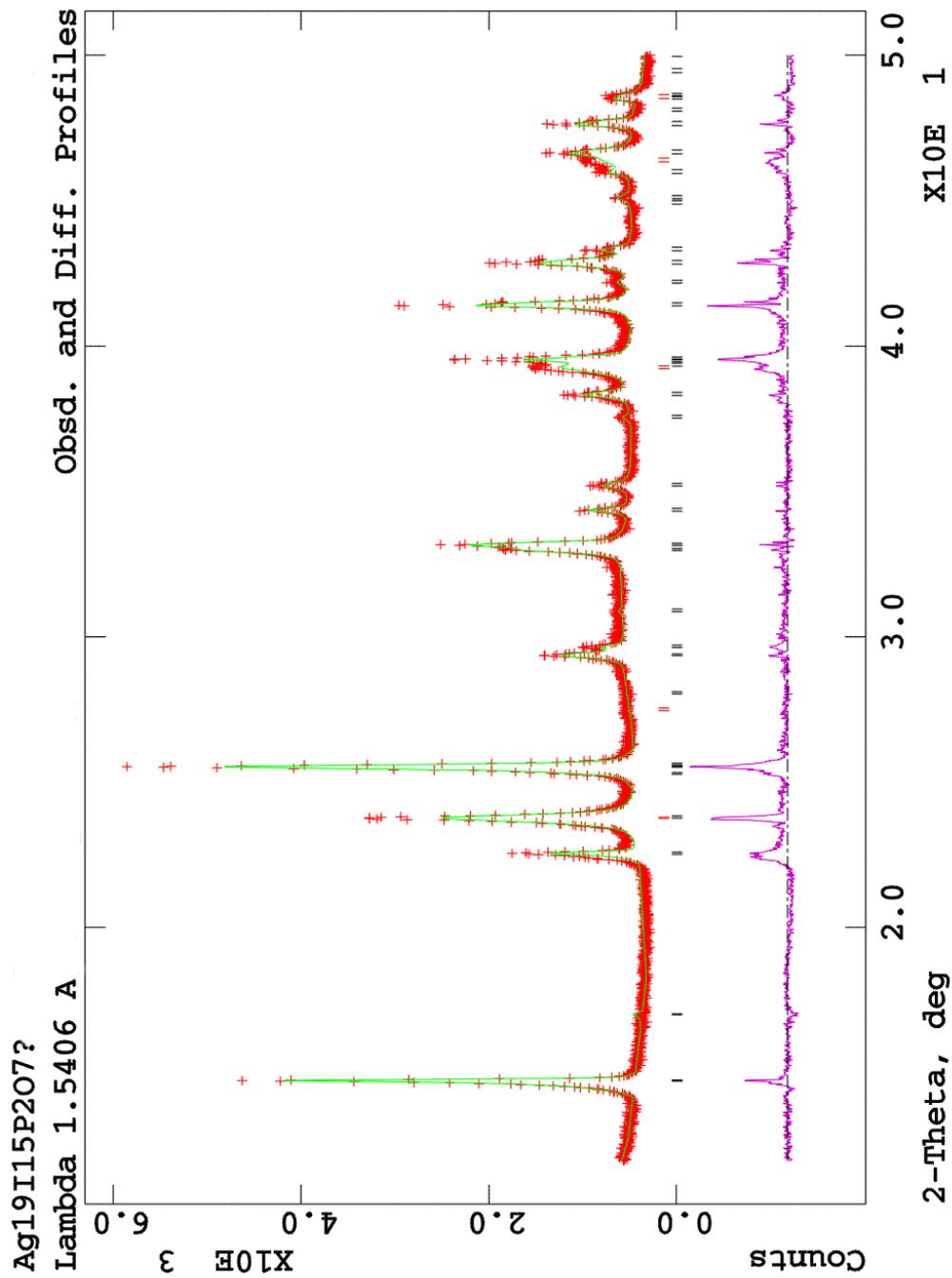


Abbildung 6.8: Ausschnitt einer Rietveldverfeinerung von  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$ . Rote Marker: berechnete Reflexpositionen für  $\gamma$ - $AgI$ , schwarze Marker: berechnete Reflexpositionen für  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ .

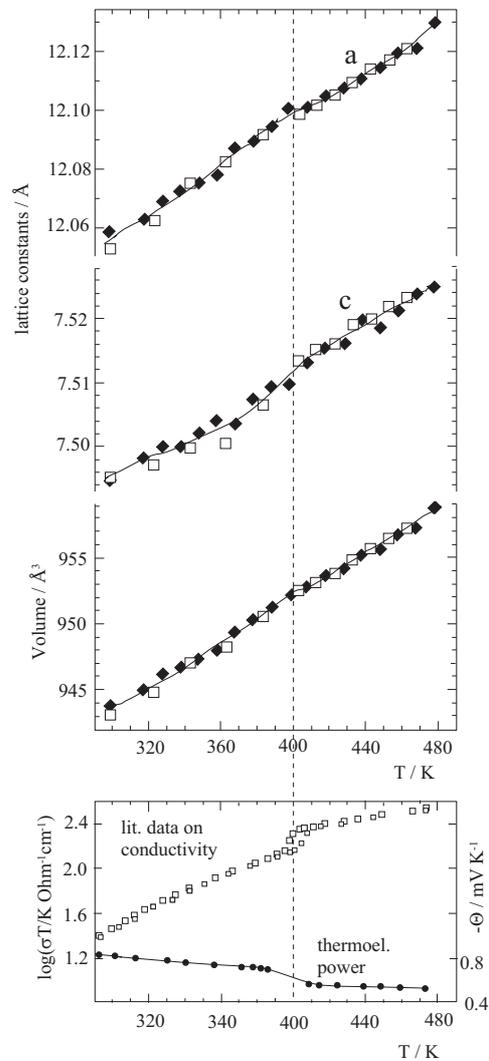


Abbildung 6.9: Änderung der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  und des Volumens von  $\text{Ag}_{16}\text{I}_{12}\text{P}_2\text{O}_7$ . Oben: Gefüllte Symbole: Heizen; Offene Symbole: Kühlen. Unten: Zum Vergleich: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Thermokraft nach Avashti et al. [50], [51]

### Andere Phasen

Die Existenz der von Takahashi et al. [11] im Phasendiagramm beschriebenen Verbindungen  $Ag_6I_2P_2O_7$  und  $Ag_9I_4P_4O_{21}$  konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Mit den von diesen Autoren erläuterten Synthesebedingungen konnten für erstere Verbindung lediglich amorphe Proben hergestellt werden, für letztere zeigte sich neben einem glasartigen Anteil im Röntgenpulverdiffraktogramm ein Phasengemisch aus  $\beta - AgI$ ,  $Ag_5IP_2O_7$  und weiteren Reflexen, die nicht eindeutig zugeordnet werden konnten.

Die von Sayer et al. [12] beschriebene Verbindung  $Ag_{20}I_8P_6O_{21}$ , die bei 450K in  $Ag_4P_2O_7$  und  $Ag_5IP_2O_7$  disproportioniert, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht hergestellt werden. Eine Pulvermischung, bestehend aus  $AgI$  und  $Ag_4P_2O_7$  im Verhältnis 8:3 ergab sowohl bei Tempern im Porzellantiegel bei 430K (etwas unterhalb der Temperatur der Disproportionierung) für 18 Stunden, als auch bei Tempern bei 400K für 72 Stunden jeweils eine röntgenamorphe Verbindung. Weiteres Tempern bei diesen Temperaturen ergab auch für den von Sayer et al. [12] genannten Synthesezeitraum von 7-14 Tagen keine Kristallisation.

## 6.2 $AgI - Ag_3PO_4$

### 6.2.1 Stand der Forschung

Das Phasendiagramm des Systems  $AgI - Ag_3PO_4$  (Abbildung 6.10) ist von Takahashi et al. [11] bestimmt worden.

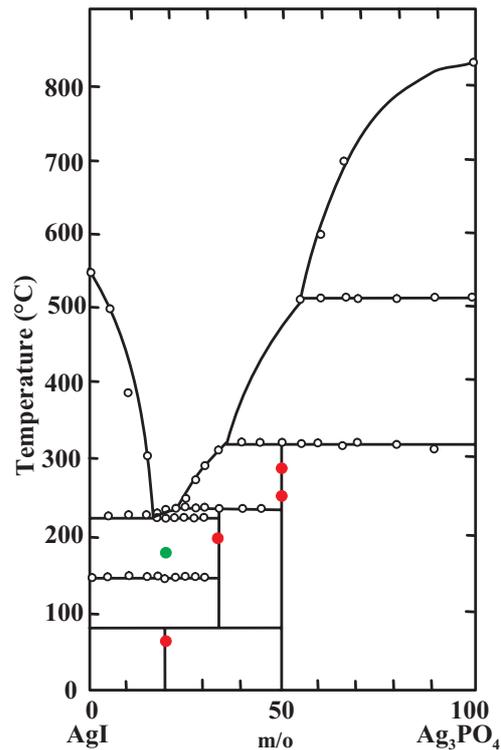


Abbildung 6.10: Phasendiagramm von  $AgI - Ag_3PO_4$  nach Takashi et al. [11]. Die Punkte markieren die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesexperimente. Rot: Kristallstruktur unbekannt; Grün: Kristallstruktur unbekannt und Züchtung aus der Schmelze

Wie auch schon für das System  $AgI - Ag_4P_2O_7$  ist es mittels Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, röntgenographischen Untersuchungen und Differenzthermoanalysen bestimmt worden. Darin sind neben den beiden Randphasen  $AgI$  und  $Ag_3PO_4$  drei weitere Phasen ersichtlich:

$Ag_7I_4PO_4$  mit 20mol%  $Ag_3PO_4$  und 80mol%  $AgI$ ,

$Ag_5I_2PO_4$  mit 33.3mol%  $Ag_3PO_4$  und 66.7mol%  $AgI$ ,

$Ag_4IPO_4$  mit 50mol%  $Ag_3PO_4$  und 50mol%  $AgI$ ,

Die beiden Randphasen  $AgI$  und  $Ag_3PO_4$  sind von Takahashi et al. unter Dunkelkammerlicht aus wässrigen Lösungen von  $AgNO_3$  und  $KI$  bzw.  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  synthetisiert, im Stickstofffluss bei  $100^\circ$  bis  $120^\circ C$  getrocknet und mittels Röntgenbeugung überprüft worden. Die jeweilige stöchiometrische Mischung der beiden Randphasen wurde etwa 18 Stunden in einer evakuierten Pyrex-Ampulle getempert und zwar für alle Einwaagen zwischen 0-100mol%  $Ag_3PO_4$  bei  $400^\circ C$ . Röntgenographische Messungen der Autoren ergaben bei Raumtemperatur die in Tabelle 6.6 aufgeführten Ergebnisse. Takahashi et al. [11] gehen davon aus, daß sie bei 20mol%  $Ag_3PO_4$  und 50mol%  $Ag_3PO_4$  jeweils eine neue Verbindung hergestellt haben. Sowohl die von  $400^\circ C$  abgeschreckten, als auch die bei  $400^\circ C$  getemperten und mit einer Kühlrate von  $3-5^\circ$  pro Stunde abgekühlten Proben zeigen die gleichen Röntgenpulverdiffraktogramme.

Eine weitere röntgenpulverdiffraktometrische Messung an Mischungen mit unterschiedlicher Einwaage von  $AgI$  und  $Ag_3PO_4$ , die bei  $160^\circ C$  an Luft (wahrscheinlich im Porzellantiegel) für ein bis zwei Stunden getempert wurden, ergab die in Tabelle 6.7 dargestellten Ergebnisse. Im Zusammensetzungsbereich zwischen 50 und 100 mol%  $Ag_3PO_4$  gleichen sich die Diffraktogramme. Proben mit weniger als 50 mol%  $Ag_3PO_4$  zeigen unterschiedliche Röntgenpulverdiffraktogramme im Vergleich zu den bei  $400^\circ C$  getemperten Proben. Insbesondere für Zusammensetzungen zwischen 0-33 mol%  $Ag_3PO_4$  zeigen sich Reflexe von  $\beta - AgI$  und  $Ag_5I_2PO_4$  und keine von  $Ag_7I_4PO_4$ .

In Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur für die Verbindung  $Ag_7I_4PO_4$  stellen sie fest, daß bis  $79^\circ C$  die Leitfähigkeit bei einer Aktivierungsenergie von  $3.8kcal/mol$  (entspricht  $15.9kJ/mol$ ) zunimmt, danach mit zunehmender Temperatur abnimmt, um dann bei  $147^\circ C$  um das Sechs-bis Siebenfache wieder anzusteigen. Takahashi et al. [11] vermuten in diesem Effekt ein Vorhandensein von restlichem Silberiodid, da diese Temperatur genau der Phasenumwandlungstemperatur von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Phase entspricht. Die Leitfähigkeit bei  $25^\circ C$  beträgt etwa  $1.9 \cdot 10^{-2} Scm^{-1}$ . Die Autoren gehen aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergie von einer ungeordneten Struktur für  $Ag_7I_4PO_4$  aus.

Eine von den Autoren durchgeführte röntgenographische Heizmessung von Proben der Verbindung  $Ag_7I_4PO_4$ , die durch Heizen bei  $400^\circ C$  und natürliches Abkühlen auf Raumtemperatur entstanden sind, zeigt eine Veränderung der Anzahl und Lage der Reflexe. So zeigen sich bei  $80^\circ C$  schon die ersten Unterschiede im Vergleich zur Raumtemperaturmessung und bei  $120^\circ C$  ist das Diffraktogramm völlig unterschiedlich. Oberhalb  $150^\circ C$  ist die Phasenumwandlung von  $AgI$  erkennbar und zusätzlich noch Reflexe einer anderen Verbindung. Takahashi et al. [11] schließen daraus eine Zersetzung von  $Ag_7I_4PO_4$  in  $AgI$  und  $Ag_5I_2PO_4$  bei  $80^\circ C$ . Bei Raumtemperatur ist die Rekombination der neu entstandenen Verbindungen zu der 'Ausgangsphase' nur sehr langsam. Takahashi et al. [11] haben keine Änderung der Masse vor und nach dem Temper-Prozeß festgestellt, so daß sie lediglich von einer Zersetzung ausgehen und nicht von einer Änderung der Anzahl der an ein Phosphoratom gebundenen Sauerstoffatome. Sie beschreiben die Verbindung  $Ag_7I_4PO_4$  als kubische Struktur mit einer

mol% $Ag_3PO_4$	beobachtete Phase	Symmetrie	Struktur- typ	Gitter- konstanten (Å)
0	$\gamma AgI$	kubisch	Zink- blende	6.495
5, 10, 15	$\gamma AgI +$ $Ag_7I_4PO_4$			
20	$Ag_7I_4PO_4$	kubisch		10.6
25, 33, 40	$Ag_7I_4PO_4 +$ $Ag_4IPO_4$	komplexes Röntgendiagramm		
50	$Ag_4IPO_4$	komplexes Röntgendiagramm		
60, 67, 80, 90	$Ag_4IPO_4 +$ $Ag_3PO_4$			
100	$Ag_3PO_4$	kubisch		6.013

Tabelle 6.6: Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen im System  $AgI - Ag_3PO_4$  bei Raumtemperatur von Takahashi et al. [11]. (Die Proben wurden bei 400 Grad C getempert.)

mol% $Ag_3PO_4$	beobachtete Phase	Symmetrie	Struktur- typ	Gitter- konstanten (Å)
0	$\beta AgI$	hexagonal	Wurtzit	a=4.592 c=7.510
15, 20, 27.5	$\beta AgI +$ $Ag_5I_2PO_4$			
33.3	$Ag_5I_2PO_4$	komplexes Röntgendiagramm		
40	$Ag_5I_2PO_4 +$ Phase II			
50	$Ag_4IPO_4$	komplexes Röntgendiagramm		
60, 67, 80	$Ag_4IPO_4 +$ $Ag_3PO_4$			
100	$Ag_3PO_4$	kubisch		6.013

Tabelle 6.7: Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen im System  $AgI - Ag_3PO_4$  bei Raumtemperatur von Takahashi et al. [11]. (Die Proben sind bei 160 Grad C getempert worden.)

Gitterkonstanten von  $a=10.6\text{\AA}$ . Eine vollständige Kristallstrukturanalyse wird von Takahashi et al. [11] für keine der Verbindungen durchgeführt.  $Ag_5I_2PO_4$  und  $Ag_4IPO_4$  schmelzen inkongruent bei  $236^\circ\text{C}$  bzw.  $320^\circ\text{C}$ . Die eutektische Zusammensetzung wird bei  $225^\circ\text{C}$  zu 16 mol%  $Ag_3PO_4$  eingeschätzt und die Liquiduslinie der Proben mit mehr als 67 mol%  $Ag_3PO_4$  ist durch Extrapolation erhalten.

El-Gemal et al. [14] stellen  $Ag_7I_4PO_4$  aus industriell erzeugtem  $AgI$  und  $Ag_3PO_4$  her, indem sie eine stöchiometrische Mischung der beiden Randphasen in einer evakuierten Pyrex-Ampulle bei  $400^\circ\text{C}$  für 30 Stunden heizen. Die Schmelze wird danach an der Atmosphäre auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine Überprüfung des Syntheseproduktes auf eventuell noch vorhandene Randphasenanteile wird nicht angegeben. Das  $Ag_7I_4PO_4$ -Pulver wird in Form von Preßtabletten im Temperaturbereich zwischen  $4-79^\circ\text{C}$  auf Leitfähigkeit untersucht. El-Gemal et al. [14] messen bei Raumtemperatur ( $25^\circ\text{C}$ ) eine Leitfähigkeit von  $0.015\text{Scm}^{-1}$  mit einer Aktivierungsenergie von  $0.21\text{eV}$  (entspricht  $20.3\text{kJ/mol}$ ). Aus der hohen Leitfähigkeit der Verbindung schon bei Raumtemperatur schließen auch diese Autoren auf eine ungeordnete Struktur von  $Ag_7I_4PO_4$ , wobei eindeutige Aussagen aufgrund der fehlenden Strukturdaten, insbesondere der damit verbundenen fehlenden Information über die  $Ag^+$ -Positionen, nicht getroffen werden können.

Sušić & Mentus [64] diskutieren das elektrochemische Verhalten von  $Ag_7I_4PO_4$  bei Raumtemperatur und  $40^\circ\text{C}$ . Sie stellen  $AgI$  und  $Ag_3PO_4$  nach Takahashi et al. [11] durch Niederschlag aus wässrigen Lösungen her, welche nach Trocknung im Verhältnis  $0.8AgI:0.2Ag_3PO_4$  eingewogen, gemischt und in eine Pyrex-Ampulle gefüllt werden. Die Mischung wird darin homogen geschmolzen (eine Temperatur wird nicht angegeben), auf  $473\text{K}$  gekühlt, für einige Stunden bei dieser Temperatur getempert und anschließend auf Raumtemperatur weitergekühlt. Mit der so synthetisierten Verbindung  $Ag_7I_4PO_4$  vergleichen sie das unterschiedliche Verhalten dieser Substanz bei Verwendung von Silber- bzw. Platinelektroden hauptsächlich in voltametrischen, amperometrischen und chronocoulometrischen Untersuchungen.

Machida et al. [13] diskutieren eine mechanische Synthese von Silberionenleitern im System  $AgI - Ag_3PO_4$  mit Hilfe einer Kugelmühle für Zusammensetzungen mit 20 mol%  $Ag_3PO_4$  und 40 mol%  $Ag_3PO_4$ . Für eine Mischung aus 80 mol%  $AgI$  und 20 mol%  $Ag_3PO_4$  führt der Mahlprozeß mit der Kugelmühle nach über 190 Stunden zur Bildung einer neuen unbekanntten kristallinen Phase mit einer Ionenleitfähigkeit von  $6 \cdot 10^{-2}\text{Scm}^{-1}$  bei Raumtemperatur, die etwas höher als der von El-Gemal et al. [14] bestimmte Wert ist. Die neue kristalline Phase wird von Machida et al. [13] mit den von Takahashi et al. [11] röntgenographisch bestimmten Reflexen sowohl der Randphasen als auch der beiden anderen im Phasendiagramm ersichtlichen Verbindungen verglichen. Sie finden keine Übereinstimmung in den Reflexlagen, so daß es sich für die Autoren um eine neue Verbindung handeln muß, die allerdings nicht näher charakterisiert wird. Für die Mischung aus 60 mol%  $AgI$  und 40 mol%  $Ag_3PO_4$  ergibt sich durch den Mahlvorgang ein amorphes Pulver mit einer Ionenleitfähigkeit ähnlich der eines gequenchten Glases gleicher Zusammensetzung.

## 6.2.2 Eigene Untersuchungen

### Ag<sub>4</sub>IPO<sub>4</sub>

Die Verbindung Ag<sub>4</sub>IPO<sub>4</sub> mit 50 mol% AgI und 50 mol% Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> wurde zunächst versucht gemäß den Angaben Takahashi et al. [11] reproduzierbar herzustellen. Dafür wurden sowohl AgI als auch Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Niederschläge wässriger Lösungen aus AgNO<sub>3</sub> und KI bzw. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O hergestellt, getrocknet und röntgenographisch auf ihre Phasenreinheit überprüft. Im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 wurde eine Mischung im Porzellantiegel bei 250°C etwa 18 Stunden geheizt.

Im Pulverdiffraktogramm zeigten sich weder Reflexe einer der drei AgI-Phasen noch Reflexe von Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Mit den in Kapitel 5.2 beschriebenen Indizierungsprogrammen, in diesem Fall mit TREOR, ergibt sich eine monokline Zelle, mit der allerdings keine zufriedenstellende Le-Bail-Verfeinerung (siehe Kapitel 5.3) möglich ist. Dies kann durch die nicht eindeutig zu bestimmende monokline Raumgruppe bedingt sein, wahrscheinlicher ist allerdings die in diesem Fall nicht ausreichende Datenqualität.

Da im Phasendiagramm nach Takahashi et al. [11] ein inkongruentes Schmelzen von Ag<sub>4</sub>IPO<sub>4</sub> bei 230°C zu erkennen ist, wurde zur Züchtung von Einkristallen von einer Einwaage im 60 mol% AgI und 40 mol% Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ausgegangen. Die Mischung wurde in eine evakuierte Pyrex-Ampulle gefüllt und zum vollständigen Aufschmelzen und Homogenisieren vier Stunden auf 500°C geheizt. Mit einer Kühlrate von 10°/h wurde die Schmelze auf 330°C und mit einer Kühlrate von 1°/h auf 240°C gekühlt. Nach dem Auskühlen auf Raumtemperatur fanden sich in einer glasartigen Matrix hellorange-farbene Kristalle der gesuchten Verbindung.

Zur Bestimmung der Struktur dieser Einkristalle wurden röntgenographische Messungen im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen in der Arbeitsgruppe von Prof. Sheldrick durchgeführt. Hierzu wurde der schon in Kapitel 4.1.1 erwähnte 'Quatermas' CCD-Detektor verwendet. Die Datensammlung erfolgte bei -140°C Proben temperatur mit dem Programm SMART [54], während zur Zellverfeinerung und Datenreduktion das Programm SAINT [55] zum Einsatz kam. Strukturbestimmung und Strukturverfeinerung wurden mit SHELXS und mit SHELXL [47] durchgeführt. Bestmögliche Gütefaktoren ließen sich nur durch den Einbau einer Extinktionskorrektur und einer pseudo-merohedriscen Verzwilligung erzielen. Als Zwillingoperator für diese quasi-orthorhombische Verzwilligung wurde folgende Matrix verwendet:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$$

Allerdings zeigt sich nach der Strukturverfeinerung eine verhältnismäßig hohe Abweichung der Valenzsumme für das Iod-Atom. Die Strukturdaten, Verfeinerungswerte und geometrische Parameter sind den Tabellen 6.8 und 6.9 zu entnehmen.

<b>Strukturdaten</b>	
$Ag_4IPO_4$	Mo $K\alpha$ -Strahlung
$M_r=653.35$	$\lambda=0.71073\text{\AA}$
Monoklin	
$P2_1/c$	
$a=6.8155(14)\text{\AA}$	$\Theta=2.99-27.46^\circ$
$b=10.290(2)\text{\AA}$	$\mu=17.146\text{mm}^{-1}$
$c=9.0846(18)\text{\AA}$	$T=133(2)\text{K}$
$\beta=90.69(3)^\circ$	$Z=4$
$V=637.1(2)\text{\AA}^3$	Prisma
$D_x=6.812\text{Mg m}^{-3}$	0.20 x 0.15 x 0.15 mm
$D_m$ nicht gemessen	Hellorange
<b>Datensammlung</b>	
Stoe-Siemens-Huber	1439 Reflexe mit
Vierkreis-Diffraktometer:	$I > 2\sigma(I)$
Phi scan	$R_{int}=0.0616$
Absorptionskorrektur:	$\Theta_{max}=27.46^\circ$
multi-scan	$h=-8 \rightarrow 8$
$T_{min}=0.1308$ $T_{max}=0.1830$	$k=0 \rightarrow 13$
1528 gemessene Reflexe	$l=0 \rightarrow 11$
1441 unabhängige Reflexe	
<b>Verfeinerung</b>	
Verfeinerung von $F^2$	Extinktionskorrektur:
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]=0.0351$	SHELXL [47]
$wR(F^2)=0.0876$	
$S=0.649$	Extinktionskoeffizient:
1441 Reflexe	0.00318(19)
70 Parameter	Streufaktoren aus:
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0401P)^2$	International Tables for
$+131.1029P]$	Crystallography (Vol. C)
mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	
$(\Delta/\sigma)_{max}=0$	
$\Delta\rho_{max}=1.819\text{e}\text{\AA}^{-3}$	
$\Delta\rho_{min}=-1.651\text{e}\text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 6.8: Struktur- und Meßdaten von  $Ag_4IPO_4$

<b>Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Valenzsumme V</b>					
	x	y	z	$U_{iso}$	V
Ag(1)	0.50353(13)	0.34278(8)	0.68746(10)	0.0123(2)	1.09
Ag(2)	0.76442(13)	0.38663(8)	0.36139(10)	0.0127(2)	1.13
Ag(3)	0.84535(15)	0.89105(9)	0.47184(10)	0.0167(2)	1.04
Ag(4)	0.94983(13)	0.33224(8)	0.67937(19)	0.0114(2)	0.98
I(1)	0.70451(11)	0.15515(7)	0.51279(8)	0.00961(19)	1.89
P(1)	0.7551(4)	0.6200(3)	0.6364(3)	0.0071(5)	5.20
O(1)	0.7830(12)	0.5982(8)	0.4707(9)	0.0101(8)	1.89
O(2)	0.9246(12)	0.5576(8)	0.7279(9)	0.0101(8)	1.94
O(3)	0.7631(11)	0.7698(8)	0.6685(8)	0.0101(8)	1.88
O(4)	0.5623(12)	0.5627(8)	0.6908(9)	0.0101(8)	1.85

<b>Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. Grad</b>			
Ag(1)-O(1)	2.330(8)	Ag(4)-O(3)	2.368(8)
Ag(1)-O(2)	2.374(8)	Ag(4)-O(4)	2.397(8)
Ag(1)-O(1)	2.298(8)	Ag(4)-O(2)	2.467(8)
Ag(1)-I(1)	2.8592(12)	Ag(4)-I(1)	2.8888(13)
Ag(2)-O(3)	2.350(8)	P(1)-O(4)	1.536(8)
Ag(2)-O(1)	2.330(8)	P(1)-O(1)	1.528(8)
Ag(2)-O(4)	2.395(8)	P(1)-O(3)	1.554(8)
Ag(2)-I(1)	2.7832(12)	P(1)-O(2)	1.570(8)
Ag(3)-O(2)	2.255(8)	O(1)-P(1)-O(3)	107.7(5)
Ag(3)-O(3)	2.347(8)	O(4)-P(1)-O(2)	108.7(4)
Ag(3)-I(1)	2.9077(13)	O(4)-P(1)-O(3)	111.3(5)
Ag(3)-I(1)	3.1060(14)	O(1)-P(1)-O(2)	110.3(5)
		O(3)-P(1)-O(2)	106.4(5)
		O(4)-P(1)-O(1)	112.2(5)

Tabelle 6.9: Atom -und Geometrische Parameter von  $Ag_4IPO_4$  aus Einkristalldaten

Innerhalb der Struktur von  $Ag_4IPO_4$  sind alle Silberionen gemischt-kordiniert, d.h. sie sind sowohl von Sauerstoff- als auch von Iodid-Ionen umgeben. Für die Positionen Ag(1), Ag(2) und Ag(4) ergibt sich eine tetraedrische Koordination aus drei Sauerstoffionen und einem Iodidion und für Ag(3) eine tetraedrische Koordination bestehend aus zwei Oxidionen und zwei Iodidionen.

Zur Überprüfung der Struktur bei Raumtemperatur wurden die synthetisierten Einkristalle (um eine Phasenreinheit sicher zu stellen) gemörsert und eine Pulveraufnahme am Röntgendiffraktometer PW1710 (siehe Kapitel 4.1.2) durchgeführt.

Rietveldverfeinerungen des ermittelten Röntgenpulverbeugungsbildes mit dem Programm GSAS [46] zeigen zum einen, daß durch die tiefe Temperatur von  $-140^\circ\text{C}$  während der Einkristallmessung keine Phasenumwandlung stattgefunden hat. Mit der aus Einkristalldaten ermittelten Tieftemperatur-Struktur läßt sich das bei Raumtemperatur gemessene Röntgendiffraktogramm anpassen bzw. verfeinern. Zum anderen zeigt sich in den Rietveldverfeinerungen eine relativ hohe thermische Auslenkung für das Atom Ag(3) in x-y-Richtung. Der Einbau einer gesplitteten Position für Ag(3) ergibt zwar verbesserte Gütefaktoren für die Verfeinerung, führt dann aber wiederum zu einer Verschlechterung in den Valenzsummen, insbesondere für die Valenzsumme des Iod. Gleiches ergibt sich bei Verwendung einer gesplitteten Position für das Iod-Ion in der Rietveldverfeinerung. Bei der Verfeinerung (siehe Abbildung 6.11) konnten nur die Koordinaten der schweren Atome und die isotropen thermischen Auslenkungsparameter für alle Atome freigegeben werden, während die Koordinaten des gesamten Phosphattetraeders fixiert werden mussten. Angepaßt wurde weiterhin in der Rietveldverfeinerung neben den Untergrundparametern, der Probenhöhenkorrektur, der Reflexasymmetrie und der bevorzugten Orientierung entlang der b-Achse noch der Lorentz-Anteil der verwendeten Thomson-Cox-Hastings-Pseudo-Voigt-Peakprofilfunktion. In Abbildung 6.11 ist ein breiterer Reflex bei  $2\Theta \approx 33^\circ$  zu erkennen, der möglicherweise die Reflexanpassung der Profile insgesamt beeinflusst. Ursache und Herkunft des Reflexes konnten nicht bestimmt werden. Ein Herausschneiden führte allerdings auch zu keiner Verbesserung der Verfeinerung des Pulverdiffraktogramms.

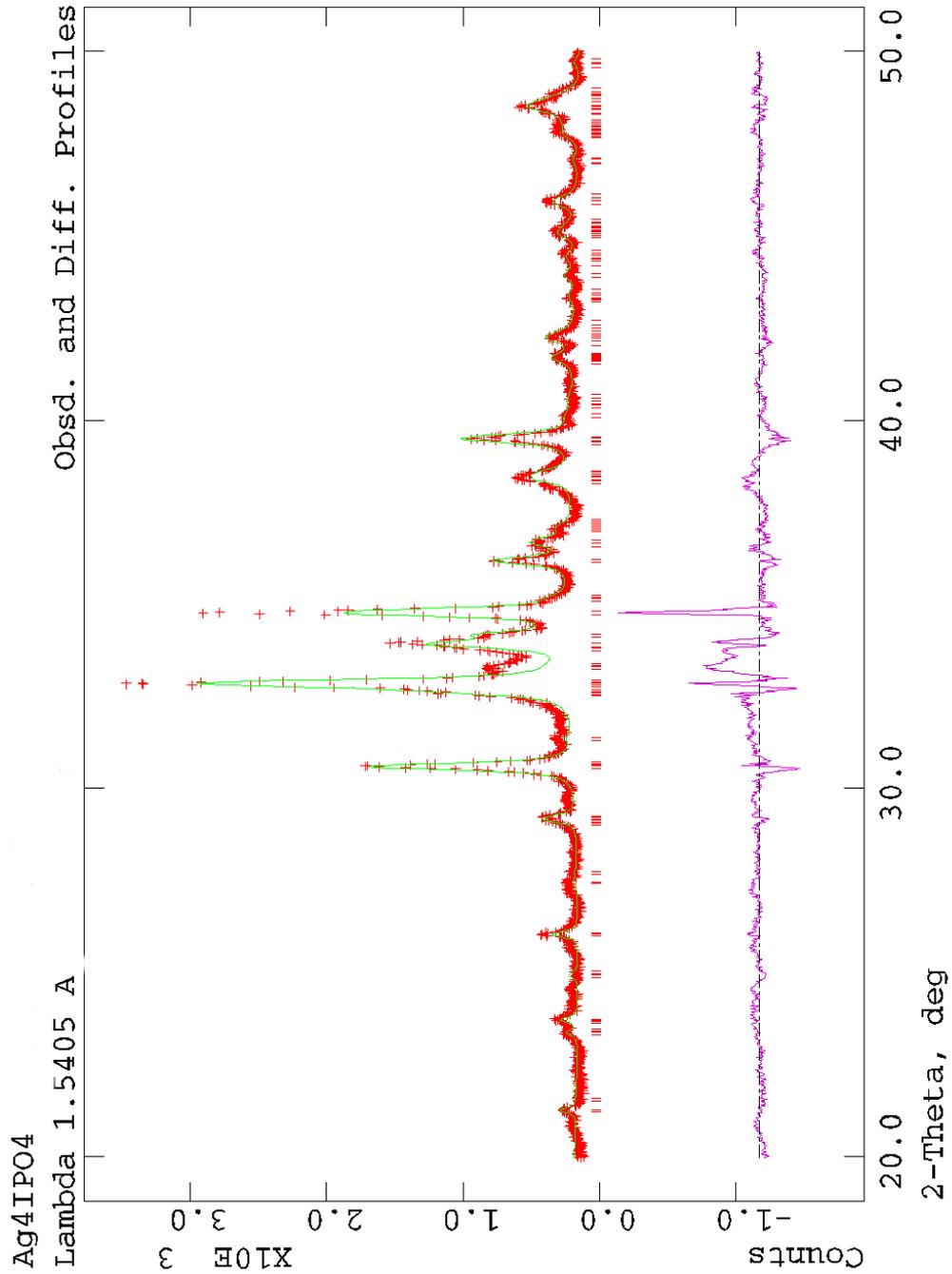


Abbildung 6.11: Ausschnitt einer GSAS-Rietveldverfeinerung von  $\text{Ag}_4\text{IPO}_4$ . Die thermischen Auslenkungsparameter aller Atome sind isotrop verfeinert.

Tabelle 6.10 zeigt die Güterwerte für die Rietveldverfeinerung, die Änderung der Gitterkonstanten und des monoklinen Winkels und die auf der Basis der angepaßten Strukturdaten veränderten Valenzsummen der einzelnen Atome. Wobei immer noch eine relativ hohe Valenzsummenabweichung für das Iod zu erkennen ist.

$a=6.85182(113)\text{\AA}$	$\beta=90.243(11)^\circ$
$b=10.32560(143)\text{\AA}$	$wR_p=16.02\%$
$c=9.15050(133)\text{\AA}$	$R_p=12.85\%$
$V=647.38\text{\AA}^3$	$RF^2=26.38\%$
<b>Valenzsummen</b>	
Ag(1) 1.1249	P(1) 5.0997
Ag(2) 1.0698	O(1) 1.8272
Ag(3) 1.0122	O(2) 1.8589
Ag(4) 0.9372	O(3) 1.9284
I(1) 1.7935	O(4) 1.8359

Tabelle 6.10: Ergebnis der Rietveldverfeinerung für  $Ag_4IPO_4$

Die Abbildungen 6.12 und 6.13 zeigen eine Darstellung der Struktur und auch Leitfähigkeitspfade für die Silberionen auf der Basis der rietveldverfeinerten Pulverdaten. Die Koordinaten der einzelnen Atome haben dabei keine signifikanten Abweichungen zu denen aus der Einkristallstrukturanalyse ermittelten Werten. Wellenförmige Leitungspfade entlang der c-Achse ergeben sich unter Einschluß von Ag(1), Ag(2) und Ag(4) schon bei einer Valenzsummenabweichung von  $0.02v.u.$  (siehe Abbildung 6.12). Die zusätzliche Beteiligung von Ag(3) (das Silberatom mit dem höchsten thermischen Auslenkungsparameter) erfolgt bei einer Abweichung von  $0.2v.u.$ . Für  $0.52v.u.$  zeigen sich innerhalb der Struktur von  $Ag_4IPO_4$  dreidimensionale Silberleitfähigkeitspfade (siehe Abbildung 6.13).

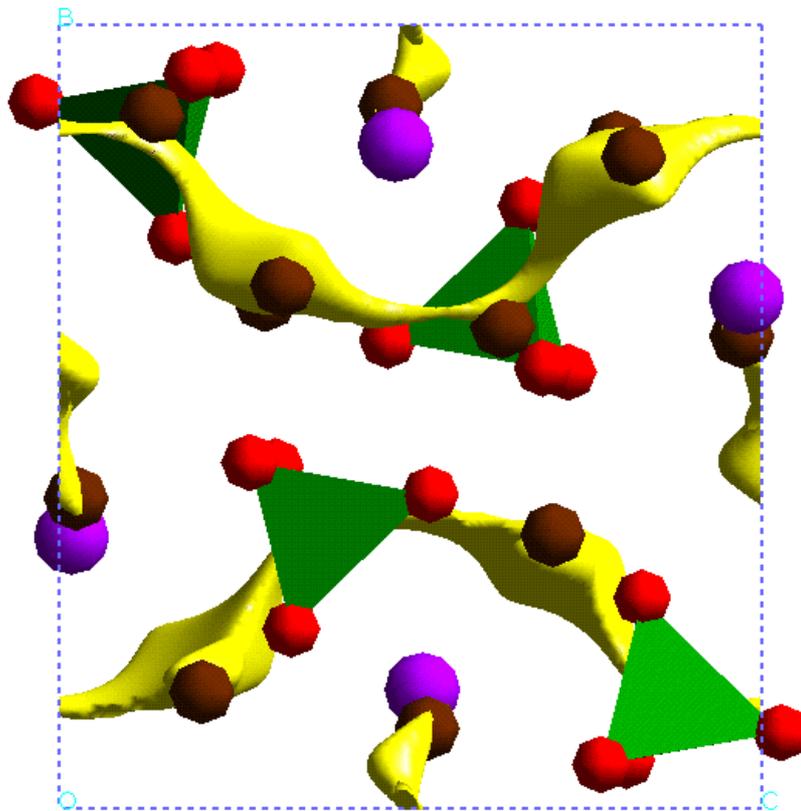


Abbildung 6.12: Strukturbild von  $\text{Ag}_4\text{IPO}_4$ ; Wellenförmige Leitungspfade entlang  $c$  bei Valenzsummenabweichung 0.02v.u. Rot: Sauerstoff, lila: Iod, braun: Silber, grün: Phosphateinheiten

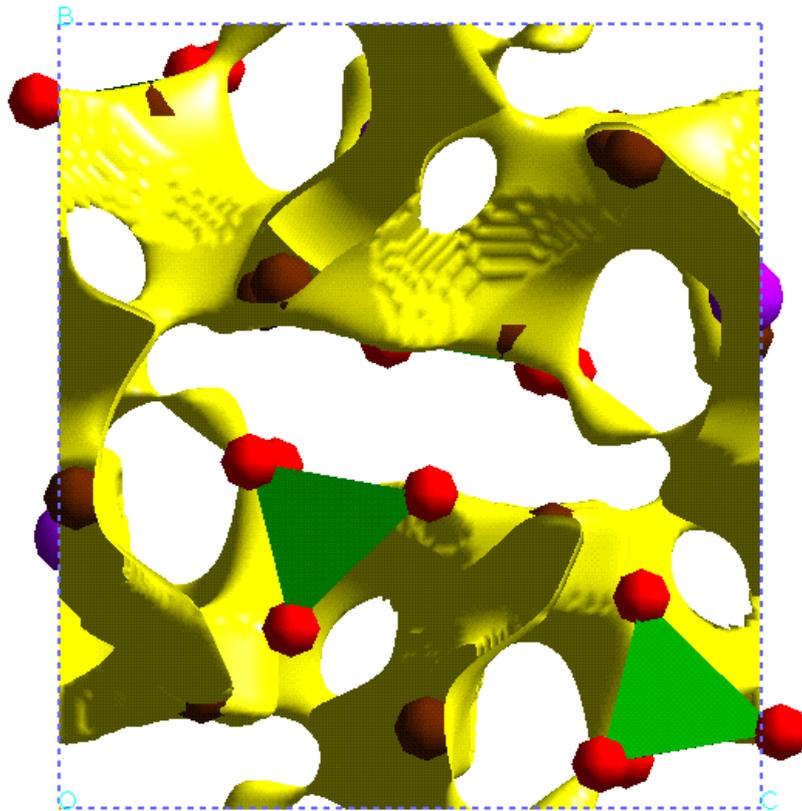


Abbildung 6.13: Strukturbild von  $Ag_4IPO_4$ ; Dreidimensionale Leitungspfade bei 0.52 v.u.; Rot: Sauerstoff, lila: Iod, braun: Silber, grün: Phosphateinheiten

### $Ag_7I_4PO_4$

Wie bereits in Kapitel 6.2.1 erläutert, konzentrierten sich viele Forschungsarbeiten auf unterschiedliche Untersuchungen der hochleitenden Phase mit 20 mol%  $Ag_3PO_4$  und 80 mol%  $AgI$  ( $=Ag_7I_4PO_4$ ) ohne allerdings die Phasenreinheit der synthetisierten und untersuchten Proben oder gar die Kristallstruktur der Verbindung zu bestimmen. Da die Phase  $Ag_7I_4PO_4$  nur unterhalb  $79^\circ C$  stabil ist und sich oberhalb dieser Temperatur in  $AgI$  und  $Ag_5I_2PO_4$  (nach Takahashi et al. [11]) zersetzen soll, gestaltet sich die Herstellung schwierig. Eine Einkristallzüchtung aus der Schmelze erscheint in Anbetracht des Phasendiagrammes (Eutektikum bei 16 mol%  $Ag_3PO_4$  und  $225^\circ C$  und Zersetzung der Verbindung) wenig aussichtsreich. Ebenso ist eine Züchtung von Einkristallen durch Rekristallisation nicht praktikabel, da dies zum einen ein schon phasenreines Pulver von  $Ag_7I_4PO_4$  voraussetzt und zum anderen bei den notwendigen niedrigen Temperaturen eine extrem lange Reaktionszeit, respektive Wachstumszeit benötigt. Die einzige Möglichkeit die Kristallstruktur zu bestimmen liegt in der Synthese von Pulver und der anschließenden Strukturbestimmung anhand von Röntgenpulverdaten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Synthesen zur Herstellung von  $Ag_7I_4PO_4$  angewendet.  $AgI$  und  $Ag_3PO_4$  sind dabei wiederum aus wässrigen Lösungen von  $AgNO_3$  und  $KI$  bzw.  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  hergestellt und röntgenographisch bestätigt worden. Ein Versuch, eine stöchiometrische Mischung von  $AgI$  und  $Ag_3PO_4$  im Verhältnis 4:1 bei  $70^\circ C$  für 20 Stunden zu tempern, ergab keine Reaktion. Eine Mischung mit der gleichen stöchiometrischen Einwaage aus 80 mol%  $AgI$  und 20 mol%  $Ag_3PO_4$  wird für einen weiteren Versuch im Porzellantiegel bei  $700^\circ C$  vollständig aufgeschmolzen und bei  $70^\circ C$  für etwa 96 Stunden getempert. Im Röntgenpulverdiffraktogramm sind noch mögliche Reflexe von  $AgI$  zu erkennen, was auch vermuten läßt, daß es sich bei der Probe um eine Mischung aus  $AgI$  und  $Ag_5I_2PO_4$  (oder aber aus  $AgI$  und mehreren weiteren Phasen) handeln könnte. Indizierungsprogramme (ITO [41], DICVOL[42] und TREOR [40]) liefern nach der Extraktion der möglichen  $AgI$ -Reflexe verschiedene Zellvorschläge für  $Ag_5I_2PO_4$ , alle mit einem relativ niedrigen FOM-Wert (siehe Kapitel 5.2) und alle mit keinem zufriedenstellenden Ergebnis in einer anschließenden LeBail-Verfeinerung der etwaigen Zelle in der entsprechenden Kristallklasse. Eine Raumgruppe konnte selbst durch eine LeBail-Verfeinerung mit FullProf [45] in der triklinen Raumgruppe P1 zum Erhalt der vollen Information der {hkl}-Reflexe und anschließender statistischer Auswertung über Auslöschungsgesetze nicht bestimmt werden. Die gefunden Zellvorschläge sind monoklin, orthorhombisch oder tetragonal, in keinem Fall aber wird eine kubische Zelle, wie sie von Takahashi et al. [11] mit einer Gitterkonstanten von  $a=10.6\text{\AA}$  angegeben wird, vorgeschlagen. Wobei anzumerken ist, daß bei Eingabe einer kubischen Phase mit dieser Gitterkonstanten in eine LeBail-Verfeinerung durchaus eine Übereinstimmung einiger Reflexpositionen mit dem gemessenen Diffraktogramm zu erkennen ist; was wiederum auf einen Anteil von  $Ag_7I_4PO_4$  in einer mehrphasigen Probe zurückzuführen sein könnte. Eine weitere stöchiometrische Einwaage gleicher Zusammensetzung wurde in einer

evakuierten Pyrex-Ampulle auf  $400^\circ\text{C}$  erhitzt, anschließend mit einer Kühlrate von  $1.5^\circ/\text{h}$  auf  $90^\circ\text{C}$  gekühlt und in sechs Stunden auf Raumtemperatur gebracht. Die Probe wurde danach mit einem Philips-PW1830-Diffraktometer (siehe Kapitel 4.1.2) bei 40kV und 55mA röntgenographisch untersucht. Durch die erhöhte Stromstärke ergeben sich verbesserte Maximal-Intensitäten bei trotzdem noch akzeptablem Peak-Untergrund-Verhältnis. Die röntgenographische Untersuchung dieser Pulverprobe ergibt ein vergleichbares Diagramm.

### $Ag_5I_2PO_4$

Nach dem (einzigen) Phasendiagramm des Systems  $AgI - Ag_3PO_4$  ist die Verbindung  $Ag_5I_2PO_4$  nur im Temperaturbereich zwischen  $79$  und  $236^\circ\text{C}$  stabil. Eine Züchtung von Einkristallen zur Strukturanalyse ist aufgrund des im Phasendiagramm ersichtlichen Eutektikums eher schwierig. Insofern scheint eine Strukturbestimmung basierend auf Pulverdaten, die eventuell durch eine röntgenographische Heizmessung gewonnen werden müssen, am wahrscheinlichsten.

Die beiden Randphasen  $AgI$  und  $Ag_3PO_4$  sind aus wässrigen Lösungen von  $AgNO_3$  und  $KI$  bzw.  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  hergestellt und röntgenographisch überprüft worden. Eine stöchiometrische Mischung aus  $AgI$  und  $Ag_3PO_4$  im Verhältnis 2:1 wurde bei  $700^\circ\text{C}$  vollständig aufgeschmolzen und homogenisiert und anschließend bei  $200^\circ\text{C}$  für etwa 96 Stunden getempert. Im Röntgenpulverdiffraktogramm der so synthetisierten Probe zeigen sich keine Reflexe der beiden Randphasen  $AgI$  und  $Ag_3PO_4$ . Ebenso kann im Vergleich zu einem Röntgenpulverdiffraktogramm einer versuchten Synthese von  $Ag_7I_4PO_4$  keine eindeutige Aussage getroffen werden, ob es sich dabei um  $Ag_7I_4PO_4$  oder um  $Ag_5I_2PO_4$  und andere Phasen handelt. Im Pulverdiagramm von  $Ag_5I_2PO_4$  handelt es sich zum Teil um relativ wenige (im Vergleich z.B. zu vermeintlichen  $Ag_7I_4PO_4$ -Proben) und gut isolierte Reflexe, so daß von einer einphasigen Probe ausgegangen wird. Im Rahmen einer Indizierung mit dem Programmpaket Crysfire [43] liefern die Indizierungsprogramme ITO [41] und DICVOL [42] Zellvorschläge mit einem guten FOM-Wert, wobei nicht eindeutig zu bestimmen ist, ob es sich um eine monokline oder orthorhombische Zelle handelt. Der durch die monokline Indizierung gefundene Winkel  $\beta$  hat einen Wert von  $90.13^\circ$ , was noch im Toleranzbereich für eine orthorhombische Zellaufstellung liegen könnte. Desweiteren ist die Bestimmung der Raumgruppe nicht eindeutig möglich.

Basierend auf den Auslöschungsgesetzen finden sich Hinweise für die orthorhombischen Raumgruppen  $Pnc2$  und  $Pncm$  (=Pmna) und für die monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ .

LeBail-Verfeinerungen mit dem Programm GSAS [46] liefern sowohl für eine monokline Zelle, als auch für eine orthorhombische Zellaufstellung vergleichbare Residualwerte (siehe Tabelle 6.11) in den oben genannten Raumgruppen. Die Raumgruppe Pmna ist eher unwahrscheinlich, da dort eine sinnvolle Anordnung des Phosphates in der Struktur nur durch eine Fehlordnung der Sauerstoffionen gegeben ist. Die LeBail-

Verfeinerung in  $P2_1/c$  führt wiederum zu einem eindeutigen monoklinen Winkel  $\beta$ . Sowohl in Pnc2 als auch in  $P2_1/c$  können geordnete  $PO_4$ -Tetraeder Platz finden. Die Raumgruppe Pnc2 läßt sich nicht in  $P2_1/c$  aufstellen. Die Verfeinerung in der höhersymmetrischen (im Vergleich zu  $P2_1/c$ ) Raumgruppe Pnc2 führt zu leicht verbesserten Gütewerten. Die Abbildung 6.14 zeigt einen Ausschnitt aus einer LeBail-Verfeinerung mit GSAS [46] in der Raumgruppe Pnc2.

<b>Pnc2</b>	<b>P2<sub>1</sub>/c</b>
a=4.90452Å	a=4.91127Å
b=4.88125Å	b=19.70049Å
c=19.68273Å	c=4.89045Å
$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\beta=90.234^\circ$
$R_p=12.81\%$	$R_p=13.08\%$
$R_{wp}=16.63\%$	$R_{wp}=17.00\%$

Tabelle 6.11: Ergebnis der LeBail-Verfeinerungen für  $Ag_5I_2PO_4$

Versuche, die Kristallstruktur mit ESPOIR [49] (siehe Kapitel 5.4.2) zu bestimmen, ergeben keine zufriedenstellende Lösung. Zum einen zeigen sich für verschiedene Raumgruppen ähnliche Gütewerte und in geometrischen und graphischen Betrachtungen der vom Programm vorgeschlagenen Lösungen sind die meisten Atomabstände chemisch nicht plausibel.

Zum anderen ist es in ESPOIR zwar möglich z.B. einen Phosphat-Tetraeder (Abstände und Winkel) als Objekt zu definieren, allerdings können die Einzelemente dieses Objektes nicht noch zusätzlich auf speziellen Positionen während der Anpassung gehalten werden. Die Variationsmöglichkeiten, welche Atome auf welchen speziellen oder allgemeinen Punktlagen definiert werden können, führen dabei zu einer Erhöhung der Rechenzeit.

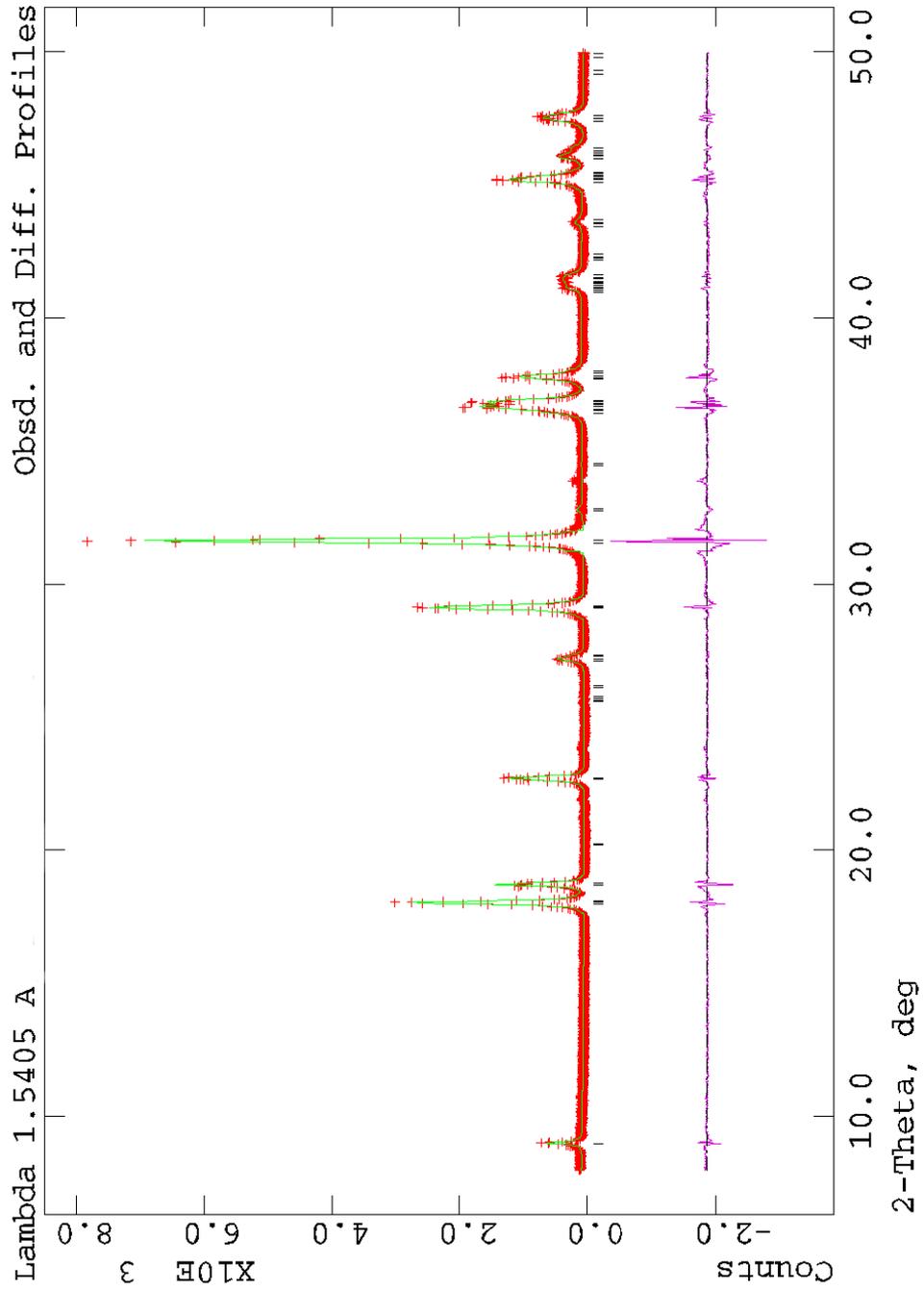


Abbildung 6.14: Ausschnitt einer LeBail-Verfeinerung mit Fullprof von ' $Ag_5I_2PO_4$ ' in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnc2$

## 6.3 $AgI - Ag_2Cr_2O_7$

### 6.3.1 Stand der Forschung

Im Phasendiagramm nach Kuwano et al. [15] (Abbildung 6.15) ist eine Verbindung der Zusammensetzung  $(AgI)_5(Ag_2Cr_2O_7)_2 = Ag_9I_5Cr_4O_{14}$  zu erkennen.

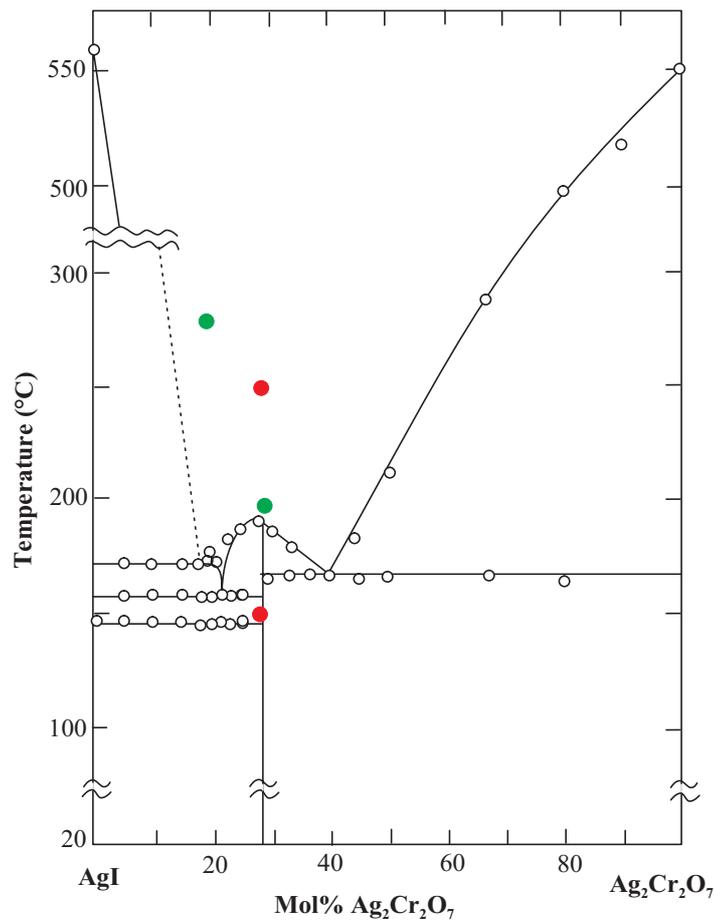


Abbildung 6.15: Phasendiagramm von  $AgI - Ag_2Cr_2O_7$  nach Kuwano et al. [15]. Die Punkte markieren die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesexperimente. Rot: Kristallstruktur unbekannt; Grün: Kristallstruktur unbekannt und Züchtung aus der Schmelze

Kuwano et al. [15] verwenden unterschiedliche Einwaagen bestehend aus  $AgI$  und  $Ag_2Cr_2O_7$ , die sie zum einen auf  $0^\circ C$  abschrecken oder zum anderen bei  $150^\circ C$  tempern. Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen bei Raumtemperatur liefern die in Tabelle 6.12 dargestellten Ergebnisse.

mol% $Ag_2Cr_2O_7$	abgeschreckt auf 0°C	mol% $Ag_2Cr_2O_7$	beheizt bei 150°C
0	$AgI$	0	$AgI$
5,10,15 und 20	$AgI$ , amorphe Phase und Phase A	5,10,15, 20 und 25	$AgI$ und Phase A
25,30,33.3 und 40	amorphe Phase und Phase A	28	Phase A
50,60.7 und 80	amorphe Phase, Phase A und $Ag_2Cr_2O_7$	30,33.3,40 50,66.7 und 80	Phase A und $Ag_2Cr_2O_7$
100	$Ag_2Cr_2O_7$	100	$Ag_2Cr_2O_7$

Tabelle 6.12: Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen im System  $AgI - Ag_2Cr_2O_7$  von Kuwano et al. [15] bei Raumtemperatur

Für die Probe mit der Zusammensetzung mit 28 mol%  $Ag_2Cr_2O_7$  zeigen sich nach Tempern bei 150°C im Röntgenpulverdiffraktogramm für Kuwano et al. [15] keine Reflexe der beiden Randphasen. Sie gehen daher von der Herstellung einer neuen Verbindung (=Phase A) aus, mit einer Leitfähigkeit von etwa  $10^{-5} Scm^{-1}$  bei Raumtemperatur. Für die auf 0°C abgeschreckten Proben demonstrieren die Autoren auch die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit. Sie zeigen auf, daß die elektrische Leitfähigkeit für verschiedene Zusammensetzungen bei Raumtemperatur innerhalb etwa 15 Tage absinkt und danach in etwa konstant bleibt.

Scrosati et al. [17] zeigen durch Messungen des Widerstandes und DTA-Analysen, daß eine Probe der Zusammensetzung 15 mol %  $Ag_2Cr_2O_7$  - 85 mol%  $AgI$  innerhalb weniger Tage einen Wasser-katalysierten Zersetzungsprozeß durchläuft und sich dadurch die physiko-chemischen Eigenschaften an der Atmosphäre schon nach wenigen Tagen verändern. Für die Autoren ist diese Probe eine intermediäre Verbindung mit der höchsten spezifischen Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von  $0.017 Scm^{-1}$  in dem System  $AgI - Ag_2Cr_2O_7$ . Die Aktivierungsenergie für diese Verbindung beträgt  $0.17 eV$  (16.4 kJ/mol). Im Röntgenpulverdiffraktogramm sind nach Angaben von Scrosati et al. [17] nur wenige Reflexe über einer breiten Basislinie zu sehen, so daß die Autoren von einer glasartigen Struktur ausgehen. In DTA-Kurven einer mechanischen Mischung aus 15 mol%  $Ag_2Cr_2O_7$  und 85 mol%  $AgI$  ist beim Aufheizen bei 150°C ein Ausschlag zu erkennen, der von Scrosati et al. [17]  $AgI$  zugeordnet wird und bei 170°C ein weiterer Ausschlag, der dem Schmelzen der Mischung zugeschrieben wird. Ein rasches Abkühlen mit einer Kühlrate von 16°C/min zeigt keine weiteren Peaks von  $AgI$ , was die Autoren auf einen Abschluß des Reaktionsprozesses zurückführen. Eine DTA-Kurve einer alterierten Probe zeigt einen Zersetzungsprozeß, gefolgt von einem Silberiodid-Peak, einem nicht zuzuordnenden Peak und dem Ausschlag des Schmelzpunktes. Durch die Zersetzung, deren Kinetik ab 40°C relativ schnell wird, entstehen

nach den Autoren somit zwei leitende Verbindungen, von denen eine  $AgI$  ist. In der gleichen Arbeitsgruppe wird auch von Lazzari et al. [18] über die Zersetzung berichtet. Sie untersuchen ebenso die hochleitende Mischung aus 15 mol%  $Ag_2Cr_2O_7$  und 85 mol%  $AgI$  und stellen eine irreversible Transformation zu einer weniger gut leitenden Probe bei etwa 40°C fest. Lazzari et al. [18] gehen davon aus, daß durch ein schnelles Abkühlen der Schmelze das metastabile Material in Form einer unterkühlten Flüssigkeit verbleibt. Die Zersetzungsreaktion hat dann die Form einer Entglasung gefolgt von einer Separation in stabile kristalline Phasen.

Durga Rani und Hariharan [16] stellen aus  $AgI$  und  $Ag_2Cr_2O_7$  verschiedene Proben mit Zusammensetzungen im Bereich 0-100 mol%  $Ag_2Cr_2O_7$  her. Diese Proben werden bei 800°C vollständig aufgeschmolzen und homogenisiert und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nur für eine Probe mit 20 mol%  $Ag_2Cr_2O_7$  finden Durga Rani und Hariharan [16] im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Reflexe, die  $AgI$  oder  $Ag_2Cr_2O_7$  zuzuordnen sind und gehen somit von der Synthese einer neuen Verbindung aus. Allerdings ist an dieser Stelle anzumerken, daß die von den Autoren angegebenen sechs stärksten Reflexpositionen dies nicht belegen. Es können durchaus noch Reflexe von  $AgI$  vorhanden sein und es kann sich um eine mehrphasige Probe handeln. Durga Rani und Hariharan [16] geben für diese neue Verbindung eine ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur von  $10^{-3} S/cm$  bei einer Aktivierungsenergie von 0.28 eV (27.0 kJ/mol) an. Die elektronische Leitfähigkeit ist dabei um drei Größenordnungen geringer als die ionische.

### 6.3.2 Eigene Untersuchungen

Als Ausgangsphasen zur Synthese der Silberiododichromate dient zum einen  $AgI$ , das als Niederschlag aus wässriger Lösung von  $KI$  und  $AgNO_3$  gewonnen wurde, und zum anderen  $Ag_2Cr_2O_7$ , welches ebenso als Niederschlag aus wässriger Lösung von  $AgNO_3$  und  $K_2Cr_2O_7$  erhalten wurde. Zur phasenreinen Synthese von  $K_2Cr_2O_7$  ist allerdings auf das pH-Wert-abhängige chemische Gleichgewicht zwischen  $Cr_2O_7^{2-}$  und  $CrO_4^{2-}$  zu achten. Zur Synthese wird eine wässrige Lösung von  $AgNO_3$  mit  $HNO_3$  auf einen pH-Wert zwischen 2-6 angesäuert und dann auf etwa 100°C erhitzt, allerdings nicht zum Sieden gebracht. Erst dann führt eine Zugabe von festem  $K_2Cr_2O_7$  zu einer Ausfällung von rot glänzenden Schichten aus  $Ag_2Cr_2O_7$ , wobei immer eine geringe Wahrscheinlichkeit besteht, daß in dem Niederschlag  $Ag_2CrO_4$  vorhanden sein kann. Eine pH-Wert > 6 führt zur Bildung von  $CrO_4^{2-}$ -Ionen und ein pH < 1 zur Entstehung von Polychromatverbindungen. Das so synthetisierte  $Ag_2Cr_2O_7$  wurde vor Weiterverwendung röntgenographisch auf Phasenreinheit überprüft.

#### $Ag_9I_5Cr_4O_{14}$

Zur Synthese der im Phasendiagramm von Kuwano et al. [15] (siehe Abbildung 6.15) ersichtlichen Verbindung wurde eine Mischung bestehend aus 28 mol%  $Ag_2Cr_2O_7$

und 72 mol%  $AgI$  im Porzellantiegel sowohl bei 250°C als auch bei 150°C getempert. Ebenso wurde versucht, in einer evakuierten Pyrex-Ampulle Einkristalle zu züchten, indem die Probe innerhalb einer Stunde auf 250°C geheizt, dann bei dieser Temperatur acht Stunden getempert und mit einer Kühlrate von 10°/h auf 190°C gebracht wird. Anschließend wird mit einer Kühlrate von 0.5°/h die Probe auf 150°C gekühlt, dort für zwei Tage getempert und danach auf Raumtemperatur gebracht. Diese Versuche führten entweder zur Glasbildung (Synthese im Porzellantiegel) oder es zeigten sich Einkristalle der Randphase  $Ag_2Cr_2O_7$  in einer glasigen Matrix.

Ein erneuter Versuch mit einer Mischung im Verhältnis  $AgI:Ag_2Cr_2O_7$  5:2 (welche einem Molverhältnis 71.4 mol%  $AgI$ :28.6 mol%  $Ag_2Cr_2O_7$  entspricht) zeigt nach thermischer Behandlung im Röntgenpulverdiffraktogramm Reflexe von ein oder mehr kristallinen Phasen. Die Probe wurde dazu in einer Stunde auf 250°C geheizt, bei dieser Temperatur zur Homogenisierung für drei Stunden gehalten, dann mit einer Kühlrate von 10°/h auf 200°C und anschließend mit einer Kühlrate von 1°/h auf 100°C gekühlt. Aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm ist nicht eindeutig erkennbar, ob es sich um eine einphasige oder mehrphasige Probe handelt. Mit verschiedenen Indizierungsprogrammen läßt sich das Diffraktogramm auch nach Abzug der möglichen Reflexe von  $AgI$  und  $Ag_2Cr_2O_7$  nicht indizieren. Ebenso zeigt sich keine eindeutige Übereinstimmung mit dem von Kuwano et al. [15] gemessenen Pulverdiffraktogramm.

Da sich  $Cr_2O_7^{2-}$  auch schon bei niedrigeren Temperaturen zu  $CrO_4^{2-}$  zersetzt, können sich in der Probe auch noch Anteile von Silberchromat oder Silberiodochromatverbindungen befinden. In diesem Fall ist es bedingt durch die mehrphasige Probe und durch die auftretenden Reflexüberlagerungen -bzw. Überlappungen nicht möglich, eine zur Strukturbestimmung notwendige Elementarzelle zu finden.

### $Ag_6I_4Cr_2O_7$

Die Herstellung dieser Phase bestehend aus  $AgI$  und  $Ag_2Cr_2O_7$  im Verhältnis 4:1, die nicht im Phasendiagramm von Kuwano et al. [15] (siehe Abbildung 6.15) verzeichnet ist, erfolgte nach der Synthesevorschrift von Durga Rani & Hariharan [16]. Eine Mischung aus 80 mol%  $AgI$  und 20 mol%  $Ag_2Cr_2O_7$  wird bei 800°C vollständig aufgeschmolzen und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, d.h. in diesem Fall wird der Ofen zum Auskühlen einfach abgeschaltet.

Dieses vollständige Aufschmelzen führt letztendlich zu der Möglichkeit der bereits erwähnten Zersetzung von  $Cr_2O_7^{2-}$  zu  $CrO_4^{2-}$ . Dies ist auch im Röntgenpulverdiffraktogramm der synthetisierten Probe zu sehen, die aus  $AgI$  und einer Silberiodochromatverbindung ( $Ag_8I_2Cr_3O_{12} = 2AgI : 3Ag_2CrO_4$ , wird im folgenden Kapitel behandelt) besteht. Insofern kann davon ausgegangen werden, daß es sich bei der von Durga Rani & Hariharan [16] gefundenen und elektrochemisch charakterisierten Verbindung um ein Phasengemisch mit  $AgI$ -Anteil handelt. Sie geben die sechs stärksten gefunden Reflexpositionen in d-Werten für die 'neue Verbindung', bestehend aus 20 mol%  $Ag_2Cr_2O_7$  und 80 mol%  $AgI$ , an. Zum Vergleich sind in Tabelle 6.13 die von diesen Autoren angegebenen d-Werte und relativen Intensitäten für diese Verbindung, die

d-Werte und relativen Intensitäten von  $\beta - \text{AgI}$ , entnommen aus der ICDD-Datenbank (International Center for Diffraction Data), und einige der berechneten d-Werte und relativen Intensitäten von  $\text{Ag}_8\text{I}_2\text{Cr}_3\text{O}_{12}$  angeben. Die Differenz in  $2\Theta$  kann verschiedene geräte- oder probenabhängige Ursachen haben. Ein Präparathöhenfehler in Kombination mit einer Nullpunktkorrektur ist wahrscheinlich.

20 mol% $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$			
80 mol% $\text{AgI}$	$\beta - \text{AgI}$	$\gamma - \text{AgI}$	$\text{Ag}_8\text{I}_2\text{Cr}_3\text{O}_{12}$
3.78	3.75	3.75	3.79
2.34	2.30	2.30	2.35
2.20			2.21
2.13	2.12		2.14
1.53	1.56	1.49	1.52
1.23	1.25	1.25	1.23

Tabelle 6.13: Vergleich der d-Werte der Phase aus 80 mol%  $\text{AgI}$  und 20 mol%  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  nach Durga Rani [16] mit  $\beta - \text{AgI}$  und  $\text{Ag}_8\text{I}_2\text{Cr}_3\text{O}_{12}$

## 6.4 $AgI - Ag_2CrO_4$

### 6.4.1 Stand der Forschung

Magistris et al. [19] bestimmen 1976 mittels DTA- und Röntgenanalysen das Phasendiagramm (siehe Abbildung 6.16) des Systems  $AgI - Ag_2CrO_4$ . Sie finden für dieses System ein Eutektikum bei 78 mol%  $AgI$  und einer Temperatur von 215°C. Im Phasendiagramm ist eine inkongruent schmelzende Verbindung mit 33.3 mol%  $AgI$  und 66.7 mol%  $Ag_2CrO_4$  ( $=Ag_5ICr_2O_8$ ) zu erkennen, die sich bei 367°C zersetzt.

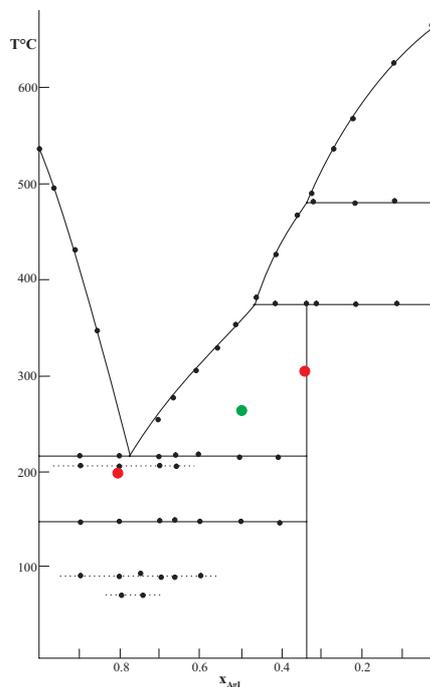


Abbildung 6.16: Phasendiagramm von  $AgI - Ag_2CrO_4$  nach Magistris et al. [19]. Die Punkte markieren die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesexperimente. Rot: Kristallstruktur unbekannt; Grün: Kristallstruktur unbekannt und Züchtung aus der Schmelze

Magistris et al. [19] heizen Mischungen aus kommerziell erworbenem  $AgI$  und  $Ag_2CrO_4$  in Quarz-Ampullen 100°C über dem Schmelzpunkt. Anschließend werden diese in flüssigem Stickstoff gequenchet und gemörsert, um hochleitende Proben herzustellen oder sie werden nach dem Schmelzen für etwa eine Woche 20°C unterhalb der eutektischen Temperatur getempert. Die durchgezogenen Linien im Phasendiagramm (Abbildung 6.16) beziehen sich auf getemperte Proben, während die gestrichelten Linien auf Messungen gequenchter Proben zurückzuführen sind. Es zeigen sich, vor allem bei Silberiodid-reichen Proben, Unterschiede in DTA- und Röntgendaten der getemperten und gequenchten Proben.

Für die im Phasendiagramm ersichtliche kristalline Verbindung von  $AgI$  und  $Ag_2CrO_4$  im Verhältnis 1:2 geben Magistris et al. [19] die fünf stärksten Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm an, die von ihnen keiner der beiden Randphasen zugeordnet werden können. Die Autoren geben außerdem an, daß die Intensität des DTA-Signals für eine Mischung aus 40 mol%  $AgI$  und 60 mol%  $Ag_2CrO_4$  nahezu auf null abfällt

Wie schon früher in der gleichen Arbeitsgruppe von Chiodelli et al. [65] beschrieben, finden diese Autoren für eine nach dem Schmelzen abgeschreckte Probe mit 80 mol%  $AgI$  und 20 mol%  $Ag_2CrO_4$  ( $Ag_6I_4CrO_4$ ) die höchste Leitfähigkeit von  $1.5 \cdot 10^{-2} S/cm$  in diesem System. Verbindungen bestehend aus 75-80 mol%  $AgI$  in den Systemen  $AgI - Ag_nXO_4$  ( $X = W, Mo, Cr, As, V, S, Se, Te$ ) befinden sich meist an der Grenze des Glasbildungsbereiches und haben daher meist eine gute Leitfähigkeit. Die gut leitende Verbindung  $Ag_6I_4CrO_4$ , mit einer angegebenen elektronischen Leitfähigkeit von  $10^{-2} S/cm$ , wird von Suthanthiraraj & Radhakrishna [67] als Dünnschicht-Festelektrolyt auf einem Silber-Substrat verwendet. Die Herstellung der Dünnschichten erfolgt dabei durch eine Reaktion einer Lösung aus  $K_2CrO_4$  und  $HI$ -Säure mit einer Silberelektrode.

Durga Rani & Hariharan [20] stellen aus selbst hergestelltem  $AgI$  und  $Ag_2CrO_4$  stöchiometrische Einwaagen im Zusammensetzungsbereich zwischen 0 und 100 mol%  $AgI$  her. Die jeweilige Mischung wird bei  $800^\circ C$  und  $10^{-4} torr$  für vier Stunden geschmolzen, homogenisiert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nur für Proben mit 33.3 und 80 mol%  $AgI$  finden sie in den Röntgenpulverdiffraktogrammen keine Reflexe, die sie  $AgI$  und/oder  $Ag_2CrO_4$  zuordnen können. Durga Rani & Hariharan [20] gehen von der Synthese zwei kristalliner Verbindungen aus, wie sie auch schon von Magistris et al. [19] beschrieben wird. Allerdings werden von Durga Rani & Hariharan [20] jeweils nur die fünf stärksten Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm angegeben. Für die Verbindung mit 80 mol%  $AgI$  sind die von diesen Autoren angeführten d-Werte der Reflexpositionen in Tabelle 6.14 dargestellt. Zusätzlich sind in dieser Tabelle 6.14 zum Vergleich die von Durga Rani & Hariharan [20] aufgelisteten d-Werte für  $AgI$  und die aus der ICDD-Datenbank (International Center for Diffraction Data) entnommenen d-Werte aufgeführt. Aufgrund der Reflexpositionen besteht durchaus die Möglichkeit eines geringen Phasenteils von  $\beta - AgI$ .

Für Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit bei 303K wird von Durga Rani & Hariharan [20] ein Maximum für die Verbindung mit 33.3 mol%  $AgI$  ( $Ag_5ICr_2O_8$ ) bei  $3.28 \cdot 10^{-3} S/cm$  und einer Aktivierungsenergie von 0.28eV (27.0 kJ/mol) angegeben, welches allerdings in der aufgeführten Graphik nicht eindeutig erkennbar ist, da keine Aussagen über Leitfähigkeitsmessungen im Zusammensetzungsbereich  $>33.3$  mol%  $AgI$  getroffen werden. Ein weiteres Maximum zeigt sich für die Verbindung mit 80 mol%  $AgI$  ( $Ag_6I_4CrO_4$ ) bei  $4.62 \cdot 10^{-3} S/cm$  und einer Aktivierungsenergie von 0.26eV (25.0 kJ/mol).

Anzumerken ist hier, daß in der Literatur bisher keine strukturelle Bestimmung der diskutierten und im Phasendiagramm verzeichneten kristallinen Phasen durchgeführt wurde.

20 mol% $Ag_2CrO_4$ 80 mol% $AgI$	$AgI$ nach [20]	$\beta - AgI$ aus ICDD
3.92		3.98
	3.75	3.75
2.89		
2.34	2.30	2.30
2.20		
		2.12
1.99	1.96	1.96

Tabelle 6.14: Vergleich der  $d$ -Werte der Phase aus 80 mol%  $AgI$  und 20 mol%  $Ag_2CrO_4$  nach Durga Rani [20] mit  $\beta - AgI$

## 6.4.2 Eigene Untersuchungen

### $Ag_5ICr_2O_8$ bzw. $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$

Die beiden Randphasen  $AgI$  und  $Ag_2CrO_4$  wurden aus wässrigen Lösungen von  $AgNO_3$  mit  $KI$  bzw.  $K_2CrO_4$  hergestellt und nach mehrfachem Reinigen mit destilliertem Wasser und Aceton röntgenographisch auf Phasenreinheit überprüft.

Der Versuch Einkristalle einer Verbindung mit 33.3 mol%  $AgI$  und 66.7 mol%  $Ag_2CrO_4$  (=  $Ag_5ICr_2O_8$ ) zu züchten, erfolgte aus der Schmelze, indem eine Einwaage aus 50 mol%  $AgI$  und 50 mol%  $Ag_2CrO_4$  -basierend auf dem Phasendiagramm von Magistris et al. [19] (siehe Abbildung 6.16)- innerhalb einer Stunde in einer evakuierten Pyrex-Ampulle auf 700°C geheizt und dort zum vollständigen Aufschmelzen und Homogenisieren für fünf Stunden gehalten wurde. Mit einer schnellen Kühlrate von 10°/h wird die Schmelze auf 390°C und mit einer langsamen Kühlrate von 1°/h auf 230°C gekühlt. Nach einem Sprung auf 150°C wird der Ofen ausgeschaltet. In einer glasartigen Matrix finden sich anschließend dunkelrote bis bräunliche Einkristalle.

Die Kristallstrukturbestimmung (Preusser & Adams [56]) erfolgte im Geowissenschaftlichen Zentrum der Universität Göttingen in der Abteilung für Kristallographie am dortigen Einkristalldiffraktometer mit Vierkreis-Eulerwiege (siehe Kapitel 4.1.1) und Proportionalzählrohr der Firma STOE. Zur Datenerfassung und Verfeinerung wurden die Programme DIF4 [60] und REDU4 [61] der Firma STOE verwendet. Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm EMPIR [62] der Firma STOE, während die Strukturbestimmung und anschließende Verfeinerung mit SHELXS bzw. SHELXL [47] durchgeführt worden sind.

Für eine Verbindung  $Ag_5ICr_2O_8$  ergeben sich keine Hinweise; die Strukturbestimmung kann nur als  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/m$  mit  $a=9.4560\text{\AA}$  und  $c=10.2820\text{\AA}$  erfolgen.  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  entspricht einer Zusammensetzung von 40 mol%  $AgI$  und 60 mol%  $Ag_2CrO_4$ . Es ist nicht auszuschließen, daß es sich bei der von Magistris et al. [19] berichteten neuen Verbindung mit  $AgI$  und  $Ag_2CrO_4$  im Verhältnis 1:2 um ein Phasengemisch aus  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  und  $Ag_2CrO_4$  handelt. Aus der von den Autoren dargestellten Liste der sechs stärksten Reflexe im Röntgenpulverdif-

fraktogramm ist eine Phasenreinheit nicht eindeutig zu entnehmen. Die aufgelisteten Reflexe, die definitiv keiner Randphase, insbesondere Silberchromat, zugeordnet werden können, stimmen in guter Näherung mit den berechneten Reflexpositionen von  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  überein (siehe Tabelle 6.15).

$AgI : 2Ag_2CrO_4$ nach [19]	$Ag_2CrO_4$ nach [19]	$Ag_8I_2Cr_3O_{12}$ aus Struktur berechnet
5.18		5.12
	2.87	
	2.85	
2.78	2.77	2.76
2.74		2.72
2.42		2.40
2.26		2.26
	2.05	
	1.99	

Tabelle 6.15: Vergleich der  $d$ -Werte der Phase aus 33.3 mol%  $AgI$  und 66.7 mol%  $Ag_2CrO_4$  nach Magistris et al. [19] mit einigen Reflexlagen von  $Ag_2CrO_4$  und  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$

Die Strukturdaten, Verfeinerungswerte und geometrische Parameter der Verbindung  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  sind den Tabellen 6.16 und 6.17 zu entnehmen.

In der Kristallstruktur besitzt keine der drei verschiedenen Silberpositionen überwiegend Iodid-Koordination. Pro Elementarzelle finden sich zwölf  $Ag(1)$ , die von vier Oxid- und zwei Iodid-Ionen koordiniert sind, zwei  $Ag(2)$ , die jeweils symmetrisch von sechs  $O^{2-}$ -Ionen umgeben sind und zwei  $Ag(3)$ , welche trigonal-bipyramidal von drei  $O^{2-}$ - und zwei  $I^{1-}$ -Ionen koordiniert sind. Zur Berechnung der Valenzsumme von  $Cr(1)$  mussten für den Abstand  $Cr(1)-I(1)$  Werte von  $Cr^{2+} - I^{1-}$  verwendet werden, da keine Werte diesbezüglich für sechswertiges Chrom vorliegen. Der kürzeste Chrom-Iod-Abstand in der Struktur beträgt allerdings ca.  $4.16\text{\AA}$ , so daß der Einfluß auf die Valenzsumme gering ist. 71% der Valenzsumme von  $Ag(1)$  ebenso wie 51% der Valenzsumme von  $Ag(3)$  resultieren aus Silber-Sauerstoffbindungen. Bereits bei geringen Valenzsummenabweichungen werden Paare von  $Ag(1)$ -Positionen, die einen Abstand von etwa  $2.9\text{\AA}$  haben, durch lokal begrenzte Valenzsummenisoflächen verbunden.

Abbildung 6.17 zeigt eine Polyederdarstellung der Struktur von  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  mit Blickrichtung  $\parallel c$ . Langreichweitige  $Ag$ -Ionenleitungswege zeigen sich erst bei einer relativ hohen Valenzsummenabweichung von 0.7v.u. Ein dreidimensionales Netzwerk der Migrationspfade entsteht durch Pfade, welche die verschiedenen  $Ag$ -Positionen mit gemischter Koordination  $Ag(1)$  (in Höhe  $z \approx \frac{1}{2}$  bzw.  $z \approx 0$ ) und  $Ag(3)$  (in Höhe  $z = \frac{1}{4}$  bzw.  $z = \frac{3}{4}$ ) untereinander verbinden. Zur Ionenleitfähigkeit trägt das rein oxidkoordinierte  $Ag(2)$  nicht bei.

In Abbildung 6.18 ist eine Valenzummandarstellung in Blickrichtung  $\parallel c$  zu sehen. Erkennbar ist die Verknüpfung der Bereiche um  $Ag(1)$  und  $Ag(3)$  bei niedrigstem  $\Delta V$ ,  $Ag(2)$  bleibt auch bei höherem  $\Delta V$  isoliert.

Die Indizierung einer Pulverprobe einer Mischung aus 33.3 mol%  $AgI$  und 66.7 mol%  $Ag_2CrO_4$ , welche nach Magistris et al. [19] bei  $800^\circ C$  für vier Stunden geheizt und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, liefert ebenso den Hinweis (allerdings mit einem nicht zufriedenstellenden Gütewert) auf das hexagonale Kristallsystem mit  $a \approx 9.44 \text{ \AA}$  und  $c \approx 10.28 \text{ \AA}$ . Die stöchiometrische Zusammensetzung von  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  mit 40 mol%  $AgI$  und 60 mol%  $Ag_2CrO_4$  entspricht auch der Zusammensetzung, für die Magistris et al. [19] ein DTA-Signal nahezu null berichten.

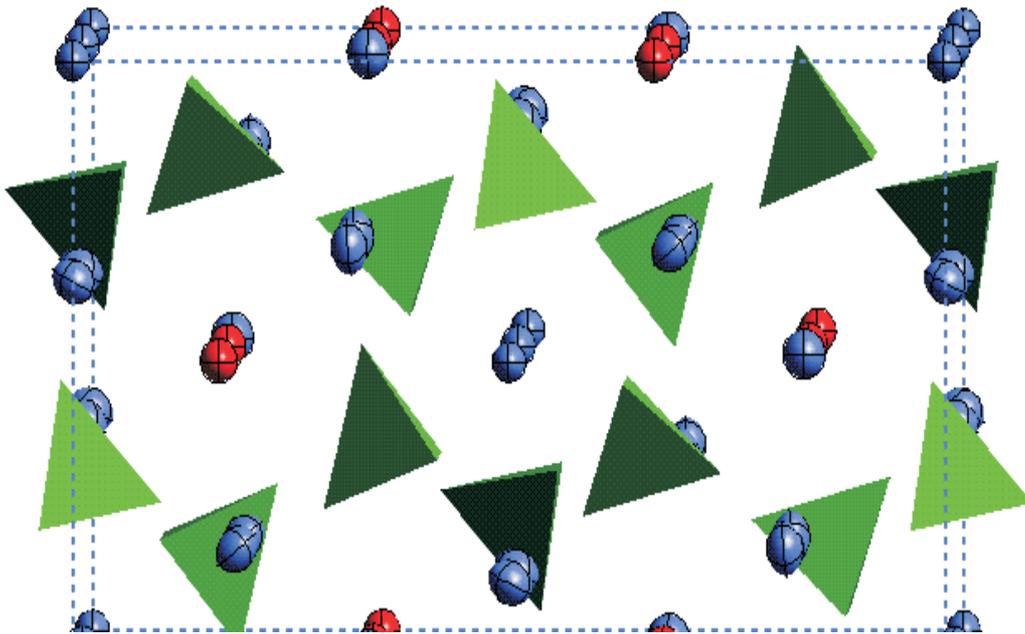


Abbildung 6.17: Polyederrdarstellung von  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$

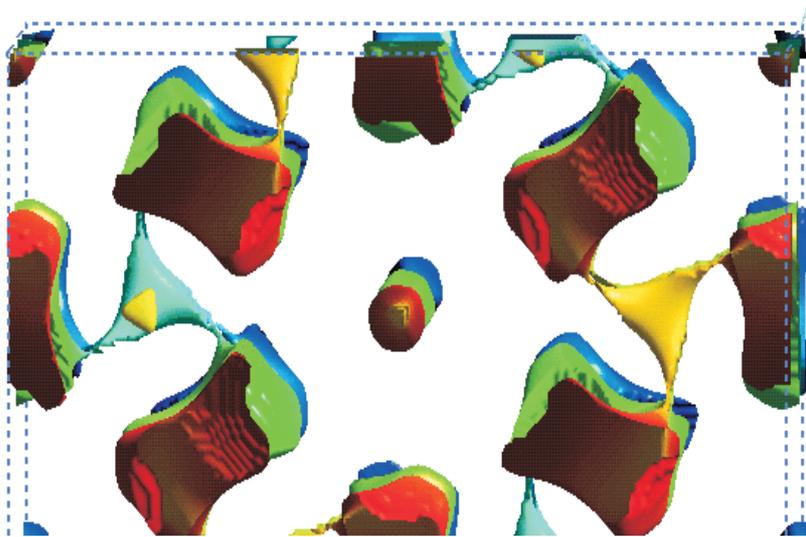


Abbildung 6.18:  $\text{Ag}_8\text{I}_2\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ : Verknüpfung der Bereiche um  $\text{Ag}(1)$  und  $\text{Ag}(3)$  bei niedrigstem  $\Delta V$ , während  $\text{Ag}(2)$  auch bei höherem  $\Delta V$  isoliert bleibt. Unterschiedliche Farben stellen verschiedene  $z$ -Koordinaten dar.

<b>Strukturdaten</b>	
$Ag_8I_2Cr_3O_{12}$	Mo $K\alpha$ -Strahlung
$M_r=1464.74$	$\lambda=0.71073\text{\AA}$
Hexagonal	$\Theta=3-15^\circ$
$P6_3/m$	$\mu=14.948\text{mm}^{-1}$
$a=9.4560(10)\text{\AA}$	$T=293(2)\text{K}$
$b=9.4560(10)\text{\AA}$	Prisma
$c=10.2820(10)\text{\AA}$	Dunkelrot
$V=796.20(14)\text{\AA}^3$	0.10 x 0.10 x 0.15 mm
$Z=1$	$D_m$ nicht gemessen
$D_x=6.110\text{ Mg m}^{-3}$	
<b>Datensammlung</b>	
Stoe AED Diffraktometer	504 Reflexe mit
$\omega - \Theta$ -Scan	$I > 2\sigma(I)$
Absorptionskorrektur:	$R_{int}=0.1739$
$\chi$ scan	$\Theta_{max}=27.02^\circ$
5381 gemessene Reflexe	$h=-12 \rightarrow 12$
616 unabhängige Reflexe	$k=-12 \rightarrow 12$
3 Standard-Reflexe	$l=-13 \rightarrow 13$
Frequenz: 120min	
<b>Verfeinerung</b>	
Verfeinerung von $F^2$	Extinktionskorrektur:
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]=0.0287$	SHELXL97
$wR(F^2)=0.0932$	Sheldrick [47]
$S=0.672$	Extinktionskoeffizient:
616 Reflexe	0.0140(13)
49 Parameter	Streu Faktoren aus:
$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1067P)^2$	International Tables for
$+ 0.0000P]$	Crystallography (Vol. C)
mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$	Absolute Struktur:
$(\Delta/\sigma)_{max}=0.077$	Flack [53]
$\Delta\rho_{max}=1.160\text{e}\text{\AA}^{-3}$	Flack Parameter=0
$\Delta\rho_{min}=-0.866\text{e}\text{\AA}^{-3}$	

Tabelle 6.16: Struktur- und Meßdaten von  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$

Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Valenzsumme V						
	x	y	z	$U_{iso}$	V	
Ag(1)	0.6300(1)	1.0010(1)	0.9265(1)	—	1.07	
Ag(2)	0	0	0.5	—	1.18	
Ag(3)	0.3333	0.6667	0.25	—	1.12	
I(1)	0.3333	0.6667	0.5242(1)	—	1.31	
Cr(1)	0.7161(2)	0.9959(2)	0.25	—	5.84	
O(1)	0.5233(9)	0.9602(9)	0.25	0.024(2)	1.94	
O(2)	0.8426(10)	1.1912(9)	0.25	0.032(2)	1.95	
O(3)	0.2555(7)	0.0845(7)	0.8843(5)	0.028(1)	2.00	
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ag(1)	0.02569	0.03819	0.02943	0.00072	0.00064	0.01776
Ag(2)	0.01991	0.01991	0.03581	0	0	0.00995
Ag(3)	0.03073	0.03073	0.03475	0	0	0.01537
I(1)	0.02326	0.02326	0.02727	0	0	0.01163
Cr(1)	0.01799	0.01701	0.01991	0	0	0.00863
Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Å bzw. Grad						
Ag(1)-O(3)	2.392(6)	Ag(3)-O(1)	3x 2.438(8)			
Ag(1)-O(2)	2.425(5)	Ag(3)-I(1)	2x 2.8189(10)			
Ag(1)-O(1)	2x 2.462(5)					
Ag(1)-I(1)	3.0418(7)	Cr(1)-O(2)	1.622(8)			
Ag(1)-I(1)	3.1488(8)	Cr(1)-O(3)	2x 1.662(5)			
		Cr(1)-O(1)	1.680(7)			
Ag(2)-O(3)	6x 2.441(5)	O(2)-Cr(1)-O(3)	109.0(2)			

Tabelle 6.17: Atom- und Geometrische Parameter von  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$

**$Ag_6I_4CrO_4$** 

Für die Synthese der von Durga Rani & Hariharan [20] postulierten Verbindung  $Ag_6I_4CrO_4$  wird eine Mischung aus 80 mol%  $AgI$  und 20 mol%  $Ag_2CrO_4$  hergestellt. Die beiden Randphasen sind aus wässrigen von  $AgNO_3$  und  $KI$  bzw.  $K_2CrO_4$  ausgefällt, mit Aceton und destilliertem Wasser gereinigt und röntgenographisch auf Phasenreinheit überprüft worden. Im Porzellantiegel wurde die Mischung ca. eine Woche bei  $200^\circ C$  getempert. Wie bereits vermutet (siehe Kapitel 6.4.1) zeigt sich im Röntgenpulverdiffraktogramm ein Phasengemisch, bestehend aus  $AgI$  und  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$ . Abbildung 6.19 stellt einen Ausschnitt im Bereich von  $20-50^\circ 2\theta$  einer Rietveldverfeinerung von ' $Ag_6I_4CrO_4$ ' mit dem Programm GSAS [46] dar. Alle Reflexpositionen des Phasengemisches lassen sich durch die Phasen  $\beta - AgI$ ,  $\gamma - AgI$  und  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  erklären. Es läßt sich eine quantitative Aussage bezüglich der einzelnen Phasenanteile treffen, obwohl die Residualwerte ( $wR_p=19.02\%$ ,  $R_p=15.14\%$ ) nicht optimiert werden konnten. Für  $\beta - AgI$  ergeben sich ca. 44Gew%, für  $\gamma - AgI$  ca. 32Gew% und für  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  ca. 23Gew%. Dies entspricht einem Mol-Verhältnis  $AgI$  zu  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  von etwa 20 zu 1, was gleichzeitig aber auch bedeutet, daß sich etwa doppelt so viel Silberiodid in der Probe befindet, wie sich aus der formalen Zersetzungsgleichung ableiten läßt:



Daß das 'überschüssige' Silberiodochromat in der Probe als Glasphase vorliegt erscheint in Anbetracht des weitgehend konstanten Untergrundes eher unwahrscheinlich, ist aber bei Betrachtung des Bereiches zwischen  $20$  und  $25^\circ$  in  $2\theta$  nicht völlig auszuschließen.

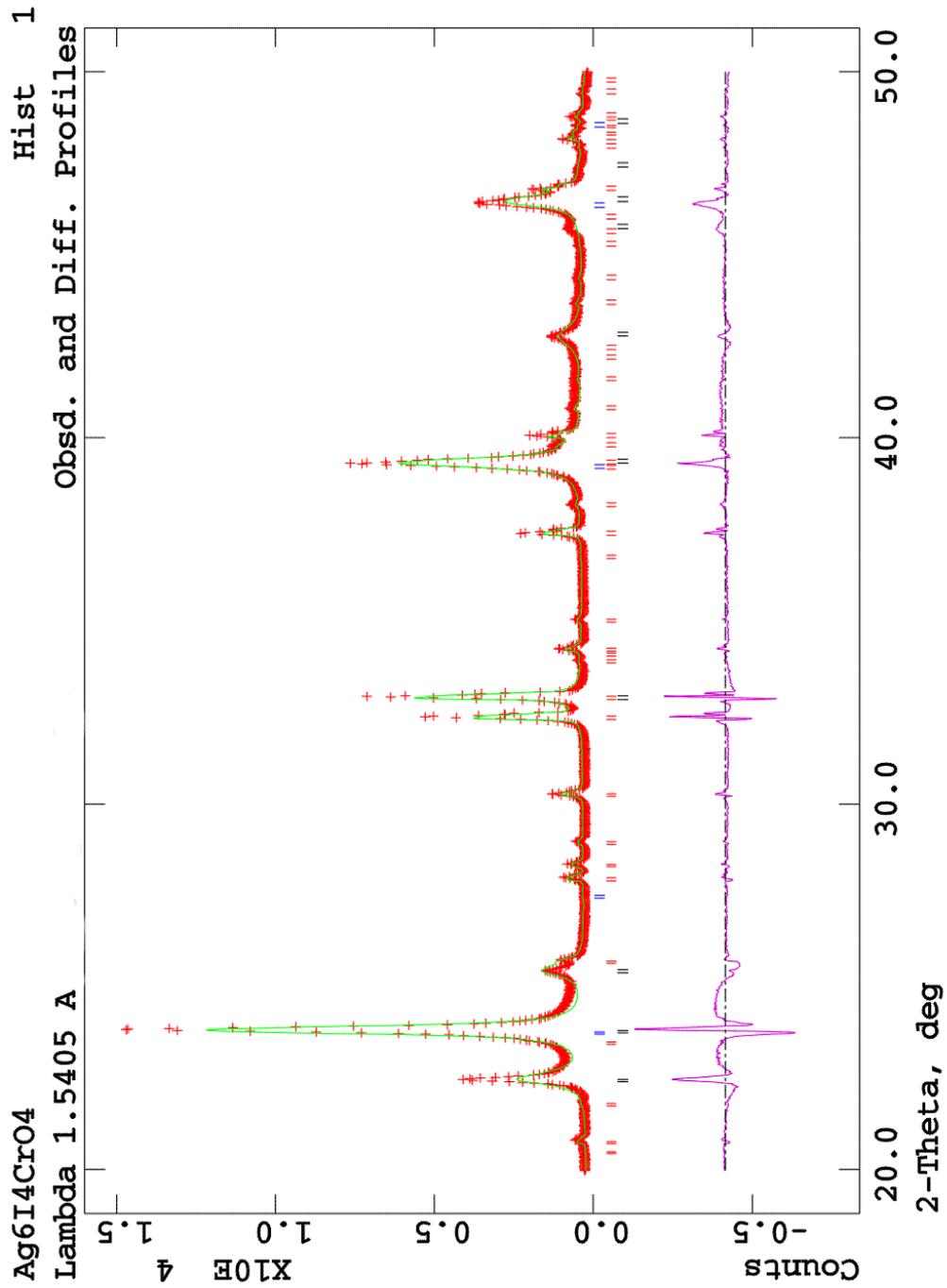


Abbildung 6.19: Ausschnitt einer Rietveldverfeinerung von  $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{CrO}_4$ . Die blauen Striche markieren die Reflexpositionen von  $\gamma\text{-AgI}$ , die roten die Reflexpositionen von  $\text{Ag}_8\text{I}_2\text{Cr}_3\text{O}_{12}$  und die schwarzen Striche diejenigen von  $\beta\text{-AgI}$

## 6.5 $AgI - Ag_2Mo_2O_7$

### 6.5.1 Stand der Forschung

Ein Phasendiagramm des Systems  $AgI - Ag_2Mo_2O_7$  existiert bisher noch nicht. Lazzari et al. [18] finden in diesem System für eine kristalline Probe mit 75 mol%  $AgI$  ein Maximum in den Leitfähigkeitsmessungen mit  $0.008 S cm^{-1}$ , was niedriger als in vergleichbaren Elektrolyten ist. Sie finden auf der Basis dieser Leitfähigkeitsmessungen bei etwa  $56^\circ C$  eine Änderung der Steigung in der Leitfähigkeitskurve, was sie auf eine subtile Strukturveränderung zurückführen. Interessant ist für Lazzari et al. [18], daß Schmelzen mit dieser Zusammensetzung unabhängig von Abschrecken oder Tempern immer wohldefinierte und ähnliche kristalline Röntgenbeugungsbilder liefern. Hier ist allerdings anzumerken, daß die Autoren keine Überprüfung auf noch vorhandene Randphasen durchführen. Anhand der abgebildeten Pulverdiagramme liegt die Vermutung nahe, daß es sich um  $\beta - AgI$  und noch mindestens eine weitere Verbindung handeln muß.

In der gleichen Arbeitsgruppe untersuchen Bonino et al. [26] im System  $AgI - Ag_2Mo_2O_7$  den Festelektrolyten mit 25 mol%  $Ag_2Mo_2O_7$ .  $AgI$  und  $Ag_2MoO_4$  wurden hierbei aus wässrigen Lösungen von  $AgNO_3$  und  $KI$  bzw.  $Na_2MoO_4$  ausgefällt und anschließend ist durch eine Festkörperreaktion von  $Ag_2MoO_4$  mit  $MoO_3$  Silberdimolybdat hergestellt worden. Sie gehen davon aus, daß die von Lazzari et al. [18] bestimmte Leitfähigkeit rein ionischer Natur und nur auf Bewegung der Silberionen zurückzuführen ist. Bonino et al. [26] finden ebenso trotz unterschiedlicher Behandlung der hergestellten Schmelzen kristalline und ähnliche Röntgenbeugungsbilder, wobei sie noch auf das metastabile Vorhandensein einer Verbindung bestehend aus 20 mol%  $Ag_2MoO_4$  und 80 mol%  $AgI$  hinweisen. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zeigt eine Änderung der Steigung, die von den Autoren keinem von ihnen beobachteten thermischen Effekt in DSC-Messungen zuzuordnen ist. Bonino et al. [26] berichten ausgehend von DSC-Untersuchungen von einer irreversiblen Transformation der Verbindung aus 25 mol%  $Ag_2Mo_2O_7$  und 75 mol%  $AgI$  bei Temperaturen oberhalb  $80^\circ C$ .

### 6.5.2 Eigene Untersuchung

Durch eine Festkörperreaktion von  $Ag_2O$  mit  $MoO_3$  im Tiegelofen bei  $500^\circ C$  konnte reinphasiges  $Ag_2Mo_2O_7$  hergestellt werden, welches röntgenographisch überprüft wurde. Eine stöchiometrische Einwaage aus 75 mol%  $AgI$  und 25 mol%  $Ag_2Mo_2O_7$  wurde anschließend im Porzellantiegel für etwa drei Tage bei  $200^\circ C$  getempert. Das Röntgenpulverdiffraktogramm des synthetisierten Pulvers stellt ein komplexes Beugungsbild dar. Eindeutig zu erkennen sind Reflexe von  $\beta - AgI$ , daneben scheinen aber noch weitere Phasen vorzuliegen. Ausgehend nur von den stärksten Reflexen, die keiner bekannten Verbindung zuzuordnen sind, wurde der Versuch einer Indizierung mit Hilfe des Programmpaketes Crysfire [43] unternommen. Keines der in diesem Pa-

ket enthaltenen Indizierungsprogramme findet eine zufriedenstellende Elementarzelle. Festzuhalten ist lediglich, daß diese Art der Probensynthese ein mehrphasiges Ergebnis liefert sowie eine Zersetzung des Dimolybdatons nicht auszuschließen ist.

Abbildung 6.20 zeigt einen Ausschnitt eines Röntgenpulverdiffraktogramms gemessen am Philips-X-Pert-Diffraktometer mit 40kV und 40mA. Die blauen Striche markieren die Reflexpositionen von  $\beta - AgI$  entnommen aus der ICDD-Datenbank.

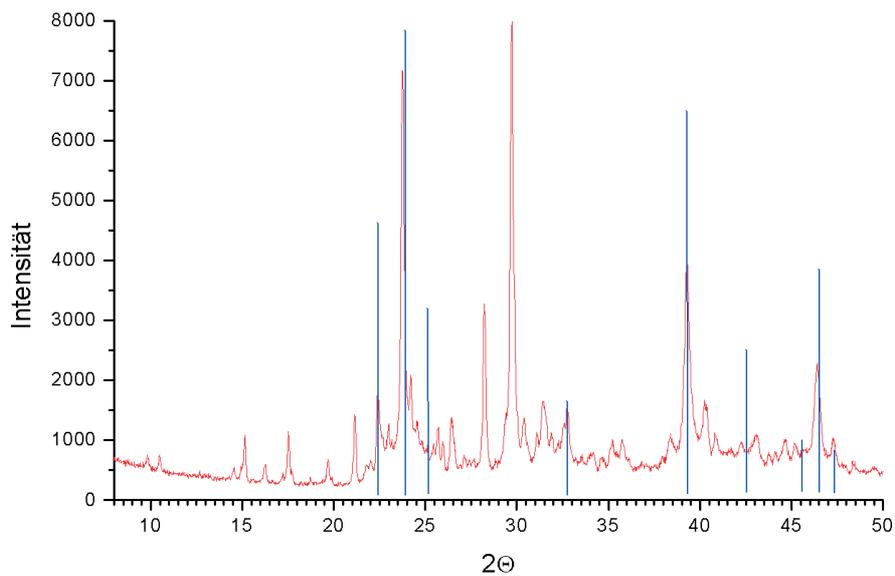


Abbildung 6.20: Ausschnitt eines Röntgenpulverdiffraktogramms einer Probe mit einer Einwaage aus 75 mol%  $AgI$  und 25 mol%  $Ag_2Mo_2O_7$ . Die blauen Striche markieren die Reflexpositionen von  $\beta - AgI$ .

## 6.6 $AgI - Ag_2MoO_4$

### 6.6.1 Stand der Forschung

Das Phasendiagramm des Systems  $AgI - Ag_2MoO_4$  wurde zuerst 1976 von Magistris et al. [19] mittels DTA- und röntgenographischen Analysen aufgestellt und 1998 von Tomasi et al. [22] für den Bereich bei tieferen Temperaturen näher beschrieben.

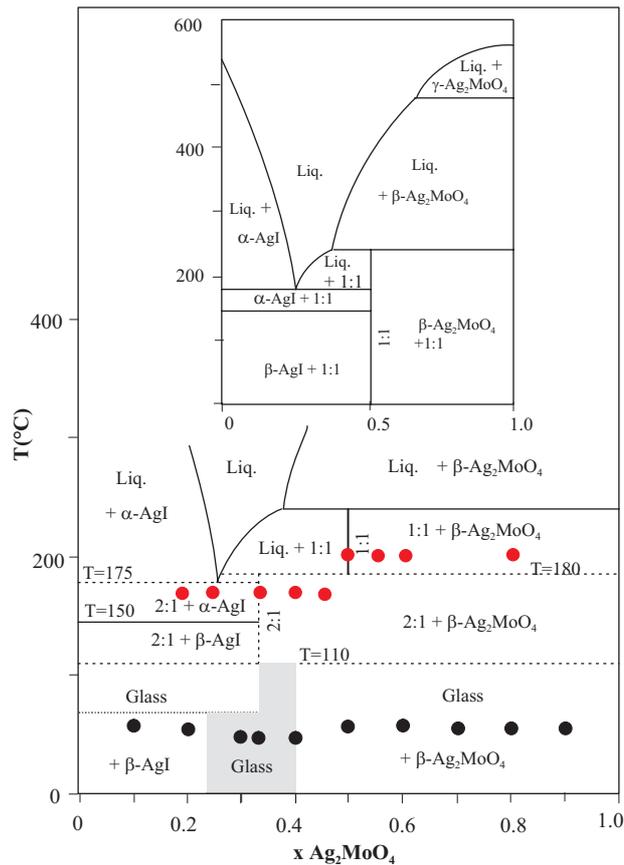


Abbildung 6.21: Phasendiagramm von  $AgI - Ag_2MoO_4$  nach Tomasi et al. [22]. Klein dargestellt und integriert das von Magistris et al. [19] aufgestellte Phasendiagramm. Die roten Punkte markieren die in dieser Arbeit durchgeführten Synthesexperimente.

Das von Magistris et al. [19] bestimmte Phasendiagramm ist in Abbildung 6.21 als zweites, kleineres Phasendiagramm zu sehen. Die Autoren finden einen eutektischen Punkt bei 74 mol%  $AgI$  und 188  $^{\circ}C$  und eine inkongruent schmelzende Verbindung mit 50 mol%  $AgI$  und 50 mol%  $Ag_2MoO_4$ . Zur Synthese der Silberiodomolybdate verwendeten Magistris et al. [19] kommerziell erworbenes  $AgI$ , sowie  $Ag_2MoO_4$ , welches sie als Niederschlag aus wässriger Lösung von  $AgNO_3$  mit  $Na_2MoO_4$  erhalten haben. Mischungen aus  $AgI$  und  $Ag_2MoO_4$  werden jeweils in Quarz-Ampullen 100  $^{\circ}C$  über dem Schmelzpunkt geheizt, anschließend in flüssigem Stickstoff gequench und

gemörsert, um hochleitende Proben herzustellen oder nach dem Schmelzen für etwa eine Woche 20°C unterhalb der eutektischen Temperatur getempert.

Tomasi et al. [22] geben basierend auf DSC- Analysen und röntgenographischen Untersuchungen an Pulverproben zusätzlich eine metastabile Verbindung mit 66.7 mol%  $AgI$  und 33.3 mol%  $Ag_2MoO_4$  an. Die Autoren finden einen eutektischen Punkt bei  $\approx 25$  mol%  $Ag_2MoO_4$  und  $\approx 180^\circ C$  und ein Peritektikum bei  $240^\circ C$ , das im Zusammenhang mit der Bildung der Verbindung aus 50 mol%  $AgI$  und 50 mol%  $Ag_2MoO_4$  (=  $Ag_3IMoO_4$ ) zu sehen ist. Der Glasbildungsbereich wird von Tomasi et al. [22] zwischen 20 und 40 mol%  $Ag_2MoO_4$  gefunden.

Über das gesamte Phasendiagramm existiert im Temperaturbereich zwischen  $110^\circ C$  und  $175^\circ C$  eine Verbindung mit der Zusammensetzung 66.7 mol%  $AgI$  und 33.3 mol%  $Ag_2MoO_4$  als metastabile Phase. Für Zusammensetzungen mit  $\leq 33.3$  mol%  $Ag_2MoO_4$  ergibt sich ein Phasengemisch aus  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -  $AgI$  und der Verbindung bestehend aus  $AgI$  und  $Ag_2MoO_4$  im Verhältnis 2:1. Einwaagen mit  $\geq 33.3$  mol%  $Ag_2MoO_4$  setzen sich aus  $\beta$ -  $Ag_2MoO_4$  und der [2:1]-Verbindung zusammen. Oberhalb  $180^\circ C$  bildet sich bei einer Zusammensetzung mit  $\geq 50$  mol%  $Ag_2MoO_4$  ein Phasengemisch aus  $\beta$ -  $Ag_2MoO_4$  und einer Verbindung bestehend aus  $AgI$  und  $Ag_2MoO_4$  im Verhältnis 1:1, d.h. 50 mol%  $AgI$  und 50 mol%  $Ag_2MoO_4$ . Im Phasendiagramm (Abbildung 6.21) stellen die gestrichelten Linien die kinetisch kontrollierten Phasenübergänge und die ausgefüllten Kreise die Glasktemperaturen dar.

Die beiden Randphasen werden von den Autoren auf die gleiche Weise wie schon von Magistris et al. [19] beschrieben hergestellt. Zuerst werden glasartige bzw. teilkristalline Proben durch Einwiegen von Mischungen aus  $AgI$  und  $Ag_2MoO_4$  hergestellt, die anschließend zwei Stunden bei  $600^\circ C$  in Quarzampullen geschmolzen und gequenchet werden. Proben  $\leq 40$  mol%  $Ag_2MoO_4$  werden für 30 Minuten bei  $140^\circ C$  getempert, während Proben  $\geq 50$  mol%  $Ag_2MoO_4$  erst für 30 Minuten bei  $210^\circ C$  und danach 30 Minuten bei  $130^\circ C$  getempert werden. Zusätzlich stellen Tomasi et al. [22] Proben mit jeweils 25, 33.3 und 50 mol%  $Ag_2MoO_4$  für 15 Stunden bei  $70^\circ C$  und Proben mit 33.3 und 50 mol%  $Ag_2MoO_4$  bei  $140^\circ C$  für 15 Stunden und drei Tage und bei  $160^\circ C$  für 15 Stunden her.

Die Autoren beobachten in gequenchten Proben über alle Zusammensetzungsbereiche einen exothermen Effekt im Bereich zwischen  $110$  und  $130^\circ C$ , den sie der Bildung der metastabilen Phase mit 33.3 mol%  $Ag_2MoO_4$  und 66.6 mol%  $AgI$  (=  $Ag_4I_2MoO_4$ ) zuordnen können. Somit zeigt sich über den gesamten Zusammensetzungsbereich eine Neigung der Glasphase zu kristallisieren und zwar bevorzugt als Verbindung  $Ag_4I_2MoO_4$ . Die Stabilität dieser Verbindung wird von Tomasi et al. [22] an mit 33.3 mol%  $Ag_2MoO_4$  eingewogenen Proben und bei  $140^\circ C$  und  $160^\circ C$  getemperten überprüft. Für die bei  $140^\circ C$  getemperte Probe finden sie im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Reflexe, die sie den beiden Randphasen  $AgI$  und  $Ag_2MoO_4$  zuordnen können, während die bei  $160^\circ C$  getemperte Probe eine Mischung aus  $AgI$  und  $Ag_3IMoO_4$  darstellt. An dieser Stelle ist anzumerken, daß anhand der graphischen Darstellung der Röntgenpulverdiffraktogramme von Tomasi et al. [22] die Existenz von  $AgI$  in der bei  $140^\circ C$  getemperten Probe nicht ganz ausgeschlossen werden kann. Die Zersetzung der

metastabilen Phase  $Ag_4I_2MoO_4$  wird bei Temperaturen um  $\approx 180^\circ C$  schneller (Tomasi et al. [22] geben einen Zeitraum von einer Minute an).

Minami et al. [9] und [10] untersuchen 1977 die Bildung von Gläsern mit hoher ionischer Leitfähigkeit im System  $AgI - Ag_2MoO_4$  und vergleichen die ionische Leitfähigkeit der kristallinen und glasartigen Festkörper. Die Autoren verwenden als 'Ausgangsphasen' zum einen  $AgI$  und  $Ag_2MoO_4$ , zum anderen aber auch  $AgI$ ,  $Ag_2O$  und  $MoO_3$ . Sie stellen fest, daß es im Glasbildungsbereich keinen Unterschied zwischen diesen unterschiedlichen Syntheseversuchen gibt. Minami et al. [9] und [10] geben die Grenze des Glasbildungsbereichs zwischen 40 und 60 mol%  $AgI$  an. Für die Gläser selbst wird ein Leitfähigkeitsbereich von  $10^{-5}$  für Proben mit 60 mol%  $AgI$  bis  $10^{-2} Scm^{-1}$  für Proben mit 40 mol%  $AgI$  angegeben. Die Leitfähigkeiten für die kristallinen Proben, von denen nicht explizit erwähnt wird, ob sie ein- oder mehrphasig sind, liegen für Proben zwischen 40 -60 mol%  $AgI$  im Bereich von etwa  $6 \times 10^{-4}$  bis  $6 \times 10^{-3} Scm^{-1}$ . Zu bemerken ist an dieser Stelle, daß Minami et al. [10] nur für die Verbindung mit 50 mol%  $AgI$  und 50 mol%  $Ag_2MoO_4$  zwar den Leitfähigkeitswert der Glasphase aber nicht den der entsprechenden kristallinen Verbindung bestimmt haben. Die Eigenschaften des Festelektrolyten aus 80 mol%  $AgI$  und 20 mol%  $Ag_2MoO_4$  werden von Shirokov & Borokov [21] untersucht. Ausgehend von aus wässrigen Lösungen ausgefälltem  $AgI$  und  $Ag_2MoO_4$  stellen sie eine Mischung her, die sie in einer Pyrex-Ampulle für zehn Stunden bei  $260^\circ C$  tempern. Sie bestimmen die Leitfähigkeit zu  $6 \cdot 10^{-3} Scm^{-1}$ . Von den Autoren wird nicht angemerkt, ob es sich um eine ein- oder mehrphasige Probe handelt oder ob es sich in der Untersuchung um glasartige Proben handelt. Die Phase selbst ist weder im Phasendiagramm nach Magistris et al. [19] noch in dem erweiterten Phasendiagramm nach Tomasi et al. [22] verzeichnet.

Kuwano & Kato [68] untersuchen in dem System  $AgI - Ag_2MoO_4$  ein Glas mit der Zusammensetzung 75 mol%  $AgI$  und 25 mol%  $Ag_2MoO_4$ , welches bei  $25^\circ C$  eine hohe ionische Leitfähigkeit von  $2.1 \cdot 10^{-2} Scm^{-1}$  besitzt. Der Glasbildungsbereich wird von Kuwano & Kato [68] zwischen 25 und 40 mol%  $Ag_2MoO_4$  bestimmt. Für in flüssigem Stickstoff abgeschreckte Proben skizzieren sie kurz die Röntgenpulverdiffraktogramme. Dabei ist interessant, daß für Proben zwischen 25 und 40 mol%  $Ag_2MoO_4$  eine reine Glasphase vorliegt, unterhalb 25 mol%  $Ag_2MoO_4$  der Glasanteil geringer wird und für eine Probe mit 50 mol%  $Ag_2MoO_4$  und 50 mol%  $AgI$  ist gar kein Glasanteil vorhanden, sondern es sind nur Reflexe von  $Ag_2MoO_4$  zu sehen.

Der Glasbildungsbereich wird von Kawamura & Shimoji [69] im Bereich zwischen 60 und 75 mol%  $AgI$  angegeben. Sie finden eine plötzliche Änderung der Leitfähigkeitskurve bei der Glasbildungstemperatur. Für Proben mit 70 mol%  $AgI$  finden sie auch nach längerem Heizen in DSC-Messungen keine Kristallisationsreflexe bis 350K. Magistris et al. [70] zeigen anhand ihrer Untersuchungen der Transportstruktur-Korrelationen in  $AgI$ -basierenden Silberoxisalz-Gläsern, insbesondere Silberiodomolybdat-Gläser, daß sich bei Bruttozusammensetzungen außerhalb der Glasbildungsregion (zwischen 20 und 40 mol%  $Ag_2MoO_4$ ) stets eine Glasphase der Zusammensetzung 66.7 mol%  $AgI$  und 33.3 mol%  $Ag_2MoO_4$  bildet, die von kristallinem  $\beta - AgI$  oder  $Ag_2MoO_4$  begleitet wird. Aus Untersuchungen der Struktur und Katio-

nendynamik im System  $AgI - Ag_2MoO_4$  mit NMR-Spektroskopie schließen Mustarelli et al. [23], daß die Verbindung  $Ag_4I_2MoO_4$  bei einer thermischen Behandlung oberhalb  $120^\circ C$  über den gesamten Zusammensetzungsbereich kristallisiert. Mustarelli et al. [24] belegen dies durch röntgenographische, DSC- und NMR-Untersuchungen ausgehend von einem Glas mit der Zusammensetzung 75 mol%  $AgI$  und 25 mol%  $Ag_2MoO_4$ . Für Proben dieser Zusammensetzung stellen sie oberhalb der Glasbildungstemperatur eine Zersetzung in  $\beta - AgI$  und  $Ag_4I_2MoO_4$  fest.

In der gleichen Arbeitsgruppe untersuchen Rocca et al. [25] Gläser und kristalline Verbindung im System  $AgI - Ag_2MoO_4$  mit Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Mo-K-Absorptionskante. Dabei beobachten sie in allen untersuchten Proben das Vorhandensein von isolierten  $MoO_4$ -Tetraedern mit einer  $Mo - O$ -Bindungslänge von  $1.785 \pm 0.008 \text{ \AA}$ . Die Autoren verwenden zur Synthese der glasartigen und kristallinen Silberiodomolybdate aus wässrigen Lösungen ausgefälltes  $AgI$  und  $Ag_2MoO_4$ . Verschiedene Mischungen der beiden Substanzen werden in Quarzampullen bei  $600^\circ C$  für zwei Stunden geschmolzen und anschließend abgeschreckt. Rocca et al. [25] stellen die im Phasendiagramm (Abbildung 6.21) ersichtlichen kristallinen Verbindungen  $Ag_3IMoO_4$  und  $Ag_4I_2MoO_4$  durch Heizen der jeweiligen abgeschreckten Probe bei  $160^\circ C$  bzw.  $140^\circ C$  her.

Eine strukturelle Charakterisierung der beiden kristallinen Verbindungen wurde in bisherigen Forschungsarbeiten nicht durchgeführt. Aufgrund der hohen ionischen Leitfähigkeit der Silberiodomolybdatgläser konzentrierte sich das Augenmerk darauf. Ebenso wenig werden exakte Angaben über die Phasenreinheit insbesondere der kristallinen Proben gemacht.

## 6.6.2 Eigene Untersuchungen

### $Ag_3IMoO_4$

Zur Synthese von Verbindungen im System  $AgI - Ag_2MoO_4$  wird zunächst  $AgI$  als Niederschlag aus wässriger Lösung hergestellt.  $Ag_2MoO_4$  wird als Niederschlag aus wässriger Lösung von  $AgNO_3$  synthetisiert, welche mit verdünnter Natronlauge versetzt und anschließend mit festem  $Na_2MoO_4 \cdot 10H_2O$  versehen wird.

Mehrere Versuche, über eine Mischung aus 60 mol%  $AgI$  und 40 mol%  $Ag_2MoO_4$  Einkristalle der Verbindung  $Ag_3IMoO_4$  in einer evakuierten Quarzampulle durch Schmelzen und an das Phasendiagramm angepaßte Variation der Kühlraten zu züchten, führten nicht zum gewünschten Erfolg.

Es handelt sich in einigen Versuchen um Glas, in einem anderem finden sich Einkristalle von  $\beta - Ag_2MoO_4$ , während im Röntgenpulverdiffraktogramm der synthetisierten kristallinen Probe ein Phasengemisch aus  $AgI$ ,  $Ag_2MoO_4$  und einer weiteren Verbindung zu erkennen ist. Eine vollständige Reaktion hat anscheinend nicht stattgefunden. Auch nach Herausfiltern der Randphasenreflexe war eine Indizierung nicht möglich. Ebenso führten Syntheseversuche durch Schmelzen stöchiometrischer Einwaagen aus

$AgI$  und  $Ag_2MoO_4$  bei  $600^\circ C$  im Porzellantiegel und anschließendes quenchen und tempern bei  $160^\circ C$  für drei

Tage zu ähnlichen Ergebnissen.

Daher wurden zur systematischen Untersuchung über das gesamte Phasendiagramm mittels Pulverproben verschiedene Einwaagen aus  $AgI$ ,  $Ag_2O$  und  $MoO_3$ , welche bis auf  $AgI$  kommerziell erworben wurden, aufgeschmolzen, abgeschreckt, erneut gemörsert und getempert. Mischungen  $< 60$  mol%  $Ag_2MoO_4$  wurden im Porzellantiegel bei  $500^\circ C$  geschmolzen und Proben  $\geq 60$  mol%  $Ag_2MoO_4$  zum vollständigen Aufschmelzen bei  $800^\circ C$ . Nach dem Quenchen und Mörsern sind Mischungen  $< 50$  mol%  $Ag_2MoO_4$  bei  $170^\circ C$  bzw.  $\geq 50$  mol%  $Ag_2MoO_4$  bei  $200^\circ C$  getempert worden.

Die beiden Abbildungen 6.23 und 6.22 zeigen anhand von Ausschnitten der Röntgenpulverdiffraktogramme dieser Proben, gemessen am Philips X'Pert- Diffraktometer (vgl. Kapitel 4.1.2), über das gesamte Phasendiagramm die unterschiedlichen Phasenzusammensetzungen auf. Die Reflexpositionen von  $\beta - AgI$ ,  $Ag_3IMoO_4$  und  $\beta - Ag_2MoO_4$  in  $2\Theta$  für Cu-K $\alpha$ -Strahlung sind in Tabelle 6.18 aufgelistet. Die Werte für  $\beta - AgI$  und  $\beta - Ag_2MoO_4$  sind der ICDD-Datenbank, die Winkelwerte für  $Ag_3IMoO_4$  dem gemessenen Pulverdiffraktogramm entnommen.

$\beta - AgI$	$Ag_3IMoO_4$	$\beta - Ag_2MoO_4$
22.32	24.32 29.83	27.064
23.71	26.58 30.29	31.84
25.35	27.63 30.49	33.29
32.77	27.86 33.33	
	28.12 34.14	
	29.19 34.43	

Tabelle 6.18: Vergleich der Winkel in  $2\Theta$  (Cu-K $\alpha$ -Strahlung) für  $\beta - AgI$ ,  $Ag_3IMoO_4$  und  $\beta - Ag_2MoO_4$

In Abbildung 6.23 sind für Proben  $< 50$  mol%  $Ag_2MoO_4$  jeweils noch Reflexe von  $\beta - AgI$  und  $Ag_3IMoO_4$  zu erkennen.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme für Einwaagen  $\geq 50$  mol%  $Ag_2MoO_4$ , getempert bei  $200^\circ C$ , sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Dort sind Reflexe von  $Ag_3IMoO_4$  und  $\beta - Ag_2MoO_4$  zu sehen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem von Tomasi et al. [22] bestimmten Phasendiagramm des Systems  $AgI - Ag_2MoO_4$ . Im Rahmen dieser Arbeit ist somit eine Synthese von pulverförmigen Silberiodomolybdaten nur über die Ausgangsphasen  $AgI$ ,  $Ag_2O$  und  $MoO_3$  möglich gewesen.

Für eine Probe aus 50 mol%  $AgI$  und 50 mol%  $Ag_2MoO_4$  zeigt sich nach der thermischen Behandlung im Röntgenpulverdiffraktogramm ein Phasengemisch aus  $\beta - AgI$  und  $Ag_3IMoO_4$ . Nach der Eliminierung der Silberiodidreflexe in der erzeugten Reflexliste lässt sich durch das Indizierungspaket Crysfire [43] (siehe Kapitel 5.2) mit mehreren Programmen übereinstimmend eine monokline Elementarzelle finden.

Das noch in der Probe vorhandene  $\beta - AgI$  wird dabei als Standard zur Korrektur eines

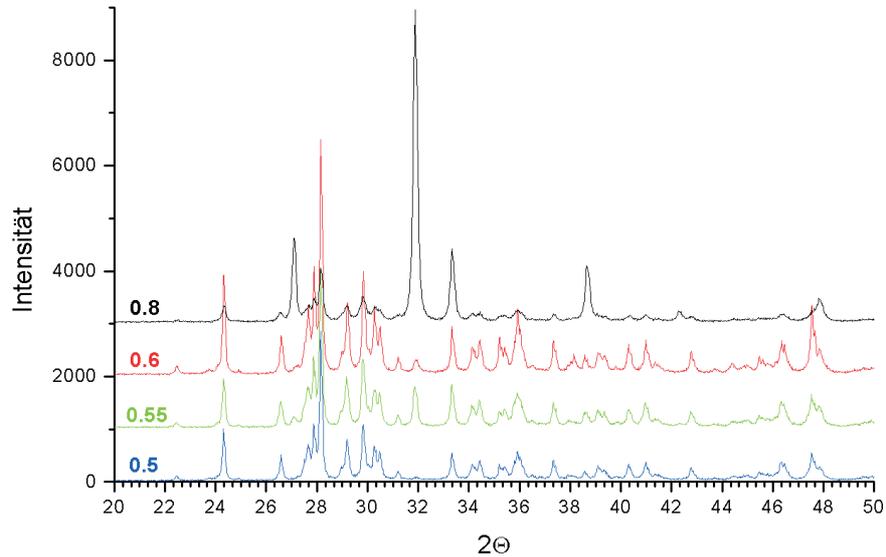


Abbildung 6.22: Darstellung von Röntgenpulverdiffraktogrammen für Einwaagen  $\geq 50$  mol%  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . Auf der linken Seite sind jeweils mol%  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  angegeben.

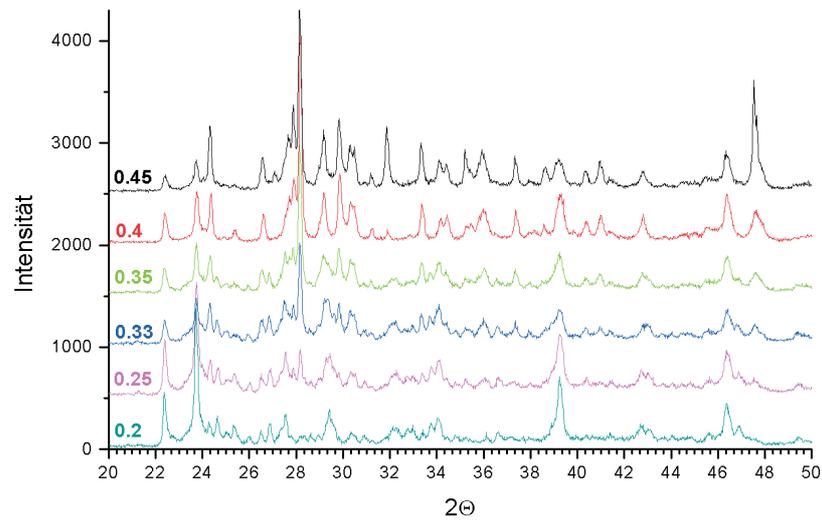


Abbildung 6.23: Darstellung von Röntgenpulverdiffraktogrammen für Einwaagen  $< 50$  mol%  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$ . Auf der linken Seite sind jeweils mol%  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$  angegeben.

	hkl	Winkel	Winkel	d-Wert gem.	rel. Intens.
		$2\Theta$ gem.	$2\Theta$ ber.	$\bar{\alpha}$	%
	100	11.650	11.556	7.5899	14.9
	110	13.510	13.504	6.5488	19.5
	020	13.954	13.952	6.3415	4.5
	011	14.925	14.933	5.9310	7.5
	021	19.250	19.248	4.6071	4.9
	210	24.290	24.281	3.6614	45.6
	002	26.560	26.567	3.3534	18.5
	$\bar{2}11$	27.590	27.611	3.2305	33.0
	211	27.845	27.850	3.2015	48.5
	040	28.120	28.116	3.1708	100.0
	$\bar{1}02$	28.970	28.942	3.0796	9.7
	102	29.170	29.171	3.0590	34.3
	$\bar{1}12$	29.790	29.804	2.9967	41.4
	$\bar{2}21$	30.220	30.232	2.9550	27.2
	221	30.465	30.453	2.9318	20.6
	041	31.180	31.174	2.8662	7.1
	$\bar{1}41$	33.300	33.299	2.6884	18.7
	032	34.100	34.103	2.6272	11.2
	231	34.405	34.394	2.6046	14.2
	300	35.160	35.159	2.5503	10.4
	050	35.364	35.351	2.5361	9.8
	310	35.880	35.886	2.5008	20.2
	150	37.305	37.312	2.4085	11.8
	311	38.535	38.525	2.3344	6.4

$a = 7.6518(15)\text{\AA}$   
 $b = 12.6850(26)\text{\AA}$      $\beta = 90.6014(29)^\circ$   
 $c = 6.7053(17)\text{\AA}$

Tabelle 6.19: Mit dem Indizierungsprogramm TREOR gefundene Zelle und Liste der gemessenen und berechneten Winkel für  $Ag_3IMoO_4$

möglichen Probenhöhenfehlers verwendet. In Tabelle 6.19 sind sowohl die mit dem Indizierungsprogramm TREOR gefundene Elementarzelle als auch die gemessenen und berechneten Winkel  $2\Theta$  aufgeführt.

Das Pulverdiffraktogramm wird anschließend mit dem Programm Fullprof [45] nach der Methode von Le Bail verfeinert (siehe Kapitel 5.3), zum einen, um eine Optimierung der Gitterkonstanten zu erlangen, zum anderen, um eine Liste mit beobachteten Struktur Faktoren  $|F_{obs}|$  zu erhalten, die zur Strukturlösung aus Pulverdaten mit dem Reverse Monte Carlo -Programm ESPOIR [49] (siehe Kapitel 5.4.2) notwendig ist. Die Le-Bail-Verfeinerung wurde mit zwei Phasen, mit  $\beta - AgI$  und  $Ag_3IMoO_4$  durchgeführt, wobei für jede Phase eine separate Liste mit beobachteten Struktur Faktoren  $|F_{obs}|$  angelegt wird. Bedeutend ist zunächst an dieser Stelle das Identifizieren der richtigen Raumgruppe. Verschiedene monokline Raumgruppen wurden getestet und es zeigten sich keine aussagekräftigen Unterschiede. Durch eine Verfeinerung in der Raumgruppe P1 ergibt sich in der Strukturfaktordatei die volle Information über alle Reflexe der jeweiligen Phase. Damit weisen schließlich die Auslöschungsregeln auf die Raumgruppe  $P2_1/c$  hin.

Für diese Raumgruppe wurde die Struktur über eine Reverse Monte Carlo Anpassung mit ESPOIR [49] gelöst. Neben den beobachteten Strukturparametern  $|F_{obs}|$  benötigt ESPOIR [49] noch die Angabe verschiedener weiterer Parameter oder Objekte. Dazu zählen unter anderem Gitterkonstanten, Raumgruppe (wobei wie in Kapitel 5.4.2 erwähnt in einigen Fällen auch ein komplettes 'Zufallsstartmodell' in P1 möglich ist) und die Formeleinheiten in der Elementarzelle, ebenso wie die aus der Le Bail-Verfeinerung erhaltenen Parameter der Caglioti-Formel [44] (siehe Kapitel 5.2, Gleichung 5.1). Optional, hier allerdings verwendet, kann eine Beschränkung der minimalen Atom-Atomabstände eingebracht werden. Da Rocca et al. [25]  $(MoO_4)^{2-}$ -Tetraeder beschreiben, wurden diese über ein Objekt definiert vorgegeben.

Im folgenden wird das hier verwendete Eingabefile für ESPOIR [49] dargestellt:

```
Ag3IMoO4 AgI:Ag2MoO4 1:1 :Kommentarzeile
7.64968 12.68453 6.707268 90.00 90.60615 90.00 :Gitterkonstanten und Winkel
P 21/C :Raumgruppe
1.54056 4 9 4 2 1 2 :Wellenlänge, Art der Beugung und Angaben über Atomarten
0.0100 0.0052 0.0162 3 :Parameter der Caglioti-Formel
Ag I Mo O :Atomnamen
1 :Abstandsbeschränkung ja
2.4 2.7 2.3 1.8 3.5 2.0 3.0 2.8 1.7 2.6 :min. Abstände (Ag-Ag, Ag-I, Ag-Mo, Ag-O, etc
8. 8. 8. 8. :Max. Bewegung für Atomart  $\pm 8/2\text{\AA}$ 
1.5 0.1 0.004 :Angaben über Art und Gütebewertung der Läufe
2000 360000 60000 :Angaben über Anzahl der Läufe
40000 0.30 2 50
2 4 :Molybdattetraeder als Objekt mit Koordinaten definiert
0 0 1 4
1.2 0 0
10. 10. 10. 90. 90. 90.
0.200 0.085 0.147 1.00
0.020 0.085 0.147 1.00
0.260 0.255 0.147 1.00
0.260 0.000 0.000 1.00
0.260 0.000 0.294 1.00
1 10 :restliche Atome als Objekt frei beweglich
3 1 0 0
1.2 0 0
```

Die so erhaltenen Strukturdaten (Preusser & Adams [71]) wurden mit Hilfe des Programms GSAS [46] verfeinert. Dazu ist auf schon beschriebenem Weg, allerdings mit verlängerter Temperzeit von ca. einer Woche, eine neue Synthese der Verbindung durchgeführt worden, wobei es sich bei dieser Pulverprobe um reines  $Ag_3IMoO_4$

handelt. Abbildung 6.24 zeigt einen Ausschnitt aus der Rietveldverfeinerung von  $Ag_3IMoO_4$ . Es ergeben sich folgende Residualwerte:  $R_p=8.86\%$ ;  $wR_p=11.59\%$  und  $RF^2=12.89\%$ . Mit den aus der Strukturbestimmung erhaltenen Parametern läßt sich das gemessene Pulverdiffraktogramm gut anpassen. Die Rietveld-verfeinerten Strukturdaten, Atomkoordinaten und atomaren Auslenkungsparameter sind Tabelle 6.20 zu entnehmen.

Abbildung 6.25 zeigt ein Strukturbild von  $Ag_3IMoO_4$  und Abbildung 6.26 eine Valenzsummenkarte der Struktur. Alle drei kristallographisch verschiedenen  $Ag^+$ -Positionen sind voll besetzt und gemischt koordiniert. Die Positionen Ag(1) bzw. Ag(3) sind jeweils von drei Oxidionen und zwei Iodidionen umgeben, während die Position Ag(2) von vier  $O^{2-}$ - und einem  $I^-$ -Ion koordiniert ist.

Die in Tabelle 6.20 berechneten Valenzsummen stimmen mit dem Betrag der formalen Ladung des einzelnen Ions überein. Zur Berechnung der Bindungswalenz für  $Mo^{+6} - I^{-1}$  liegen keine Daten vor, so daß auf die Werte der Bindungswalenz für  $Mo^{+2} - I^{-1}$  zurückgegriffen werden mußte. Aufgrund der Bindungslänge von  $>4.0\text{\AA}$  ist der Beitrag zur Valenzsumme allerdings eher gering und der Fehler entsprechend geringfügig.

Alle Silberpositionen sind an der Bildung von Leitfähigkeitspfaden beteiligt. Kontinuierliche Leitfähigkeitspfade entstehen bei einer Valenzsummenabweichung von  $\Delta V=0.31$ v.u. Das Rückgrat der Leitungspfade wird dabei von zickzack-förmig verlaufenden Verbindungslinien benachbarter Ag(2)-Positionen gebildet (siehe Abbildung 6.26). Ein dreidimensionales Netzwerk entsteht bei einem mehr als doppelt so hohen  $\Delta V$ -Wert von  $0.69$ v.u.

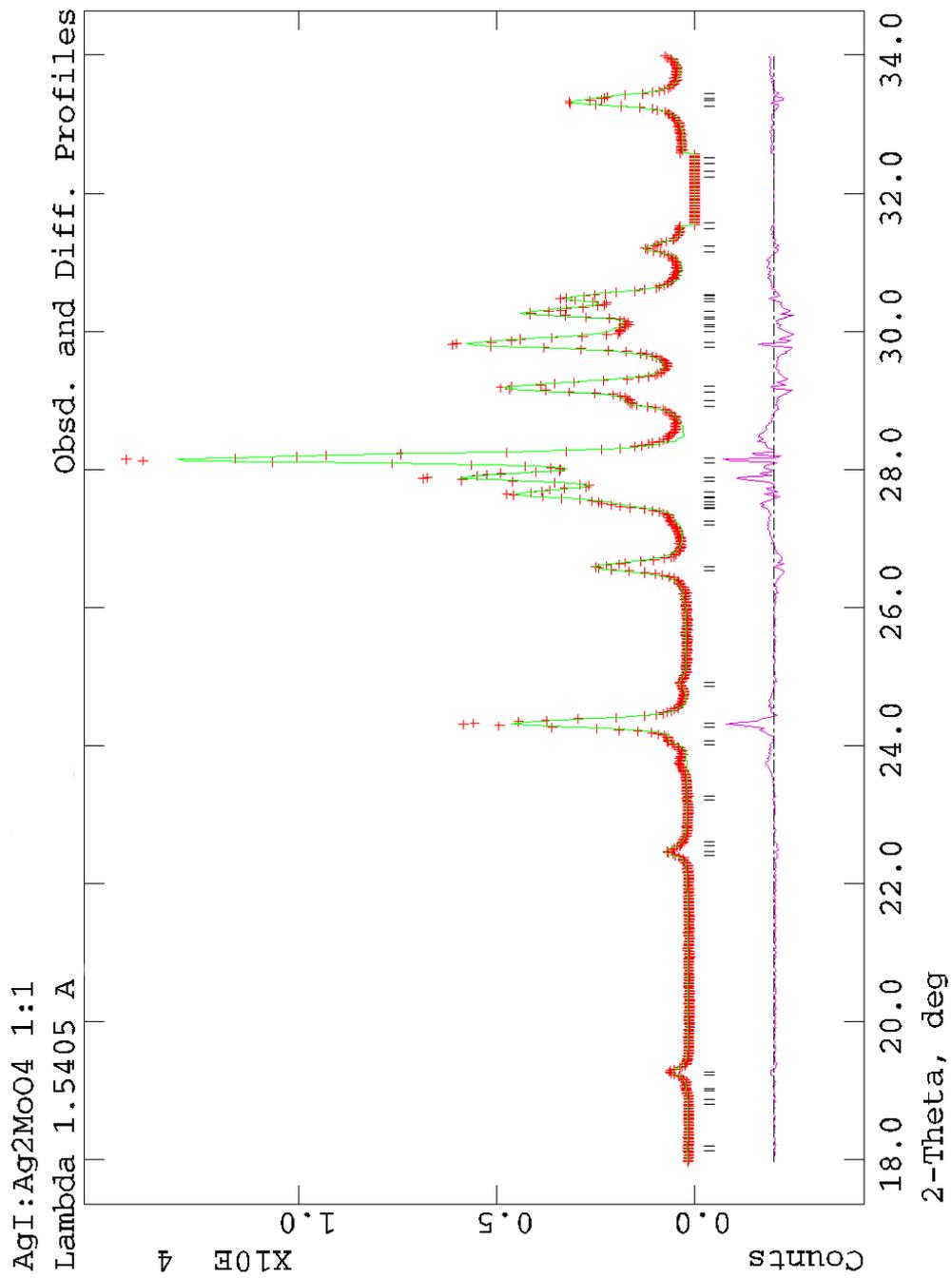


Abbildung 6.24: Ausschnitt einer Rietveldverfeinerung von Ag<sub>3</sub>IMoO<sub>4</sub>

<b>Strukturdaten und Datensammlung</b>					
$Ag_3IMoO_4$	Cu $K\alpha$ -Strahlung				
$M_r=611.14$	$\lambda=1.54056\text{\AA}$				
Monoklin	Winkelbereich				
$P2_1/c$	$3-90^\circ 2\Theta$				
$a=7.6513(4)\text{\AA}$	$T=298(2)\text{K}$				
$b=12.6877(6)\text{\AA}$	$Z=4$				
$c=6.7111(25)\text{\AA}$	$\beta=90.5912(25)^\circ$				
$V=651.47(6)\text{\AA}^3$					
<b>Atomkoordinaten, Auslenkungsparameter und Valenzsumme</b>					
	x	y	z	$U_{iso}$	V
Ag(1)	0.3726(68)	0.8827(41)	0.0319(83)	0.0598(19)	1.02
Ag(2)	0.9194(66)	0.3723(41)	0.1181(82)	0.0524(20)	1.13
Ag(3)	0.3356(65)	0.4226(45)	0.1320(81)	0.0588(22)	1.02
I(1)	0.3844(62)	0.8426(34)	0.5925(77)	0.0534(19)	1.24
Mo(1)	0.8607(87)	0.6264(54)	0.3884(91)	0.0343(20)	6.05
O(1)	0.8242(42)	0.7588(33)	0.3575(57)	0.0322(59)	2.07
O(2)	1.0461(40)	0.6065(31)	0.5478(56)	0.0322(59)	1.90
O(3)	0.6822(44)	0.5653(27)	0.5004(55)	0.0322(59)	2.11
O(4)	0.8762(44)	0.5750(30)	0.1427(60)	0.0322(59)	1.91
<b>Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in <math>\text{\AA}</math> bzw. Grad</b>					
Ag(1)-O(3)	2.364	Ag(3)-O(1)	2.412		
Ag(1)-O(3)	2.470	Ag(3)-O(4)	2.442		
Ag(1)-O(2)	2.506	Ag(3)-O(3)	2.476		
Ag(1)-I(1)	2.888	Ag(3)-I(1)	2.822		
Ag(1)-I(1)	2.994	Ag(3)-I(1)	3.016		
Ag(2)-O(2)	2.271	O(1)-Mo(1)-O(3)	111.07		
Ag(2)-O(1)	2.438	O(1)-Mo(1)-O(4)	105.05		
Ag(2)-O(4)	2.451	O(1)-Mo(1)-O(2)	109.76		
Ag(2)-O(4)	2.597	O(3)-Mo(1)-O(2)	107.25		
Ag(2)-I(1)	2.734	O(3)-Mo(1)-O(2)	107.40		

Tabelle 6.20: Verfeinerte Strukturparameter von  $Ag_3IMoO_4$

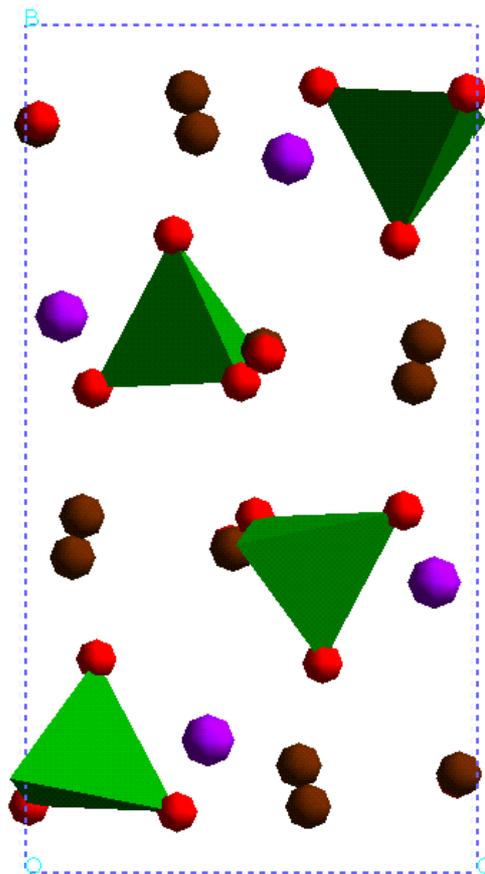


Abbildung 6.25: Strukturbild von  $\text{Ag}_3\text{IMoO}_4$ ; grün: Molybdat-Tetraeder; violett: Iodid-Anionen; braun: Silber-Kationen

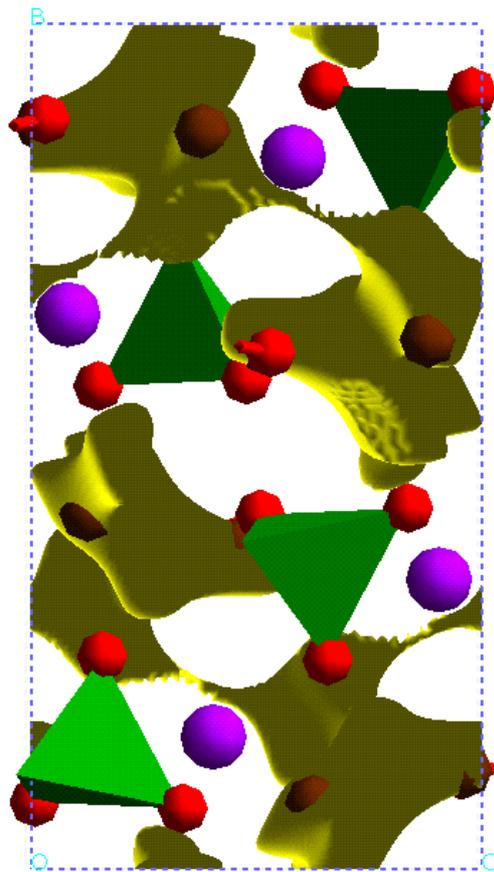


Abbildung 6.26: Valenzsummandarstellung der  $Ag^+$ -Leitungspfade in  $Ag_3ImO_4$  für  $\Delta V = 0.31v.u.$

### $\text{Ag}_4\text{I}_2\text{MoO}_4$

Bei der Kristallisation von  $\text{AgI} - \text{Ag}_2\text{MoO}_4$ -Gläsern entsteht zunächst bei  $110^\circ\text{C}$  die metastabile Phase  $\text{Ag}_4\text{I}_2\text{MoO}_4$ , die sich zwischen  $175$  und  $180^\circ\text{C}$  zersetzt (Tomasi et al. [22]). Basierend auf den experimentellen Erfahrungen zur Herstellung von  $\text{Ag}_3\text{IMoO}_4$  wurden zur Synthese von  $\text{Ag}_4\text{I}_2\text{MoO}_4$  auch  $\text{AgI}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{MoO}_3$  verwendet. Zunächst wurde eine stöchiometrische Einwaage mit  $66.7 \text{ mol}\% \text{ AgI}$  bei  $500^\circ\text{C}$  vollständig aufgeschmolzen und abgeschreckt. Das so entstandene Glas wurde nach erneutem Mörsern bei  $150^\circ\text{C}$  und bei  $170^\circ\text{C}$  für etwa drei Tage getempert.

Aus den gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammen ist eine Extraktion und anschließende Indizierung der Reflexe der gesuchten Phase nicht möglich, da es sich um komplexe Pulverdiagramme handelt. Daher wurde ausgehend von einem nicht-getemperten Glas mit der Zusammensetzung  $33.3 \text{ mol}\% \text{ Ag}_2\text{MoO}_4$  und  $66.7 \text{ mol}\% \text{ AgI}$  der Versuch einer in-situ-Messung der Kristallisation von  $\text{Ag}_4\text{I}_2\text{MoO}_4$  unternommen. Die Messungen wurden mit Synchrotronstrahlung (siehe Kapitel 4.2) am BW5 des HASYLAB (DESY, Hamburg) mit einem MAR-Flächendetektor bei einer Wellenlänge von  $\lambda=0.1232\text{\AA}$  entsprechend ca.  $100\text{keV}$  durchgeführt. Dies hat den Vorteil, daß erstens in wesentlich kürzerer Meßzeit als mit konventioneller Röntgenstrahlung Beugungsbilder mit hoher Intensität aufgenommen werden können, was insbesondere für Heizmessungen der licht-empfindlichen Silberiodid-Silberoxysalze zu bevorzugen ist, zweitens soll versucht werden eine bessere Auflösung der Reflexe in  $2\theta$  zu erhalten. Dies ist für eine spätere Indizierung wichtig, vor allem, wenn es sich eventuell um ein mehrphasiges System handelt. Abbildung 6.27 zeigt einen Ausschnitt der mit Synchrotronstrahlung gemessenen Probe mit  $33.3 \text{ mol}\% \text{ Ag}_2\text{MoO}_4$ . Ausgehend von einem Glas ist der Kristallisationsvorgang zwar zu erkennen, leider ist eine Reflexindizierung und Strukturbestimmung der metastabilen Verbindung  $\text{Ag}_4\text{I}_2\text{MoO}_4$  aufgrund der großen Halbwertsbreiten der einzelnen Reflexe nicht möglich. Am BW5 des HASYLAB ist allerdings für diese Art von Proben eine höhere Winkelauflösung nicht mehr zu erzielen. Der Einsatz eines Ge-Detektors mit einer zwar deutlich besseren, aber immer noch nicht ausreichenden Auflösung führt wiederum zu einer erheblich verlängerten Meßzeit.

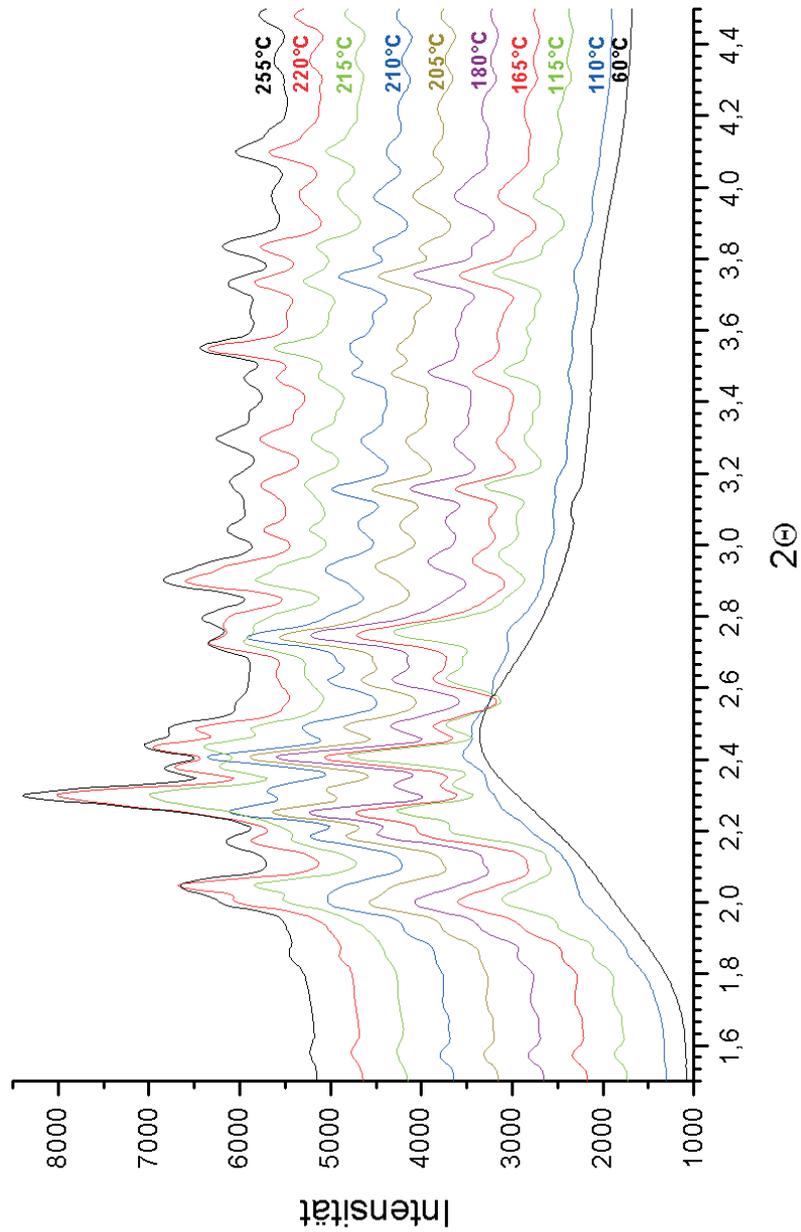


Abbildung 6.27: Diffraktogramm der in-situ-Messung eines Glases mit 33.3 mol%  $Ag_2MoO_4$  gemessen mit Synchrotronstrahlung (Ge-Detektor). Die Temperaturen sind links an den einzelnen Kurven verzeichnet.



# Kapitel 7

## Struktur und Leitfähigkeit

Ziel dieser Arbeit war zum einen in den Systemen  $\text{AgI-AgM}_x\text{O}_y$  ( $M=\text{P, Cr, Mo}$ ) systematische Untersuchungen zur Synthese und strukturellen Charakterisierung der kristallinen Phasen durchzuführen. Zum anderen sollte anhand der strukturbestimmten Phasen anschließend die Verwendbarkeit von Valenzsummendarstellungen für die Voraussage von Leitfähigkeitspfaden in diesen Systemen überprüft werden.

Verbindung	Raumgruppe	Gitterkonstanten	Leitfähigkeit bei Raumtemp. kristallin [ $\text{Scm}^{-1}$ ]	Leitfähigkeit bei Raumtemp. glasartig [ $\text{Scm}^{-1}$ ]
$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$	$P3_221$	$a=5.4903(8)\text{\AA}$ $c=40.956(8)\text{\AA}$	$\perp c : 1.3 \times 10^{-8}$ $\perp c : 0.2 \times 10^{-8}$	[52]
$\text{Ag}_5\text{IP}_2\text{O}_7$	$P2_12_12_1$	$a=9.124(4)\text{\AA}$ $b=7.7920(18)\text{\AA}$ $c=13.059(4)\text{\AA}$	$3 \times 10^{-6}$	$7.5 \times 10^{-2}$ [75]
$\text{Ag}_4\text{IPO}_4$	$P2_1/c$	$a=6.8155(14)\text{\AA}$ $b=10.290(2)\text{\AA}$ $c=9.0846(18)\text{\AA}$ $\beta=90.69(3)^\circ$		$2.7 \times 10^{-3}$ [73]
$\text{Ag}_8\text{I}_2\text{Cr}_3\text{O}_{12}$	$P6_3/m$	$a=9.4569(10)\text{\AA}$ $c=10.2820(10)\text{\AA}$	$5 \times 10^{-7*}$ [19]	$6.3 \times 10^{-6**}$ [19]
$\text{Ag}_3\text{IMoO}_4$	$P2_1/c$	$a=7.649(29)\text{\AA}$ $b=12.684(45)\text{\AA}$ $c=6.709(25)\text{\AA}$	$8 \times 10^{-6*}$ [19] $1 \times 10^{-4}$ [10]	$2.5 \times 10^{-3**}$ [19] $1 \times 10^{-3}$ [10]

\*getemperte Proben, \*\*gequenchte Proben

Tabelle 7.1: Liste der strukturbestimmten Phasen und Vergleich der Leitfähigkeiten kristalliner und glasartiger Verbindungen

Tabelle 7.1 zeigt die im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Phasen mit Gitterkonstanten, Raumgruppe und Leitfähigkeitswerten bei Raumtemperatur

im Vergleich zu glasartigen Verbindungen gleicher Zusammensetzung auf. Zum Teil liegen in der Literatur entweder keine oder unterschiedliche Angaben über Leitfähigkeiten dieser Verbindungen vor. Die Leitfähigkeiten der glasartigen Proben gleicher Zusammensetzung sind aufgrund des höheren Unordnungsgrades um typischerweise eine Größenordnung höher. Abgesehen von Gläsern im System  $AgI - Ag_2MoO_4$ , die im Vergleich zu kristallinen Verbindungen gleicher Zusammensetzung eine wesentlich höhere Leitfähigkeit besitzen.

Mit Ausnahme von  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  und der Randphase  $Ag_4P_2O_7$  konnten die Verbindungen im von Takahashi et al. [11] aufgestellten Phasendiagramm des Systems  $AgI - Ag_4P_2O_7$  nicht reproduziert werden. Die Struktur der Verbindung  $Ag_5IP_2O_7$ , die lediglich im Phasendiagramm von Sayer et al. [12] verzeichnet ist, und die Struktur der Randphase  $Ag_4P_2O_7$  konnten durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt werden. Die Kristallstrukturen von  $Ag_5IP_2O_7$  und  $Ag_4P_2O_7$  sind jeweils geordnet im Vergleich zu den rotations-fehlgeordneten Diphosphatgruppen in der Verbindung  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$ . In der Struktur von  $Ag_5IP_2O_7$  sind alle Silberpositionen von vier Sauerstoff- und einem Iodidion umgeben und tragen zur Leitfähigkeit bei.

In keiner der in dieser Arbeit strukturbestimmten Verbindungen existiert eine rein iodidkoordinierte Ag-Position. Somit muß die von Minami et al. [57] getroffene Annahme, daß nur Iodid-koordinierte Silberpositionen zur ionischen Leitfähigkeit beitragen, revidiert werden. Auch Ingram [72] geht für Glasphasen davon aus, daß die Leitfähigkeit bei Erhöhung des Silberiodidanteils steigt. Die Leitfähigkeit verläuft dabei entlang Pfaden zwischen nicht dicht-gepackten  $I^-$ -Anionen. Diese Pfade werden, nach Ingram [72], durch die Anwesenheit von Oxidionen unterbrochen, so daß die Mobilität der Silberionen geringer wird.

Die Leitfähigkeit in  $Ag_4P_2O_7$  tritt bei niedrigen Valenzsummenabweichungen zunächst in Lagen bevorzugt parallel zur c-Achse auf, während in den Valenzsummenarstellungen für  $Ag_5IP_2O_7$  schon bei geringen Valenzsummenabweichungen ein Leitfähigkeitspfad senkrecht zur c-Achse zu erkennen ist. In der ungeordneten Struktur von  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  ist eine der vier Silberpositionen rein Iodid-koordiniert und auch bei höheren Valenzsummenabweichungen nicht an der Silberionenleitung beteiligt. Die durch den Phasenübergang bedingte freie Drehbarkeit der statisch fehlgeordneten Diphosphatgruppen um ihre Längsachse konnte durch eine Heizmessung bestätigt werden. Die ermittelte Umwandlungstemperatur für diese Phase stimmt mit der Umwandlungstemperatur für die in der Literatur mehrfach erwähnte Verbindung  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  überein. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte die Existenz von  $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$  nicht bestätigt werden. Es handelt sich stattdessen um ein Phasengemisch aus  $Ag_{16}I_{12}P_2O_7$  und  $\beta - AgI$ .

Für die drei im Phasendiagramm des Systems  $AgI - Ag_3PO_4$  nach Takahashi et al. [11] ersichtlichen kristallinen Phasen gestaltet sich im Vergleich zum System  $AgI - Ag_4P_2O_7$  die Synthese der einzelnen Verbindungen schwieriger. Nur für  $Ag_4IPO_4$  konnten für eine Strukturbestimmung qualitative ausreichende Einkristalle gezüchtet werden. Alle Silberpositionen in der Verbindung  $Ag_4IPO_4$  sind gemischt koordiniert. Von den vier Silberpositionen in  $Ag_4IPO_4$ , tragen die drei von drei Sauerstoff- und

einem Iodidion koordinierten schon bei niedriger Valenzsummenabweichung zur Leitfähigkeit bei. Bei höherer Valenzsummenabweichung wird in den Leitungspfad auch die von zwei Sauerstoff- und zwei Iodidionen koordinierte Silberposition eingebunden.

Eine Synthese der Verbindung  $Ag_7I_4PO_4$  erscheint in Anbetracht der im Phasendiagramm verzeichneten niedrigen maximalen thermischen Stabilitätsgrenze von  $79^\circ C$  nur bei extrem langer Syntheszeit möglich. Eine Zersetzung in  $AgI$  und  $Ag_5I_2PO_4$  ist anhand der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme wahrscheinlich, kann aber nicht eindeutig belegt werden, da für die Phase  $Ag_5I_2PO_4$  keine Kristallstruktur vorliegt. Auf der Basis von Röntgenpulverdaten läßt sich für die Verbindung  $Ag_5I_2PO_4$  zwar eine Elementarzelle ermitteln, aber die nicht eindeutig zu bestimmende Raumgruppe erschwert eine Strukturlösung. Sinnvoll wäre an dieser Stelle, ausgehend von einem Glas gleicher Zusammensetzung, eine hochauflösende Heizmessung (evtl. mit Synchrotronstrahlung), um in-situ die Kristallisation verfolgen und Aussagen über den Stabilitätsbereich der Verbindung treffen zu können. Dies bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

Im Phasendiagramm des Systems  $AgI - Ag_2Cr_2O_7$  nach Kuwano et al. [15] ist nur eine kristalline Verbindung,  $Ag_9I_5Cr_4O_{14}$ , zu erkennen, die in dieser Arbeit allerdings nicht strukturell charakterisiert werden konnte. Die zur Strukturbestimmung notwendige Datenqualität, vor allem auch die Trennung eventuell mehrerer vorhandener Phasen, konnte trotz unterschiedlicher Synthesewege nicht erlangt werden. Bei der mehrfach zitierten und untersuchten Verbindung  $Ag_6I_4Cr_2O_7$  konnte nachgewiesen werden, daß es sich um ein Phasengemisch aus  $AgI$  und  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$ , einem 'einfachen' Silberiodochromat, handelt.

Diese 'einfache' Silberiodochromatverbindung ist zugleich auch diejenige, die vermutlich im Phasendiagramm von Magistris et al. [19] verzeichnet ist. Dort wird sie mit 33.3 mol%  $AgI$  angegeben, was einer Summenformel  $Ag_5ICr_2O_8$  entspäche. Die, ausgehend von der Korrektheit des Phasendiagrammes, gezüchteten Einkristalle dieser Verbindung stellten sich bei der Strukturanalyse als Kristalle der bislang unbekanntan Verbindung  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  ( $(AgI)_2 \cdot (Ag_2CrO_4)_3$ ) heraus.  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  ist die einzige der untersuchten Strukturen, in der eine rein oxidkoordinierte Ag-Lage auftritt. Diese ist nach den Bindungswalenzmodellen an den Ag-Leitungspfaden nicht beteiligt, sondern nur die beiden gemischt koordinierten Silberionen (jeweils umgeben von  $4O^{2-}$  und  $2I^-$  bzw.  $3O^{2-}$  und  $2I^-$ ) sind in den Leitungspfad eingebunden.

Die Existenz der im Phasendiagramm nicht beschriebenen, aber mehrfach untersuchten, Verbindung  $Ag_6I_4CrO_4$  konnte nicht bestätigt werden. Es handelt sich in diesem Fall ebenso um ein Phasengemisch aus  $AgI$  und  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$ . Angaben zur Leitfähigkeit, ebenso wie andere in der Literatur dargestellte Untersuchungsergebnisse sind nun in diesem Kontext zu betrachten.

Sehr gut untersucht ist das Phasendiagramm des Systems  $AgI - Ag_2MoO_4$ , welches zunächst von Magistris et al. [19] bestimmt und etwa 20 Jahre später von Tomasi et al. [22] für den Niedrigtemperaturbereich näher charakterisiert wurde. Die Kristallstruktur der im Phasendiagramm einzig ersichtlichen Verbindung  $Ag_3IMoO_4$  konnte im

Rahmen dieser Arbeit aus Röntgenpulverdaten mit Hilfe einer Reverse-Monte-Carlo-Modellierung gelöst werden. In der Struktur von  $Ag_3IMoO_4$  sind alle drei Silberpositionen gemischt koordiniert, zwei von drei Oxid- und zwei Iodidionen und eine von  $4O^{2-}$  und  $1I^-$ . Sie sind alle an dem Leitfähigkeitmechanismus beteiligt. Die zweite im Phasendiagramm aufgeführte Verbindung,  $Ag_4I_2MoO_4$ , ist nur zwischen 110 und  $180^\circ C$  stabil, so daß nur eine Heizmessung zur Beobachtung der in-situ-Kristallisation zur näheren Charakterisierung führen wird. Gänzlich unbekannt ist das Phasendiagramm des Systems  $AgI - Ag_2Mo_2O_7$ . Verschiedene Verbindungen, meist mit hohem Silberiodidgehalt, werden zwar in der Literatur diskutiert, allerdings ist unklar, ob es sich jeweils um ein- oder mehrphasige Proben gehandelt hat. Hier erscheint es sinnvoll, systematisch Proben verschiedener Zusammensetzungen mittels DTA-Analysen und röntgenographischer Heizmessungen zur Bestimmung des Phasendiagrammes zu untersuchen.

Für die Silberiodid-Silberoxisalz-Verbindungen  $Ag_5IP_2O_7$ ,  $Ag_4IPO_4$ ,  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  und  $Ag_3IMoO_4$ , deren Struktur bestimmt wurde, deutet sich auch ein Zusammenhang zwischen dem prozentualen Anteil der Ag-O-Bindung an der Valenzsumme und dem Beitrag des jeweiligen  $Ag^+$ -Ions zur Entstehung von Leitfähigkeitspfaden an (siehe Tabelle 7.2). Alle gemischt koordinierten Silberpositionen mit einem Anteil von  $\geq 55\%$  tragen schon bei niedrigeren Valenzsummenabweichungen zur Bildung von Leitfähigkeitspfaden bei. Die Silberposition in  $Ag_4IPO_4$ , deren Valenzsummenanteil zu 52% aus Ag-O-Bindungen stammt, wird erst bei höheren Valenzsummenabweichungen in den Leitungspfad integriert. Die rein oxidkoordinierte Silberposition in  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  dagegen trägt auch bei hoher Valenzsummenabweichung  $\Delta V$  nicht zur Leitfähigkeit bei.

Um weitere und exaktere Aussagen treffen zu können ist es auch hierbei notwendig die Strukturen weiterer Silberiodid-Silberoxisalz-Verbindungen zu charakterisieren und die Koordinationssphären der einzelnen Silberpositionen zu bestimmen.

Verbindung	an Pfaden beteiligt		an Pfaden bei höherem $\Delta V$ beteiligt	nicht an Pfaden beteiligt
$Ag_5IP_2O_7$	Ag(1):66%	Ag(4a):71%		
	Ag(2):61%	Ag(4b):66 %		
	Ag(3):75%	Ag(5a):75%		
		Ag(5b):79%		
$Ag_4IPO_4$	Ag(1):61%	Ag(4):62%	Ag(3):52%	
	Ag(2):62%			
$Ag_8I_2Cr_3O_{12}$	Ag(1):68%	Ag(3):55%		Ag(2):100%
$Ag_3IMoO_4$	Ag(1):55%	Ag(2):69%		
	Ag(3):55%			

Tabelle 7.2: Prozentualer Anteil der Ag-O-Bindungen an der jeweiligen Valenzsumme des jeweiligen Silberanions in der Struktur

Es konnte gezeigt werden, daß dreidimensionale Valenzsummendarstellungen für die strukturbestimmten Verbindungen der untersuchten Systeme ein anschauliches Bild möglicher  $Ag^+$ -Leitungspfade ergeben. Eine weitere Fragestellung ist, ob ein Zusammenhang zwischen dem minimalen Wert der Valenzsummenabweichung  $\Delta V$ , ab dem unendliche Pfade im Bindungswalenz-Modell zu erkennen sind, und der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie für die Gleichstromleitfähigkeit existiert.

Bei Ionenleitern ist die Leitfähigkeit abhängig vom Vorhandensein von Defekten innerhalb der Struktur (Teilchen auf Leerstellen oder Zwischengitterplätzen). Die Bildung solcher Defekte ist thermisch aktiviert. Die Leitfähigkeit  $\sigma$  verläuft dabei gemäß:

$$\sigma \cdot T_0 = A \cdot \exp(-E_A/k_B T) \quad (7.1)$$

$E_A$  ist die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit, die in der Regel gegeben ist durch:

$$\Delta E_A = \Delta H_F/2 + \Delta H^\ddagger \quad (7.2)$$

mit  $A$  als einen Vorfaktor, der nicht von der Temperatur  $T$  abhängt und  $k_B$  als Boltzmannkonstante. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  setzt sich dabei im Wesentlichen aus der zur Bildung eines Defekts erforderlichen Enthalpie  $\Delta H_F/2$  und der Enthalpie zur Migration  $\Delta H^\ddagger$  zusammen. Eine Auftragung von  $\ln(\sigma T)$  gegen  $1/T$  zeigt eine Gerade mit konstanter Steigung, die der Aktivierungsenergie  $E_A$  entspricht. Falls sich mit der Temperatur die Art der Defekte und die Kristallstruktur nicht ändern, so gilt dies für solche Kristalle bis zum Schmelzpunkt. Bei Verbindungen, bei denen es als Ergebnis eines Phasenüberganges zu einer vollständigen Unordnung in einem Gitter kommt, nehmen alle Ionen dieses Untergitters am Ladungstransport teil. Deshalb ist die Anzahl der beweglichen Ladungsträger gleich der Anzahl der vorhandenen und somit gilt:  $\Delta E_A = \Delta H^\ddagger$ . Als Ergebnis des Phasenüberganges können sich die Werte für  $E_A$  und den Vorfaktor  $A$  stark ändern. Nach der Meyer-Neldel-Regel (Kompensationsregel) geht häufig eine Erniedrigung der effektiven Enthalpie mit einer Erniedrigung des Vorfaktors einher. Bei Verbindungen mit hoher Leitfähigkeit sind die Werte für  $E_A$  und den Vorfaktor  $A$  meist niedriger als in der Tieftemperaturphase.

Eine hohe ionische Leitfähigkeit setzt also voraus, daß mehr verfügbare Plätze als mobile Ionen vorhanden sind. Vor allem in Gläsern oder kristallinen Verbindungen mit hoher Fehlordnung oder hoher Defektkonzentration ist die ionische Leitfähigkeit größer, bei einer niedrigen Aktivierungsenergie.

Werden die minimalen Valenzsummenabweichungen  $\Delta V$ , ab denen unendliche Pfade in Bindungswalenz-Modellen existieren, in Abhängigkeit der experimentell bestimmten Aktivierungsenergien betrachtet, so scheint ein Zusammenhang zu existieren. Es wird davon ausgegangen, daß der Schwellenwert von  $\Delta V$  der Barrierenhöhe eines einzelnen Elementarprozesses entspricht, während die Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit sich aus den zwei Barrieren der Bildungsenthalpie und der Enthalpie für die Migration des mobilen Defektes zusammensetzt. Ein Zusammenhang zwischen  $\Delta V$  und der Aktivierungsenergie setzt folglich die Dominanz einer dieser Barrieren voraus.

Verbindung	$\Delta E_A$ [eV]	$\Delta V$ [v.u.]
$Ag_4P_2O_7$	$\perp c0.24; \parallel c0.75$	$\perp c0.39; \parallel c0.72$
$Ag_5IP_2O_7$	0.28	0.23
$Ag_4IPO_4$	0,165(?)**	0.02
$Ag_8I_2Cr_3O_{12}$	0.32(?)*	0.7
$Ag_3IMoO_4$	0.37(?)**	0.19
$Ag_8I_4V_2O_7$	0.27	0.42
$(AgPO_3)_x$	0.55	0.43
$\beta - Ag_2MoO_4$	0.75	0.8
$Ag_8W_4O_{16}$	0.55	0.29
$Ag_2B_8O_{13}$	0.85	1.02
$AgVO_2PO_4$	0.49	0.36
$Ag_{26}I_{18}W_4O_{16}$	$\parallel a0.16; \parallel b0.17; \parallel c0.2$	0.19
$Ag_{16}I_{12}O_2O_7$	$\parallel c0.16; \perp c0.28$	0.12
$Ag_2HgI_4$ Tieftemp.	0.33	0.15
$Ag_2HgI_4$ Hochtemp.	0.74	0.35
$Ag_2WO_4$	0.55	$\parallel b0.45; \perp b0.285$
$RbAg_4I_5$	0.11	0.1
$AgI - Al_2O_3$	0.18	0.21
$\alpha - AgI$	0.106	0.053
$AgBO_2$	0.38	0.18

\*= für Glas nach [73]

\*\*=für Glas (1:1?) nach [74]

Tabelle 7.3: Aktivierungsenergien und  $\Delta V$  einiger Silberionenleitenden Verbindungen

In Tabelle 7.3 sind die Werte der Aktivierungsenergie  $\Delta E_A$  und der minimalen Valenzsummenabweichung  $\Delta V$  für verschiedene kristalline und glasartige  $Ag^+$ -Ionenleiter aufgelistet und in Abbildung 7.1 graphisch dargestellt.

Die Anzahl der bisher untersuchten  $Ag^+$ -Ionenleiter ist allerdings für detaillierte Aussagen zu gering. Ursache dafür sind dabei weniger die Berechnungen der Valenzsummenkarten bei bekanntem Strukturmodell, sondern vor allem die Synthese und Charakterisierung der einzelnen Phasen und das daraus mangelnde Vorliegen von Vergleichsdaten insbesondere für die Aktivierungsenergien. In Abbildung 7.1 sind die in dieser Arbeit charakterisierten Strukturen durch schwarze Quadrate symbolisiert. Es zeigt sich zum einen, daß ein Teil der silberionenleitenden Verbindungen  $\Delta E$  proportional zu  $\Delta V$  (blaue Punkte) sein könnte, was wahrscheinlich auf einen dominierenden Einfluß der Defektbildungsenthalpie zurückzuführen ist, während für Fälle mit einem möglichen entscheidenden Einfluß der Migrationsenthalpie ein Zusammenhang nach  $\Delta E = 2\Delta V$  (rote Punkte) bestehen könnte.





# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Silberiodid-Silberoxisalz-Verbindungen des Typs  $AgI - AgM_xO_y$  ( $M = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, \dots, B, Ge, P, As, S, Se, Te$ ) sind sowohl als Keramiken als auch als Gläser wegen ihrer guten ionischen Leitfähigkeit bei vergleichsweise überschaubarer Elektrochemie wichtige Modellsubstanzen für die Untersuchung von Transporteigenschaften in silberionenleitenden Festelektrolyten.

Zusätzlich zu den in den letzten drei Jahren beschriebenen drei Strukturen kristalliner Verbindungen in den genannten Systemen konnten durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen in den Systemen  $AgI - AgM_xO_y$  ( $M = P, Cr, Mo$ ) fünf weitere Kristallstrukturen bestimmt werden. Es konnte festgestellt werden, daß die in der Literatur vorhandenen Phasendiagramme zum Teil einer Modifizierung bedürfen und daß es sich bei einigen einphasig beschriebenen Verbindungen um Phasengemische handelt, so daß die bisher dargestellten Untersuchungsergebnisse nun in diesem Zusammenhang zu betrachten sind.

Für die strukturell charakterisierten Phasen  $Ag_4P_2O_7$ ,  $Ag_5IP_2O_7$ ,  $Ag_4IPO_4$ ,  $Ag_8I_2Cr_3O_{12}$  und  $Ag_3IMoO_4$  lassen sich mittels Bindungslängen-Bindungsstärke-Beziehung über Valenzsummandarstellungen Voraussagen über Leitfähigkeitspfade treffen, die ein wichtiges Hilfsmittel zum Verständnis von Struktur-Leitfähigkeitskorrelationen darstellen. Die Annahme, daß nur Iodid-koordinierte Silberpositionen zur Bildung von Leitfähigkeitspfaden beitragen, konnte durch diese Arbeit eindeutig revidiert werden. In allen betrachteten Kristallstrukturen existieren keine rein iodidkoordinierten Silberpositionen, so daß nur gemischt koordinierte Silberanionen in die Migrationspfade eingebunden sind. Es deutet sich dabei zusätzlich eine Korrelation zwischen dem prozentualen Anteil der Ag-O-Bindungen an der Valenzsumme des jeweiligen Silberions und dessen Beteiligung an den Leitfähigkeitspfaden an. Um detaillierte Aussagen über diesen Zusammenhang treffen zu können, muß allerdings eine größere Anzahl an silberionenleitenden Verbindungen in die Betrachtung einbezogen werden. Ebenso ist eine Korrelation zwischen der minimalen Valenzsummenabweichung, ab der Leitfähigkeitspfade entstehen, und der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit zu erkennen. Der Zusammenhang wird dabei jeweils durch den dominierenden Einfluß der Defektbildungsenthalpie bzw. der Migrationsenthalpie bestimmt.



# Literaturverzeichnis

- [1] Wuensch, B.J., in *Solid State Ionics*, ed. Balkanski, M., Takahashi, T. & Tuller, H.L., Elsevier, Amsterdam (1992), S. 291
- [2] Faraday M., *Experimental Research in Electricity*, Taylor & Francis, London (1839), S. 1339
- [3] Kohlrausch, W., *Ann. Phys. Chem.*, N.F. **17** (1882), S. 624
- [4] Lehmann, O., *Ann. Phys. Chem.*, N.F. **38** (1889), S. 396
- [5] Tubandt, C. & Lorenz, E., *Z. Phys. Chem.* **87** (1914), S. 513
- [6] Tubandt, C., *Z. anorg. allgem. Chem.* **115** (1921), S. 105; Tubandt, C. & Reinhold, H., *Z. Elektrochem.* **29** (1923), S. 313; Tubandt, C., in *Handbuch der Experimentalphysik XII, Teil 1*, ed. Wien, W. & Harms, F., Akad. Verlag, Leipzig (1932), S. 1
- [7] Strock, L.W., *Z. Phys. Chem* **B25** (1934), S. 441
- [8] Cava, R.J., Reidinger, F. & Wuensch, B.J., *Solid State Commun.* **14** (1977), S.411
- [9] Minami, T., Nambu, H. & Tanaka, M., *J. Amer. Ceram. Soc.* **60**, **5-6** (1977), S. 283
- [10] Minami, T., Nambu, H. & Tanaka, M., *J. Amer. Ceram. Soc.* **60**, **9-10** (1977), S. 467
- [11] Takahashi, T., Ikeda, S. & Yamamoto, J., *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972), S. 477
- [12] Sayer, M., Segel, S.L., Noad, J., Corey, J., Boyle, T., Heyding, R.D. & Mansingh, A., *J. Solid State Chem.* **42** (1982), S.191
- [13] Machida, N., Nishida, S., Shigematsu, T., Sakai, H., Tatsumisago, M. & Minami, T., *Solid State Ionics* **136-137** (2000), S. 381
- [14] El-Gemal, M.T., Saleem, M. & Avashti, M.N., *phys. stat. sol.* **57(a)** (1980), S. 499

- [15] Kuwano, J. & Kato, M., *Denki Kagaku* **43, 12** (1975), S. 734
- [16] Durga Rani, A.N. & Hariharan, K., *Cryst. Res. Technol.* **30** (1995), S. 703
- [17] Scrosati, B., Ricci, A. & Lazzari, M., *J. Appl. Electrochem.* **6** (1976), S. 237
- [18] Lazzari, M., Scrosati, B. & Vincent, C.A., *Electrochimica Acta* **22** (1977), S. 51
- [19] Magistris, A., Chiodelli, G & Campari, G.V., *Z. Naturforsch.* **31a** (1976), S. 974
- [20] Durga Rani, A.N. & Hariharan, K., *Mater. Chem. Phys.* **30** (1991), S. 1
- [21] Shirikov, Y.V. & Borokov, V.S., *Elektrokhimiya* **15, 1** (1979), S.85
- [22] Tomasi, C., Mustarelli, S. & Magistris, A., *J. Solid State Chem.* **140** (1998), S. 91
- [23] Mustarelli, S., Tomasi, C., Quartarone, E. & Magistris, A., *Physical Review B* **58, 14** (1998), S. 9054
- [24] Mustarelli, S., Tomasi, C., Magistris, A. & Cutroni, M., *J. Non-Cryst. Solids* **232-234** (1998), S. 532
- [25] Rocca, F., Kuzmin, A., Mustarelli, Tomasi, C. & Magistris, A., *Solid State Ionics* **121** (1999), S. 189
- [26] Bonino, F., Lazzari, M., Lonardi, A., Rivolta, B. & Scrosati, B., *J. Solid State Chem.* **20** (1977), S. 315
- [27] Goldschmidt, V.M.: *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VII.: Die Gesetze der Krystallochemie. VIII.: Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen.* Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo. Math.-Naturv. Kl., Nr. 2 und Nr. 8 (1926, 1927)
- [28] Pauling, L., 'The Nature of the Chemical Bond' 3. Aufl. , Cornell Univ. Press, Ithaca/N.Y. (1960)
- [29] Pauling, L., *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929), S. 1010
- [30] Byström, A. & Wilhelmi, K.-A., *Acta Chem. Scand.* **5** (1951), S. 1003
- [31] Zachariasen, W.H., *Acta Cryst.* **16** (1963), S. 385
- [32] Donnay, G. & Allman, R., *Am. Mineral.* **55** (1979), S. 1003
- [33] Brown, I.D., *Acta Cryst.* **B48** (1992), S. 553
- [34] Brown, I.D., *Acta Cryst.* **B53** (1997), S. 381

- [35] Brown, I.D. & Altermatt, D., *Acta Cryst.* **B41** (1985), S. 244
- [36] Waltersson, K., *Acta Cryst* **A34** (1978), S. 901
- [37] Adams, St., *Bindungswalenzmodelle für Struktur-Leitfähigkeits-Beziehungen in Festelektrolyten*, Habilitationsschrift, Göttingen (2000)
- [38] Adams, St. & Maier, J., *J. Solid State Ionics* **105** (1998), S.67
- [39] O’Keeffe, M.O. & Hyde, B.G., *Phil. Mag.* **33** (1976), S. 219
- [40] Werner, S.-E., Eriksson, L. & Westdahl, M., *J. Appl. Cryst.* **18** (1985), S. 367
- [41] Visser, J.W., *J. Appl. Cryst.* **2** (1969), S. 89
- [42] Louër, D. & Vargas, R., *J. Appl. Cryst.* **15** (1982), S. 542
- [43] Shirley, R., *The Cryfire System for Automatic Powder Indexing: User’s Manual*, The Lattice Press, Guildford, England (2000)
- [44] Caglioti, G., Paoletti, A. & Ricci, F.S., *Nucl. Instr. & Meth.* **3** (1958), S. 223
- [45] Rodriguez-Carvajal, J., *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr Toulouse, France* (1990), S. 127
- [46] Larson, A.C. & Von Dreele, R.B., Laur 86-748, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545
- [47] Sheldrick, G.M., SHELXS-97 und SHELXL-97, Göttingen (1997)
- [48] Sayre, D., *Acta Cryst* **4** (1952), S. 60
- [49] LeBail, A., *Materials Science Forum* **378-381** (2001), S. 65
- [50] Avashti, M.N., Saleem, M. & El-Gemal, M.T., *Solid State Ionics* **6** (1982), S. 43
- [51] Avashti, M.N., El-Gemal, M.T. & Saleem, M., *phys. stat. sol.* **69a** (1982), S. 535
- [52] Yamada, T. & Koizumi, H., *J. Crystal Growth* **64** (1983), S. 558
- [53] Flack, H.D., *Acta Cryst.* **A39** (1983), S. 876
- [54] Siemens SMART (V. 4.202, Siemens 1996)
- [55] Siemens SAINT (V. 4.050, Siemens 1996)
- [56] Preusser, A. & Adams, St., *Z. Kristallographie*, Supplement Issue No. **17**, Referate der 8. Jahrestagung der DGK in Aachen 2000, Oldenbourg Verlag, München (2000), S. 146

- [57] Minami, T., *J. Non-Cryst. Solids* **95 & 96** (1987), S. 107
- [58] Malugani, J.P. & Mercier, R., *Solid State Ionics* **13** (1984), S. 293
- [59] Adams, St. & Preusser, A., *Acta Cryst* **C55** (1999), S. 1741
- [60] Stoe & Cie, Darmstadt *DIF4. Diffractometer Control Program*. Version 7.09/DOS (1992a)
- [61] Stoe & Cie, Darmstadt *REDU4P. Data Reduction Program*. Version 7.03/DOS (1992b)
- [62] Stoe & Cie, Darmstadt *EMPIR. Empirical Absorption Correction Program*. Version 1.03 (1989)
- [63] Garrett, J.D., Greedan, J.E., Faggiani, R., Carbotte, S. & Brown, I.D., *J. Solid State Chem* **42** (1982), S. 183
- [64] Šušić, M.V. & Mentus, S., *Electrochimica Acta* **28, 12** (1983), S. 1749
- [65] Chiodelli, G., Magistris, A. & Schiraldi, A., *Electrochimica Acta* **19** (1974), S. 655
- [66] Magistris, A., Schiraldi, A. & Chiodelli, G., *Electrochimica Acta* **22** (1977), S. 689
- [67] Suthanthiraraj, S.A. & Radhakrishna, S., *Solid State Ionics* **9 & 10** (1983), S. 1449
- [68] Kuwano, J. & Kato, M., *Denki Kagaku* **46, 6** (1978), S. 353
- [69] Kawamura, J. & Shimoji, M., *J. Non-Cryst. Solids* **88** (1986), S. 281
- [70] Magistris, A., Mustarelli, S. & Tomasi, C., *Solid State Ionics*, Proceedings of the 6th Asian Conference on Solid State Ionics, Singapore, (1998), S. 557
- [71] Preusser, A. & Adams, St., *Z. Kristallographie*, Supplement Issue No. **19**, Referate der 10. Jahrestagung der DGK in Kiel 2002, Oldenbourg Verlag, München (2002), Late Abstracts, S. 2
- [72] Ingram, M.D., *Physics and Chemistry of Glasses* **28, 6** (1987), S. 215
- [73] Shastry, M.C.R. & Rao, K.J., *Sol. State Ionics* **37** (1989), S. 17
- [74] Almond, D.P., Duncan, G.K. & West, A.R., *J. Non-Cryst. Solids* **74** (1985), S. 285
- [75] Minami, T., Takuma, Y. & Tanaka, M., *J. Electrochem. Soc.* **124, 11** (1977), S.1659

# Danke:

Herrn Dr. Adams für die Möglichkeit in seinem Projekt mitarbeiten zu dürfen und für die Betreuung und Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Kuhs für die formale Übernahme der Betreuung während des GradFög-Stipendiums

Herrn Dr. Klein für die stete Diskussionsbereitschaft und Hilfe bezüglich der Röntgenapparaturen, bei LaTeX-Problemen und für die Meßzeit am HASYLAB.

Herrn Bartels für die kompetente und schnelle Hilfe bei technischen Problemen jeglicher Art.

Frau Offerle für das hervorragende Lösen verwaltungstechnischer Probleme.

Herrn Häpe für die Unterstützung in Sachen Computer und Co.

Den restlichen Mitarbeitern der Abteilung Kristallographie für die gute Arbeitatmosphäre.

Frank, OmO und Eckhart für die Gespräche, Diskussionen, Espresso-Treffen, Mittagessen und moralische Unterstützung.

Der Kaffeerrunde, insbesondere Silke, Andreas und Aneta.

An alle, die ich hier vergessen habe.

Last, but most important: **Meinen Eltern.**

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Projektes 'Leitfähigkeitspfade' (AD128/2) durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) finanziert.



# Lebenslauf

Andrea Preusser  
Steinweg 13  
37077 Göttingen  
geboren am 22.09.1973 in Fulda

## Schulbildung

08/1979 - 06/1983 Adolph von Dalberg-Schule, Grundschule in Fulda  
07/1983 - 06/1992 Marienschule, Gymnasium in Fulda;  
Abschluß: Allg. Hochschulreife

## Hochschulbildung

10/1992 - 06/1997 Studium der Mineralogie an der Georg August Uni-  
versität Göttingen  
Vordiplom 10/1994  
Diplom 06/1997  
07/1998 - 01/1999 Promotions-Stipendium der Niedersächsischen Gra-  
duiertenförderung  
02/1999 - 01/2002 Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Abteilung  
Kristallographie, Universität Göttingen  
10/2002 - Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Institut für Physik  
und Physikalische Technologien, TU Clausthal



