

# Reaktivität und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Salzeinschlussverbindungen

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
"Doktor der Naturwissenschaften"  
im Promotionsfach Chemie  
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

**Anna Katharina Weber**

geboren in Memmingen

Mainz, 2024

1. Gutachter: [REDACTED]
2. Gutachter: [REDACTED]

## Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, Anna Katharina Weber, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst habe und nur die angegebenen schriftlichen und elektronischen Quellen sowie andere Hilfsmittel benutzt habe. Zudem wurde auch keine entgeltliche Hilfe Dritter, in Form von beispielsweise Promotionsberatung oder Promotionsvermittlung in Anspruch genommen. Ich versichere, dass die vorliegende wissenschaftliche Arbeit noch an keiner anderen ausländischen oder deutschen Hochschule oder vergleichbarer Einrichtung zur Erlangung eines akademischen Grads eingereicht worden ist. Auch habe ich noch kein Promotions- oder vergleichbares Graduerungsverfahren erfolglos oder erfolgreich abgeschlossen.

Mainz, den 25.07.2024

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2020 bis Juli 2024 im Arbeitskreis von [REDACTED] am Department Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz verfasst. Die Raman Daten wurden im Rahmen einer Kooperation mit der Technischen Universität Braunschweig von [REDACTED] in der Arbeitsgruppe von [REDACTED] erhoben. AOM Rechnungen wurden von [REDACTED] ausgeführt. Die Mössbauer Spektren wurden von [REDACTED] gemessen und die Temperaturabhängigkeit der Hyperfein-Parameter mittels einer erweiterten Voigt basierten Analyse von [REDACTED] verfeinert. Die magnetischen Messungen für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurden von [REDACTED] durchgeführt. [REDACTED] stellte die spezifische Wärmedaten für die unmagnetische Probe  $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  zur Verfügung. In diese Arbeit sind die folgenden vorab veröffentlichten Publikationen eingeflossen. Abbildungen, die in geänderter Form aus den Publikationen entnommen wurden, sind entsprechend gekennzeichnet.

**Weber, A. K.**, Panthöfer, M., Möller, A., Reactivity of  $\text{FeMoO}_4$  in CsCl Fluxes and Formation of the Salt-Inclusion Type of Compounds. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 10108–10115.

**Weber, A. K.**, Denisova, K., Lemmens P., Möller, A., Configuration of the Dimolybdate in Salt Inclusion Type of Compounds,  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  (X = Cl, Br and I). *Z. anorg. allg. Chem.* **2023**, *649*, e202300199.

Kubičková, L., **Weber, A. K.**, Panthöfer, M., Möller, A., Role of Orbital Dynamics in a Frustrated and Magnetocaloric Compound (Proposal Oak Ridge) **2024**, IPTS-31426.

Kubičková, L., **Weber, A. K.**, Panthöfer, M., Calder, S., Möller, A.,  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  - A Strongly Frustrated Magnet with Orbital Degrees of Freedom and Magnetocaloric Properties, *Chem. Mater.* **2024**, *36*, 7016–7025.

Die Strukturdaten für die Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit X = Cl, Br, I (X = Cl: RT und 150 K) sowie für  $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{ACl}$  mit A = Rb und K und für  $(\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*)\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot (\text{A}_{1-y}\text{A}_y^*)\text{Cl}$  mit A = Cs, Rb und  $\text{A}^* = \text{Cs, Rb und K}$  und  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$  sind als CIF Files mit den Nummern (138076, 2307836, 2307813, 2307812, 138081, 138080, 138077, 138078, 138079, 138082, 138075) in der ICSD Datenbank hinterlegt.







## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Reaktivität von  $\text{FeMoO}_4$  in  $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen untersucht, wobei die Analyse der Produkte durch Röntgenbeugung an Pulvern durchgeführt wurde. Hierbei findet eine Metathesereaktion zu  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{CsCl}$  statt. Zusätzlich wird durch Zersetzung von Molybdat in der Schmelze die Salzeinschlussverbindung  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  als Nebenprodukt gebildet, deren Anteil durch Erhöhung der Reaktionstemperatur gesteigert werden kann. In Anwesenheit von  $\text{CsVO}_3$  wird die Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  begünstigt. Unterhalb der Schmelztemperatur wird diese als Hauptprodukt erhalten. Bei Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  wird durch Bildung von schwerlöslichem  $\text{BaMoO}_4$  der Molybdatgehalt reduziert, wodurch die Entstehung von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  unterdrückt werden kann.

Alkalimetalldimolybdate (formale Summenformel  $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{A} = \text{Cs, Rb, K}$ ) wurden als Vorstufen von Salzeinschlussverbindungen thermisch untersucht und die Strukturmodelle mit MAPLE- und Chardi-Rechnungen analysiert. Die Betrachtung der effektiven Koordinationszahlen (ECoN) zeigt, dass die Molybdate eine tetraedrische Umgebung aufweisen und deshalb alternativ als Adduktspezies  $\text{A}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  zu beschreiben sind. Die Anlagerung von  $\text{MoO}_3$  an die Orthomolybdate  $\text{A}_2\text{MoO}_4$  ist hierbei abhängig von der Größe und Polarisierbarkeit der Alkalimetalle. Zusätzlich wurde eine Hochtemperaturmodifikation von  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  gefunden und die Struktur mittels Rietveld-Analyse in der Raumgruppe *Ama2* isotyp zu  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  verfeinert.

Die Bildung von Salzeinschlussverbindungen des Typs  $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{AX}$  ( $\text{A} = \text{Cs, Rb, K}$  und  $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) wurde durch thermische Analyse in zwei Schritten über die Bildung der Adduktspezies  $\text{A}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  nachvollzogen. Alle Salzeinschlussverbindungen kristallisieren in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  und bestehen aus einer linearen Pyromolybdateinheit mit ekliptischer Konformation ( $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ ), welche zentriert innerhalb einer Hetero-Honigwabenstruktur ( $\infty^2[\text{AX}]$ ) vorliegt. Für Verbindungen mit gemischter Alkalimetallkationenbesetzung wird die Lage innerhalb des Hetero-Honigwabennetzwerkes bevorzugt durch das größere und *Pearson*-weichere Kation besetzt. Durch Halogenide unterschiedlicher Größe ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) wurden die Grenzen des Strukturmodells ausgetestet. Zudem konnten für die effektive Koordinationszahl der Alkalimetallage innerhalb des Hetero-Honigwabennetzwerkes mit zunehmender Größe des Halogenids nahezu konstante Werte erhalten werden.

Für die Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  wurde durch Tieftemperatur-Röntgenbeugungsexperimente und Raman-Spektroskopie eine strukturelle Phasenumwandlung bei  $\approx 150$  K in die Raumgruppe *Cmcm* beobachtet. Hierbei kommt es durch Verzerrung der Hetero-Honigwaben und Auslenkung des verbrückenden Sauerstoffes, zu einer Winkelung der Pyromolybdateinheit. Durch die sterische Hinderung der apikalen Cs-Lagen bleibt die ekliptische Konformation jedoch erhalten. In  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$  wird eine strukturelle Phasenumwandlung durch das *Pearson*-weichere Iodid verhindert.

$\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurde durch Mössbauerspektroskopie und Messungen von magnetischen Daten charakterisiert. Die Verbindung kristallisiert in der Langbeinit-Struktur mit zwei kristallographisch unterscheidbare Fe-Lagen, welche ein doppeltes Trilliumgitter ausbilden. Durch Angular Overlap Berechnungen wurden die Grundzustände der Fe-Lagen, die sich durch unterschiedliche Auslenkungen aus den Zentren der Oktaeder und der daraus resultierenden Verzerrung (Streckung/Stauchung) unterscheiden, bestimmt. Bezogen auf das effektive magnetische Moment wird eine *easy-axis*- und *easy-plane*-Anisotropie in Abhängigkeit vom magnetischen Grundzustand erhalten.  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ist ein Antiferromagnet mit einer Curie-Weiss-Temperatur von  $\theta_{\text{CW}} \approx -22$  K und einem hohen Frustrationsparameter von  $f \approx 22$ , was auf die geometrische Frustration der equilateralen Dreiecke im Trilliumnetzwerk zurückzuführen ist.



## Abstract

In this work, the reactivity of  $\text{FeMoO}_4$  in  $\text{CsCl}$  salt fluxes was investigated, where the analysis of the products was carried out by X-ray diffraction on powders. A metathesis reaction to  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  and  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{CsCl}$  takes place. In addition, the salt inclusion compound  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  is formed as a by-product by decomposition of molybdate in the melt. The amount of  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  can be increased by higher reaction temperatures. In the presence of  $\text{CsVO}_3$ , the formation of  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  is favored. Below the melting temperature, this is obtained as the main product. With the addition of  $\text{BaCl}_2$ , the molybdate amount is reduced by the formation of slightly soluble  $\text{BaMoO}_4$ , whereby the formation of  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  can be suppressed.

Alkalimetaldimolybdates (empirical formula  $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{A} = \text{Cs, Rb, K}$ ) were thermal investigated as precursors of salt inclusion compounds. The structure were analyzed with MAPLE and Chardi calculations. Consideration of the effective coordination numbers (ECoN) shows that the molybdates exhibit a tetrahedral environment. Therefore, the compounds can alternatively be described as adduct species  $\text{A}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ . The bonding of  $\text{MoO}_3$  to the orthomolybdates  $\text{A}_2\text{MoO}_4$  depends on the size and polarizability of the alkalimetals. In addition, a high-temperature modification of  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  was found and the structure was refined by Rietveld analysis in the space group *Ama2* isotype to  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ . The formation of salt inclusion compounds of the type  $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{AX}$  ( $\text{A} = \text{Cs, Rb, K}$  and  $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) was investigated by thermal analysis in two steps via the formation of the adduct species  $\text{A}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ . All salt inclusion compounds crystallize in the *P6<sub>3</sub>/mmc* space group and consist of a linear pyromolybdate unit with an ecliptic conformation ( $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ ) centered within a hetero-honeycomb structure ( $\infty^2[\text{AX}]$ ). For compounds with mixed alkali metal cation occupation, the site within the hetero-honeycomb lattice is preferentially occupied by the larger and *Pearson* softer cation. The limits of the structural model were tested using halides of different sizes ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ). In addition, almost constant values were obtained for the effective coordination number of the alkali metal site within the hetero-honeycomb lattice with increasing size of the halide.

For the compound  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$ , a structural phase transition at  $\approx 150$  K into the space group *Cmcm* was observed by low-temperature X-ray diffraction experiments and Raman spectroscopy. Here, distortion of the hetero-honeycombs and displacement of the bridging oxygen leads to an bending of the pyromolybdate unit. However, the ecliptic conformation is maintained due to the steric hindrance of the apical Cs-sites. In  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$ , a structural phase transition is prevented by the *Pearson* softer iodide.

$\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  was characterized by Mössbauer spectroscopy and measurement of the magnetic data. The compound crystallizes in the langbeinite structure with two crystallographically distinguishable Fe-sites, which form a double trillium lattice. Angular overlap calculations were used to determine the ground states of the Fe-sites, which differ due to different displacements from the centers of the octahedra and the resulting distortion (stretching/compression). In terms of the effective magnetic moment, an *easy-axis* and *easy-plane* anisotropy is obtained as a function of the magnetic ground state.  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  is an antiferromagnet with a Curie-Weiss temperature of  $\theta_{\text{CW}} \approx -22$  K and a high frustration parameter of  $f \approx 22$ , which is due to the geometric frustration of the equilateral triangles in the trillium lattice.



*"Träum dir dein Leben schön und mach aus diesen Träumen eine Realität"*

Marie Curie



## Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström
A	Alkalimetall
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Gitterkonstanten
AOM	Angular Overlap Modell
$B_{\text{iso}}$	isotroper B-Wert
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
$C$	Curiekonstante
CIF	crystallographic information file
$C_m$	magnetischer Anteil der spezifischen Wärme
cm	Zentimeter
$C_p$	spezifische Wärme
d	Tage
$d$	Abstand
DSC	Differenzkalorimetrie
DTA	Differenz-Thermoanalyse
E	Erdalkalimetall
$e$	Elementarladung
ECoN	effektive Koordinationszahl
emu	electromagnetic unit
$f$	Frustrationsparameter
$fc$	field cooled
FWHM	Full Width at Half Maximum
Gew%	Gewichtsprozent
(g)	gasförmig
$g_{\text{eff}}$	Lande-Faktor
gof	goodness of fit
$H$	Feld
h	Stunde
HT	Hochtemperatur
$I$	Intensität
K	Kelvin
$k$	Propagationsvektor
$k_B$	Boltzmann-Konstante
kJ	Kilojoule
KZ	naive Koordinationszahl
(l)	flüssig
M	Metall
$M$	molare Masse
$M$	Magnetisierung
$m$	Masse
$m, n$	Anzahl der Moden
MAPLE	Madelunganteil der Gitterenergie
mbar	Millibar

MEFIR	mittlerer effektiver Ionenradius
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mol%	Molprozent
<i>m.p.</i>	Schmelzpunkt
$N_A$	Avogadro-Konstante
nm	Nanometer
<i>p</i>	Druck
PXRD	Pulverröntgendiffraktometrie
pm	Pikometer
$Q$	Streuvektor
$QS$	Quadrupolaufspaltung
RT	Raumtemperatur
$R$	universelle Gaskonstante
<i>r</i>	Radius
$R_{wp}$	gewichtete Profil R-Werte
$S$	Spin
s	Sekunde
(s)	fest
(solv)	solvatisiert
$S_m$	magnetische Entropie
$T$	Temperatur
$T_{max}$	Maximaltemperatur
T	Tesla
t	Tonne
<i>t</i>	Zeit
TG	Thermogravimetrie
$T_N$	Neel-Temperatur
TT	Tieftemperatur
$V$	Volumen
$V_m$	Volumeninkrement
X	Anion
$Z$	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
<i>zfc</i>	zero field cooled
$\angle$	Winkel
°	Grad
$\alpha$	Madelungkonstante
$\alpha_a, \alpha_c$	thermischer Ausdehnungskoeffizient der <i>a</i> - oder <i>c</i> -Gitterkonstante
$\Delta$	Änderung
$\epsilon_0$	Permittivität des Vakuums
$\Theta$	Winkel
$\theta_{CW}$	Curie-Weiss-Temperatur
$\theta_{D,E}$	Debye- und Einsteintemperaturen
$\lambda$	Wellenlänge

$\mu_0$	Permeabilität des Vakuums
$\mu_B$	Bohrsches Magneton
$\mu_{\text{eff}}$	effektives magnetisches Moment
$\mu\text{W}$	Mikrowatt
$\nu$	Frequenz
$\rho$	kristallographische Dichte
$\sigma_{\text{TR}}$	Transportrate
$\chi$	magnetische Suszeptibilität



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>6</b>
2.1	Charakterisierungsmethoden	6
2.1.1	Röntgenbeugung an Pulvern	6
2.1.2	Thermoanalytische Messungen	7
2.1.3	Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen	9
2.1.4	Messung der spezifischen Wärme	9
2.1.5	Raman-Spektroskopie	9
2.1.6	Mössbauer-Spektroskopie	10
2.2	Experimentelle Methoden	10
2.2.1	Synthese von Ausgangsverbindungen	10
2.2.2	Reaktionen von $\text{FeMoO}_4$ in CsCl Salzschnmelzen	10
2.2.3	Synthese von Salzeinschlussverbindungen des Typs $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{AX}$	11
2.2.4	Synthese von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	12
2.3	Verwendete Chemikalien, Geräte und Programme	13
2.3.1	Verwendete Chemikalien	13
2.3.2	Verwendete Geräte	13
2.3.3	Verwendete Programme	14
<b>3</b>	<b>Reaktivität von <math>\text{FeMoO}_4</math> in CsCl-Salzschnmelzen</b>	<b>19</b>
3.1	Literaturüberblick	19
3.2	Thermische Analyse von $\text{FeMoO}_4$ in CsCl-Salzschnmelzen	20
3.3	Röntgenographische Charakterisierung der Produkte aus der Umsetzung von $\text{FeMoO}_4$ in CsCl-Salzschnmelzen	21
3.3.1	Temperaturabhängigkeit der Reaktion	24
3.3.2	Untersuchung von möglichen Zersetzungsreaktionen	26
3.4	Reaktionsablauf für die Umsetzung von $\text{FeMoO}_4$ in CsCl-Schnmelzen	32
3.5	Weitere Einflüsse auf die Reaktivität von $\text{FeMoO}_4$ in CsCl-Salzschnmelzen	33
3.5.1	Einfluss von $\text{BaCl}_2$	33
3.5.2	Einfluss von $\text{CsVO}_3$	37
3.5.3	Einfluss eines Temperaturgradienten	42
3.6	Zusammenfassung	46
<b>4</b>	<b>Alkalimetalldimolybdate</b>	<b>47</b>
4.1	Literaturüberblick	47
4.2	Synthese von Alkalimetalldimolybdaten	48

4.3	Strukturelle Phasenumwandlung von $K_2Mo_2O_7$ . . . . .	50
4.3.1	Verfeinerung der Struktur von der Hochtemperaturmodifikation . . . . .	50
4.3.2	Thermoanalytische Untersuchung des Phasenübergangs . . . . .	52
4.4	Struktursystematik von Alkalimetalldimolybdaten . . . . .	53
4.4.1	Ermittlung des Coulombanteils der Gitterenergie (MAPLE) . . . . .	53
4.4.2	Betrachtung der effektiven Koordinationssphären für die Alkalimetalldimolybdate mit Hilfe von MAPLE Rechnungen . . . . .	54
4.4.3	Diskussion der Ladungsverteilung mit Hilfe von Chardi Rechnungen . . . . .	57
4.5	Thermoanalytische Untersuchungen an Alkalimetalldimolybdate . . . . .	57
4.6	Zusammenfassung . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Reaktivitätsuntersuchungen zur Darstellung von <math>A_2Mo_2O_7 \cdot AX</math></b> . . . . .	<b>61</b>
5.1	Literaturüberblick . . . . .	61
5.2	Bildung von Salzeinschlussverbindungen des Typs $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$ . . . . .	63
5.2.1	Bildung von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$ . . . . .	63
5.2.2	Bildung von $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$ . . . . .	68
5.2.3	Bildung von $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$ . . . . .	73
5.3	Bildung von Salzeinschlussverbindungen mit gemischter Alkalimetallbesetzung . . . . .	79
5.3.1	Bildung von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$ . . . . .	79
5.3.2	Bildung von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$ . . . . .	85
5.3.3	Bildung von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$ . . . . .	90
5.4	Bildung von Salzeinschlussverbindungen mit gemischter Halogenidbesetzung . . . . .	97
5.5	Betrachtung von Salzeinschlussverbindungen des Typs $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$ mit MAPLE und Chardi . . . . .	98
5.5.1	Ermittlung des Coulombanteils der Gitterenergie . . . . .	98
5.5.2	Diskussion der MEFIR und ECoN Werte . . . . .	100
5.5.3	Betrachtung der Ladungsverteilung . . . . .	106
5.6	Zusammenfassung . . . . .	107
<b>6</b>	<b>Strukturelle Phasenumwandlung von <math>Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl</math></b> . . . . .	<b>108</b>
6.1	Literaturüberblick . . . . .	108
6.2	Tiefemperatur-Röntgenbeugung . . . . .	109
6.3	Ramanspektroskopische Untersuchungen . . . . .	112
6.3.1	Gruppentheoretische Analyse und Zuordnung der Raman Moden und Zuordnung eines Einkristall-Ramanspektrums von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsI$ . . . . .	112
6.3.2	Vergleich der Ramanspektren von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$ bei Raumtemperatur . . . . .	114
6.3.3	Vergleich der temperaturabhängigen Ramanspektren von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$ ( $X = Cl, I$ ) . . . . .	115
6.3.4	Zuordnung der Gitterschwingungen für $A_2Mo_2O_7 \cdot ACl$ . . . . .	118
6.4	Spezifische Wärme von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$ . . . . .	119
6.5	Zusammenfassung . . . . .	121
<b>7</b>	<b>Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von <math>Cs_2Fe_2(MoO_4)_3</math></b> . . . . .	<b>122</b>
7.1	Literaturüberblick . . . . .	122
7.2	Synthese und Struktur von $Cs_2Fe_2(MoO_4)_3$ . . . . .	123
7.3	Beschreibung der elektronischen Zustände für Eisen in $Cs_2Fe_2(MoO_4)_3$ . . . . .	126
7.3.1	Angular Overlap Modell Berechnungen . . . . .	126
7.3.2	Temperaturabhängige Mössbauerspektren . . . . .	127

---

7.4	Magnetische Daten von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . . . . .	129
7.5	Spezifische Wärme von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . . . . .	130
7.6	Zusammenfassung . . . . .	134
<b>8</b>	<b>Anhang</b> . . . . .	<b>135</b>

# 1 Motivation

Fumarole (vulkanische Dampfaustrittsstellen) sind Fundorte für Mineralien. Die Klassifizierung erfolgt nach der Temperatur und der Art der Austrittsgase. [1] Ein Beispiel für einen Fundort von vulkanischen Mineralien bei Fumarolen ist der Tobatchik Vulkan in der Region Kamtschatka im Osten von Russland. Hier konnten nach den Ausbrüchen von 1975/1976 und 2012/2013 [2] zahlreiche Mineralien gefunden und charakterisiert werden. [3] Die Bedingungen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (Temperaturbereich 200 °C bis  $\approx 800$  °C [3]) begünstigen die Bildung von multianionischen Verbindungen, welche aus Oxometallaten und Halogeniden bestehen. [4–6] Arsenhaltige Mineralien, wie beispielsweise Arsmirandit  $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{FeO}_8(\text{AsO}_4)_8\text{Cl}_5$  und Lehmannit  $\text{Na}_{18}\text{Cu}_{12}\text{TiO}_8(\text{AsO}_4)_8\text{FCl}_5$  [7], wurden in Temperaturbereichen von  $\approx 500$ –750 °C gebildet. [3] Im Temperaturbereich oberhalb von 250–500 °C können Mineralien, wie Wulffit  $\text{K}_3\text{NaCu}_4\text{O}_2(\text{SO}_4)_4$  und Parawulffit  $\text{K}_5\text{Na}_3\text{Cu}_8\text{O}_4(\text{SO}_4)_8$  [8], direkt auskristallisieren. [3] Weitere Beispiele für multianionische Mineralien sind Chubarovit  $\text{KZn}_2(\text{BO}_3)\text{Cl}_2$  [9], Parageorgbokiit  $\beta\text{-Cu}_5\text{O}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$  [10] und Kryptochalcit  $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{O}(\text{SO}_4)_5$  [11]. Neben multianionischen Verbindungen wurden dort auch Mineralien gefunden, welche in der Langbeinitstruktur kristallisieren, wie  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ . [12] Molybdathalogenide sind dagegen selten, ein Beispiel hierfür ist das Mineral Parkinsonit  $\text{Pb}_7\text{MoO}_9\text{Cl}_2$ . [13]

In multianionischen Verbindungen liegen verschiedene Anionenspezies innerhalb einer Struktur vor. [4] Beispiele hierfür sind Oxonitride, wie  $\text{EMO}_2\text{N}$  (E = Sr, Ba, M = Nb, Ta) [14], Oxohalogenide, wie  $\text{LaSrMnO}_4\text{F}$  [15] und Oxohydride, wie  $\text{SrVO}_2\text{H}$  [16]. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Anionen, wie die Ionengröße, die Ladung, die Polarisierbarkeit und die Elektronegativität, führen zu Herausforderungen in der Synthese, vor allem wenn es zur gleichzeitigen Koordination an ein Kationenzentrum kommt (siehe auch 2. Pauling'sche Regel [17]). [4, 5] Ein Beispiel für eine Verbindung mit gemischten Koordinationspolyedern ist  $\text{FeMoO}_4\text{Cl}$ . Hier liegen stark verzerrte  $\text{FeO}_4\text{Cl}_2$ -Oktaeder vor, weshalb die Verbindung besser als Schichtstruktur bestehend aus eckenverknüpften quadratisch-pyramidalen  $\text{FeO}_4\text{Cl}$ -Polyedern und  $\text{MoO}_4$ -Tetraedern beschrieben werden kann. [18, 19] Durch den strukturdirigierenden Einfluss verschiedener Anionen können niedrigdimensionale Strukturen mit einstellbaren physikalischen Eigenschaften erhalten werden. [4–6, 20] In  $\text{TiOCl}$ , welches über eine Transportreaktion zugänglich ist [21], liegt eine oktaedrische Umgebung der Ti-Kationen vor. In dieser van der Waals Materialklasse sind allerdings durch Verzerrung  $[\text{TiO}]$ -Doppelschichten vorhanden, welche durch  $\text{Cl}^-$ -Schichten separiert sind. Im Fall von  $\text{TiOCl}$  kommt es zu einem inkommensurablen Spin-Peierls-Übergang mit Frustration innerhalb der Schichten. [22] Durch Redoxreaktionen sind die Verbindungen  $\text{Na}_5[\text{MO}_2][\text{X}]$  (M = Co, Ni, X =  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ) zugänglich, welche ungesättigte Koordinationssphären besitzen und als inverse Perowskit-Varianten zu klassifizieren sind. [23] Aus Solvothermalsynthesen sind Salzeinschlussverbindungen des Typs  $[\text{Ba}_2\text{X}]\text{Cu}(\text{OH})[\text{V}_2\text{O}_7]$  (X = Cl, Br) zugänglich. In diesen liegen eine Hetero-Honigwabenstruktur neben isolierten Pyrovanadateinheiten, sowie isolierte magnetische  ${}^1_\infty[\text{Cu}(\text{OH})]$ -Ketten vor. [24]

In dieser Arbeit wurden verschiedene etablierte Festkörpermethode zur Synthese der Verbindungen verwendet. Unter anderem wurde die *Tamman*-Regel genutzt, welche besagt, dass die Mobilität, bzw. Defektkonzentration bei circa 2/3 der Schmelztemperatur erheblich steigt. [25] Im Vergleich zu Reaktionen in der Gasphase, bzw. in der Flüssigphase, ist die Mobilität von Festkörperreaktionen deutlich

verringert. Für die Erhöhung der Diffusion durch Vergrößerung der Kontaktflächen und Verringerung der Diffusionswege, wurden die Edukte in einer Achatreibschale homogenisiert und das Pulver vor der Umsetzung gepresst. [26, 27] Salzschnmelzen können als reaktives Hochtemperaturlösungsmittel verwendet werden. Hierbei werden beispielsweise Metalle und Oxide in der Schmelze gelöst, was zu einer Verringerung der Synthesetemperatur führt. Hierdurch können potentiell metastabile Phasen erhalten werden. [28] Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, welche Salzeinschlussverbindungen aus den Systemen  $\text{FeMoO}_4$ – $\text{CsCl}$ , bzw.  $\text{A}_2\text{MoO}_4$ – $\text{MoO}_3$ – $\text{AX}$  ( $\text{A} = \text{Cs, Rb, K}$  und  $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) auskristallisieren. Zudem wurde mit Hilfe von thermoanalytischen Daten die Reaktivität genauer betrachtet.

## 2 Experimentelle Methoden

### 2.1 Charakterisierungsmethoden

#### 2.1.1 Röntgenbeugung an Pulvern

##### Flachträgermessungen

Das jeweilige Produkt wurde für die Messung in einer Achatreibschale homogenisiert und auf eine Polyvinylacetatfolie aufgebracht, welche zuvor mit Paraffinöl bestrichen wurde. Die Probe wurde mit einer zweiten Polyvinylacetatfolie verschlossen und auf einen Klickträger eingesetzt. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur auf dem STOE Stadi P Pulverdiffraktometer der Firma STOE&Cie GmbH Darmstadt in Transmissionsgeometrie. Für die Messung wurde eine Molybdänröhre (Molybdän  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ), ein Germanium(111)-Monochromator und ein Dectris MYTHEN 1k Detektor verwendet. Als externer Standard wurde NIST SRM 660c ( $\text{LaB}_6$ ) genutzt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden in einem Bereich von  $1.5\text{--}47^\circ$  gemessen, während für unempfindliche Proben die Messung von  $1.5^\circ$  bis  $61.5^\circ$  stattfand. Die Auflösung betrug hierbei  $0.015^\circ$ .

##### Kapillarmessungen

Für eine interne Nullpunktkorrektur wurden für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und die in der Literatur unbekanntenen Proben zusätzlich Messungen in Kapillaren durchgeführt. Hierfür wurde die jeweilige Probe über Nacht im Vakuum getrocknet und im Achatmörser homogenisiert. Das Pulver wurde in eine Glaskapillare (Durchmesser: 0.3 mm, Glasdicke: 0.01 mm) gefüllt, abgeschmolzen und mit Wachs auf einem Pin befestigt. Dieser wurde auf den Goniometerkopf aufgesetzt und vertikal zum Röntgenstrahl ausgerichtet. Über einen Motor wurde die Kapillare während der Messung rotiert. Der übrige Messaufbau kann dem Abschnitt zu Messungen im Flachträger entnommen werden, wobei zwei MYTHEN 1k Detektoren verwendet wurden. Die Messdauer entsprach 1 h und der Winkelbereich betrug  $1\text{--}74.5^\circ$ . Nach der Messung wurden die Proben der Salzeinschlussprodukte ( $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{AX}$  und  $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^* \text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{A}_{1-y}\text{A}_y^* \text{X}$   $\text{A} \neq \text{A}^* = \text{Cs, Rb, K}$  und  $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ) in flüssigen Stickstoff getaucht und erneut gemessen.

##### Tiefentemperaturmessungen

Für die Proben  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  wurden Tieftemperatur-Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Hierfür wurden Kapillaren, wie im Kapitel zuvor beschrieben, präpariert und aufgesetzt. Die Kapillare wurde über einen Kryostatenkopf der Firma Oxford Instruments (Cryostream800) mittels eines trockenen  $\text{N}_2$ -Stroms gekühlt. Um Eisbildung durch Kondenswasser während der Messung zu minimieren, wurde die Kapillare mit Paraffinöl bestrichen und diese möglichst vertikal justiert, um Verwirbelungen während der Rotation gering zu halten. Zusätzlich wurde die Kapillare soweit gekürzt, so dass diese nicht aus dem Trockengasbereich des Kryostaten herausragte (siehe Abbildung 2.1). Hierdurch sollte die Eisbildung auf dieser Seite verhindert werden, da es durch das zusätzliche Gewicht von Eis zu einer Auslenkung der Kapillare und somit einer Verfälschung der Gitterkonstanten kommen kann. Die Kühlrate

betrug 6 K/min. Vor jeder Messung wurde auf 340 K geheizt. Für die 100 K und 150 K Messungen, wurde direkt auf die Temperatur abgekühlt und die Messung gestartet. Nach den Messungen wurde die Probe auf 340 K geheizt. Für die übrigen Messungen (200–300 K) wurden die Kapillaren auf 200 K abgekühlt und gemessen. Anschließend wurde ein Temperaturprogramm gefahren, wobei in 10 K Schritten die Temperatur gehalten und eine Messung gestartet wurde. Die Messzeit betrug 4 min, was einem Winkelbereich von  $1\text{--}74.5^\circ$  entspricht. Während bei der 100 K eine deutliche Eisbildung zu beobachten war, konnte die 150 K, sowie die Messungen bei höheren Temperaturen nahezu eisfrei erhalten werden.

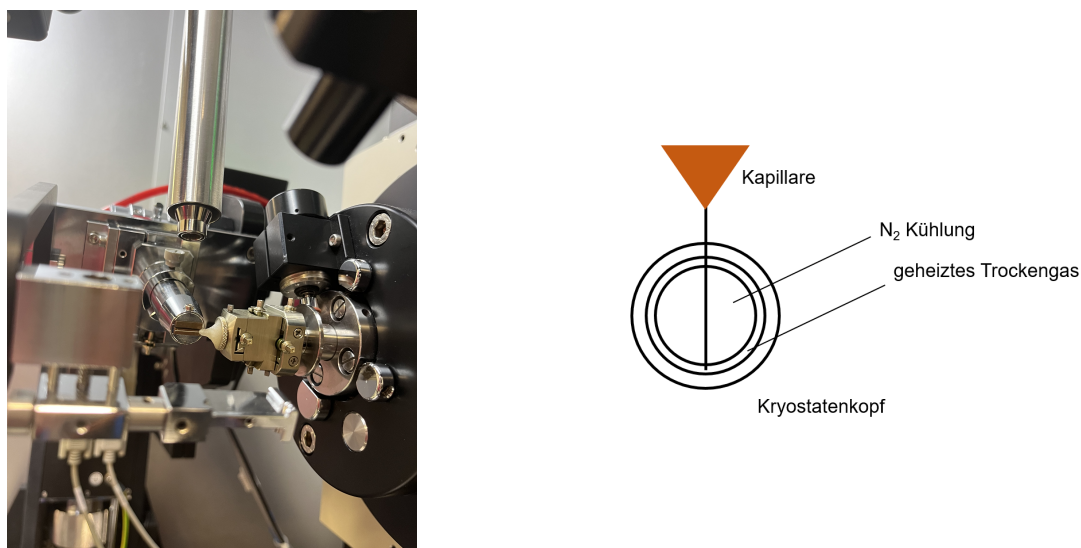


Abbildung 2.1: Links ist der Tieftemperaturaufbau für die Messung von Röntgenbeugung an Pulvern in Kapillaren zu sehen. Rechts ist die ideale Ausrichtung der Kapillare skizziert (Ansicht von unten). Hierbei sollte die Kapillarenspitze nicht über die Trockengaseinheit des Kryostatenkopfes hinausragen, um an dieser Seite Eisbildung zu verhindern.

## 2.1.2 Thermoanalytische Messungen

### Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG)

Thermische Analyse wurde mittels DTA-TG Messungen mit einem STA 449 Jupiter F3 (Netzsch) Gerät mit der Software NETZSCH Messung (Version 6.0.0) [29] durchgeführt. Eduktmischungen und reine Verbindungen wurden allgemein in Korundtiegeln mit Deckeln mit einer Heizrate von  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  und einem Ar-Strom von  $25\text{ mL}/\text{min}$  gemessen. Weitere Bedingungen für die einzelnen Messungen können Tabelle 2.1 entnommen werden. Innerhalb der Kühlkurve kommt es durch das Umschalten von Heizen auf Kühlen (und umgekehrt) zu Schwankungen in der Messkurve (bis zu  $100\text{ }^\circ\text{C}$  nach dem Umschalten). Diese haben die Form von zwei breiten Effekten, welche allerdings gerätespezifisch sind und in jeder Messung auftreten.

Eduktmischungen	Anzahl Messzyklen	$T_{\max}$ (°C)	Verbindung	Anzahl Messzyklen	$T_{\max}$ (°C)
			CsCl	2	800
FeMoO <sub>4</sub> + 3 CsCl	2	800			
Cs <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + 3 CsCl	2	900			
			CsVO <sub>3</sub>	2	700
CsVO <sub>3</sub> + FeMoO <sub>4</sub> + 3 CsCl	2	700			
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub>	2	700			
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub>	2	700			
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub>	2	700			
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + CsCl	2	700	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·CsCl	2	700
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + CsBr	1	610	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·CsBr	1	610
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + CsI	1	550	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·CsI	1	550
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + RbCl	2	700			
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + RbBr	2	610			
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + RbI	1	570	Rb <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·RbI	1	550
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + KCl	2	700			
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + KBr	2	610			
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + KI	1	550	K <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·KI	1	550
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + RbCl	2	700			
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + KCl	2	700			
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + CsCl	2	700			
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + KCl	2	700			
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + CsCl	2	700			
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + RbCl	2	700			
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + RbBr	2	610			
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + KBr	2	610			
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + CsBr	2	610			
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + KBr	2	610			
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + CsBr	2	610			
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + RbBr	2	610			
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + RbI	1	570	Cs <sub>1.2</sub> Rb <sub>0.8</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·Cs <sub>0.8</sub> Rb <sub>0.2</sub> I	1	550
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + KI	1	550	Cs <sub>1.2</sub> K <sub>0.8</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·Cs <sub>0.8</sub> K <sub>0.2</sub> I	1	550
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + CsI	1	570	Rb <sub>1.5</sub> Cs <sub>0.5</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·Rb <sub>0.5</sub> Cs <sub>0.5</sub> I	1	550
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + KI	1	550	Rb <sub>1.05</sub> K <sub>0.95</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·Rb <sub>0.95</sub> K <sub>0.05</sub> I	1	550
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + CsI	1	550	K <sub>1.7</sub> Cs <sub>0.3</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·K <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.7</sub> I	1	550
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + MoO <sub>3</sub> + RbI	1	570	K <sub>1.6</sub> Rb <sub>0.4</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·K <sub>0.4</sub> Rb <sub>0.6</sub> I	1	550

Tabelle 2.1: Eingesetzte Verbindungen bzw. Eduktmischungen der einzelnen DTA-TG Messungen mit Anzahl der Messzyklen, sowie der Höchsttemperatur.

### Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Für die Messung der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) von K<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> wurde die Probe in einen Aluminiumtiegel gefüllt und mit einem Deckel verschlossen. Die Messung wurde mit einem DSC 3 + Gerät der Firma Mettler Toledo unter Argon (5 mL/min) mit einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt. Insgesamt wurden zwei Zyklen gemessen, wobei nach jeder Heiz- bzw. Abkühlkurve die Temperatur für 10 min gehalten wurde.

### 2.1.3 Magnetisierungs- und Suszeptibilitätsmessungen

Die Messung von Magnetisierungskurven und Suszeptibilitäten von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurden mit der Option VSM (Vibrating Sample Magnetometer) auf einem kryogenfreiem System zur Messung physikalischer Eigenschaften (PPMS DynaCool 9) der Firma Quantum Design gemessen. Hierfür wurde zunächst aus der Pulverprobe mit Hilfe eines Presswerkzeugs (Durchmesser: 8 mm, 5 t) ein Pellet geformt. Aus diesem Pressling wurde ein Stück herausgebrochen, in Polyethylenfolie eingewickelt und in einen Polypropylen-Probenhalter der Firma Quantum Design eingepackt. Die Messung der Suszeptibilität  $\chi$  erfolgte in einem Temperaturbereich von 2 bis 300 K mit festgelegtem logarithmischen Abstand zwischen den Punkten. Das angelegte Feld betrug hierbei  $\mu_0 H = 1, 2, 3, 5$  und 8 T. Bei der Messung wurde zwischen zfc (zero-field-cooled) und fc (field-cooled) unterschieden. Für zfc wurde im 0-Feld abgekühlt und die Messung mit angelegtem Feld bei tiefen Temperaturen gestartet. Für fc wurde mit angelegtem Feld von hohen zu tiefen Temperaturen gemessen. Die Suszeptibilität  $\chi$  hängt mit dem Feld  $\mu_0 H$  und der Magnetisierung  $M$  wie in Gleichung 2.1 [30] beschrieben zusammen.

$$\chi = \frac{M}{\mu_0 H} \quad (2.1)$$

Für die molare Suszeptibilität  $\chi$  pro Eisen wurde eine diamagnetische Korrektur ( $-1.24 \cdot 10^{-4}$  emu/mol) durchgeführt.

Die Magnetisierung  $M$  wurde für die Temperaturen  $T = 1.8, 5, 10, 15$  und 20 K in einem Feld  $\mu_0 H$  von 0 bis 8 T gemessen.

### 2.1.4 Messung der spezifischen Wärme

Für die Messungen der spezifischen Wärme wurden die Pulverproben  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) und  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  zunächst mit Hilfe eines Presswerkzeugs (Durchmesser: 8 mm, 5 t) zu einem Pellet geformt. Für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  wurde der Pressling in einer evakuierten und verschlossenen Kieselglasampulle bei  $2/3$  der Temperatur des Schmelzpunktes ( $\approx 370$  °C) getempert. Die Proben wurden auf einem kryogenfreien Gerät zur Messung physikalischer Eigenschaften mit der Option Heat Capacity (PPMS DynaCool 9, Quantum Design) gemessen. Hierfür wurde zunächst eine Addenda (Fett und Puck) gemessen (Nullfeld,  $T = 300-2$  K) und im Anschluss ein Bruchstück der Probe auf dem Fett angebracht. Die Messungen von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) wurden in einem Temperaturbereich von  $T = 300-2$  K im Nullfeld mit einer linearen Punktdichte gemessen. Die Messungen von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurden im gleichen Temperaturbereich mit einem angelegten Feld von  $\mu_0 H = 0, 1, 3, 5$  und 8 T mit einer logarithmischen Punktdichte durchgeführt. Bei allen Messungen wurden pro Temperaturpunkt drei Messpunkte erhoben, welche vor der Anpassung der Daten gemittelt wurden.

### 2.1.5 Raman-Spektroskopie

Ramanspektren wurden an einem Jobin Yvon LabRam HR800 Micro Raman-Spektrometer mit einem 50x-Objektiv gemessen. Die Messungen erfolgten in quasi-Backscattering Geometrie, wobei als Laserquelle ein Nd:YAG-Laser ( $\lambda = 532$  nm) mit einer Leistung von 30  $\mu\text{W}$  zum Einsatz kam. Die Tieftemperaturmessungen an Pulverproben von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ ) wurden in einem Temperaturbereich von  $T = 4-300$  K durchgeführt. Alle Raumtemperaturmessungen wurden an Pulvern in einem Bereich von  $\nu = 10-1300$   $\text{cm}^{-1}$  gemessen. Zusätzlich wurden Polarisationspektren (xx und xy-Geometrie) an einem länglichen  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$ -Einkristall bei 4 K durchgeführt. Der Kristall wurde einmal vertikal und einmal

horizontal vermessen.

### 2.1.6 Mössbauer-Spektroskopie

Transmissions-Mössbauer-Spektren wurden in einem speziell angefertigten Aufbau mit einem Kryostaten C2 von Montana Instruments mit einer  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle gemessen. 28.76 mg von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurden in 119.92 mg Paraffin homogenisiert und zwischen zwei Polyethylenscheiben (Durchmesser 1.6 mm) aufgebracht. Die Spektren wurden bei einem Nullfeld in einem Temperaturbereich von  $T = 4\text{--}250\text{ K}$  aufgenommen. Zur Kalibrierung wurde eine  $\alpha\text{-Fe}$  Standardfolie genutzt. Zusätzlich wurden Spektren unter dem magischen Winkel aufgenommen (Winkel zwischen Normalvektor der Probenebene und Wellenvektor der  $\gamma$ -Strahlen =  $54.7^\circ$  [31]), um auf Orientierungseffekte zu prüfen.

## 2.2 Experimentelle Methoden

### 2.2.1 Synthese von Ausgangsverbindungen

$\text{CsCl}$  und  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wurden im Kammerofen bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h getrocknet und unter Argon gelagert.

$\text{FeMoO}_4$  wurde über eine metallothermische Reduktion nach [32] aus  $\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MoO}_3$  (molares Verhältnis 1:1:3) in einer evakuierten und verschlossenen Kieselglasampulle ( $p = 2\text{--}4 \cdot 10^{-2}$  mbar) bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  für 48 h hergestellt. Das Produkt wurde als schwarzes Pulver erhalten.

Für die Synthese von  $\text{CsVO}_3$  wurden in Anlehnung an [33]  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  im molaren Verhältnis von 1:1 in einem Korundtiegel mit Deckel bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  für 48 h umgesetzt. Nach dem Abkühlen wurde eine gelbe erstarrte Schmelze erhalten.

Alkalimetallmolybdate mit  $A = \text{Cs}, \text{Rb}$  und  $\text{K}$  wurden aus dem jeweiligen Alkalimetallcarbonat  $\text{A}_2\text{CO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  im molaren Verhältnis 1:1 in Korundtiegeln bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  für 24-96 h in Anlehnung an [34] hergestellt.  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  wurde nach [35] bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h im Korundtiegel mit Deckel synthetisiert. Bei der Synthese von  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  wurde das Heizprogramm variiert. (1) Die Edukte  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{MoO}_3$  wurden im Verhältnis 1:1 in einem Korundtiegel mit Deckel bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h umgesetzt und mit einer Rate von 100 K/h abgekühlt. (2) Die Synthese wurde nach [36] durchgeführt. Hierfür wurde das Reaktionsgemisch im Korundtiegel mit Deckel auf  $450\text{ }^\circ\text{C}$  für 48 h erhitzt und mit einer Rate von 50 K/h abgekühlt. (3) Die Edukte wurden in einer evakuierten ( $p = 2\text{--}4 \cdot 10^{-2}$  mbar) abgeschmolzenen Kieselglasampulle bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt und anschließend an Luft gequench. Die Produkte der Ortho- und Dimolybdate waren alle farblos.

Alkalimetallbromide  $\text{ABr}$  ( $A = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ ) und  $\text{RbCl}$  wurden durch Lösen von  $\text{A}_2\text{CO}_3$  in verdünnter  $\text{HBr}$  bzw.  $\text{HCl}$  und anschließender Trocknung erhalten.

### 2.2.2 Reaktionen von $\text{FeMoO}_4$ in $\text{CsCl}$ Salzschnmelzen

Die Reaktionsbedingungen für die Synthesen der Reaktivitätsuntersuchungen sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst. Die Eduktmischungen wurden nach dem Homogenisieren in einer Achatreibeischaale mit Hilfe einer Handpresse zu einem Pellet geformt. Die Reaktionen wurden in evakuierten und verschlossenen Kieselglasampullen ( $p = 2\text{--}4 \cdot 10^{-2}$  mbar) durchgeführt. Für die Reaktion von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + 3\text{ CsCl}$  wurde das homogenisierte Pulver in einen Korundfinger gegeben, welcher in eine Ampulle eingesetzt wurde. Diese wurde ebenfalls für die Reaktion evakuiert und abgeschmolzen. Die Ampullen wurden,

wenn nicht anders angegeben, durch Ausschalten des Ofens schnellstmöglich abgekühlt. Die Produkte mit  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt waren luft- und feuchtigkeitsempfindlich, weshalb die Ampullen unter Schlenkbedingungen geöffnet und die Produkte unter Argon in Schlenkgefäßen gelagert wurden.

Edukte	Reaktionsbedingungen
$3 \text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4$	530 °C für 7 d 550 °C für 7 d 600 °C für 7 d 700 °C für 14 d Quelle: 530±10 °C, Senke: 390–340±10 °C
$2 \text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4$	530 °C für 7 d 550 °C für 7 d 600 °C für 7 d 700 °C für 14 d Quelle: 530–540±10 °C, Senke: 390–240±10 °C
$\text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$	600 °C für 7 d
$3 \text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4 + 0.125 \text{ BaCl}_2$	700 °C für 14 d
$3 \text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4 + 0.25 \text{ BaCl}_2$	700 °C für 14 d
$3 \text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4 + 0.5 \text{ BaCl}_2$	530 °C für 7 d 600 °C für 7 d 700 °C für 14 d Quelle: 530±10 °C, Senke: 340–320±10 °C
$3 \text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4 + 2 \text{ BaCl}_2$	550 °C für 7 d
$3 \text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4 + 3 \text{ BaCl}_2$	550 °C für 7 d
$3 \text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4 + \text{CsVO}_3$	Quelle: 410–420 °C für 14 d (vernachlässigbarer Transport) Quelle: 430–450 °C für 14 d (vernachlässigbarer Transport) Quelle: 460–480 °C für 14 d (vernachlässigbarer Transport) Quelle: 480–510 °C für 14 d (vernachlässigbarer Transport) 550 °C für 7 d 600 °C für 14 d
$2 \text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4 + \text{CsVO}_3$	550 °C für 7 d
$\text{CsCl} + \text{FeMoO}_4 + \text{CsVO}_3$	550 °C für 7 d 550 °C für 96 h, Abkühlrate 60 K/h

Tabelle 2.2: Reaktionsbedingungen für die Synthesen der Reaktivitätsuntersuchungen.

### 2.2.3 Synthese von Salzeinschlussverbindungen des Typs $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{AX}$

Die Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) wurden durch Reaktion von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{CsX}$  im molaren Verhältnis 1:1:1 in einem Korundtiegel mit Deckel ( $\text{X} = \text{Cl}$ , 24 h) oder evakuierten Kieselglasampullen ( $p = 2\text{--}4\cdot 10^{-2}$  mbar,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ , 6 h) bei 550 °C ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ), bzw. 600 °C ( $\text{X} = \text{Br}$ ) als farblose Produkte aus der Schmelze erhalten. Für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsI}$  waren längliche Kristalle auf dem Schmelzkuchen aufgewachsen.

Verbindungen des Typs  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{RbX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$  und  $\text{I}$ ) konnten durch Reaktion von  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{RbX}$  im Verhältnis 1:1:1 in evakuierten Kieselglasampullen (550 °C für  $\text{X} = \text{I}$  und 600 °C für  $\text{X} = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$ , 6 h) aus der Schmelze erhalten werden. Zudem wurde  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{RbCl}$  durch

Reaktion von  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{RbCl}$  im Korundtiegel mit Deckel ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 11 h) synthetisiert. Die Reaktion von  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{RbI}$  wurde zudem in einem Röhrenofen mit Temperaturgradienten mit einer Quelltemperatur von  $610\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  und einer Senkentemperatur von minimal  $180\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  für 5 d durchgeführt. Das Produkt fiel im Senkenbereich bei einer Temperatur von  $270\pm 10\text{ }^\circ\text{C}$  an.

Verbindungen des Typs  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{KX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) konnten durch Reaktion von  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{KX}$  im Verhältnis 1:1:1 in evakuierten Kieselglasampullen ( $550\text{ }^\circ\text{C}$  für  $\text{X} = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  und  $600\text{ }^\circ\text{C}$  für  $\text{Br}$ , 6 h) aus der Schmelze erhalten werden. Zusätzlich konnte die Synthese von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{KCl}$  in einem Korundtiegel mit Deckel bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  für 10 h durchgeführt werden. Die Reaktion von  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{KCl}$  wurde in einem Röhrenofen bei einer Temperatur von  $550\text{ }^\circ\text{C}$  wiederholt und nach 16.5 h an Luft gequenchet.

Die Synthesebedingungen von Salzeinschlussverbindungen mit gemischter Alkalimetallbesetzung können Tabelle 2.3 entnommen werden. Reaktionen in Korundtiegeln wurden mit Deckel durchgeführt. Für die Reaktionen in evakuierten und geschlossenen Kieselglasampullen betrug  $p = 2\text{--}4\cdot 10^{-2}$  mbar. Wenn nicht anders gekennzeichnet, wurden die Proben schnellstmöglich im Ofen (eingestellte Rate  $200\text{ K/h}$ ) abgekühlt. Aus der Schmelze wurden farblose Produkte erhalten. Bei Reaktionen mit dem Edukt  $\text{RbI}$  war der Gasraum der Ampulle violett, weshalb auch das Produkt einen violetten Farbeindruck hatte.

Edukte	Reaktionsgefäß	Ofenprogramm	Bemerkung
$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{RbCl}$	Korundtiegel	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 13\text{ h}$	
$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{KCl}$	Korundtiegel	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 13\text{ h}$	
$\text{Rb}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{CsCl}$	Korundtiegel	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 13\text{ h}$	
$\text{Rb}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{KCl}$	Korundtiegel	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 13\text{ h}$	
$\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{CsCl}$	Korundtiegel Kieselglasampulle	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 13\text{ h}$ $550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 1\text{ h}$	an Luft gequenchet
$\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{RbCl}$	Korundtiegel Kieselglasampulle	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 12\text{ h}$ $550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 15\text{ h}$	an Luft gequenchet
$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{RbBr}$	Kieselglasampulle	$600\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	
$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{KBr}$	Kieselglasampulle	$600\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	
$\text{Rb}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{CsBr}$	Kieselglasampulle	$600\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	
$\text{Rb}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{KBr}$	Kieselglasampulle	$600\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	
$\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{CsBr}$	Kieselglasampulle	$600\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	
$\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{RbBr}$	Kieselglasampulle	$600\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	
$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{RbI}$	Kieselglasampulle	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	
$\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{KI}$	Kieselglasampulle	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	
$\text{Rb}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{CsI}$	Kieselglasampulle	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	
$\text{Rb}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{KI}$	Kieselglasampulle	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	
$\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{CsI}$	Kieselglasampulle	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	
$\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{RbI}$	Kieselglasampulle	$550\text{ }^\circ\text{C}$ für $\approx 6\text{ h}$	

Tabelle 2.3: Reaktionsbedingungen für die Synthese von  $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{X}$  ( $\text{A} \neq \text{A}^* = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$  und  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) mit gemischter Alkalimetallbesetzung.

### 2.2.4 Synthese von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ist durch Umsetzung von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{FeMoO}_4$  im molaren Verhältnis 1:2 zugänglich. Die Edukte wurden in einer Achatreibrschale homogenisiert und mit einer Handpresse

zu einem Pellet geformt. Die Reaktion wurde in einer evakuierten und verschlossenen Kieselglasampulle ( $p = 2\text{--}4 \cdot 10^{-2}$  mbar) bei 600 °C für 7 d durchgeführt. Erhalten wurde ein rotbraunes Pulver, welches unter Argon in der Handschuhbox gelagert wurde.

## 2.3 Verwendete Chemikalien, Geräte und Programme

### 2.3.1 Verwendete Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden für die einzelnen Synthesen verwendet: Molybdän(VI)oxid (99.9+% ChemPur Feinchemikalien), Vanadium(V)oxid (99.2% Alfa Aesar), Eisenpulver (99.9% ChemPur Feinchemikalien), Eisen(III)oxid (99.9% ChemPur Feinchemikalien), Cäsiumcarbonat (99% Alfa Aesar), Rubidiumcarbonat (99% Alfa Aesar), Kaliumcarbonat (99.4% Fisher Chemicals oder 99.9% ChemPur Feinchemikalien), Cäsiumchlorid ( $\leq 98\%$  Sigma), Bariumchlorid Dihydrat (99.9+% Alfa Aesar), Cäsiumiodid (99.99% ChemPur Feinchemikalien), Rubidiumiodid (99.8% thermo Scientific), Kaliumiodid (99.9% thermo Scientific), Salzsäure (37Gew% VWR Chemicals), Bromwasserstoffsäure (48Gew% Alfa Aesar), Aceton (technisch), Ethanol (technisch).

### 2.3.2 Verwendete Geräte

#### Glastechnik

Die Verarbeitung von Kieselglas erfolgte an einem Gasbrenner (Typ 126/1) der Firma Arnold, welcher mit Wasser- und Sauerstoff betrieben wurde. Aus Kieselglasrohren (Durchmesser: 1.4 cm, Dicke der Glaswand: 1.5 mm) wurden zunächst Rohlinge geschmolzen. Die Ampullenrohlinge wurden anschließend mit Spülmittel/Wasser, entionisiertem Wasser, Ethanol und Aceton gewaschen. Mindestens über Nacht wurden diese in einem Trockenschrank ( $\approx 120$  °C) aufbewahrt und vor dem Einfüllen von Chemikalien sekuriert. Die Ampullen wurden anschließend evakuiert am Gasbrenner abgeschmolzen. Die Länge betrug hierbei 13–20 cm.

#### Handschuhbox

Es wurde die Handschuhbox LABstar ECO der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH mit dem Baujahr 2015 genutzt.

#### Röhrenofen

Für die Transportreaktionen unterhalb von 600 °C wurden Hochtemperaturöfen des Typs LOSA 600-40-180-1 der Firma HTM Reetz GmbH verwendet. Die jeweiligen Temperaturen für die Quellen- und Senkenseite können dem betreffenden Experiment entnommen werden.

Für Reaktionen, bei denen die Ampulle zum Quenchen an Luft bei hohen Temperaturen aus dem Ofen herausgezogen wurde, sowie für Reaktionen mit Temperaturgradient, bei der die Höchsttemperatur oberhalb von 600 °C lag, wurden Röhrenöfen des Typs LOBA 1150-46-300-1 der Firma HTM Reetz GmbH genutzt.

Zur Bestimmung des Temperaturprofils wurden die Öfen vor dem Experiment ausgemessen.

### **Kammerofen**

Für die Synthesen ohne Temperaturgradient wurden Kammeröfen des Typs KL05A11 der Firma Therm-Concept und ELF 11/14 der Firma Carbolite genutzt.

### **Mikroskop**

Für die visuelle Betrachtung der Proben wurden folgende Mikroskope verwendet: ein Lichtmikroskop Motiv (SMZ-171 mit Motic MLC-150C), sowie ein Dunkelfeldmikroskop der Firma Hund Wetzlar.

## **2.3.3 Verwendete Programme**

### **Anpassung Röntgendaten**

Für die Ausführung der Messungen, sowie die Datenverarbeitung der Rohdaten aus der Pulverröntgendiffraktion wurde das Programm WinXPow [37] genutzt. Die Auswertung der Daten mittels Rietveld-Verfeinerung, sowie die Indizierung von Zellen und Charge Flipping erfolgte mit den Programmen jEdit (Version 5.5.0) und TOPAS-Academics-64 (Version 7.24) [38]. Die CIF-Files für Literaturdaten wurden wenn verfügbar aus der ICSD Datenbank (Version 5.2.0, FIZ Karlsruhe) entnommen. Für die Anpassung der Daten bekannter Verbindungen sind die Literaturstellen in Tabelle 2.4 hinterlegt. Für  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ -RT [39] sind die Gitterkonstanten in Tabelle 4.1 zu finden. Für die verwendeten Literaturdaten wurden nur die Gitterkonstanten angepasst, während die Atomlagen festgehalten wurden. Nur für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurden auch die Lagen angepasst, welche in Tabelle 7.2 zu finden sind.

	Raumgruppe	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	Literatur
$\alpha$ -FeMoO <sub>4</sub>	$C2/m$	9.8179(2)	8.9602(2)	7.6657(1)	114.041(1)	[32]
$\beta$ -FeMoO <sub>4</sub>	$C2/m$	10.3012(2)	9.4007(2)	7.0794(1)	106.257(1)	[32]
CsCl	$Pm\bar{3}m$	4.127(3)				[40]
Cs <sub>2</sub> FeCl <sub>4</sub> ·CsCl	$I4/mcm$	9.279(1)		14.824(3)		[41]
Cs <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	$P2_13$	10.9161(2)				[42]
		10.91120(3)				[43]
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	$Pcmn$	11.608(2)	6.562(2)	8.510(1)		[44]
Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·MoO <sub>3</sub> -RT	$P2_1/c$	15.541(2)	15.169(1)	7.217(5)	90.146(8)	[45]
BaCl <sub>2</sub>	$Pnam$	7.88(1)	9.42(2)	4.73(1)		[46]
BaMoO <sub>4</sub>	$I4_1/aZ$	5.5479(9)		12.743(2)		[47]
CsBa <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub>	$P2_1/c$	9.5203(3)	8.2098(2)	13.1640(4)	90.192(2)	[48]
CsVO <sub>3</sub>	$Pbcm$	5.393(1)	12.249(2)	5.786(1)		[33]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$R\bar{3}cH$	5.0324(9)		13.7643(4)		[49]
VO <sub>2</sub>	$P2_1/c$	5.752(3)	4.538(3)	5.383(3)	122.6(1)	[50]
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> -RT	$C2/m$	12.821(2)	6.253(1)	7.842(1)	115.64(1)	[51]
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> -HT	$Pnam$	8.0926(1)	11.0998(1)	6.3739(1)		[52]
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	$C2/m$	12.348(3)	6.081(2)	7.538(2)	115.74(5)	[53]
Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·MoO <sub>3</sub>	$Ama2$	11.8887(6)	12.8303(6)	10.2464(4)		[35]
CsI	$Pm\bar{3}m$	4.56772(2)				[54]
RbCl	$Fm\bar{3}m$	6.5790(7)				[55]
RbI	$Fm\bar{3}m$	7.3291(7)				[55]
KCl	$Fm\bar{3}m$	6.2849(5)				[56]
KBr	$Fm\bar{3}m$	6.5847(7)				[55]
KI	$Fm\bar{3}m$	7.0491(7)				[55]

Tabelle 2.4: Für die Anpassung in den Rietveld-Verfeinerungen von Pulverdiffraktionsdaten genutzte Literaturdaten.

### Auswertung thermoanalytischer Messungen

Die Daten wurden mit der Software NETZSCH Proteus Thermal Analysis [57] konvertiert. Beim Umschalten von Heizen auf Kühlen und umgekehrt, konnten gerätespezifische Einschwingungen beobachtet werden. Diese traten bei allen Messungen auf. In den hier verwendeten Abbildungen sind diese Bereiche des Einschwingens nicht abgebildet. Bei der Auswahl der Temperaturbereiche wurde darauf geachtet, dass durch den Einschwingvorgang keine Messergebnisse verfälscht wurden. Für die Bestimmung der On-Set Temperaturen, wurde mit dem Programm Origin [58] die Ableitung der Messkurve berechnet. Am Wendepunkt der Messkurve (Extremalpunkt der Ableitung) wurde eine Tangente angelegt. Der Schnittpunkt mit einer Tangente, die an den Background der Messkurve vor dem Effekt angelegt wurde, ergab die On-Set Temperatur. Für die Bestimmung des Schmelzpunktes wurde entweder die Produktmessung oder die zweite Heizkurve der Eduktmessung verwendet.

Mit der Software Mettler Toledo STARe (V.16.10) [59] wurden die Daten aus der DSC Messung von K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·MoO<sub>3</sub> ausgewertet. Hierfür wurde durch Integration des Signals die Enthalpie für die Phasenumwandlung, sowie die Übergangstemperatur bestimmt.

### Auswertung der Ramanspektroskopie

Für die Auswertung der Raman-Spektroskopie wurden die einzelnen Moden mit Hilfe des Programms OriginPro [58] mit Lorentz-Fits angepasst. Hierfür wurde der Modus Peaks anpassen Pro verwendet, wobei auch die Basislinie mit angepasst wurde.

### Auswertung der spezifischen Wärmedaten

Die  $C_p$ -Daten wurden mit einem kombinierten *Einstein-Debye*-Modell, siehe Gleichungen 2.2-2.5 angepasst. [60] Hierbei stehen  $D$  bzw.  $E$  für die Debye- bzw. Einsteinmoden,  $\theta_D$  bzw.  $\theta_{Ei}$  für die Debye-, bzw. jeweilige Einsteintemperatur,  $T$  für die Temperatur und  $R$  für die universelle Gaskonstante. Nach dem *Dulong-Petit*-Gesetz wurde die Gesamtzahl der Moden  $n_i$  auf das dreifache der Anzahl an Atomen pro Formeleinheit ( $3n_{\text{Formeleinheit}} = n_{\text{gesamt}} = 39$ ) festgesetzt, was der Hochtemperaturgrenze ( $3n_{\text{Formeleinheit}}R$ ) entspricht. [61] In der Literatur wurde dagegen mit der Anzahl der Atome pro Formeleinheit angepasst, wodurch sich Abweichungen in Bezug auf die Gesamtzahl der Moden und insbesondere auf die Anzahl der Debye-Moden ergeben. [45, 60] Die Anpassung wurde mit Hilfe des Programms Origin [58] (Levenberg Marquardt Iterationsalgorithmus) durchgeführt. .

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.2)$$

$$E_i\left(\frac{\theta_{Ei}}{T}\right) = R \cdot \left(\frac{\theta_{Ei}}{T}\right)^2 \cdot \exp\left(\frac{\theta_{Ei}}{T}\right) \cdot \left[\exp\left(\frac{\theta_{Ei}}{T}\right) - 1\right]^{-2} \quad (2.3)$$

$$n_4 = n_{\text{total}} - \left(n_D + \sum_{i=1}^3 n_i\right) \quad (2.4)$$

$$C_{p,m}^0 = n_D D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \sum_{i=1}^4 n_i E_i\left(\frac{\theta_{Ei}}{T}\right) \quad (2.5)$$

Durch Subtraktion des *Debye-Einstein* Fits von den experimentellen  $C_p$  Daten von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurde der magnetische Anteil der spezifischen Wärme  $C_m$  erhalten. Mit Integration von  $C_m/T$  im Temperaturbereich  $T = 2\text{--}150$  K wurde die magnetische Entropie  $S_m$  berechnet. Diese Schritte wurden ebenfalls mit dem Programm Origin [58] durchgeführt.

### Bilbao-Server

Folgende Programme des Bilbao-Servers [62–64] wurden für die Auswertung genutzt: WYCKPOS zur Bestimmung von *Wyckoff*-Lagen von Raumgruppen, HERMANN zur Bestimmung von konjugierten Untergruppen, TRANSTRU zur Bestimmung der Atomlagen der Struktur in der Raumgruppe der Untergruppe, WYCKSPLIT [65] für die Aufspaltung der *Wyckoff*-Lagen mit Symmetriereduktion, SUBGROUP GRAPH [66] zur graphischen Darstellung der maximalen Untergruppen, SAM [67] zur Bestimmung der aktiven Raman-Moden für eine gegebene Struktur, POLARIZATION SELECTION RULES zur Bestimmung der aktiven Raman-Moden der Polarisationsmessungen und RAMAN CORRELATION SPACE zur Bestimmung der Moden bei einer Symmetriereduktion.

### MAPLE und Chardi

Die Born-Lande Gleichung bietet eine Möglichkeit die Gitterenergie für einen festen Körper zu berechnen. Diese kombiniert attraktive und repulsive Coulomb-Wechselwirkungen, sowie die Born-Abstoßung. Die Gleichung ist in 2.6 gegeben. [68, 69]

$$\Delta U^0 = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{N_A \alpha |z^+||z^-|e^2}{r_0^2} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (2.6)$$

Hierbei steht  $N_A$  für die Avogadrokonstante,  $\epsilon_0$  für die Permittivität des Vakuums,  $\alpha$  für die Madelungkonstante,  $|z^+||z^-|$  für die Anzahl der Elementarladungen des Kations/Anions,  $e$  für die Elementarladung und  $n$  für den Born-Exponenten. Während der Born-Exponent  $n$  von der Elektronenkonfiguration abhängt, ist die Madelungkonstante  $\alpha$  von der Koordinationsumgebung abhängig und deshalb spezifisch für den jeweiligen Strukturtyp. [68]

Mit Hilfe des Programms MAPLE [70] können an Hand eines Strukturmodells MAPLE- (MAdelung Part of the Lattice Energy) [71], MEFIR- (MEAn Fictive Radius) und ECoN-Werte (Effective Coordination Number) [72] ermittelt werden. Der MAPLE-Wert bezieht sich auf den Coulombanteil der Gitterenergie und entspricht damit der Born-Lande-Gleichung, siehe Gleichung 2.6.

Für ionische Verbindungen sollte der Abstand eines Atoms  $h$  zu seinem nächsten Nachbarn  $i$  ( $d(h \rightarrow i)_j$ ) identisch zur Summe der ionischen Radien  $R$  (nach Shannon [73]) sein. Hierbei werden die Abstände mit zunehmender Bindungslänge nummeriert ( $j$ ). Dementsprechend ergibt sich aus Gleichung 2.7 der fiktive ionische Radius FIR( $h \rightarrow i$ ) $_j$ . [72]

$$\text{FIR}(h \rightarrow i)_j = d(h \rightarrow i)_j \cdot \frac{R(h)}{R(h) + R(i)} \quad (2.7)$$

Mit  $n(h \rightarrow i)_j$  als Häufigkeit von  $d(h \rightarrow i)_j$  kann als gewichteter Wert MEFIR erhalten werden, siehe Gleichung 2.8, wobei der Suchradius 500 pm beträgt. [72]

$$\text{MEFIR}(h) = \frac{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} \text{FIR}(h \rightarrow i)_j \cdot n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{\text{FIR}(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]}{\sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{\text{FIR}(h \rightarrow i)_1} \right)^6 \right]} \quad (2.8)$$

Die effektive Koordinationszahl ECoN kann über Gleichung 2.9 bestimmt werden. [72]

$$\text{ECoN}(h \rightarrow i)_j = \sum_i \sum_{j=1}^{\infty} n(h \rightarrow i)_j \cdot \exp \left[ 1 - \left( \frac{\text{FIR}(h \rightarrow i)_j}{\text{MEFIR}(h \rightarrow i)} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

Zusätzlich kann mit dem Programm Chardi [74] eine Aussage über die Ladungsverteilung getroffen werden (Chardi: charge distribution). [75, 76]

### Angular Overlap Model

Das Angular Overlap Model (AOM) kann zur Ermittlung der elektronischen Eigenschaften von 3d-Metallkomplexen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung verwendet werden. [77, 78] Für die Berechnung der Ligandenfeldaufspaltung, magnetischer Momente und Suszeptibilitäten wurde die CAMMAG-

Suite verwendet. [79–81] Folgende Parameter wurden genutzt: Racah Parameter  $B = 718 \text{ cm}^{-1}$  und  $C = 3085 \text{ cm}^{-1}$ , Spin-Bahn-Kopplungsparameter  $|\lambda| = \frac{\zeta}{2S}$  mit  $\zeta = 400 \text{ cm}^{-1}$ , die isotropen Bindungsparameter  $e_\sigma = 4250 \text{ cm}^{-1}$  und  $e_\pi = 1000 \text{ cm}^{-1}$  (oktaedrische Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta_0 = 3e_\sigma - 4e_\pi$  [77]), der isotrope Orbitalreduktionsfaktor  $k = 0.8$  [77, 82], sowie der Grenzwert für die thermische Besetzung bis  $1400 \text{ cm}^{-1}$  und die *Zeeman*-Wechselwirkung 2. Ordnung bis  $12000 \text{ cm}^{-1}$ .

### **Diamond**

Für die Darstellung von Kristallstrukturen, sowie Ermittlung von interatomaren Abständen und Winkeln aus CIF Files wurde die Software Diamond in der Version 4.6.3 [83] verwendet.

### **Origin Pro**

Für die Auswertung und Auftragung der Daten aus den einzelnen Messmethoden wurde die Software OriginPro 2019 [58] in der Version 9.6.0.172 (Lehre) verwendet.

### **Schreibprogramme**

Diese Arbeit wurde mit Hilfe der Programme TeXstudio Version 4.1.1 [84] und MikTeX Version 4.1.1 [85] geschrieben. Für die Bearbeitung von Abbildungen und Erstellung von Schemata wurde PowerPoint® der Firma Microsoft® [86] verwendet.

# 3 Reaktivität von $\text{FeMoO}_4$ in $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen

## 3.1 Literaturüberblick

Für das ternäre Phasendiagramm  $\text{FeO-MoO}_3\text{-CsCl}$  sind keine Phasen in der Literatur beschrieben. Allgemein existieren nur wenige Beispiele für Molybdathalogenide [87], unter anderem das Mineral Parkinsonit  $\text{Pb}_7\text{MoO}_9\text{Cl}_2$ , welches zu den natürlich vorkommenden Aurivillius Phasen gehört. [13] Als synthetische Verbindungen sind unter anderem  $\text{Na}_2\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_4\text{Cl}_4$  [88, 89],  $\text{FeMoO}_4\text{Cl}$  [18],  $\text{LiFeCl}(\text{MoO}_4)$  [90],  $\text{Pb}_3\text{MoO}_5\text{Cl}_2$  [91] und Verbindungen des Typs  $\text{LnClMoO}_4$  mit  $\text{Ln} = \text{La-Lu}$  (ohne Pm) [92–94] und Y [95] bekannt. Für letztere resultiert die Stabilisierung aus den höheren Koordinationzahlen der größeren Kationen.

In Anlehnung an die natürlich vorkommenden Fumarole (siehe Kapitel 1), wurden Synthesen in Salzschmelzen genauer betrachtet. In dieser Arbeit wurden für die Reaktionen  $\text{CsCl}$  als Flussmittel genutzt. Reaktionen in Salzschmelzen können zur Ausbildung von Salzeinschlussverbindungen führen. Diese weisen in der Regel zwei Substrukturen auf, eine Oxometallatspezies, sowie eine integrierte Salzspezies. Beispiele hierfür sind  $\text{Na}_2\text{M}_3[\text{P}_2\text{O}_7]_2 \cdot \text{A}\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe}$  und  $\text{A} = \text{Cs, Rb}$ ) [96],  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  [97],  $\text{Cs}_5\text{FeCl}_6\text{V}_5\text{O}_{13}$  [98] und  $[\text{Ba}_3\text{F}]\text{Ta}_4\text{O}_{12}\text{F}$  [99]. Reaktionen in  $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen werden in der Literatur zudem zur Synthese von Einkristallen, bzw. allgemein zum Kristallwachstum genutzt, wie beispielsweise für  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  [100],  $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$  [101] und  $(\text{Ce, Pr})\text{OBiS}_2$  [102].

In den folgenden Reaktivitätsuntersuchungen wurde die ternäre Verbindung  $\text{FeMoO}_4$  eingesetzt. Von dieser sind bei Normaldruck zwei Modifikationen in der Raumgruppe  $C2/m$  bekannt. [32, 103] Diese unterscheiden sich lediglich durch eine Verzerrung der verknüpften  $[\text{FeO}_6]$ - und  $[\text{MoO}_4]$ -Polyeder, was in einer Volumenkontraktion für die  $\alpha$ -Tieftemperatur-Modifikation im Vergleich zur  $\beta$ -Hochtemperatur-Modifikation resultiert. [32, 103] Im Bereich der ternären  $\text{Cs-Fe-Oxide}$  sind, mit Eisen in der Oxidationsstufe zwei, die Verbindungen  $\text{Cs}_6\text{Fe}_2\text{O}_5$  [104] und  $\text{Cs}_4\text{FeO}_3$  [105] bekannt. Bei den quartären Verbindungen in Form von Molybdaten, kommt es zur Ausbildung einer eisenreicheren  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und einer eisenärmeren  $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  [42] Phase, während an Cäsiummolybdaten die Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot (\text{MoO}_3)_n$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4, 6$ ) [35, 39, 44, 45, 51, 106–108] bekannt sind. Das binäre Phasendiagramm  $\text{FeCl}_2\text{-CsCl}$  wurde von Seifert und Klatyk [109] untersucht. Während die Strukturmodelle für  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$  [41] und  $\text{CsFeCl}_3$  [110] bekannt sind, liegen für  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$  [109] nur die Gitterkonstanten und die Raumgruppe vor, welche vergleichbar mit  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  [111] sind. Als Cäsiumoxidchloride sind  $\text{Cs}_3\text{ClO}$  [112] und  $\text{Cs}_6\text{Cl}_4\text{O}$  [113] untersucht worden.

In dieser Arbeit wird die Reaktivität im ternären Phasendiagramm  $\text{FeO-MoO}_3\text{-CsCl}$  entlang des quasi-binären Schnitts  $\text{FeMoO}_4\text{-CsCl}$  durch Reaktionen in  $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen untersucht. Vorarbeiten hierfür stammen aus der Masterarbeit [114], in welcher die Reaktionsprodukte  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$  und  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  identifiziert werden konnten. Nähere Untersuchungen, durch Variation des  $\text{CsCl}$ -Gehalts und der Temperatur, sollen hier zu einem detaillierten qualitativen und quantitativen Verständnis

bezüglich der Reaktivität führen. Zusätzlich wird der Einfluss von  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CsVO}_3$  bzw. eines Temperaturgradienten auf das Gleichgewicht der in der Schmelze vorliegenden Reaktanden untersucht.

### 3.2 Thermische Analyse von $\text{FeMoO}_4$ in $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen

Für die Ermittlung des Reaktionsbereiches wurde  $\text{FeMoO}_4$  mit  $\text{CsCl}$  im Verhältnis 1:3 mittels DTA-TG Messung in einem Korundtiegel mit Deckel im Argon-Strom (25 mL/min) analysiert. Es wurden zwei Zyklen bis 800 °C mit einer Rate von 10 °C/min gemessen. Zum Vergleich der Daten wurde zusätzlich reines  $\text{CsCl}$  unter den gleichen Bedingungen gemessen. Für beide Messungen sind die erste und zweite Heizkurve in Abbildung 3.1 abgebildet, welche aus [115] abgewandelt entnommen wurde.

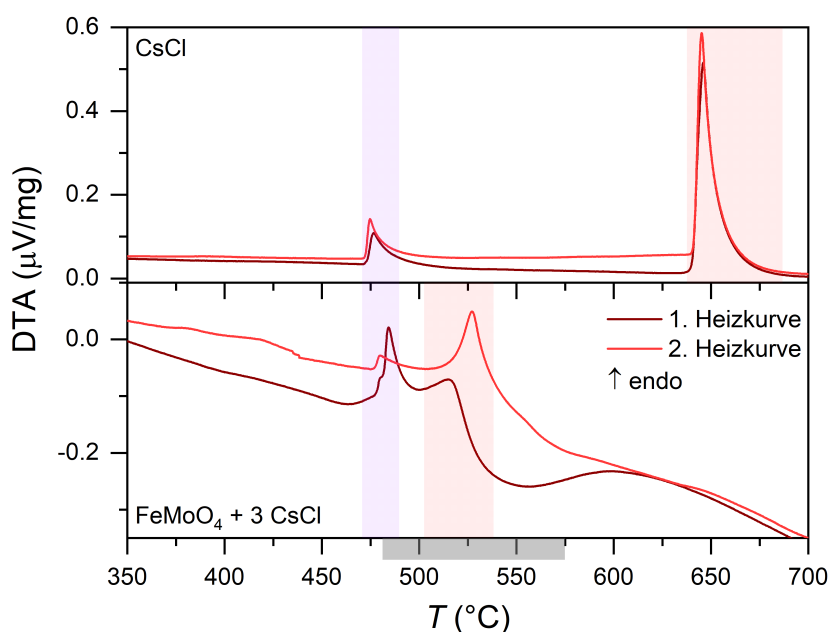


Abbildung 3.1: Aufheizkurven der DTA-TG Messungen von  $\text{CsCl}$  (oben) und  $\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  (unten). Die Phasenumwandlung von  $\text{CsCl}$  ist in violett und die Schmelzbereiche sind in rot hinterlegt. Der Reaktionsbereich für  $\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  ist als graues Kästchen in der Temperaturskala markiert. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [115] entnommen.

Für reines  $\text{CsCl}$  wurden zwei endotherme Effekte beobachtet (siehe Abbildung 3.1 oben). Der schwächere bei 473 °C kann der Phasenumwandlung von  $\alpha$ - zu  $\beta$ - $\text{CsCl}$  (kubisch primitiv zu flächenzentriert, violett markiert) zugeordnet werden, während der zweite bei 640 °C dem Schmelzpunkt entspricht (rot markiert). Die Temperaturen stimmen mit den Werten aus der Literatur (Phasenumwandlung: 468-488 °C [116], Schmelzpunkt: 642 °C [109]) überein.

Für die Messung von  $\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  (siehe Abbildung 3.1 unten) wurden in der ersten und zweiten Heizkurve jeweils zwei endotherme Effekte erhalten, wobei ersterer wiederum der Phasenumwandlung von  $\text{CsCl}$  zugeordnet werden kann (violett markiert). Die Reaktion findet erst nach dieser statt, wobei sich der Reaktionsbereich bis  $\approx 585$  °C erstreckt (grauer Bereich). In diesen Bereich fällt auch der zweite endotherme Effekt bei 525 °C, welcher das Aufschmelzen der gesamten Reaktionsmischung bzw. eutektischen Mischung zeigt (roter Bereich). Im Vergleich zur ersten Heizkurve, besitzt der erste endotherme Effekt in der zweiten Heizkurve eine geringere Intensität, was dafür spricht, dass ein Teil vom eingesetzten

$\text{CsCl}$  abreagiert ist. Überschüssiges  $\text{CsCl}$  dient als Flussmittel. Der Schmelzpunkt der Gesamtmischung liegt bei  $530\text{ }^\circ\text{C}$ , welcher im Vergleich zum ersten Zyklus leicht zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Im Zuge der vorangegangenen Masterarbeit [114] wurden auch Reaktionsmischungen mit einem höheren Anteil an  $\text{CsCl}$  (5-facher und 10-facher molarer Anteil im Vergleich zu  $\text{FeMoO}_4$ ) mittels DTA-TG Messungen thermisch untersucht. Die Ergebnisse werden im Folgenden kurz kommentiert. In diesen beiden Messungen konnte der Schmelzpunkt der Reaktionsmischung/eutektischen Mischung bei  $\approx 520\text{ }^\circ\text{C}$  ermittelt werden. Ein zusätzliches endothermes Signal bei  $\approx 590\text{ }^\circ\text{C}$  (5-facher Überschuss) bzw.  $\approx 620\text{ }^\circ\text{C}$  (10-facher Überschuss) kann jeweils dem Schmelzpunkt von überschüssigem  $\text{CsCl}$  zugeordnet werden. Hier kommt es, im Vergleich zu reinem  $\text{CsCl}$ , zu einer Schmelzpunktniedrigung.

Zusätzlich zeigen die TG-Daten für alle drei Messungen einen Masseverlust oberhalb von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  von bis zu 20 Gew%. Dieser kann möglicherweise auf die Sublimation von intermediär entstehendem  $\text{MoO}_3$  zurückzuführen sein, worauf in Kapitel 3.4 näher eingegangen wird.

### 3.3 Röntgenographische Charakterisierung der Produkte aus der Umsetzung von $\text{FeMoO}_4$ in $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen

$\text{FeMoO}_4$  wurde über eine metallothermische Reduktion aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}$  und  $\text{MoO}_3$  im Verhältnis 1:1:3 in einer evakuierten Kieselglasampulle bei  $800\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt. [32] Da die Probe nach der Synthese vollständig homogenisiert wurde und der Phasenübergang von  $\alpha$ - zu  $\beta$ - $\text{FeMoO}_4$  druckempfindlich ist [117, 118], wurden beide Modifikationen in variablen Anteilen erhalten (siehe Beispieldiffraktogramme im Anhang 8.1).

$\text{FeMoO}_4$  wurde wiederum mit einem zweifachen bzw. dreifachen molaren Anteil an  $\text{CsCl}$  in einer evakuierten Kieselglasampulle bei  $530\text{ }^\circ\text{C}$  für 7 d umgesetzt. Erhalten wurde jeweils eine rotbraune Schmelze, welche für die Erfassung der Zusammensetzung vollständig homogenisiert wurde. Auf Grund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Proben, wurden die Ampullen unter Schlenkbedingungen gehandhabt und die Produkte unter Argon gelagert. Die Diffraktogramme sind für beide Fälle in Abbildung 3.2 gezeigt.

$\text{FeMoO}_4$  reagiert in einer Metathesereaktion zu  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$  und  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , siehe Gleichung 3.1. Hierbei entsteht mehr  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$  ( $\approx 5\text{ mol}\%$ ) als  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , was durch die Bildung des Nebenproduktes  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  zu erklären ist, worauf in Kapitel 3.4 näher eingegangen wird.



$\text{CsCl}$  liegt im Überschuss vor und dient als Flussmittel. Werden nun die Reaktionen  $\text{FeMoO}_4 + 3\text{CsCl}$  und  $\text{FeMoO}_4 + 2\text{CsCl}$  miteinander verglichen, fällt auf, dass für einen dreifachen molaren Anteil an  $\text{CsCl}$  eine erhöhte Menge an  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  im Vergleich zu den anderen Produkten (ausgenommen  $\text{CsCl}$ ) gefunden wird. Hierbei nimmt im Vergleich der Anteil an  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  stärker ab als der Anteil an  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$ .

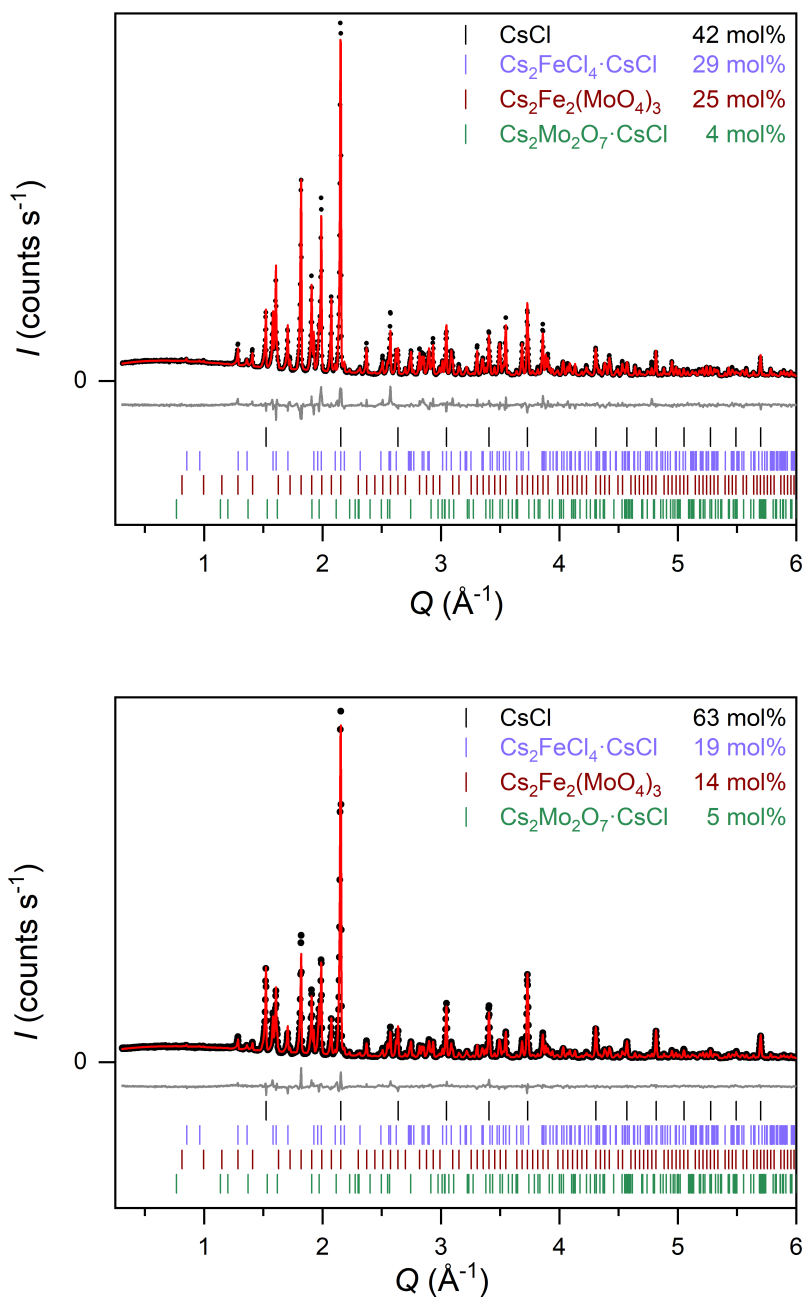


Abbildung 3.2: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten der Produkte aus den Schmelzreaktionen  $2 \text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4$  (oben:  $R_{\text{wp}} = 8.16$ ,  $\text{gof} = 0.07$ ) und  $3 \text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4$  (unten:  $R_{\text{wp}} = 6.38$ ,  $\text{gof} = 0.06$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

In einem weiteren Schritt wurde der Anteil an CsCl weiter reduziert. Für eine Reaktion von  $\text{FeMoO}_4 + \text{CsCl}$  in einer evakuierten Kieselglasampulle, wurde für das Aufschmelzen der Eduktmischung eine Reaktionstemperatur von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (Reaktionsdauer 7 d) benötigt. Es wurde eine erstarrte Schmelze mit roten und schwarzen Anteilen erhalten. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

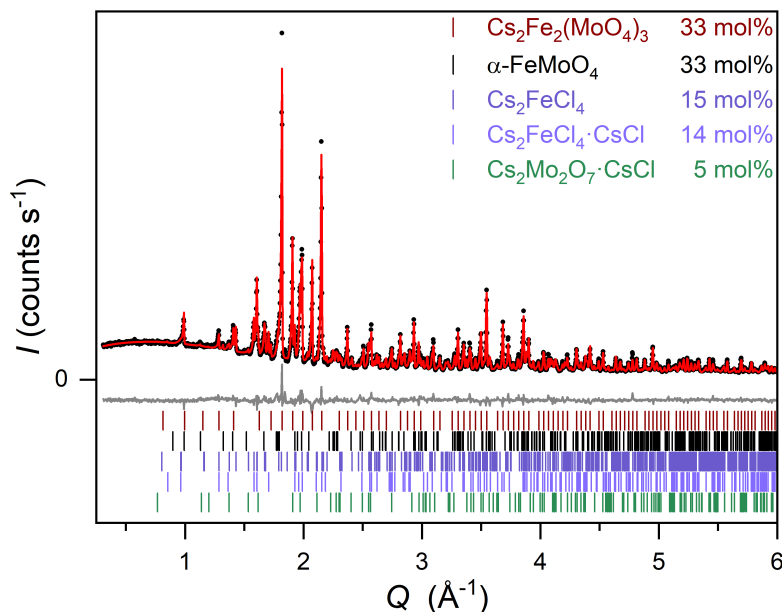
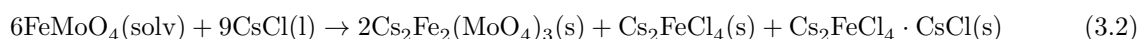


Abbildung 3.3: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten der Produkte aus der Schmelzreaktion  $\text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  ( $R_{\text{wp}} = 6.01$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

Bei der Reaktion von  $\text{FeMoO}_4$  mit  $\text{CsCl}$  im Verhältnis 1:1 ist der Anteil an  $\text{CsCl}$  zu gering für eine vollständige Umsetzung von  $\text{FeMoO}_4$ . Zudem wird neben  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$  durch den begrenzenden Faktor  $\text{CsCl}$  zusätzlich  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$  erhalten (siehe Reaktionsgleichung 3.2). Als Nebenprodukt entsteht auch hier  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$ . Im Folgenden werden deshalb nur noch Reaktionen mit einem zweifachen und dreifachen molaren Anteil an  $\text{CsCl}$  behandelt.



$\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$  kristallisiert isotyp zu  $\text{Cs}_2\text{CoCl}_4$  [111], allerdings sind keine Lageparameter in der Literatur bekannt. Im Rahmen der Masterarbeit konnte durch Separation von Produktbestandteilen aus der Reaktion von  $\text{BaCl}_2 + \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei  $550^\circ\text{C}$  ein Diffraktogramm mit hohem Anteil an  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$  erhalten werden. Dieses wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet, um mit Hilfe der Methode des charge flippings [38, 119, 120] die Lageparameter zu erhalten, welche in einer Rietveld-Verfeinerung nochmals angepasst wurden. Die kristallographischen Daten, sowie das zugehörige Diffraktogramm sind im Anhang hinterlegt (siehe Tabelle 8.1 und 8.2, sowie Abbildung 8.2). Auf den Einfluss von  $\text{BaCl}_2$  wird in Kapitel 3.5.1 genauer eingegangen.

### 3.3.1 Temperaturabhängigkeit der Reaktion

Zur weiteren Klassifizierung der Nebenreaktion, die zur Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  führt, wurden die Reaktionen  $2 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  und  $3 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei unterschiedliche Temperaturen wiederholt. Die Reaktionen bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  für 7 d in einer evakuierten Ampulle, welche waagrecht im Ofen lag, lieferten jeweils eine erstarrte rotbraune Schmelze entlang der kompletten Länge der Ampulle. Das Erhitzen auf  $530 \text{ }^\circ\text{C}$  für 24 h im vertikalen Zustand (kleiner Temperaturgradient innerhalb des Ofens  $\Delta T \approx 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) führte zu keiner Phasenseparation innerhalb der Ampulle. Bei der Reaktion bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  für 7 d in geschlossenen Ampullen, wurde neben der erstarrten rotbraunen Schmelze eine orangene Ablagerung am Glas gefunden. Die Reaktion bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  für 14 d führt zu einer deutlichen Reaktion mit dem Kieselglas. Dennoch konnte auch hier eine erstarrte rotbraune Schmelze als Produkt isoliert werden. Für die Abbildung der Zusammensetzung der Schmelze wurde diese jeweils vollständig homogenisiert und eine Probe mittels Pulverröntgenbeugung untersucht. Die Produkte wurden zudem unter Argon gehandhabt um Zersetzungsreaktion zu vermeiden. Die jeweiligen Diffraktogramme sind im Anhang (siehe Abbildung 8.3–8.5) hinterlegt. Die Produkte der Reaktion bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  wiesen eine Verunreinigung auf, die mit einer Reaktion mit dem Reaktionsbehältnis (Kieselglasampulle) zusammenhängt. In Abbildung 3.4 sind die molaren Anteile der Produkte in Abhängigkeit von der Temperatur abgebildet.

Für die Reaktionen von  $2 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  wurden in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Zusammensetzungen der Produkte aus den erstarrten Schmelze erhalten. Mit zunehmender Temperatur stieg der Anteil an  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  deutlich und lag nach der Reaktion bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  als Hauptprodukt vor. Zudem stiegen auch die molaren Mengen an  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$  und  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , wobei für  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$  nach der Reaktion bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  ein deutlich verminderter Anteil erhalten wurde. Damit sank der molare Anteil an nicht reagiertem  $\text{CsCl}$  mit steigender Temperatur. Für die Reaktion von  $3 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  waren die molaren Phasenanteile bis zu einer Reaktionstemperatur von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  konstant. Für die Zusammensetzung des Produktes nach der Reaktion bei  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  wurden auch hier erhöhte Phasenanteile für  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  erhalten, während der Anteil an überschüssigem  $\text{CsCl}$  sank.

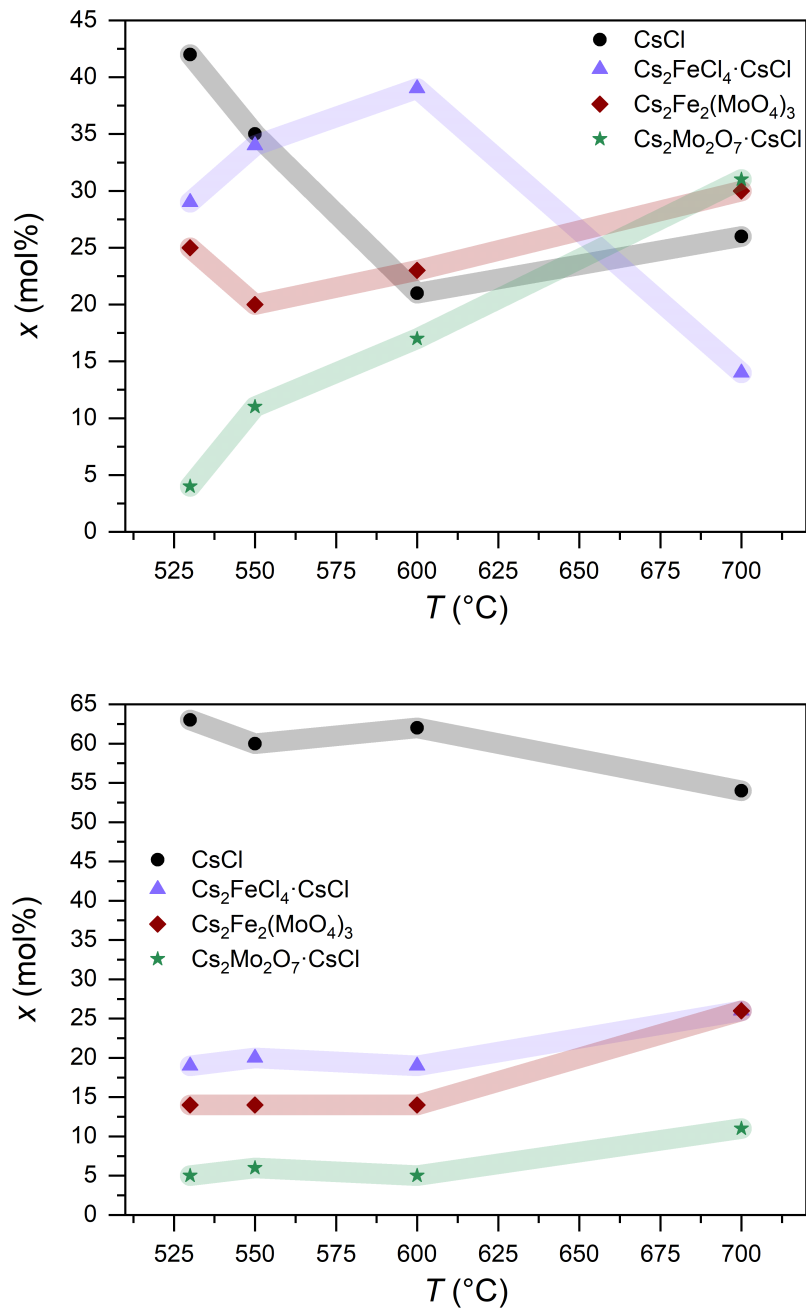


Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit der Phasenzusammensetzungen für die Reaktionen  $2 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  (oben) und  $3 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  (unten). Für die Auftragung wurden die Anteile in mol% aus den Rietveld-Verfeinerungen der röntgenographischen Daten verwendet. Farbige Linien dienen als visuelle Hilfsmittel.

### 3.3.2 Untersuchung von möglichen Zersetzungsreaktionen

#### Thermische Zersetzung von $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$

Von *Smith et al.* wird die Zersetzung von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  in  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ , Cs und  $\text{O}_2$  diskutiert, wobei nur ein geringer Partialdruck für  $\text{Cs}(\text{g})$  berechnet werden konnte. [45]

Im Rahmen dieser Arbeit wurde überprüft, ob sich potentiell intermediär gebildetes  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  bei der Reaktion von  $\text{FeMoO}_4$  in CsCl-Salzschnmelzen thermisch zu  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  zersetzt und so die Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  möglich ist. Hierfür wurde  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  (Synthese siehe Kapitel 4.2) in einer evakuierten Ampulle für 7 d auf  $800^\circ\text{C}$  mit einem Temperaturgradienten von  $\Delta T \approx 400^\circ\text{C}$  erhitzt. Erhalten wurde im Quellenbereich eine farblose erstarrte Schmelze, sowie in der Senke ( $\approx 400^\circ\text{C}$ ) die Absetzung einer geringen Menge an farblosem Produkt. Einlagerungen im Kieselglas wiesen zudem auf eine Reaktion mit dem Reaktionsbehältnis hin (siehe Abbildung 3.5).

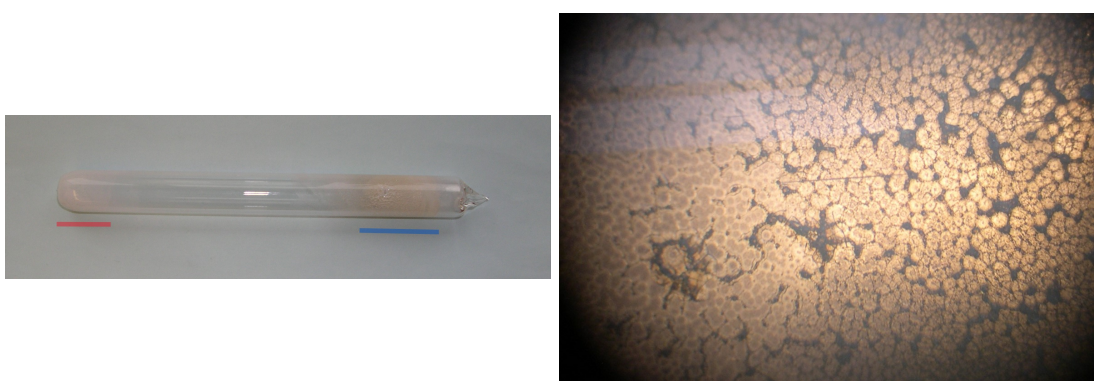


Abbildung 3.5: Links: Kieselglasampulle nach der Reaktion von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  bei  $800^\circ\text{C}$ . Mit farbigen Balken sind die Bereiche der Quelle (rot,  $\approx 800^\circ\text{C}$ ) und der Senke (blau,  $\approx 400^\circ\text{C}$ ) markiert. Rechts: Aufnahme der Ampulle unter einem Durchlichtmikroskop (Senke). Zu sehen sind blasenförmige Einschlüsse im Glas, die eine Reaktion mit dem Reaktionsbehältnis nachweisen.

Die Produkte aus dem Quellen- und Senkenbereich konnten jeweils isoliert werden. Diese wurden homogenisiert und mittels Röntgenbeugungsexperimenten untersucht (Diffraktogramme siehe Abbildung 3.6).

Im Quellenbereich kristallisierte lediglich  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  wieder aus, das bei  $800^\circ\text{C}$  in der Schmelze vorlag. Hier konnten keine weiteren Produkte identifiziert werden, die auf eine Reaktion von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  hindeuten. Dagegen wurde im Senkenbereich neben  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  auch  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ -RT erhalten. Für die Bildung von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  aus  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  muss es im Quellenbereich zu folgender, aus [45] bekannten, Zersetzungsreaktion kommen:



Die gasförmigen Spezies diffundieren zur Senkenseite, wobei es zur Rückreaktion kommt. Durch die Anwesenheit von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  kommt es, neben der Rückbildung des Eduktes, auch zur Bildung von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ -RT nach Gleichung 3.4. Allerdings war der Anteil des Zersetzungsproduktes sehr gering. Hier wird deutlich, dass der limitierende Faktor die Konzentration an Cs ist und  $\text{MoO}_3$  einen höheren Partialdruck aufweisen sollte. Übriges  $\text{Cs}(\text{g})$  und  $\text{O}_2(\text{g})$  kann zur Bildung von  $\text{Cs}_2\text{O}$  führen, welches in der Lage ist, mit dem Kieselglas der Ampulle zu reagieren und die Beobachtung von Einschlüssen im Glas erklären würde.

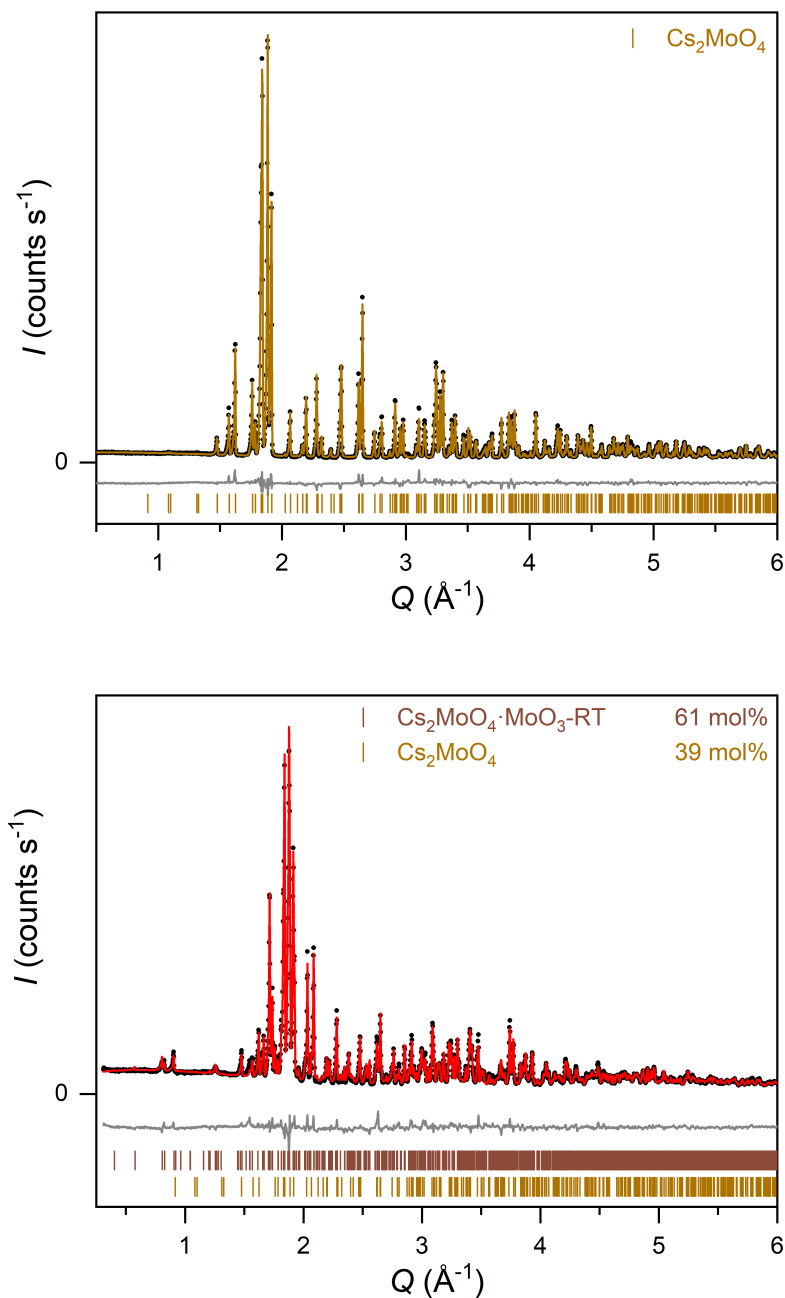
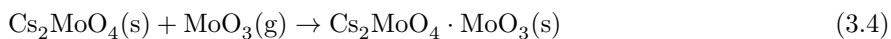


Abbildung 3.6: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus dem Quellenbereich (oben:  $R_{\text{wp}} = 6.35$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ,  $\approx 800\text{ °C}$ ) und aus dem Senkenbereich (unten:  $R_{\text{wp}} = 6.63$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ,  $\approx 400\text{ °C}$ ) für die Reaktion von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  in einer evakuierten Kieselglasampulle. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

Zusätzlich wurde  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  mit einem dreifachen molaren Anteil an CsCl bei  $700\text{ °C}$  für 14 d in einer evakuierten Kieselglasampulle umgesetzt. Erhalten wurde eine farblose erstarrte Schmelze. Zusätzlich

wurden Einlagerungen am Glas erhalten, so dass eine Reaktion mit dem Kieselglas wahrscheinlich ist. Die erhaltene Schmelze wurde homogenisiert und röntgenographisch untersucht (siehe Diffraktogramm in Abbildung 3.7).

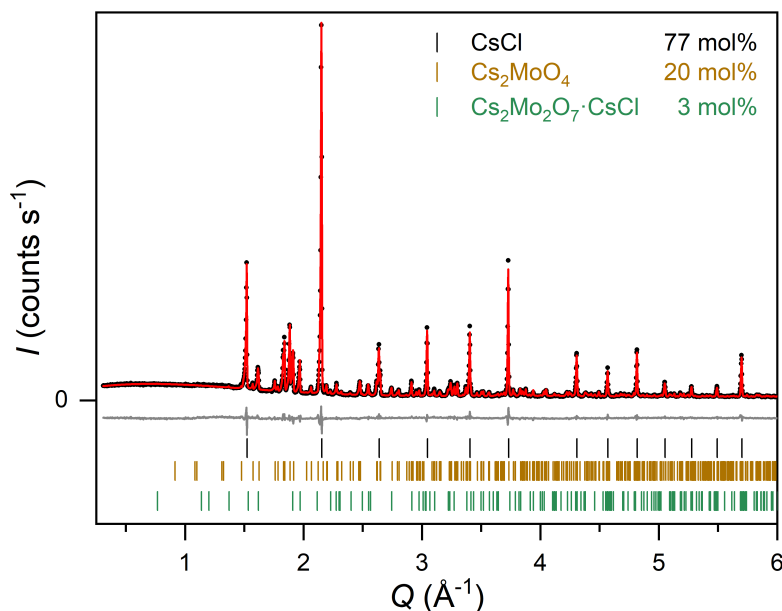


Abbildung 3.7: Rietveld-Verfeinerung der PXRD Daten für die Produkte aus der Reaktion  $3 \text{CsCl} + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$  ( $R_{\text{wp}} = 5.84$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

Auch hier konnte eine partielle Zersetzung von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  bei hohen Temperaturen nachgewiesen werden. Da die Reaktion in einer  $\text{CsCl}$ -haltigen Salzschmelze abläuft, bildete sich direkt in geringen Mengen die Salzeinschlussverbindung  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$ . Es konnte kein  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot\text{MoO}_3$  nachgewiesen werden.

### Thermische Zersetzung von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Als eines der Hauptprodukte wurde bei der Reaktion von  $\text{FeMoO}_4$  in  $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen die Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  erhalten. In Kapitel 7 wird näher auf die Synthese und Eigenschaften eingegangen. Um zu überprüfen, ob die Bildung des Nebenproduktes  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$ , aus der Zersetzung von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  resultiert, wurde dieses in  $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen näher untersucht. Zunächst wurde  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  mit einem dreifachen molaren Anteil an  $\text{CsCl}$  thermisch mittels DTA-TG Messung in einem Temperaturbereich bis  $900\text{ }^\circ\text{C}$  untersucht. Die Messung wurde in einem Korundtiegel mit Deckel unter Argon ( $25\text{ mL/min}$ ) mit einer Heizrate von  $10\text{ }^\circ\text{C/min}$  durchgeführt. Die beiden Zyklen der DTA Messung sind in Abbildung 3.8 gezeigt.

In der ersten Heizkurve wurden zwei endotherme Effekte bei  $472\text{ }^\circ\text{C}$  und  $493\text{ }^\circ\text{C}$ , sowie ein Abfall des DTA-Signals nach dem zweiten Effekt beobachtet. Die zweite Heizkurve ist vergleichbar zur ersten Heizkurve der DTA-Messung von  $\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  (vergleiche Abbildung 3.1). Der erste Effekt kann der Phasenumwandlung von  $\text{CsCl}$  (primitiv zu flächenzentriert, violett markiert) zugeordnet werden, während es sich bei dem zweiten Effekt um den Schmelzpunkt der eutektischen Mischung handelt (in Abbildung 3.8 rot hinterlegt). Hier kann ebenfalls ein Reaktionsbereich von  $\approx 475\text{ }^\circ\text{C}$  (nach der Phasenumwandlung

von  $\text{CsCl}$ ) bis  $\approx 575$  °C ausgemacht werden (grauer Bereich). Die zweite Heizkurve zeigt dagegen nur einen breiten endothermen Effekt ab 518 °C. Während die erste Kühlkurve bei 430 °C das Erstarren der Reaktionsschmelze als exothermen Effekt zeigt (in Abbildung 3.8 blau hinterlegt), wurden in der zweiten Kühlkurve zwei schwache exotherme Effekte bei 376 °C und 401 °C beobachtet. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass es innerhalb der zweiten Heizkurve zu einer Zersetzung der Produkte kam. Oberhalb von 600 °C wird, vergleichbar zu den Daten von  $\text{FeMoO}_4 + x \text{CsCl}$ , in der TG eine Massenabnahme von  $\approx 20$  Gew% (1+2 Zyklus) registriert, welche potentiell auf  $\text{MoO}_3(\text{g})$  zurückzuführen ist.

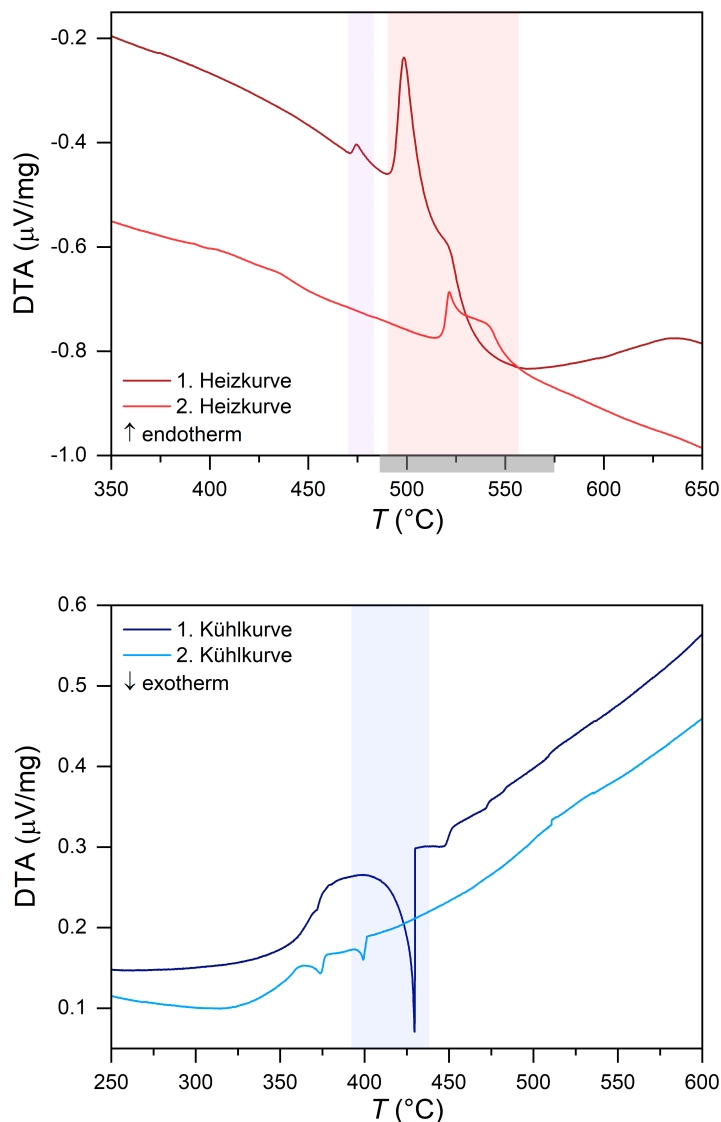


Abbildung 3.8: DTA Messung für die Eduktmischung  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + 3 \text{CsCl}$  mit den Heizkurven in rot (oben) und den Kühlkurven in blau (unten). Die Phasenumwandlung von  $\text{CsCl}$  ist in violett hinterlegt, während die Schmelzbereiche in rot bzw. der Erstarrbereich in blau markiert sind. Der Reaktionsbereich ist bei den Heizkurven als graues Kästchen in der Temperaturskala hervorgehoben.

Die Reaktion  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + 3 \text{CsCl}$  wurde zudem in einer evakuierten Kieselglassampulle durchgeführt. Um eine Reaktion mit dieser zu minimieren, wurde die Eduktmischung in einen Korundfinger gefüllt. Die Ampulle wurde für 1.5 d auf  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Erhalten wurde eine rote erstarrte Schmelze. Bei einer Reaktionstemperatur von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  muss es zudem zu einer heftigen Reaktion in der Schmelze gekommen sein, da diese aus dem Korundfinger herausgespritzte. Diese hat mit dem Kieselglas reagiert, was an Hand von Bläschenbildung zu erkennen ist. Die Ampulle nach der Reaktion, sowie ein vergrößerter Bereich des angegriffenen Kieselglases sind in Abbildung 3.9 zu sehen.

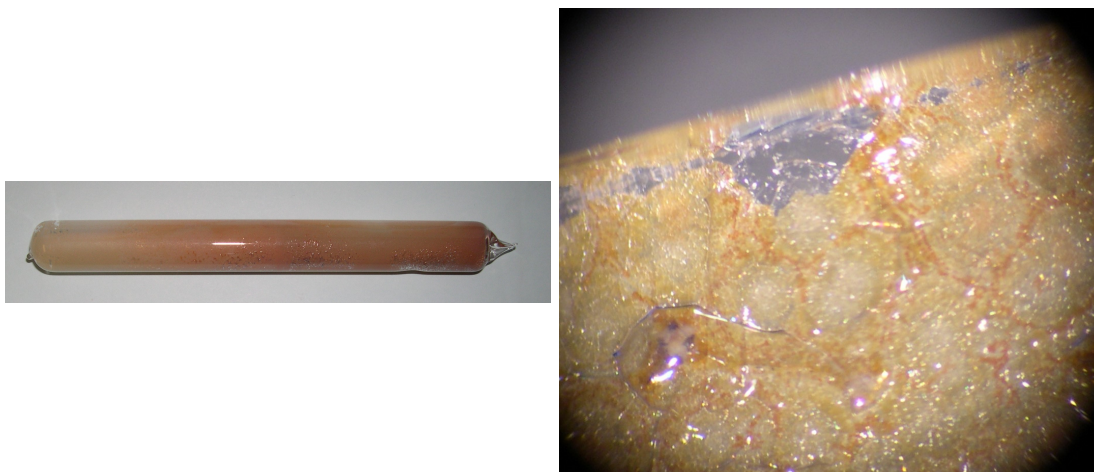


Abbildung 3.9: Links: Ampulle nach der Reaktion von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + 3 \text{CsCl}$  bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , wobei sich die Eduktmischung in einem Korundfinger befand. Es kam zu einer Kontamination des Kieselglases. Rechts: Bruchstück der Ampulle unter dem Mikroskop. Zu Erkennen ist, dass es zu einer Reaktion mit dem Kieselglas kam.

Das Diffraktogramm in Abbildung 3.10 zeigt die Zusammensetzung des Produktes, welches aus dem Korundfinger isoliert werden konnte. Neben den eingesetzten Verbindungen wurden zusätzlich die Produkte  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  und  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$  erhalten. In der CsCl-Schmelze kommt es zur Zersetzung von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Auffallend ist der hohe Anteil an der Dimolybdatspezies. Hierbei kann es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handeln, da das Edukt ( $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) ebenfalls zum Teil wieder aus der Schmelze auskristallisierte. Die Reaktion der Schmelze mit dem Kieselglas, deutet auf die Reaktion mit einer sehr basischen Komponente hin.

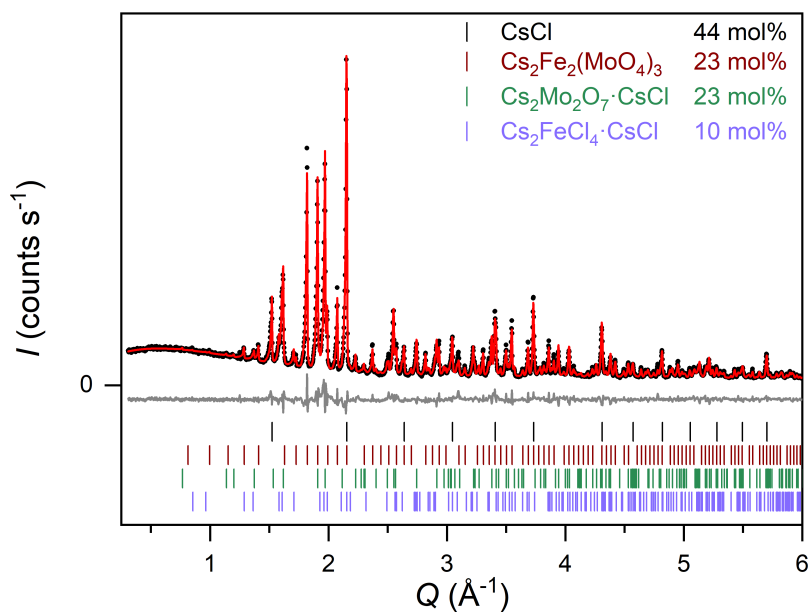


Abbildung 3.10: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten der Produkte aus der Reaktion  $3 \text{CsCl} + \text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $R_{\text{wp}} = 7.42$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

### 3.4 Reaktionsablauf für die Umsetzung von $\text{FeMoO}_4$ in $\text{CsCl}$ -Schmelzen

Aus den vorhergehenden Erkenntnissen werden im Folgenden Aussagen zur Reaktivität von  $\text{FeMoO}_4$  in  $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen getroffen. Zur Veranschaulichung der Ergebnisse wurden die erhaltenen Produkte in kombinierte ternäre Phasendiagramme eingetragen (siehe Abbildung 3.11).

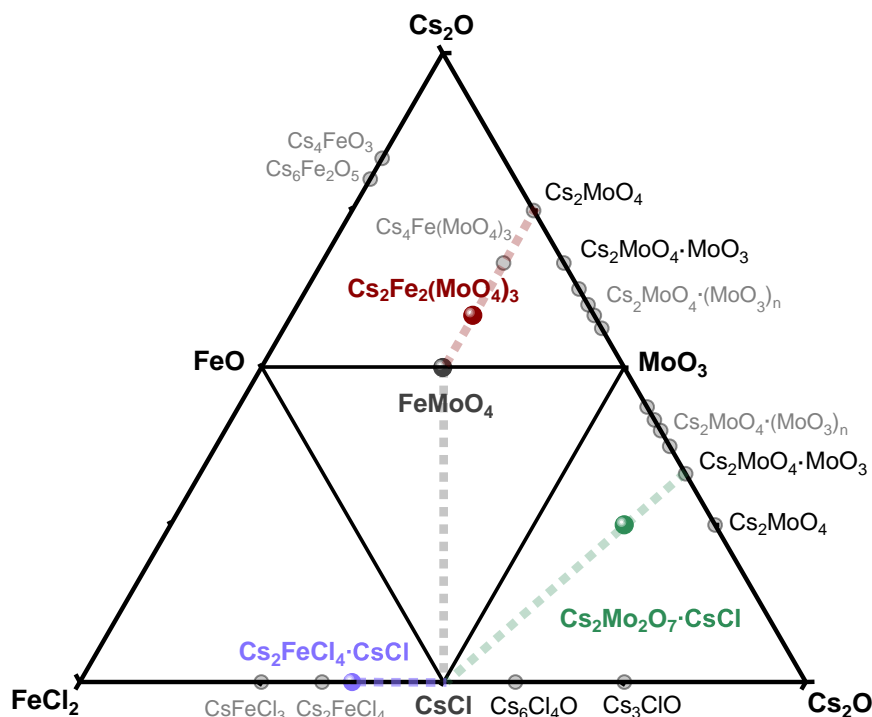
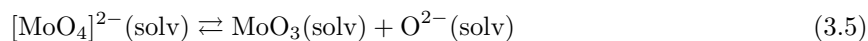


Abbildung 3.11: Gezeigt ist das ternäre Phasendiagramm  $\text{FeO-MoO}_3\text{-CsCl}$  inklusive der angrenzenden benachbarten Phasendiagramme. Die Reaktivitätsuntersuchungen wurden entlang der grauen Linie durchgeführt. Röntgenographisch nachgewiesen konnten die farbig markierten Produkte  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2\text{Cl}_4\cdot\text{CsCl}$  und  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  aus den benachbarten ternären Phasendiagrammen. Die Reaktionspfade sind durch farbliche Linien angedeutet. Die Abbildung wurde modifiziert aus [115] entnommen.

Die Untersuchungen entlang der binären Linie  $\text{FeMoO}_4\text{-CsCl}$  (grau) im ternären Phasendiagramm  $\text{FeO-MoO}_3\text{-CsCl}$  bestätigen die Abwesenheit von multianionischen Phasen in diesem System. Durch Metathesereaktionen in der Schmelze kommt es zur Ausbildung der folgenden Produkte. Aus  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Cs}^+$  in der Schmelze fällt  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  aus (dunkelroter Reaktionspfad). Hierbei kann die Bildung von  $\text{Cs}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  entlang der dunkelroten Linie nicht beobachtet werden. Die Anwesenheit von  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{CsCl}$ -Schmelzen führt zudem zur Bildung von  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4\cdot\text{CsCl}$ , sowie bei Verringerung des  $\text{CsCl}$ -Anteils zusätzlich zur Bildung von  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$  (violetter Reaktionspfad). Durch Zersetzung von  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  als Nebenreaktion wurde zudem an Stelle von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot\text{MoO}_3$  ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot(\text{MoO}_3)_n$  mit  $n = 1$ ) in  $\text{CsCl}$ -Schmelzen die multianionische Salzeinschlussverbindung  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  erhalten (grüner Reaktionspfad).

Die Zersetzung von intermediär gebildetem  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  nach [45] in  $\text{Cs}(\text{g})$ ,  $\text{O}_2(\text{g})$  und  $\text{MoO}_3(\text{g})$  (siehe

Reaktionsgleichung 3.3) konnte in der Schmelze nicht beobachtet werden. Die Abwesenheit von  $\text{Fe(III)}$ -Spezies schließt zudem die Bildung von  $\text{O}_2(\text{g})$  aus. Für die Zersetzungsreaktion von  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  in  $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen können stattdessen folgende Reaktionsgleichungen aufgestellt werden:



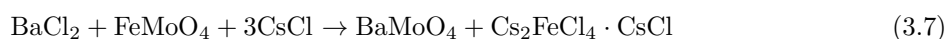
Das durch die Zersetzung intermediär vorliegende  $\text{MoO}_3$  liegt bei den Reaktionstemperaturen ( $>550\text{ °C}$ ) im Gleichgewicht als gasförmige Spezies vor (siehe Reaktionsgleichung 3.6). Damit kann der beobachtete Masseverlust während der DTA-TG Messungen von  $\text{FeMoO}_4$  bzw.  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in  $\text{CsCl}$ -Schmelzen erklärt werden. Mit steigender Reaktionstemperatur verschiebt sich das Gleichgewicht in Gleichung 3.5 weiter nach rechts, wodurch mehr  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  gebildet wird. Dies wird vor allem durch die Umsetzung von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in  $\text{CsCl}$ -Schmelzen deutlich. Hier überwiegt mit steigender Temperatur die Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  im Vergleich zur Rekristallisation der Fe-Molybdatpezies. Hierbei kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung der Dimolybdatpezies über die Adduktverbindung  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot\text{MoO}_3$  erfolgt, worauf in Kapitel 5 explizit eingegangen wird. Die bei steigenden Temperaturen erhöhte Löslichkeit von  $\text{O}^{2-}$  in  $\text{CsCl}$ -Schmelzen kann indirekt durch die Folgereaktion mit der Kieselglasampulle nachgewiesen werden. Die bekannte hygroskopischen und basischen Verbindungen  $\text{Cs}_3\text{ClO}$  [112] oder  $\text{Cs}_6\text{Cl}_4\text{O}$  [113] könnten durch Reaktionen von  $\text{O}^{2-}$  in  $\text{CsCl}$ -Schmelzen entstanden sein. Diese konnten allerdings röntgenographisch nicht nachgewiesen werden.

## 3.5 Weitere Einflüsse auf die Reaktivität von $\text{FeMoO}_4$ in $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen

### 3.5.1 Einfluss von $\text{BaCl}_2$

#### Temperaturabhängigkeit der Reaktion $0.5 \text{ BaCl}_2 + \text{FeMoO}_4 + 3 \text{ CsCl}$

Während der Masterarbeit [114] wurde bereits der Einfluss von  $\text{BaCl}_2$  auf die Reaktion von  $\text{FeMoO}_4$  in  $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen untersucht. Hierbei kommt es zu folgender Metathesereaktion:



Demnach kann durch die Bildung von  $\text{BaMoO}_4$  die vollständige Umsetzung zu  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4\cdot\text{CsCl}$  beobachtet werden, während die Nebenreaktion zu  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$ , sowie die Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  vollständig unterdrückt werden. [114] Wird dagegen der  $\text{BaCl}_2$ -Anteil auf einen molaren Anteil von 0.5 reduziert, wird zwar die Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  erneut beobachtet, die Nebenreaktion zu  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  bleibt aber weiterhin aus (Reaktionstemperatur  $550\text{ °C}$ ). [114]

Da die Reaktion zu  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  insbesondere von der Temperatur abhängig ist, sollte hier untersucht werden, ob auch bei höheren Temperaturen die Bildung in Anwesenheit von  $\text{BaCl}_2$  unterdrückt wird. Hierfür wurde die Reaktion  $0.5 \text{ BaCl}_2 + \text{FeMoO}_4 + 3 \text{ CsCl}$  bei  $530\text{ °C}$  (7 d),  $600\text{ °C}$  (7 d) und  $700\text{ °C}$  (14 d) wiederholt. Es wurde jeweils eine rotbraune erstarrte Schmelze erhalten. Allerdings war die Ampulle nach der Reaktion bei  $700\text{ °C}$  vollkommen mit rotem Produkt bedeckt und es konnte wieder eine Reaktion

mit dem Kieselglas beobachtet werden. Die Diffraktogramme der Produkte aus den Reaktionen bei  $530\text{ }^\circ\text{C}$  und  $600\text{ }^\circ\text{C}$  sind vergleichbar. Deshalb sind in Abbildung 3.12 die Diffraktogramme der Produkte aus den Reaktionen bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  und  $700\text{ }^\circ\text{C}$  gezeigt.

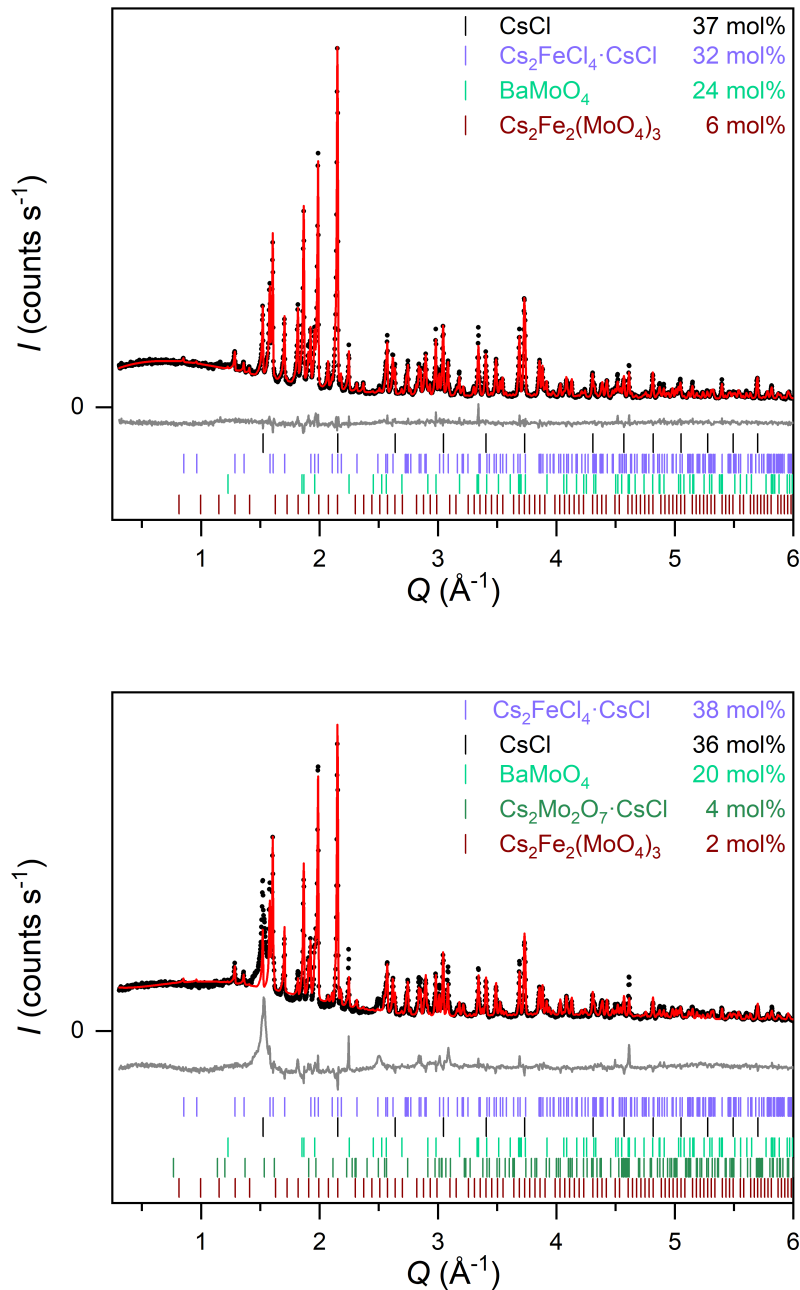


Abbildung 3.12: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten der Produkte aus den Schmelzreaktionen  $0.5\text{ BaCl}_2 + 3\text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (oben:  $R_{\text{wp}} = 5.23$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ) und bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (unten:  $R_{\text{wp}} = 14.0$ ,  $\text{gof} = 0.09$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Für die Reaktion bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  wurde zudem ein breiter Fremdreflex erhalten, welcher potentiell auf die Reaktion mit dem Kieselglas der Ampulle zurückzuführen ist.

Bis zu einer Reaktionstemperatur von  $600\text{ }^\circ\text{C}$  wurde jeweils die gleiche Zusammensetzung an Produk-

ten in den erstarrten Schmelzen erhalten und keine Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  beobachtet. Erst bei einer Reaktionstemperatur von  $700\text{ }^\circ\text{C}$  konnte die Bildung der Salzeinschlussverbindung auf Kosten von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  beobachtet werden. Hier ist auch nochmal klar zu erkennen, dass es sich bei der Nebenreaktion um eine Zersetzung von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  in CsCl-Salzschnmelzen handelt, wobei  $\text{O}^{2-}$  in CsCl-Schnmelzen gelöst vorliegt. Der in Abbildung 3.12 nicht zugeordnete breite Reflex kann potentiell auf die Reaktion einer basischen Spezies ( $\text{Cs}_3\text{ClO}$ ,  $\text{Cs}_6\text{Cl}_4\text{O}$ ) mit der Kieselglasampulle zurückzuführen sein.

### Abhängigkeit vom Anteil an $\text{BaCl}_2$

Nachdem gezeigt wurde, dass ab einer Reaktionstemperatur von  $700\text{ }^\circ\text{C}$  in geringen Mengen die Nebenreaktion zu  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  zu beobachten ist, wurden zusätzlich die Reaktionen  $x\text{ BaCl}_2 + 3\text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  ( $14\text{ d}$ ,  $x = 0.125$  und  $0.25$ , Diffraktogramme siehe 8.6 im Anhang) in evakuierten Kieselglasampullen durchgeführt. Auch hier kam es zu einer Reaktion der Schnmelze mit dem Kieselglas. Die Zusammensetzung der Produkte ist in Abbildung 3.13 gegen den Anteil an  $\text{BaCl}_2$  aufgetragen.

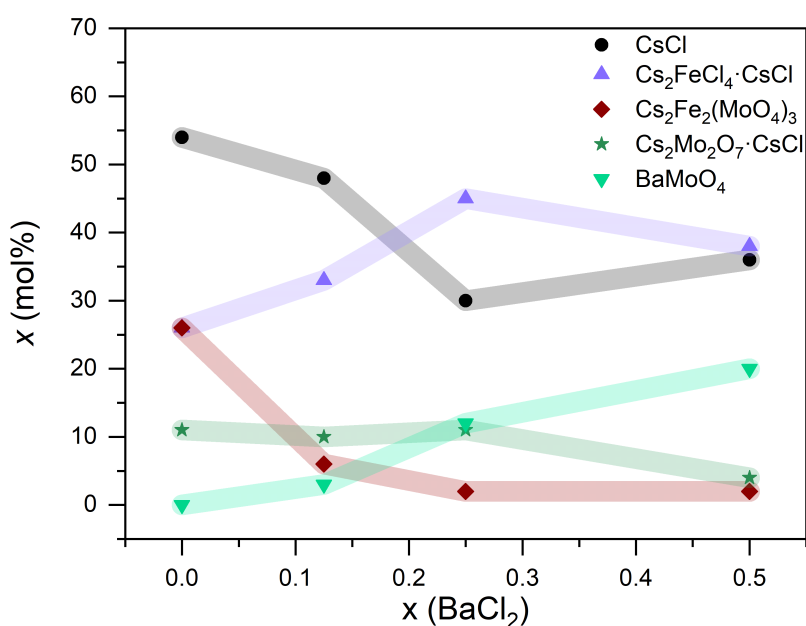


Abbildung 3.13: Abhängigkeit der Zusammensetzung der Produkte für die Reaktionen  $x\text{ BaCl}_2 + 3\text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei  $700\text{ }^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit vom Anteil an  $\text{BaCl}_2$  ( $x = 0, 0.125, 0.25$  und  $0.5$ ). Die farbigen Linien dienen als visuelle Hilfsmittel.

Da  $\text{BaCl}_2$  mit  $\text{FeMoO}_4$  vollständig zu  $\text{BaMoO}_4$  reagiert, nahm der Anteil an übriger Molybdatverbindungen mit zunehmenden Anteil an  $\text{BaCl}_2$  ab, wobei vor allem  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  betroffen ist. Durch den erhöhten Anteil an  $\text{Cl}^-$ , sowie die höhere Verfügbarkeit von  $\text{Fe}^{2+}$  mit abnehmenden Anteil an  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , fiel vermehrt  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4\cdot\text{CsCl}$  nach Erkalten der Schnmelze aus. Bei einem Anteil von  $0.5\text{ BaCl}_2$  wurde die Nebenreaktion, die Zersetzung von Molybdat in  $\text{MoO}_3$  und  $\text{O}^{2-}$ , deutlich unterdrückt, da hauptsächlich  $\text{BaMoO}_4$  als molybdathaltige Spezies gebildet wurde und dementsprechend die Molybdatkonzentration in der Schnmelze gering war.

Der Einfluss von einem Überschuss an  $\text{BaCl}_2$  konnte während der Masterarbeit nicht vollständig geklärt werden. Aus diesem Grund wurden die Reaktionen  $x\text{ BaCl}_2 + 3\text{ CsCl} + \text{FeMoO}_4$  mit  $x = 2$  und  $3$  in Kie-

selglasampullen erneut bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  für 7 d durchgeführt. Es wurde jeweils ein gesinterter grauer Rückstand an Stelle einer erstarrten Schmelze erhalten. Zudem kam es zu weiteren Ablagerungen am Kieselglas. Die Produkte wurden röntgenographisch untersucht (Diffraktogramme siehe Abbildung 3.14).

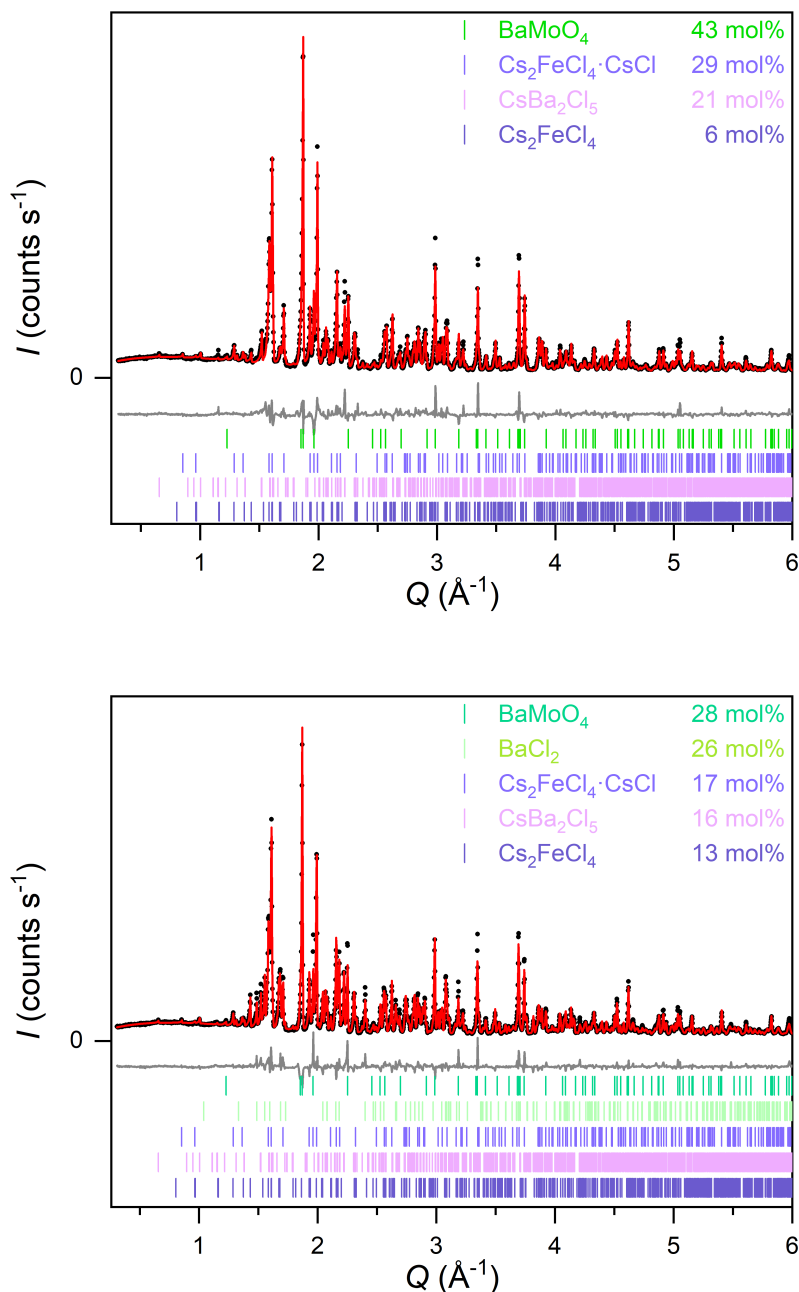


Abbildung 3.14: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus den Reaktionen  $x \text{BaCl}_2 + 3 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  für  $x = 2$  (oben:  $R_{\text{wp}} = 8.89$ ,  $\text{gof} = 0.1$ ) und für  $x = 3$  (unten:  $R_{\text{wp}} = 8.47$ ,  $\text{gof} = 0.09$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

Bei einem Überschuss von  $\text{BaCl}_2$  kann dieses auf Grund des begrenzenden Faktors  $\text{FeMoO}_4$  nicht vollständig zu  $\text{BaMoO}_4$  umgesetzt werden. Gleichzeitig führt aber die hohe thermodynamische Stabilität von  $\text{BaMoO}_4$  auch unterhalb des Schmelzpunktes zu einer vollständigen Umsetzung von  $\text{FeMoO}_4$ . Überschüs-

siges  $\text{CsCl}$  reagiert mit  $\text{BaCl}_2$  zur ternären Phase  $\text{CsBa}_2\text{Cl}_5$ . Durch die hierdurch erniedrigte Konzentration an  $\text{CsCl}$  kommt es neben  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$  zur Bildung der  $\text{CsCl}$ -ärmeren Phase  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$ .

### 3.5.2 Einfluss von $\text{CsVO}_3$

In Kapitel 3.4 wurde die Bildung des Nebenproduktes  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  über die Zersetzung von  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  in  $\text{MoO}_3$  und  $\text{O}^{2-}$  beschrieben. Die Bildung von  $\text{O}_2$  konnte ausgeschlossen werden, da keine  $\text{Fe}^{3+}$  Verbindung vorlag.  $\text{O}^{2-}$  liegt demnach gelöst in der  $\text{CsCl}$ -Schmelze vor. Um dies nachzuweisen, wurde  $\text{CsVO}_3$  zur Reaktionsmischung hinzugegeben. Metavanadate ( $[\text{VO}_3]^-$ ) können mit Oxiden zu Orthovanadaten ( $[\text{VO}_4]^{3-}$ ) reagieren. [121] Nach *P. Schmidt* gibt es, auf Grund der Potentiale, für  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{V}^{+5}$  keinen Koexistenzbereich. [122] Bei der Bildung eines Orthovanadates sollte es demnach zu einer Redoxreaktion kommen, welche durch Untersuchung der Reaktionsprodukte nachgewiesen werden könnte.

#### Thermische Untersuchung von $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$

$\text{CsVO}_3$  ist über eine Festkörperreaktion von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$  im molaren Verhältnis 1:1 bei 600 °C (48 h) zugänglich. Erhalten wurden gelbe Kristalle. Das zugehörige Diffraktogramm ist im Anhang (siehe Abbildung 8.7) zu finden. Die Eduktmischung  $\text{CsVO}_3$ ,  $\text{FeMoO}_4$  und  $\text{CsCl}$  wurden im molaren Verhältnis 1:1:3 thermisch mittels DTA-TG Messung untersucht. Die Messung wurde in einem Korundtiegel mit Deckel bis zu einer Temperatur von 700 °C (Rate 10 °C/min) im Argonstrom (25 mL/min) durchgeführt. Es wurden zwei Zyklen gefahren. Zusätzlich wurde  $\text{CsVO}_3$  unter den gleichen Bedingungen gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.15 abgebildet.

Für  $\text{CsVO}_3$  wurden in der ersten Heizkurve zwei endotherme Effekte bei 395 °C und 643 °C beobachtet. Der erste, welcher sehr breit ist, kann einer Phasenumwandlung zugeordnet werden (violetter Bereich). Beim zweiten Effekt handelt es sich um den Schmelzpunkt (roter Bereich). Diese stimmen mit den Werten aus der Literatur überein (polymorphe Phasenumwandlung bei 402 °C, *m.p.* bei 640 °C). [123] Die Massenabnahme war mit weniger als 0.5 Gew% vernachlässigbar klein.

Für die Messung von  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  wurden in der ersten Heizkurve drei endotherme Effekte bei 399 °C, 423 °C und 478 °C beobachtet. Während der erste und der letzte Effekt den Phasenumwandlungen von  $\text{CsVO}_3$  und  $\text{CsCl}$  zugeordnet werden können (violetter Bereich), scheint es sich bei 423 °C um den Reaktionsbereich zu handeln (in Abbildung 3.15 grau markiert). Es wurden bis 700 °C keine weiteren Effekte beobachtet. Der fehlende Schmelzpunkt von  $\text{CsVO}_3$  bedeutet eine vollständige Umsetzung des Eduktes. In der zweiten Heizkurve konnten die endothermen Effekte bei 326 °C und 355 °C nicht zugeordnet werden. Es wurde erneut bei 473 °C der Phasenübergang für überschüssiges  $\text{CsCl}$  beobachtet. Zudem ist bei 371 °C ein Effekt für den potentiellen Schmelzvorgang der Mischung zu sehen.

Die Kühlkurven sind vergleichbar und beinhalten jeweils 2 exotherme Effekte, wobei der Effekt bei 424–428 °C dem Phasenübergang von  $\text{CsCl}$  zuzuordnen ist (violetter Bereich in Abbildung 3.15). Bei dem zweiten Effekt im Bereich von 319–334 °C (blau markiert), handelt es sich potentiell um das Erstarren der Schmelze.

In Summe wurden in beiden Zyklen eine Massenabnahme von 3.1 Gew% beobachtet. Diese fällt deutlich geringer aus als in den Messungen von  $\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  und  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + 3 \text{CsCl}$  (siehe Kapitel 3.2 und 3.2.2). Da hier die Massenabnahme in der TG der Bildung von  $\text{MoO}_3(\text{g})$  zugeordnet wurde, ist dies ein Hinweis darauf, dass bei Zusatz von  $\text{CsVO}_3$   $\text{MoO}_3$  in geringeren Mengen freigesetzt wird.

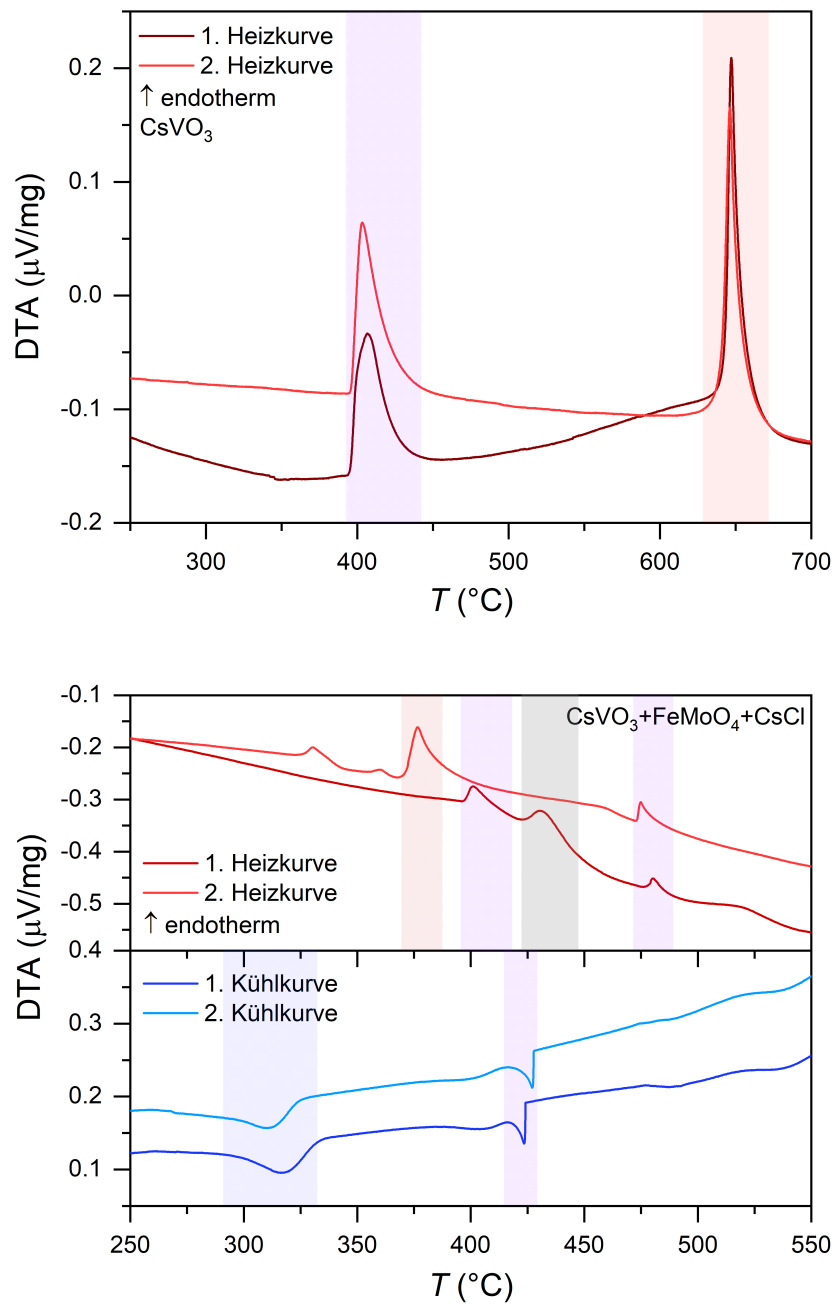


Abbildung 3.15: Zu sehen sind die Heizkurven für die DTA Messung von  $\text{CsVO}_3$  (oben, rot) und die Heiz- und Kühllkurven für die DTA Messung von  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  (unten). Phasenumwandlungen sind jeweils violett hinterlegt, während die Schmelzbereiche in rot und die Erstarrbereiche in blau markiert sind. Zusätzlich ist der Reaktionsbereich in grau hinterlegt.

### Röntgenographische Untersuchungen der Reaktionen $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + x \text{CsCl}$

Die Reaktionen  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + x \text{CsCl}$  mit  $x = 1-3$  wurden in evakuierten Kieselglasampullen bei einer Temperatur von  $550\text{ °C}$  (7 d) durchgeführt. Für  $x = 2$  und  $3$  wurde jeweils eine schwarze erstarrte Schmelze erhalten, während für  $x = 1$  der Anteil an  $\text{CsCl}$  zu gering war, um als Flussmittel zu agieren. Hier wurde ein schwarzer Feststoff erhalten. In Abbildung 3.16 sind die Diffraktogramme für alle drei Reaktionen gezeigt.

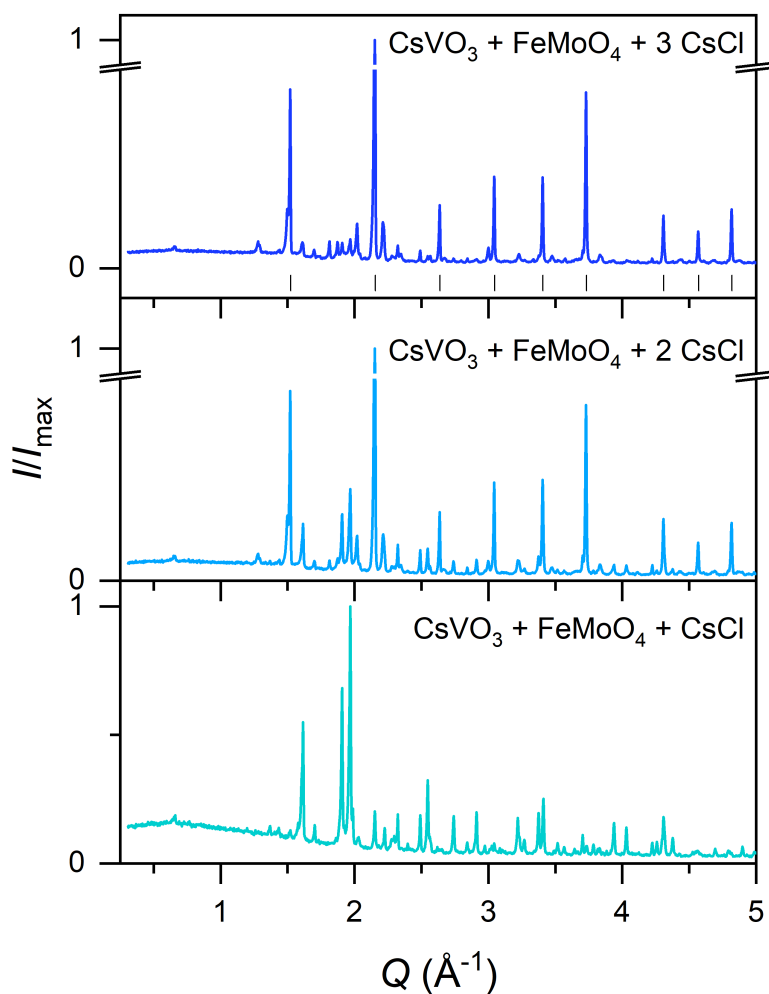


Abbildung 3.16: Diffraktogramme für die Produkte nach der Reaktion von  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + x \text{CsCl}$  mit  $x = 1-3$  bei  $550\text{ °C}$ . Zusätzlich sind für  $x = 1$  die Bragg-Positionen für  $\text{CsCl}$  als schwarze Balken eingezeichnet.

Für die Reaktionen mit einem zweifachen bzw. dreifachen molaren Anteil an  $\text{CsCl}$  fand die Umsetzung in der Schmelze statt. Hier konnten die Diffraktogramme auf Grund einer hohen Menge an Fremdphase(n) nicht vollständig angepasst werden. Als Hauptphase wurde  $\text{CsCl}$  identifiziert. Neben  $\text{CsCl}$  gab es Hinweise auf geringe Anteile an  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  ( $x = 3$ : 1 mol%;  $x = 2$ : 5 mol%), in Abwesenheit von  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$ . Für die Festkörperreaktion ( $x = 1$ ) war der Anteil an  $\text{CsCl}$  im Produkt stark reduziert. Für letztere ist die Rietveld-Verfeinerung in Abbildung 3.17 gezeigt.

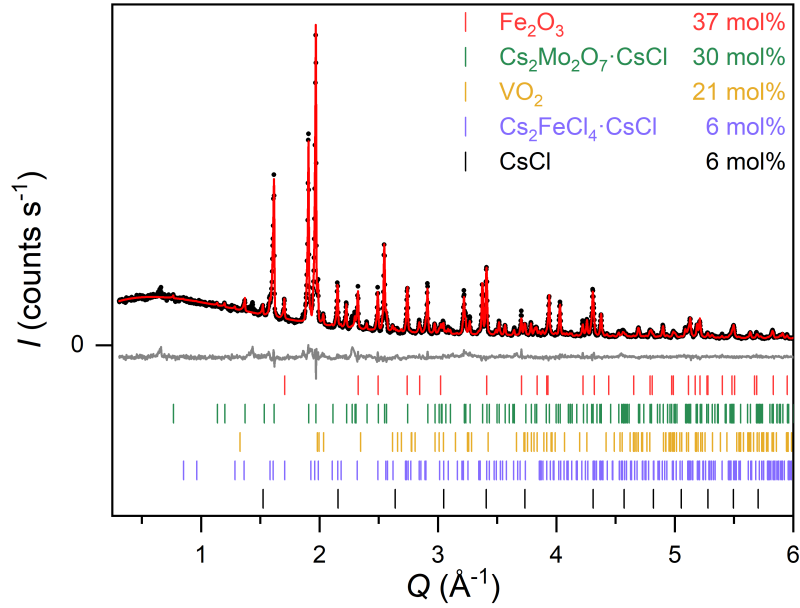
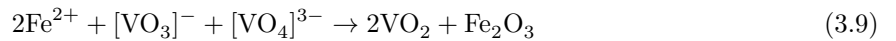


Abbildung 3.17: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten des Produktes aus der Reaktion  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + \text{CsCl}$  bei  $550\text{ °C}$  für 7 d in einer evakuierten Kieselglasampulle ( $R_{\text{wp}} = 5.79$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte gegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

Unter Zusatz von  $\text{CsVO}_3$  kommt es zu einer vollständigen Umsetzung des begrenzenden Eduktes  $\text{FeMoO}_4$ , auch unterhalb der Schmelztemperatur der eutektischen Mischung. Statt  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  entsteht vornehmlich das vorherige Nebenprodukt  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$ . Durch die hierfür nötige Zersetzung von  $[\text{MoO}_4]^{2-}$ , werden erhebliche Mengen an  $\text{O}^{2-}$  freigesetzt, welche mit Metavanadaten  $[\text{VO}_3]^-$  zu Orthovanadaten  $[\text{VO}_4]^{3-}$  nach Gleichung 3.8 reagieren. Nach *P. Schmidt* [122] besitzen  $\text{V}^{+5}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  keinen gemeinsamen Koexistenzbereich, weshalb es zur Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  und zur Reduktion von  $\text{V}^{+5}$  zu  $\text{V}^{+4}$  kommt. Diese konnten röntgenographisch als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{VO}_2$  nachgewiesen werden, wodurch Gleichung 3.9 aufgestellt werden kann.



Zudem wurde mit nicht oxidiertem  $\text{Fe}^{2+}$  in CsCl  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$  gebildet. Nach Gleichung 3.9 sollten  $\text{VO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im molaren Verhältnis 2:1 vorliegen. Die gefundenen Anteile in Abbildung 3.17 weisen auf einen höheren Anteil an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hin. Gleichzeitig sind in dem Diffraktogramm ein erhöhter Untergrund sowie weitere Reflexe geringer Intensität zu erkennen. Einer dieser Reflexe taucht bei sehr niedrigen Werten auf, was nach der *Bragg*-Gleichung [124] auf eine große Elementarzelle auf Grund der erhöhten Netzebenenabstände hinweist. Hier könnten Defektvarianten von  $\text{VO}_2$ , sogenannte Magnéli Phasen [125, 126] vorliegen. Durch die Redoxreaktion von  $[\text{VO}_4]^{3-}$  mit  $\text{Fe}^{2+}$  und der Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  kann das Gleichgewicht auf die Seite der Zersetzungsprodukte von  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  verschoben werden. Dies führt zu einer bevorzugten Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  an Stelle von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Es konnte keine Bildung einer

gemischten MoV-Spezies, wie in  $\text{FeMoVO}_7$  [127, 128] beobachtet werden. Da bei vorherigen Reaktionen ohne  $\text{CsVO}_3$  keine  $\text{Fe}^{3+}$ -Verbindung röntgenographisch bestimmt werden konnte, läuft die Zersetzung von  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  nach Gleichung 3.5 ohne Bildung von  $\text{O}_2$  ab.

Die Synthesen wurde ohne geregelte Kühlrate schnellstmöglich durch Abschalten des Ofens abgekühlt. Um den Einfluss einer Kühlrate zu untersuchen, wurde die Reaktion  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + \text{CsCl}$  bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  in einer evakuierten Kieselglasampulle wiederholt und mit einer Rate von  $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  abgekühlt. Das Diffraktogramm (siehe Abbildung 8.8 im Anhang) zeigt die folgende Produktzusammensetzung:  $\text{CsCl}$  (53 mol%),  $\text{VO}_2$  (24 mol%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (11 mol%) und  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  (12 mol%). Zusätzliche Reflexe geringer Intensität konnten nicht weiter zugeordnet werden. Bei einem geregelten Abkühlen der Probe stimmt das röntgenographische Verhältnis von  $\text{VO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Gleichung 3.9 von 2:1 überein. Gleichzeitig scheint es zu einer teilweisen Zersetzung des Produktes  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  zu kommen, da der Anteil an  $\text{CsCl}$  steigt. Zudem konnte röntgenographisch kein  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4\cdot\text{CsCl}$  nachgewiesen werden.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  für die Reaktion  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + 3\text{CsCl}$  unterhalb und oberhalb des Schmelzpunktes nachvollziehen zu können, wurde die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen in evakuierten Kieselglasampullen wiederholt. Die Diffraktogramme der Produkte nach der Reaktion sind in Abbildung 3.18 gezeigt. Die genauen Reaktionsbedingungen können Tabelle 2.2 (siehe Kapitel 2.2.2) entnommen werden. Bei Reaktionen in Öfen mit Temperaturgradient ( $\Delta T \approx 150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ , angegebener Temperaturbereich entspricht der Quelltemperatur, bei der die Eduktmischung vorlag) kam es zu einer geringfügigen Absetzung von Produkt im Senkenbereich der Ampulle. Die Menge war so gering, so dass lediglich für die Reaktion mit einer Quelltemperatur von  $430\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$  genug Produkt für ein Röntgenbeugungsexperiment isoliert werden konnte. Hier wurden neben  $\text{CsCl}$  auch geringe Anteile an  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4\cdot\text{CsCl}$  und  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  gefunden. Auf Grund der geringen Menge, wurde dies als vernachlässigbar kleiner Effekt eingestuft. Nach der Reaktion bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , war die gesamte Ampulle mit schwarzem Produkt überzogen. Wegen Bläschenbildung kann auch hier von einer Reaktion mit dem Kieselglas ausgegangen werden. Für Reaktionen in der Schmelze (ab  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) konnten die Diffraktogramme nicht mit ausreichend hoher Qualität, auf Grund einer Zunahme an ungeklärten Fremdphasen, angepasst werden. Deshalb wurden die Phasenanteile nur für Reaktionen unterhalb von  $550\text{ }^\circ\text{C}$  in Abbildung 3.18 aufgetragen.

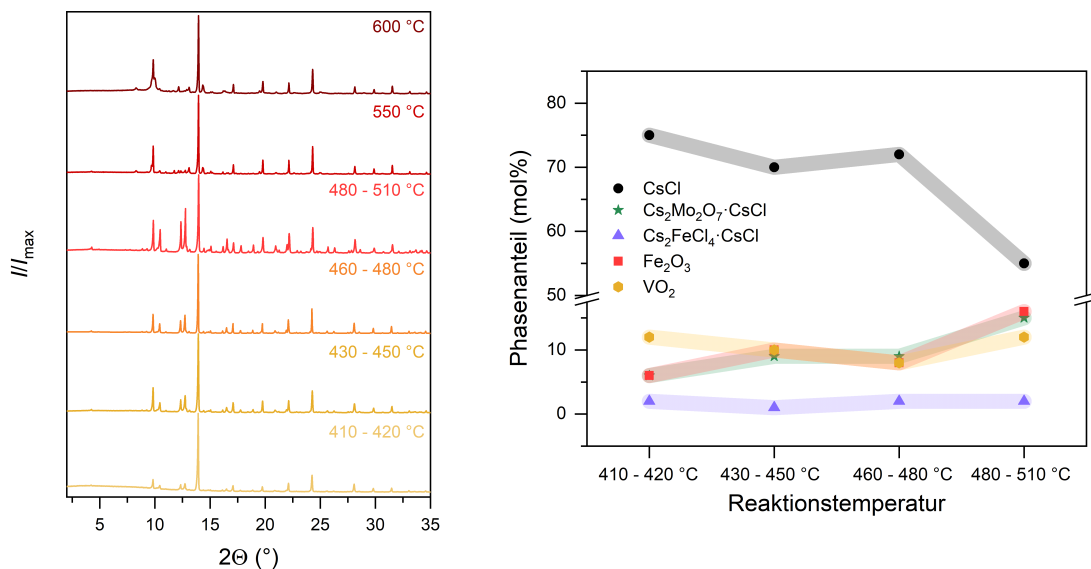


Abbildung 3.18: Links: Diffraktogramme für die Produkte aus den Reaktionen  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Temperaturbereiche beziehen sich bei Öfen mit Temperaturgradient auf die Temperatur an der Stelle der Eduktmischung. Rechts: Auftragung der Phasenanteile in mol% der Produkte aus den Reaktionen von  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der eutektischen Mischung ( $<550 \text{ °C}$ ). Farbige Linien dienen als visuelles Hilfsmittel.

Bereits bei einer Reaktionstemperatur von  $\approx 410 \text{ °C}$  konnte die Bildung der Reaktionsprodukte beobachtet werden. Der Anteil an  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  nahm bis zu einer Temperatur von  $\approx 500 \text{ °C}$  zu. Sobald die eutektische Mischung aufschmolz, verringert sich der Anteil an  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  drastisch.

### 3.5.3 Einfluss eines Temperaturgradienten

Für eine Analyse von Transportphänomenen wurden die Reaktionen  $\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$ ,  $\text{FeMoO}_4 + 2 \text{CsCl}$  und  $\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl} + 0.5 \text{BaCl}_2$  in evakuierten Kieselglasampullen für 7 d in LOSA-Öfen mit Temperaturgradient ( $T_{\text{Quelle}} \approx 530 \text{ °C}$ ) wiederholt. Die Auswertung wird vollständig für  $\text{FeMoO}_4 + 2 \text{CsCl}$  gezeigt, die Daten für die übrigen zwei Reaktionen sind im Anhang (siehe Abbildung 8.9 und 8.10) zu finden. Es wurde jeweils im Quellenbereich eine erstarrte rote Schmelze und im Senkenbereich farblose Kristalle erhalten. Zusätzlich kam es in allen drei Fällen im angrenzenden Gebiet der Schmelze zur Auskristallisation von rotschwarzen Kristallen, welche bereits in der Masterarbeit als  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  identifiziert wurden. [114] Die Ampulle nach der Reaktion ist für  $\text{FeMoO}_4 + 2 \text{CsCl}$  in Abbildung 3.19 gezeigt.

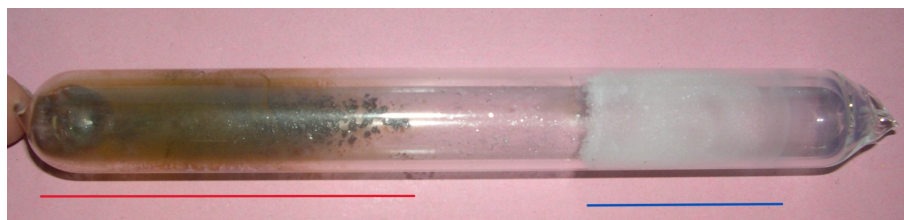


Abbildung 3.19: Kieselglasampulle nach der Reaktion von  $\text{FeMoO}_4 + 2 \text{CsCl}$ . Mit farbigen Balken sind der Quellenbereich (rot,  $530\text{--}450\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und der Senkenbereich (blau,  $390\text{--}240\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) markiert. Es konnte der Transport von farblosen Kristallen beobachtet werden.

Um jeweils die Transportrate zu bestimmen, wurde die Ampulle zwischen der Quellen- und Senkenseite geöffnet und gewogen. Anschließend wurde jeweils das gesamte Produkt (aus dem Quellen-, bzw. Senkenbereich) unter Schlenkbedingungen isoliert und homogenisiert. Die leeren Ampullenhälften wurden gespült und erneut gewogen. Aus diesen Auswaagen wurden die Massen der Produkte (Quellen- bzw. Senkenseite) bestimmt. Da der eingesetzte Pressling vor der Reaktion  $m_{\text{vReaktion}}$  gewogen wurde, konnte die Differenz zur Auswaage nach der Reaktion ( $m_{\text{nReaktion}} = m_{\text{Quelle}} + m_{\text{Senke}}$ ) als Fehler genommen werden. Mit Hilfe von Gleichung 3.10 wurde die Transportrate  $\sigma_{\text{TR, exp.}}$  aus der Masse des Produktes der Senkenseite  $m_{\text{Senke}}$  und der Reaktionszeit  $t = 168\pm 5 \text{ h}$  bestimmt. [129] Die Ergebnisse für alle drei Reaktionen sind in Tabelle 3.1 zu finden.

$$\sigma_{\text{TR, exp.}} = \frac{m_{\text{Senke}}}{t} \quad (3.10)$$

Reaktion	$\text{FeMoO}_4 + 2 \text{CsCl}$	$\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$	$\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl} + 0.5 \text{BaCl}_2$
$m_{\text{Quelle}}$	385 mg	529 mg	643 mg
$m_{\text{Senke}}$	65 mg	68 mg	73 mg
$m_{\text{nReaktion}}$	450 mg	597 mg	716 mg
$m_{\text{vReaktion}}$	478 mg	634 mg	723 mg
$m_{\text{vReaktion}} - m_{\text{nReaktion}}$	28 mg	37 mg	7 mg
$\sigma_{\text{TR, exp.}}$	0.4(2) mg/h	0.4(2) mg/h	0.44(4) mg/h

Tabelle 3.1: Massen  $m$  der Produkte im Quellen- bzw. Senkenbereich, sowie des Presslings vor der Synthese für die Reaktionen  $\text{FeMoO}_4 + x \text{CsCl}$  (+  $0.5 \text{BaCl}_2$ ) mit  $x = 2$  und  $3$ . Aus diesen, sowie der Reaktionszeit  $t = 168(5) \text{ h}$  wurde die Transportrate  $\sigma_{\text{TR, exp.}}$  berechnet.

Für alle drei Reaktionen wurde die gleiche geringe Transportrate von  $\approx 0.4 \text{ mg/h}$  erhalten. Auf Grund der Auswaage unter Argon wurden gerade für die Reaktionen  $\text{FeMoO}_4 + x \text{CsCl}$  mit  $x = 2$  und  $3$  höhere Fehlerwerte für die Massen erhalten.

In Abbildung 3.20 sind die Diffraktogramme der Produkte aus dem Quellen- bzw. Senkenbereich für die Reaktion  $\text{FeMoO}_4 + 2 \text{CsCl}$  gezeigt.

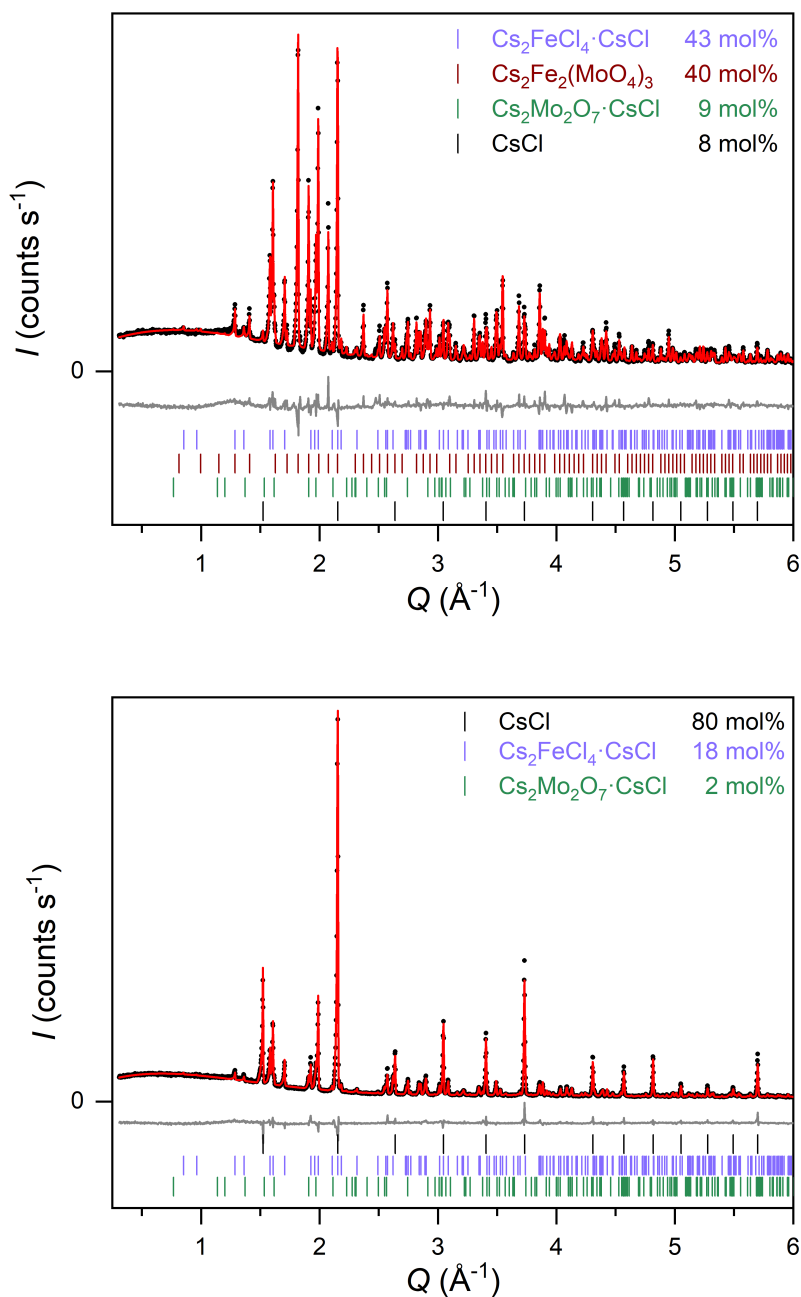


Abbildung 3.20: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus dem Quellenbereich (oben:  $R_{\text{wp}} = 7.81$ ,  $\text{gof} = 0.06$ ,  $530\text{--}450 \pm 10$  °C) und aus dem Senkenbereich (unten:  $R_{\text{wp}} = 5.90$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ,  $390\text{--}240 \pm 10$  °C) für die Reaktion von  $\text{FeMoO}_4 + 2 \text{CsCl}$ . Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

Für alle drei Reaktionen konnten röntgenographisch in der Senke  $\text{CsCl}$ ,  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4 \cdot \text{CsCl}$  und in geringen Mengen  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den Reaktionen ohne Temperaturgradient nahm der Anteil an  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  zu, bzw. für die Reaktion  $\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl} + 0.5 \text{BaCl}_2$  trat dieses Produkt bei  $\approx 530$  °C ohne Temperaturgradient gar nicht auf (siehe Kapitel 3.5.1). Durch den Transport von unter anderem  $\text{MoO}_3(\text{g})$  (zum Beispiel auch in Form von  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  [130]) kommt es, im

Vergleich zu Reaktionen ohne Temperaturgradient, zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Zersetzungsprodukte von  $\text{MoO}_4^{2-}$ , so dass mehr  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  gebildet wird. CsCl wird in [129] als mögliche Gasphase für Transportreaktionen erwähnt. Die niedrige Transportrate deutet zudem auf  $\text{FeCl}_2(\text{g})$  anstelle von  $\text{FeCl}_3(\text{g})$  hin. Letzteres weist eine höhere Transportaktivität auf. [129, 131]

### 3.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte die Reaktivität von  $\text{FeMoO}_4$  in  $\text{CsCl}$ -Salzschmelzen aufgeklärt werden. Mittels thermischen Untersuchungen wurde ein Reaktionsbereich von  $\approx 475\text{--}585\text{ }^\circ\text{C}$  mit dem Schmelzpunkt der eutektischen Mischung von  $\approx 520\text{ }^\circ\text{C}$  ab einem dreifachen molaren Anteil an  $\text{CsCl}$  bestimmt. Außerhalb der Schmelze (Reaktion 1:1  $\text{FeMoO}_4$  zu  $\text{CsCl}$ ) konnte keine vollständige Umsetzung des Eduktes  $\text{FeMoO}_4$  erzielt werden. Es kam zur Metathesereaktion unter Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4\cdot\text{CsCl}$ .

Zusätzlich bildete sich ein Nebenprodukt  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$ , dessen Anteil durch Erhöhung der Temperatur gesteigert wurde. Dieses entsteht durch die Zersetzung von  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  in  $\text{CsCl}$ -Schmelzen, wobei  $\text{MoO}_3(\text{g})$  und  $\text{O}^{2-}(\text{solv})$  freigesetzt werden. Die Freisetzung von  $\text{O}_2$  durch thermische Zersetzung von potentiell intermediär gebildetem  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  konnte ausgeschlossen werden, da röntgenographisch keine oxidierte  $\text{Fe}^{3+}$ -Phase nachgewiesen wurde. Der Nachweis von  $\text{O}^{2-}$  erfolgte über  $\text{CsVO}_3$ . Die Reaktion mit formal  $\text{O}^{2-}$  zu einem Orthovanadat  $[\text{VO}_4]^{3-}$  begünstigt die Zersetzung von  $[\text{MoO}_4]^{2-}$  außerhalb der Schmelze, wodurch statt  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  hauptsächlich  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  entsteht. Da  $\text{V}^{+5}$  und  $\text{Fe}^{2+}$  keinen gemeinsamen Koexistenzbereich aufweisen, kam es zur Redoxreaktion unter Bildung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{VO}_2$ , welche röntgenographisch nachgewiesen wurden. Durch Zugabe von  $\text{BaCl}_2$  wurde durch Kontrolle des Molybdatgehaltes (Entstehung von  $\text{BaMoO}_4$ ), die Bildung von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  bis  $700\text{ }^\circ\text{C}$  unterdrückt.

Transportreaktionen in der Schmelze zeigten eine Rekristallisation von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$ ,  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4\cdot\text{CsCl}$  und  $\text{CsCl}$  im Senkenbereich der Ampulle, wobei nur sehr geringe Transportraten ( $0.4\text{ mg/h}$ ) erhalten wurden. Die Abbildung der Zusammensetzung der Gasphase kann Gegenstand zukünftiger Experimente sein.

Demnach wurde für das quasi-ternäre Phasendiagramm  $\text{FeO}\text{--}\text{MoO}_3\text{--}\text{CsCl}$  unter den genannten Bedingungen die Abwesenheit von multianionischen Verbindungen bestätigt, da es zu einer Separation in die angrenzenden ternären Phasendiagramme kommt. Dennoch wurden Salzeinschlussverbindungen in Form von  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4\cdot\text{CsCl}$  und  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  erhalten.

## 4 Alkalimetaldimolybdate

### 4.1 Literaturüberblick

Orthomolybdate  $A_2MoO_4$  mit  $A = Cs$  ( $Pcmm$ ) [44],  $Rb$  ( $C2/m$ ) [51] und  $K$  ( $C2/m$ ) [53] weisen als Strukturmotiv isolierte  $MoO_4$ -Tetraeder auf. Für  $A = K$  kommt es im Temperaturbereich von  $T = 593$ – $733$  K zur Ausbildung einer inkommensurablen Struktur in der Raumgruppe  $Ccmm$ . [132, 133]  $Rb_2MoO_4$  durchläuft durch Erhitzen auf  $400$ – $500$  K eine rekonstruktive Phasenumwandlung ( $Pnam$ ). [52, 134] Für  $Cs_2MoO_4$  wurde durch Hochtemperatur-Röntgenbeugungsexperimente bei  $841$  K eine Hochtemperaturmodifikation, welche in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  kristallisiert, beobachtet. [34]

Durch Reaktion der Orthomolybdate mit  $MoO_3$  kommt es zur Bildung von Adduktspezies des Typs  $A_2MoO_4 \cdot (MoO_3)_n$  mit  $n = 1$  und  $2$  ( $Cs, Rb, K$ ) [35, 39, 45, 106, 107, 135–138],  $n = 3$  ( $Cs, K$ ) [108, 139, 140],  $n = 4$  und  $n = 6$  ( $Cs$ ) [141]. Verbindungen mit  $n = 1$  ( $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , in der Literatur beschrieben als empirische Formel  $A_2Mo_2O_7$ ) besitzen neben niedrigen Schmelzpunkten (unter  $600$  °C [142]) auch eine in Abhängigkeit von der Alkalimetallgröße zunehmende ionische Leitfähigkeit in Bezug auf die 1D Diffusion von  $O^{2-}$ . [39] Für  $A = Cs$  wird zudem die Zersetzung von  $Cs_2MoO_4$  zu  $Cs_2Mo_2O_7$ ,  $Cs$  und  $O_2$  diskutiert, wobei nur ein geringer Partialdruck für  $Cs(g)$  berechnet werden konnte (siehe auch Kapitel 3.3.2). [45]

Dimolybdate der Alkalimetalle mit  $A = Cs, Rb, K, Na$ , sowie Ammoniumdimolybdat  $(NH_4)_2Mo_2O_7$  besitzen keine isolierten Pyromolybdateinheiten ( $[Mo_2O_7]^{2-}$ ). Stattdessen handelt es sich hier um Polymolybdate.  $Na_2Mo_2O_7$  ( $Cmca$ ) [143] und  $Cs_2Mo_2O_7$  [35, 45] ( $P2_1/c$ ) weisen eine vergleichbare Verknüpfung der Molybdateinheiten auf. In der Literatur sind diese als eckenverknüpfte Ketten von verzerrten  $[MoO_6]$ -Polyedern, welche von  $[MoO_4]$ -Tetraedern über Ecken verbrückt sind, beschrieben. Für  $Cs_2Mo_2O_7$  kann eine Phasenumwandlung bei  $622$  K beobachtet werden. Die Hochtemperaturmodifikation kristallisiert in der Raumgruppe  $Pbcm$  und ist eine Verzerrungsvariante der bei Raumtemperatur stabilen Struktur. [45]  $K_2Mo_2O_7$  und  $(NH_4)_2Mo_2O_7$  kristallisieren in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Hier liegen jeweils Paare von verzerrten kantenverknüpften Oktaedern vor, welche über Ecken von Tetraedern überbrückt werden. [39, 135, 144, 145] In  $Rb_2Mo_2O_7$  (Raumgruppe  $Ama2$ ) liegen Ketten von eckenverknüpften  $[MoO_4]$ -Tetraedern mit verzerrten  $[MoO_6]$ -Polyedern vor. Letztere besitzen zusätzlich terminale  $[MoO_4]$ -Gruppen. [35] Für  $K_2Mo_2O_7$  wurde zudem eine Hochtemperaturmodifikation beschrieben, welche aus der Schmelze metastabil erhalten werden kann. [146, 147] Diese wandelt sich bei  $150$  °C in die bei Raumtemperatur stabile Modifikation (Raumgruppe  $P\bar{1}$ ) um. [147] Für die Hochtemperaturmodifikation liegt kein Strukturmodell vor, diese wurde aber mittels Raman-Spektroskopie und thermischer Analyse untersucht. [146, 147] Die Verknüpfungsmotive der Molybdate sind in Abbildung 4.1 zu sehen.

Verbindungen mit echter Pyromolybdateinheit  $[Mo_2O_7]^{2-}$  sind in der Literatur nur selten zu finden. Als erstes Beispiel wurde 1977 ein Tertbutylammoniumsalz  $[(C_4H_9)_4N]_2Mo_2O_7$  [148] beschrieben. Es folgten weitere metallorganische Verbindungen, wie  $[(\eta-C_5H_4Me)Mo(CO_2)(\mu-dppm)Pt(dppm)]_2Mo_2O_7$  (dppm:  $Ph_2PCH_2PPh_2$ ) [149] und  $(PPN)_2Mo_2O_7$  (PPN:  $Ph_3P=N^+=PPh_3$ ) [150]. Nur für  $(PPN)_2Mo_2O_7$  liegt dabei eine lineare Molybdateinheit in gestaffelter Konformation vor, während die anderen Pyroeinheiten

ten gewinkelt in ekliptischer Konformation (geringe Abweichung von der ekliptischen Konformation für  $[(C_4H_9)_4N]_2Mo_2O_7$  [148]) vorliegen. In den Verbindungen  $\alpha$ - und  $\beta$ - $K_3Fe(MoO_4)_2Mo_2O_7$  [151–153] und  $A_3FeMo_4O_{15}$  mit  $A = Cs$  und  $Rb$  [154] liegen neben  $[MoO_4]$ -Tetraedern auch  $[Mo_2O_7]^{2-}$ -Einheiten vor, welche in anderen Eisenmolybdaten nicht bekannt sind. Diese Pyromolybdateinheit lässt sich auch in den Lanthanidverbindungen des Typs  $Ln_6Mo_{10}O_{39}$  mit  $Ln = La$  [155],  $Ce$  [156],  $Pr$  [157],  $Nd$  [158],  $Eu$  [159] und  $Gd$  [160],  $LnMo_5O_{18}$  mit  $Ln = Eu$  und  $Gd$  [161], sowie  $Ln_2Mo_4O_{15}$  mit  $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho$  [162–166] und  $Y_2Mo_4O_{15}$  [167] finden. Als reine Pyromolybdateinheit ist lediglich  $MgMo_2O_7$  ( $P2_1/c$ ) bekannt. [168] Hier liegt ein gewinkeltes Pyromolybdat ( $\angle(Mo-O-Mo) = 160.7(3)^\circ$ ) mit einer Abweichung von der ekliptischen Anordnung um  $12.3^\circ$  vor. [168] Die Struktur ist im Vergleich zu den Alkalimetalldimolybdaten ebenfalls in Abbildung 4.1 abgebildet.

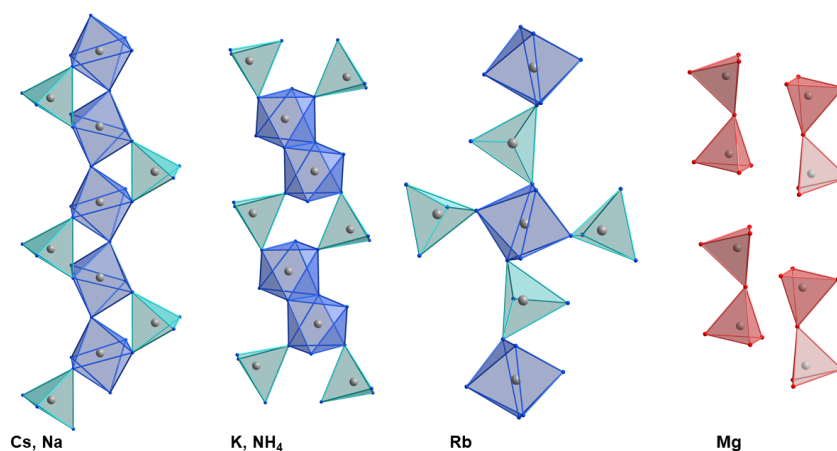
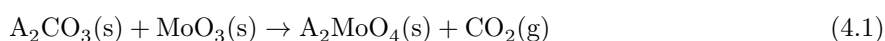


Abbildung 4.1: Verknüpfungsmotive der Molybdate in den Dimolybdaten  $A_2Mo_2O_7$  mit  $A = Cs, Rb, K, Na$  und  $NH_4$  (Oktaeder in dunkelblau und Tetraeder in türkis) nach Literaturangaben im Vergleich zum Pyromolybdat  $MgMo_2O_7$  (Polyeder in rot).

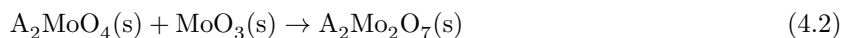
In diesem Kapitel werden die aus der Literatur bekannten Strukturen der Alkalimetalldimolybdate  $A_2Mo_2O_7$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) mit Hilfe der Programme MAPLE [70] und Chardi [74] erneut untersucht. Hierbei soll vor allem durch die Bestimmung der ECoN-Werte (effektive Koordinationszahlen) [72] unterschieden werden, ob es sich bei den Polymolybdaten um Adduktverbindungen des Typs  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  handelt. Zudem wird die Verbindung  $K_2Mo_2O_7$  in Bezug auf eine Phasenumwandlung untersucht, da die unterschiedlichen Strukturen für  $A = K, NH_4$  und  $Rb$  wegen der ähnlichen Ionenradien ungewöhnlich sind. Die thermoanalytischen Untersuchungen sollen zudem einen Einblick in die Bildung der Alkalimetalldimolybdate geben.

## 4.2 Synthese von Alkalimetalldimolybdaten

Um die Bildung der Alkalimetalldimolybdate untersuchen zu können, wurden zunächst die Orthomolybdate aus dem jeweiligen Alkalimetallcarbonat  $A_2CO_3$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) und Molybdäntrioxid  $MoO_3$  in einer Festkörperreaktion im Korundtiegel bei  $600^\circ C$  hergestellt (Reaktionsgleichung siehe 4.1, Diffraktogramme siehe Anhang 8.11). Abweichend von  $A = Cs$  und  $K$  wurde für  $A = Rb$  über diese Syntheseroute ein Gemisch aus beiden Modifikationen ( $C2/m$  bis zu  $\approx 30$  mol% und  $Pnam$ ) erhalten.



Die Bildung der Dimolybdate als erstes Mitglied der Reihe  $A_2MoO_4 \cdot (MoO_3)_n$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K, n = 1$ ) erfolgte durch Reaktion des jeweiligen Orthomolybdates mit  $MoO_3$  nach Gleichung 4.2.



$Cs_2Mo_2O_7$  wurde nach Gleichung 4.2 bei  $550\text{ °C}$  für 24 h im Korundtiegel synthetisiert. Hierbei wurde die Raumtemperaturmodifikation ( $P2_1/c$ ) als farbloses Produkt erhalten. Aus thermoanalytischen Untersuchungen mit hohen Heizraten (siehe Kapitel 4.5) konnte die Hochtemperaturmodifikation (HT) nicht erhalten werden (Diffraktogramm siehe Anhang 8.12).

Die Synthese von  $K_2Mo_2O_7$  ausgehend von  $K_2MoO_4$  und  $MoO_3$  wurde in einem Korundtiegel bei  $550\text{ °C}$  für 24 h mit einer Abkühlrate von 100 K/h durchgeführt. Erhalten wurde neben der bei Raumtemperatur (RT) stabilen Modifikation auch die Hochtemperaturmodifikation, so dass ein Gemisch im Verhältnis von 3:2 (RT:HT) vorlag (siehe Diffraktogramm in Abbildung 4.2).

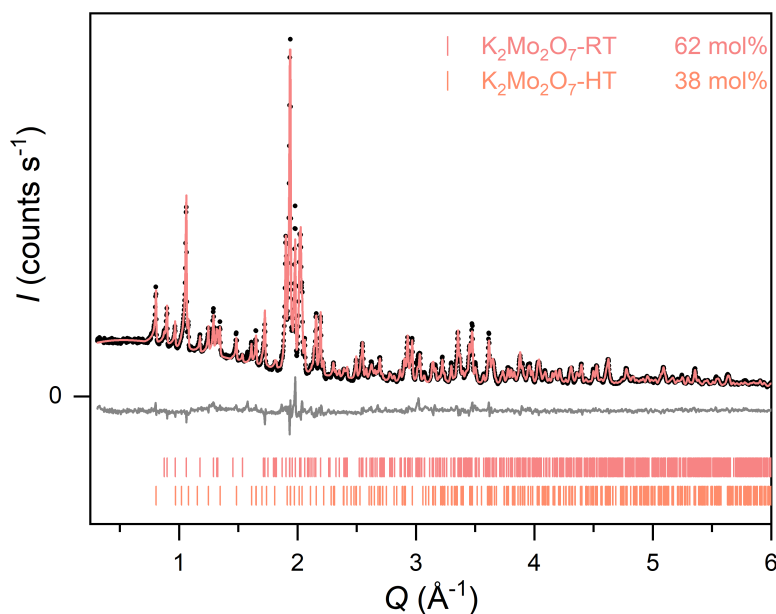


Abbildung 4.2: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten für das Produkt aus der Tiegelreaktion von  $K_2MoO_4 + MoO_3$  im Korundtiegel bei  $600\text{ °C}$  mit einer Kühlrate von 100 K/h ( $R_{wp} = 5.72$ ,  $gof = 0.01$ ). Die Daten sind als schwarzen Messpunkten wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rosa, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

Die Reaktion wurde wiederholt, wobei die Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes gehalten wurde ( $450\text{ °C}$  für 48 h, 50 K/h Abkühlrate nach [36]). Hierbei konnte keine vollständige Umsetzung der Edukte beobachtet werden. Es wurde  $K_2Mo_2O_7$ -RT (71 mol%) synthetisiert, ohne das Anteile an  $K_2Mo_2O_7$ -HT nachgewiesen werden konnten. Bei der Umsetzung der Edukte in einer evakuierten Kieselglasampulle bei  $550\text{ °C}$  für circa 17 h in der Schmelze und anschließendem Quenchen an Luft, wurde die Hochtemperaturmodifikation von  $K_2Mo_2O_7$  erhalten. Die zugehörigen Diffraktogramme sind im Anhang (8.13) zu finden. Dementsprechend kann durch schnelles Abkühlen aus der Schmelze die Hochtemperaturmodifikation von  $K_2Mo_2O_7$  erhalten werden, während für Synthesen unterhalb der Schmelztemperatur nur  $K_2Mo_2O_7$ -RT erhalten wird.

## 4.3 Strukturelle Phasenumwandlung von $K_2Mo_2O_7$

### 4.3.1 Verfeinerung der Struktur von der Hochtemperaturmodifikation

Das Diffraktogramm des Produktes  $K_2Mo_2O_7$  aus der DTA-TG Messung von  $K_2MoO_4$  und  $MoO_3$  (siehe Kapitel 4.5), konnte nicht mit dem aus der Literatur bekannten Strukturmodell in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  [39] angepasst werden, weshalb davon ausgegangen wurde, dass es sich um die Hochtemperaturmodifikation handelt. Aus diesem Grund wurde eine Indizierung der Zelle mit Hilfe von TOPAS Academics [38] vorgenommen. Als Ergebnis wurde eine orthorhombische Zelle mit den Gitterkonstanten  $a = 10.06 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.32 \text{ \AA}$  und  $c = 11.64 \text{ \AA}$  erhalten. Die Gitterkonstanten sind ähnlich zu denen von  $Rb_2Mo_2O_7$  [35], welches in der Raumgruppe  $Ama2$  kristallisiert. Die Röntgendaten konnten mit den Startwerten für die Lagen von  $Rb_2Mo_2O_7$  verfeinert werden. Hierfür wurden Restraints für die Mo–O Abstände eingeführt und bedingt durch die azentrische Raumgruppe Mo2 auf  $y = 1/2$  und  $z = 1/4$  festgehalten. Die Daten ermöglichten keine Verfeinerung der  $B_{iso}$ -Werte, weshalb mit festen Werte gearbeitet wurde. Die Gitterkonstanten der Hochtemperaturmodifikation sind im Vergleich zu den Daten von  $K_2Mo_2O_7$ -RT aus der Literatur [39] in Tabelle 4.1 gegeben. Die Lageparameter und  $B_{iso}$ -Werte können Tabelle 4.1 und 4.2 entnommen werden, das Diffraktogramm ist in Abbildung 4.3 zu sehen.

	$K_2Mo_2O_7$ -HT	$K_2Mo_2O_7$ [39]
Raumgruppe	$Ama2$	$P\bar{1}$
$Z$	8	2
$a$ (Å)	11.6448(2)	6.9649(1)
$b$ (Å)	12.3200(2)	7.2478(1)
$c$ (Å)	10.0646(2)	7.5519(1)
$\alpha$ (°)	90	82.162(1)
$\beta$ (°)	90	68.890(1)
$\gamma$ (°)	90	86.016(1)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1443.91(4)	352.230(8)
$M$ (g/mol)	382.072	382.072
$\rho$ (g/cm <sup>-3</sup> )	3.52	3.603
$R_{wp}$	7.80	
gof	0.02	

Tabelle 4.1: Gitterkonstanten der Hochtemperaturmodifikation von  $K_2Mo_2O_7$  im Vergleich zu  $K_2Mo_2O_7$ -RT aus der Literatur. [39]. Zusätzlich sind die Raumgruppen, Formeleinheiten  $Z$ , molare Massen  $M$  und kristallographische Dichten  $\rho$  gegeben, sowie der  $R_{wp}$  und gof Wert für die Anpassung von  $K_2Mo_2O_7$ -HT.

	<i>Wyckoff</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}}^*$ ( $\text{\AA}^2$ )
K1	4 <i>a</i>	0	1/2	0.477(2)	1.46
K2	4 <i>b</i>	1/4	0.482(1)	0.686(2)	1.46
K3	4 <i>b</i>	1/4	0.771(2)	0.439(3)	1.46
K4	4 <i>b</i>	1/4	0.732(2)	0.933(3)	1.46
Mo1	4 <i>a</i>	0	1/2	0.0125(8)	0.8
Mo2	4 <i>b</i>	1/4	1/2*	1/4*	0.8
Mo3	8 <i>c</i>	0.0045(6)	0.2564(4)	0.1999(8)	0.8
O1	8 <i>c</i>	0.099(2)	0.536(2)	0.892(2)	1.2
O2	8 <i>c</i>	0.038(2)	0.369(2)	0.090(3)	1.2
O3	8 <i>c</i>	0.124(2)	0.539(2)	0.160(2)	1.2
O4	4 <i>b</i>	1/4	0.355(3)	0.236(5)	1.2
O5	4 <i>b</i>	1/4	0.528(3)	0.422(3)	1.2
O6	8 <i>c</i>	0.876(2)	0.181(2)	0.190(3)	1.2
O7	8 <i>c</i>	0.101(2)	0.153(3)	0.145(3)	1.2
O8	8 <i>c</i>	0.012(5)	0.298(2)	0.363(2)	1.2

Tabelle 4.2: Kristallographische Daten der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ . Mit \* markierte Werte wurden während der Anpassung festgehalten.

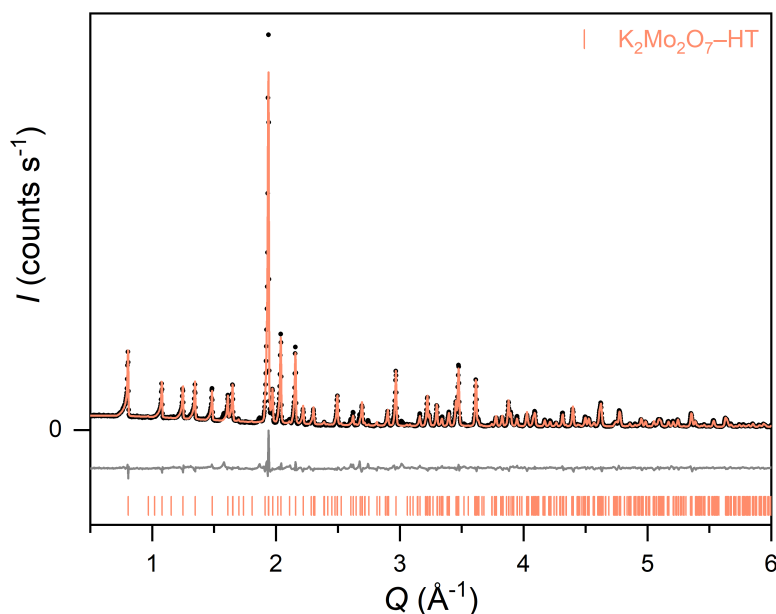


Abbildung 4.3: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  in der Raumgruppe *Ama*2. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm und die Bragg-Positionen in orange und die Differenzlinie in grau gezeigt sind.

Durch die hohe Kühlrate bei der DTA-TG Messung (10 K/min) konnte eine Hochtemperaturphase von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  aus der Schmelze erhalten und die Beobachtung von Becher *et al.* [146, 147] bestätigt werden. Die Hochtemperaturphase ist isostrukturell zur Struktur von  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  [35] (siehe Abbildung 4.1). Entlang der *b*-Achse liegt eine alternierende Kette aus  $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern und  $[\text{MoO}_6]$ -Oktaedern vor, wobei

die  $[\text{MoO}_6]$ -Oktaeder zusätzlich terminal mit zwei  $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern verknüpft sind. In Tabelle 4.3 sind die interatomaren Abstände der Molybdatpolyeder für  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -HT gelistet. Auch in der Hochtemperaturmodifikation liegen die Molybdatpolyeder verzerrt vor. Im Unterschied zu  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -RT ( $P\bar{1}$ ), kommt es zu keiner Kantenverknüpfung von  $[\text{MoO}_6]$ -Polyedern, was im Einklang mit den Regeln von Pauling [17, 169] ist. Während in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  zwei unterscheidbare Mo-Lagen existieren, sind es für  $\text{Ama2}$  drei. Für die RT-Modifikation ist das Verhältnis von oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Mo-Ionen ausgeglichen. Im Vergleich hierzu liegt für die Hochtemperaturmodifikation ein  $[\text{MoO}_6]$ -Polyeder im Verhältnis zu drei  $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern vor.

	$\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -HT
$d(\text{Mo1-O1})$	1.73(2) Å (2×)
$d(\text{Mo1-O2})$	1.85(3) Å (2×)
$d(\text{Mo1-O3})$	2.13(2) Å (2×)
$d(\text{Mo2-O5})$	1.77(3) Å
$d(\text{Mo2-O3})$	1.79(2) Å (2×)
$d(\text{Mo2-O4})$	1.79(4) Å
$d(\text{Mo3-O8})$	1.72(2) Å
$d(\text{Mo3-O6})$	1.76(2) Å
$d(\text{Mo3-O7})$	1.79(3) Å
$d(\text{Mo3-O2})$	1.82(3) Å

Tabelle 4.3: Interatomare Abstände der Molybdatpolyeder für  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -HT. In Klammern ist die Häufigkeit der auftretenden interatomaren Abstände gegeben.

### 4.3.2 Thermoanalytische Untersuchung des Phasenübergangs

Das Phasengemisch aus der Tiegelreaktion bei 550 °C bestehend aus  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -RT und  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -HT im röntgenographisch bestimmten Verhältnis 3:2 (siehe Kapitel 4.2), wurde zur Bestimmung der Übergangstemperatur mittels einer DSC-Messung analysiert. Die Messung wurde in einem Aluminiumtiegel mit Deckel unter Argon (5 mL/min) mit einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt. Es wurden insgesamt zwei Zyklen gemessen, wobei die Höchsttemperatur von 450 °C unterhalb des Schmelzpunktes lag. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

Beim ersten Aufheizen wurde ein endothermer Effekt bei 157 °C mit einer Wärmemenge von 5.55 J/g beobachtet. Es handelt sich hierbei um einen irreversiblen Effekt, da weder in den Kühlkurven noch in der zweiten Heizkurve ein weiterer Effekt beobachtet wurde. Dieser kann dem Phasenübergang von der Hochtemperaturmodifikation in die bei Raumtemperatur stabile  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -Phase zugeordnet werden. Für den Phasenübergang einer reinen Probe an  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ -HT kann, bezogen auf den Phasenanteil, eine Wärmemenge von 13.88 J/g erwartet werden. Die Übergangstemperatur stimmt mit der von Becher *et al.* gefunden Temperatur von 150 °C [147] überein. Demnach ist die Hochtemperaturmodifikation lediglich durch schnelles Abkühlen aus der Schmelze zu erhalten. Aus dem Aluminiumtiegel wurde nach der Messung Pulver für eine weitere PXRD Analyse isoliert. Hierbei konnte nur noch die bei Raumtemperatur stabile Modifikation erhalten werden. Das Pulverdiffraktogramm nach der DSC-Messung ist im Anhang (8.14) abgebildet.

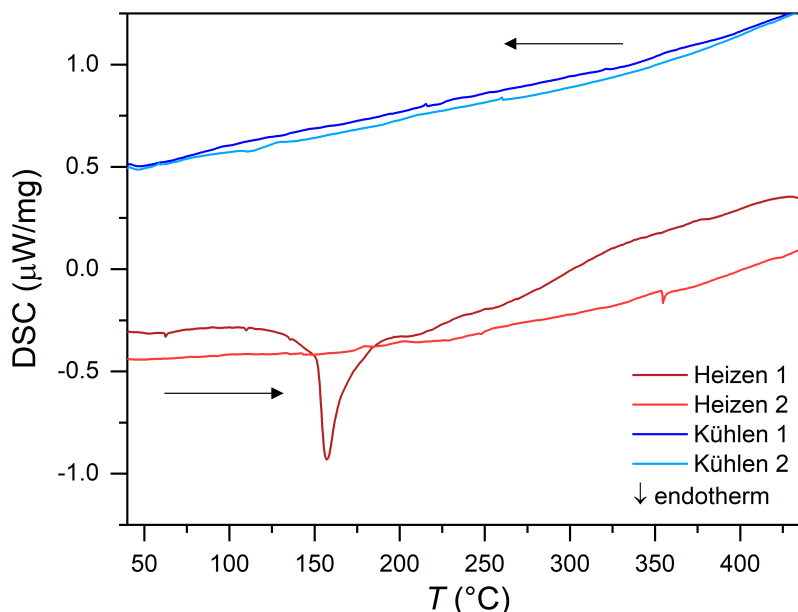


Abbildung 4.4: DSC Messung des Phasengemisches bestehend aus den beiden  $K_2Mo_2O_7$  Modifikationen im Verhältnis 3:2 (RT:HT). Die Messung wurde unter Argon mit zwei Messzyklen durchgeführt.

## 4.4 Struktursystematik von Alkalimetalldimolybdaten

### 4.4.1 Ermittlung des Coulombanteils der Gitterenergie (MAPLE)

Aus den jeweiligen Strukturmodellen wurde mit Hilfe des Programms MAPLE [70] der Coulombanteil der Gitterenergie für die ternären Alkalimetalldimolybdate  $A_2Mo_2O_7$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 4.4 zu finden. Zusätzlich wurden für die binären Ausgangsverbindungen ebenfalls jeweils der Coulombanteil der Gitterenergie berechnet. Zwischen der Summe der MAPLE-Werte für die binären Verbindungen und den Werten, welche mit Hilfe der Strukturmodelle für die ternären Verbindungen bestimmt wurden, sollte nur eine kleine Abweichung ( $<5\%$ ) vorhanden sein. Diese wurde ebenfalls ermittelt und ist in Tabelle 4.4 eingetragen.

Die Abweichung zwischen der Summe der MAPLE Werte der binären Oxide und der ternären Oxide (Ortho- und Dimolybdate) ist in der Regel kleiner als  $<1.6\%$  (siehe Tabelle 4.4). Nur für die Bildung von  $Rb_2MoO_4$  (Raumgruppe  $C2/m$ ) wird einer größere Abweichung erhalten, welche aber mit  $\approx 3.3\%$  unterhalb der 5%-Grenze liegt. Die Modifikation in der Raumgruppe  $Pnma$  weist im Vergleich einen deutlich höheren Coulombanteil an der Gitterenergie auf. Hier sind bei der Synthese immer beide Modifikationen erhalten worden. Die Hochtemperaturmodifikation von  $K_2Mo_2O_7$  hat einen geringeren Coulombanteil der Gitterenergie als die bei Raumtemperatur stabile Modifikation, gleiches gilt für die Hochtemperaturmodifikation von  $Cs_2Mo_2O_7$ . In der Reihe der Dimolybdate der Alkalimetalle nimmt der Coulombanteil der Gitterenergie erwartungsgemäß entsprechend der geringeren Ionenradien von  $A = Cs$  zu  $A = K$  zu (siehe Born-Lande Gleichung 2.6).

binäre Verbindungen	MAPLE kJ/mol	Summation	MAPLE kJ/mol	ternäre Verbindungen	MAPLE kJ/mol	Abweichung %
Cs <sub>2</sub> O [170]	2226	Cs <sub>2</sub> O + α-MoO <sub>3</sub>	27536	Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> [44]	27712	0.64
α-MoO <sub>3</sub> [171]	25310	Cs <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + α-MoO <sub>3</sub>	53022	Cs <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -RT [35]	53230	0.39
				Cs <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -HT [45]	52883	0.26
Rb <sub>2</sub> O [172]	2393	Rb <sub>2</sub> O + α-MoO <sub>3</sub>	27703	Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> [51]	26793	3.28
				Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> -HT [52]	28135	1.56
		Rb <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> -HT + α-MoO <sub>3</sub>	53445	Rb <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [35]	53469	0.04
K <sub>2</sub> O [173]	2506	K <sub>2</sub> O + α-MoO <sub>3</sub>	27816	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> [53]	28148	1.19
		K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> + α-MoO <sub>3</sub>	53458	K <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -RT [39]	53544	0.16
				K <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -HT (diese Arbeit)	53359	0.19

Tabelle 4.4: Coulombanteil der Gitterenergie (MAPLE) in kJ/mol für die Dimolybdate der Alkalimetalle A<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Cs, Rb und K), sowie deren Bestandteile. Die prozentuale Abweichung wurde zwischen dem theoretisch erwarteten Wert (Summe Coulombanteile der Gitterenergien der Bestandteile) und dem Wert beruhend auf dem jeweiligen Strukturmodell berechnet. Die Werte wurden mit Hilfe des Programms MAPLE [70] aus dem jeweiligen Strukturmodell ermittelt.

#### 4.4.2 Betrachtung der effektiven Koordinationssphären für die Alkalimetalldimolybdate mit Hilfe von MAPLE Rechnungen

Neben den MAPLE Werten wurden zudem mit Hilfe des Programms MAPLE [70] aus den Strukturmodellen der Alkalimetalldimolybdate A<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Cs, Rb und K) die MEFIR und ECoN Werte bestimmt. In Tabelle 4.5 sind diese jeweils für die Mo Lagen zu finden.

A <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Raumgruppe	Lage ( <i>Wyckoff</i> )	MEFIR (pm)	ECoN	KZ
Cs <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -RT [35]	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	Mo1 (4 <i>e</i> )	37.1	2.9	4
		Mo2 (4 <i>e</i> )	37.4	3.7	4
		Mo3 (4 <i>e</i> )	42.4	4.0	5
		Mo4 (4 <i>e</i> )	40.5	4.0	4
Cs <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -HT [45]	<i>Pbcm</i>	Mo1 (4 <i>d</i> )	39.5	4.0	4
		Mo2 (4 <i>c</i> )	39.0	3.7	4
Rb <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> [35]	<i>Ama2</i>	Mo1 (4 <i>a</i> )	39.1	3.5	4
		Mo2 (4 <i>b</i> )	39.1	4.0	4
		Mo3 (8 <i>c</i> )	39.0	3.8	4
K <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -RT [39]	<i>P1̄</i>	Mo1 (2 <i>i</i> )	39.5	3.5	5
		Mo2 (2 <i>i</i> )	39.2	3.9	4
K <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -HT (diese Arbeit)	<i>Ama2</i>	Mo1 (4 <i>a</i> )	40.6	4.4	6
		Mo2 (4 <i>b</i> )	39.6	4.0	4
		Mo3 (8 <i>c</i> )	39.3	3.9	4

Tabelle 4.5: MEFIR, ECoN und die naiven Koordinationszahlen KZ für die Alkalimetalldimolybdate A<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Cs, Rb und K). Die Werte wurden mit Hilfe des Programms MAPLE [70] aus dem jeweiligen Strukturmodell ermittelt.

Der Ionenradius nach *Shannon* für ein Mo(VI) Kation in einer tetraedrischen Umgebung beträgt 41 pm und in einer oktaedrischen Umgebung 59 pm. [73] Die effektiven ionischen Radien (MEFIR) für die Mo Lagen in den Alkalimetalldimolybdaten liegen um die 40 pm und sind damit nahezu ausnahmslos in der Größenordnung eines tetraedrisch koordiniertem Mo(VI). Die effektiven Koordinationszahlen liegen im

Bereich zwischen 2.9 und 4.0, mit Ausnahme von Mo1 in  $K_2Mo_2O_7$ -HT, welches mit 4.4 einen erhöhten ECoN Wert besitzt. Die ungewichteten naiven Koordinationszahlen für die in der Literatur beschriebenen sechsfach koordinierten Mo(VI)-Kationen weichen signifikant ab. [35, 45, 135] Zusätzlich können die naiven Koordinationszahlen, die durch das Programm MAPLE [70] bestimmt wurden, Tabelle 4.5 entnommen werden. Hier bewegen sich die naiven Koordinationszahlen für Mo(VI) zwischen 4 und 5, mit Ausnahme von Mo1 in  $K_2Mo_2O_7$ -HT.

In Abbildung 4.5 sind die Strukturmodelle von  $A_2Mo_2O_7$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) in Bezug auf die effektiven Koordinationszahlen der Molybdate (fett gedruckt) gezeigt. Hierbei sind die Koordinationssphären in Abhängigkeit vom ECoN-Anteil unterschiedlich gefärbt (grün  $ECoN > 0.8$ , orange  $0.8 > ECoN > 0.1$  und gelb  $ECoN \leq 0.1$ ). Im Vergleich zur Literatur kann demnach eine alternative Strukturbeschreibung für die Verbindungen in Bezug auf die Verknüpfung der Molybdate aufgestellt werden. Es handelt sich hier eher um Adduktphasen im Sinne von  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , wie es in Kapitel 3.4 bereits für  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$  beschrieben wurde. Diese Schreibweise wird nun auch in den folgenden Kapiteln verwendet. Für das größere und *Pearson* weichere  $Cs^+$  (RT und HT Modifikation) besteht die Struktur aus isolierten Orthomolybdaten  $[MoO_4]^{2-}$  und ungeladenen Ketten aus eckenverknüpften  $[MoO_4]$ -Polyedern. Die Ketten können für beide Modifikationen in der Niggli-Schreibweise [174] als  $\frac{1}{\infty}(MoO_{2/1}O_{2/2})$  beschrieben werden. Für die Raumtemperaturmodifikation werden die tetraedrischen Koordinationssphären von Mo1 und Mo3 innerhalb der Ketten zusätzlich durch kleine ECoN Beiträge von O der Orthomolybdate vervollständigt. Die hieraus resultierende fünffach Koordination ist mit Linien in Abbildung 4.5 angedeutet. Für die kleineren Alkalimetallkationen  $Rb^+$  und  $K^+$  (nur HT) liegen isolierte Orthomolybdate  $[MoO_4]^{2-}$  und  $[Mo_3O_{10}]^{2-}$ -Einheiten vor, so dass die Summenformel  $A_4[MoO_4][Mo_3O_{10}]$  genutzt werden kann. Werden geringere ECoN Beiträge mit einbezogen, kommt es für Mo1 zu einer 4+2 Koordination, woraus die in der Literatur beschriebene sechsfach Koordination (siehe Abbildung 4.1) resultiert. Hierbei fallen die ECoN Beiträge für  $A = K$  mit 0.17 (orange) stärker aus, als für  $A = Rb$  mit 0.02 (gelb) (in Abbildung 4.5 mit Linien angedeutet). Die bei Raumtemperatur stabile Modifikation von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  weist dagegen Pyromolybdateinheiten auf, wobei für Mo1 der  $[MoO_4]$ -Polyeder stark verzerrt ist und besser als 3+1 Koordination beschrieben werden kann. Die Koordinationssphäre wird zusätzlich durch schwache Beiträge (in Abbildung 4.5 mit gelben Linien angedeutet) zu den benachbarten Pyromolybdateinheiten ergänzt, so dass auch hier die in der Literatur beschriebene sechsfach Koordination zu erkennen ist. Die Einlagerung eines  $MoO_3$  in die Orthomolybdatstruktur ist demnach von der Größe und Polarisierbarkeit des Alkalimetallkations abhängig. Für das im Vergleich kleinere und härtere  $K^+$  kommt es zur scheinbaren Ausbildung von Pyromolybdateinheiten, während für  $Cs^+$  die Ausbildung einer neutralen  $MoO_3$ -Kette beobachtet werden kann.

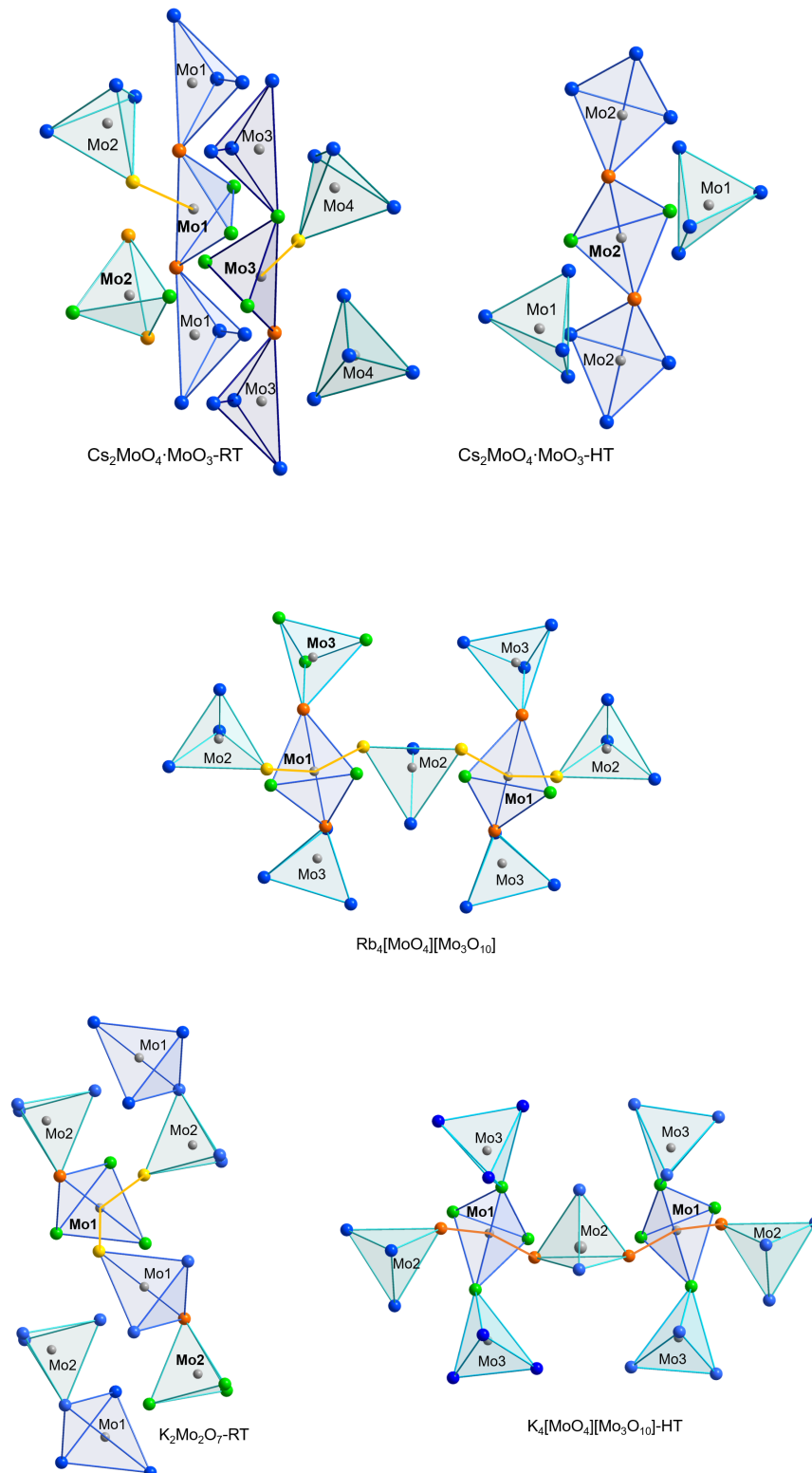


Abbildung 4.5: Verknüpfungsmotive für Alkalimetalldimolybdate  $\text{A}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  (formal  $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  mit  $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$  und  $\text{K}$ ) basierend auf den effektiven Koordinationszahlen (ECoN). Für Molybdän (fett gedruckt) sind die Koordinationspaaren in Abhängigkeit von den ECoN-Werten in unterschiedlichen Farben dargestellt (grün  $\text{ECoN} > 0.8$ , orange  $0.8 > \text{ECoN} > 0.1$  und gelb  $\text{ECoN} \leq 0.1$ ).

### 4.4.3 Diskussion der Ladungsverteilung mit Hilfe von Chardi Rechnungen

Zusätzlich wurde mit Hilfe des Programms Chardi [74] die Abweichung von der idealen Ladungsverteilung in Bezug auf die Kationen für die Alkalimetalldimolybdate  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) betrachtet (siehe Tabelle 4.6). Hierfür wurden, wie für die MAPLE Rechnungen, die jeweiligen Strukturmodelle verwendet und als Startwerte formale Oxidationszahlen ( $A: 1, Mo: 6, O: -2$ ) genutzt.

$A_2MoO_4 \cdot MoO_3$	Raumgruppe	Abweichung formale Oxidationsstufe Kationen	Abweichung formale Oxidationsstufe Anionen
$Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -RT [35]	$P2_1/c$	8.7%	17.7%
$Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -HT [45]	$Pbcm$	5.9%	9.3%
$Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$ [35]	$Ama2$	6.6%	14.9%
$K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -RT [39]	$P\bar{1}$	2.6%	8.1%
$K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -HT (diese Arbeit)	$Ama2$	3.5%	9.6%

Tabelle 4.6: Abweichung von der idealen Ladungsverteilung bezogen auf die Kationen bzw. Anionen für die Alkalimetalldimolybdate  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  mit  $A = Cs, Rb, K$ .

Die Ladungsverteilung weicht von  $A = K$  zu  $Cs$  stärker von den formalen Oxidationsstufen ab. Dies kann auf die größere Polarisierbarkeit von  $Cs$  im Vergleich zu  $K$  zurückzuführen sein. Allgemein kommt es zu einer größeren Abweichung für die Oxidionen im Vergleich zu den Kationen (Faktor 1.5 bis 3). Während  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -HT eine größere Abweichung im Vergleich zu  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -RT aufweist, ist dies für die beiden Modifikationen von  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$  genau umgekehrt.

## 4.5 Thermoanalytische Untersuchungen an Alkalimetalldimolybdate

Die Orthomolybdate  $A_2MoO_4$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) wurden im Verhältnis 1:1 zusammen mit  $MoO_3$  thermisch mittels DTA-TG Messung untersucht. Die Messungen erfolgten in Korundtiegeln mit Deckeln unter Argon (25 mL/min) mit einer Heizrate von 10 K/min. In Abbildung 4.6 ist links jeweils der erste Zyklus der DTA-TG Messungen für die Eduktmischungen  $A_2MoO_4 + MoO_3$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) und rechts jeweils der zweite Zyklus für die gebildeten Dimolybdate  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  gezeigt.

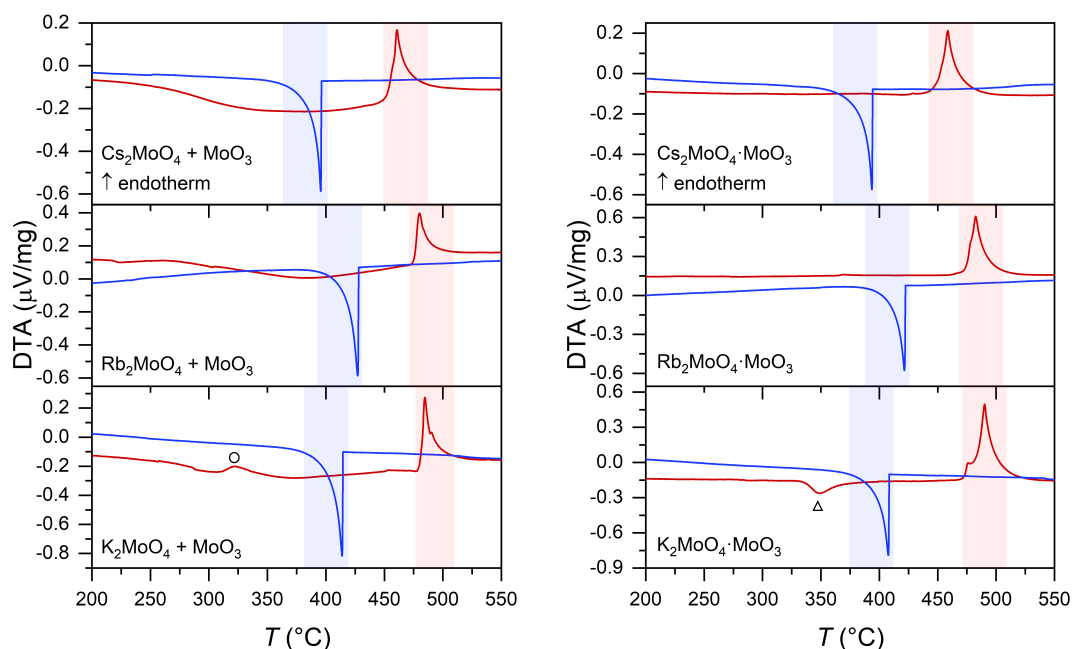


Abbildung 4.6: Links: Erster Zyklus der DTA-TG Messungen von den Eduktmischungen  $A_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$  ( $A = \text{Cs}, \text{Rb}$  und  $\text{K}$ ). Rechts: Zweiter Zyklus mit den Schmelzpunkten der jeweiligen Produkte  $A_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ . Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Die Schmelz- bzw. Erstarrbereiche der Alkalimetalldimolybdate sind in rot bzw. blau hinterlegt. Der Phasenübergang von  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  ist mit einem Kreis markiert, während eine Zersetzung (nähere Informationen siehe Haupttext) mit einem Dreieck markiert ist.

In der ersten Heizkurve kam es zu einem kontinuierlichen Abfall des DTA Signals ab einer Temperatur von  $T = 200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ , was auf die langsame Reaktion von  $\text{MoO}_3$  mit dem jeweiligen Alkalimetallmolybdat zurückzuführen ist (stark verbreiteter exothermer Effekt). Dieser Effekt war am stärksten für  $A = \text{Cs}$  ausgeprägt, kann aber auch für  $A = \text{Rb}$  und  $\text{K}$  in abgeschwächter Form beobachtet werden. Der anschließende stark endotherme Effekt markiert die Schmelzpunkte der Alkalimetalldimolybdate  $A_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  (rot unterlegt). Für  $A = \text{K}$  wurden zwei sich überlagernde Effekte erhalten. Zusätzlich wurde in der ersten Heizkurve bei  $\approx 310\text{ }^\circ\text{C}$  ein schwacher endothermer Effekt beobachtet (schwarzer Kreis). Dieser kann auf die Phasenumwandlung hin zur inkommensurablen Modifikation von  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  zurückzuführen sein, welche in der Literatur im Bereich von  $320$  bis  $460\text{ }^\circ\text{C}$  beschrieben wird. [133] Die exothermen Effekte in den Kühlkurven können dem Erstarren des jeweiligen Alkalimetalldimolybdates zugeordnet werden (blau unterlegt). In der zweiten Heizkurve entfiel der Abfall des DTA-Signals vor dem Schmelzpunkt. Demnach wurde eine vollständige Umsetzung mit  $\text{MoO}_3$  innerhalb des ersten Zyklus erreicht.

In Abhängigkeit von der Abkühlrate, entstanden bei der Synthese von  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  ausgehend von der Schmelze beide Modifikationen. Aus den DSC Messungen (siehe Kapitel 4.3.2) ist bekannt, dass die Phasenumwandlung von  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3\text{-HT}$  zu  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3\text{-RT}$  bei  $\approx 160\text{ }^\circ\text{C}$  stattfindet. Dieser Effekt konnte in der DTA-Messung nicht beobachtet werden, da die Wärmemenge hierfür zu gering war. Für  $A = \text{K}$  wurde ein schwacher exothermer Effekt in der zweiten Heizkurve bei  $\approx 335\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet (schwarzes Dreieck). Dieser kann als Hinweis für eine Zersetzung von  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3\text{-RT}$  in  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{MoO}_3$  angesehen werden. Der exotherme Effekt markiert hier potentiell die erneute Reaktion von  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  mit  $\text{MoO}_3$ , welche bereits in der ersten Heizkurve als stark verbreiteter exothermer Effekt

beobachtet wurde. Dieser Effekt konnte nur unter DTA, nicht aber unter DSC Bedingungen beobachtet werden.

Die Schmelzpunkte der Alkalimetalldimolybdate wurden jeweils aus dem endothermen Effekt der zweiten Heizkurve als On-Set Temperatur bestimmt, siehe Tabelle 4.7. Auch in der zweiten Heizkurve wurde für  $A = K$  eine Schulter beim Effekt des Schmelzpunktes erhalten. Für die Alkalimetalldimolybdate stieg der beobachtete Schmelzpunkt von  $A = Cs$  zu  $K$ . Die Werte sind vergleichbar zu den Werten aus der Literatur. Die durch die TG-Messungen beobachteten Massenabnahmen waren in allen drei Messungen vernachlässigbar klein ( $<1\%$ ), so dass von einer vollständigen Umsetzung von  $MoO_3$  auszugehen ist.

$A_2MoO_4 \cdot MoO_3$	<i>m.p.</i>	<i>m.p.</i> (Literatur)
$Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$	443 °C	447-467 °C [45, 142]
$Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$	476 °C	479-494 °C [142, 175]
$K_2MoO_4 \cdot MoO_3$	483 °C	499 °C [142]

Tabelle 4.7: Schmelzpunkte der Alkalimetalldimolybdate  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) aus der DTA-TG Messung als On-Set-Temperaturen. Die Werte sind vergleichbar zu den gegebenen Schmelzpunkten aus der Literatur.

## 4.6 Zusammenfassung

Die Untersuchungen der Alkalimetalldimolybdate mit der formalen Summenformel  $A_2Mo_2O_7$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) mit Hilfe von MAPLE- und Chardi-Rechnungen zeigen, dass die effektive Koordinationszahl (ECoN) für Molybdän um den Wert vier liegt. Auch die MEFIR-Werte legen eine tetraedrische Umgebung nahe, weshalb Alkalimetalldimolybdate in Abweichung zur Literatur als Adduktverbindungen in Form von  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  beschrieben werden können. Hierbei ist die Anlagerung von  $MoO_3$  an die Orthomolybdate abhängig von der Größe und Polarisierbarkeit der Alkalimetalle. Für  $A = Cs$  wird zusätzlich zu Orthomolybdaten  $[MoO_4]^{2-}$  eine ungeladene Kette an  $\frac{1}{\infty}[MoO_{2/1}O_{2/2}]$  gebildet. Für  $A = Rb$  und  $K$  (HT) werden neben Orthomolybdaten  $[MoO_4]^{2-}$  zudem  $[Mo_3O_{10}]^{2-}$  erhalten (Summenformel  $A_4[MoO_4][Mo_3O_{10}]$ ), während es für  $A = K$  (RT) zur Ausbildung von stark verzerrten Pyromolybdaten  $[Mo_2O_7]^{2-}$  mit einer 3+1 Koordination für ein Molybdän kommt. Diese werden durch zusätzliche schwache Beiträge der benachbarten Molybdateinheiten stabilisiert. Die Hochtemperaturmodifikation von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , welche aus der Schmelze zugänglich ist, konnte mittels Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe *Ama2* isotyp zu  $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$  angepasst werden. Dementsprechend handelt es sich auch hier um eine Adduktverbindung, welche keine isolierten Pyromolybdateinheiten ( $[Mo_2O_7]^{2-}$ ) enthält. Mittels DSC-Messung konnte zudem die Temperatur für die Phasenumwandlung (157 °C) verifiziert werden. Die Bildung von Alkalimetalldimolybdaten ausgehend von den Orthomolybdaten  $A_2MoO_4$  und  $MoO_3$  konnte thermisch mittels DTA-TG unterhalb der Schmelzpunkte ab  $\approx 250$  °C beobachtet werden. Die bestimmten Schmelzpunkte stimmen mit den Literaturdaten überein und nehmen mit abnehmendem Ionenradius des Alkalimetalls zu.

# 5 Reaktivitätsuntersuchungen zur Darstellung von $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$

## 5.1 Literaturüberblick

Salzeinschlussverbindungen sind, auf Grund der verschiedenen Teilstrukturen mit potentiell unterschiedlichen Eigenschaften, interessant für die Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen. Beispiele hierfür sind  $K_3Mo_2O_7Br$  [176] und die isostrukturelle Verbindung  $Cs_3Mo_2O_7Br$  [177]. Letztere ist durch Hydrothermalsynthese zugänglich, während  $K_3Mo_2O_7Br$  über eine Festkörperreaktion aus  $K_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $KBr$  synthetisiert werden konnte. Weitere Verbindungen, ausgehend von  $Cs_2MoO_4$  und  $CsCl$  bzw.  $CsBr$ , werden zwar erwähnt, allerdings liegen für diese keine strukturellen oder sonstige analytische Daten vor. [146] Salzeinschlussverbindungen sind auch für Divanadate bekannt. Beispiele hierfür sind  $KBa_2V_2O_7Cl$  [178], welches isostrukturell zu  $K_3Mo_2O_7Br$  ist, und  $KCu_3V_2O_7(OH)_2Cl$  [179] mit linearer Divanadateinheit, sowie  $KBaCuV_2O_7Cl$  [180] und  $BaCu(OH)[V_2O_7] \cdot BaX$  mit  $X = Cl, Br$  [24] mit gewinkelter Divanadateinheit. Letztere besitzen im Vergleich zu  $K_3Mo_2O_7Br$  eine ähnliche Struktur, siehe Abbildung 5.1. In  $K_3Mo_2O_7Br$  liegen lineare ekliptische Dimolybdateinheiten zentriert in  $\{KBr\}$ -Hexagonen vor. Jedes Bromid wird zusätzlich durch zwei Kaliumkationen koordiniert. Daraus folgt eine Koordinationszahl von fünf für Br. Die allgemeine Formel für diese Verbindungsklasse lautet somit  $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$  ( $A = Cs, K$ ). Bei  $Ba_2XCu(OH)[V_2O_7]$  mit  $X = Cl, Br$  wird eine apikale Alkalimetalllage durch Ba besetzt und die zweite durch eine  $Cu(OH)$ -Kette substituiert.

Durch den Einbau von Alkalimetallhalogenid in einer Schmelzreaktion, soll aus den Polymolybdaten der Alkalimetalldimolybdate  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  Verbindungen mit Pyromolybdateinheiten ( $[Mo_2O_7]^{2-}$ ) in Form von  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  synthetisiert werden. In diesem Kapitel werden die Reaktionen ausgehend von  $A_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $AX$  mit  $A = Cs, Rb, K$  und  $X = Cl, Br, I$  beschrieben. Über thermische Untersuchungen soll der Reaktionsablauf geklärt werden. Zudem werden Verbindungen mit gemischter Alkalimetallkationenbesetzung betrachtet. Da die Struktur zwei kristallographisch unterscheidbare Alkalimetalllagen aufweist, soll hierbei eine Aussage über eine bevorzugte Besetzung der Lagen in Bezug auf die Ionengröße und Polarisierbarkeit getroffen werden. Durch den Einbau von Alkalimetallkationen und Halogeniden mit unterschiedlichen Ionenradien, können zudem strukturelle Grenzen ausgetestet werden. Zusätzlich wird über Metathesereaktion die Bildung von Verbindungen mit gemischten Halogeniden getestet.

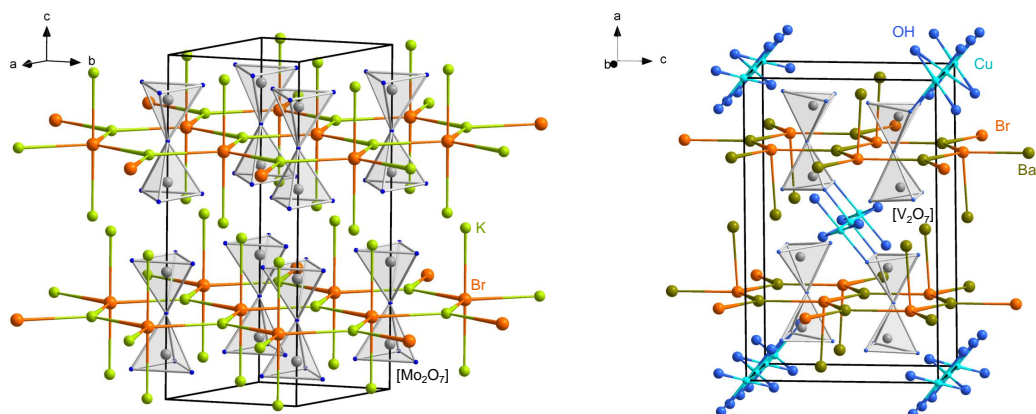


Abbildung 5.1: Elementarzelle und Struktur motive der Salzeinschlussverbindung  $K_2Mo_2O_7 \cdot KBr$  [176] (links) und  $BaCu(OH)[V_2O_7] \cdot BaBr$  [24] (rechts). Während die Dimolybdateinheiten ( $[Mo_2O_7]^{2-}$ ) linear vorliegen, sind die Divanadateinheiten ( $[V_2O_7]^{2-}$ ) gewinkelt. Durch den Einbau von  $Ba^{2+}$  wird im Vergleich zur Molybdatverbindung eine apikale Lage durch eine  $Cu(OH)$ -Kette substituiert. Die Koordinationssphäre von  $Cu$  wird durch Verknüpfung zu Vanadaten komplementiert.

## 5.2 Bildung von Salzeinschlussverbindungen des Typs $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$

Wie in Kapitel 3 beschrieben, kristallisieren die Adduktverbindungen  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) in unterschiedlichen Strukturtypen. Um den Einfluss dieser auf die Bildung von Salzeinschlussverbindungen zu untersuchen, werden in diesem Kapitel die Verbindungen  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  ( $A = Cs, Rb, K$  und  $X = Cl, Br, I$ ) behandelt. Zudem werden mittels unterschiedlich großer Halogenide ( $X = Cl, Br, I$ ) die Grenzen des Strukturmodells ausgetestet.

### 5.2.1 Bildung von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$

#### Thermische Analyse von $Cs_2MoO_4 + MoO_3 + CsX$

Die thermischen Untersuchungen von  $Cs_2MoO_4 + MoO_3 + CsX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) mittels DTA-TG wurden in Korundtiegeln mit Deckeln unter Argon (25 mL/min) bei einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Weitere Informationen können Kapitel 2.1.2 und 2.3.3 entnommen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.2 gezeigt.

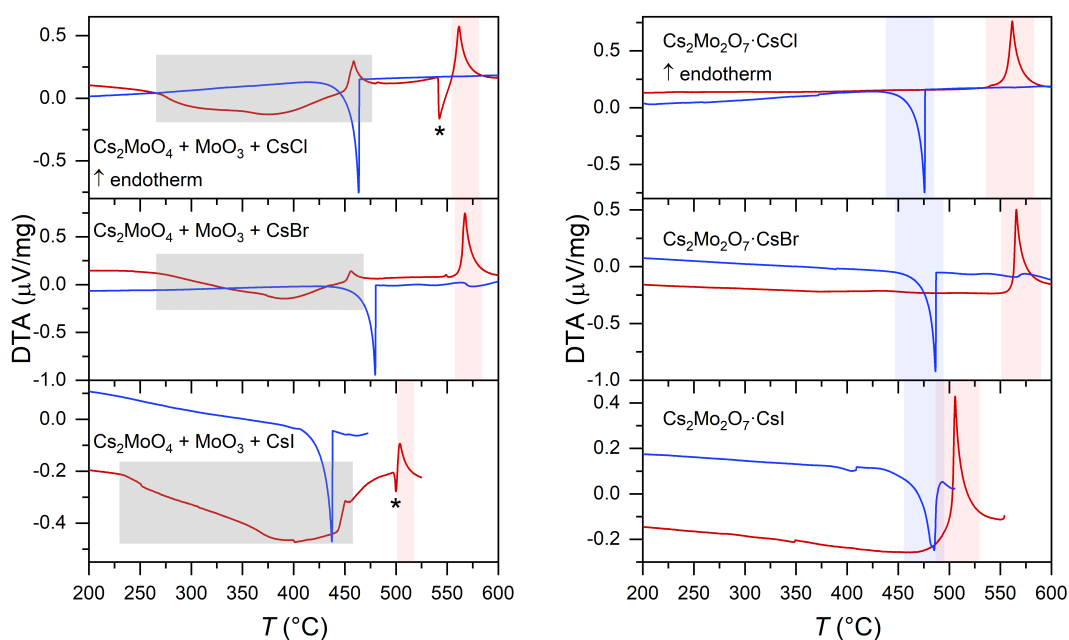
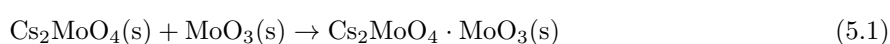


Abbildung 5.2: Links ist der erste Zyklus der DTA Messungen der Eduktmischungen  $Cs_2MoO_4 + MoO_3 + CsX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) abgebildet. Rechts ist der zweite Zyklus mit den Effekten der Salzeinschlussprodukte  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) gezeigt. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$ . Die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen sind in rot und die zugehörigen Erstarrbereiche in blau (nur rechts) hinterlegt. Das Erstarren der Salzeinschlussverbindungen in den ersten Heizkurven ist mit Sternen markiert.

Im ersten Schritt kommt es zur Bildung von Cäsiumdimolybdat nach Reaktionsgleichung 5.1 (in Abbildung 5.2 grau markierter Bereich), wobei der endotherme Effekt bei  $\approx 450$   $^{\circ}C$  dem Schmelzpunkt von  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$  entspricht.



Für  $X = Cl$  kann bei Vergrößerung des Bereichs potentiell ein schwacher endothermer Effekt bei 480 °C beobachtet werden, welcher der Phasenumwandlung von  $CsCl$  ( $Pm\bar{3}m$  zu  $Fm\bar{3}m$ ) zugeordnet werden kann [116].



In einem zweiten Schritt kommt es nach dem Aufschmelzen von  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$  durch Lösen von  $CsX$  zur Bildung der Salzeinschlussverbindung nach Reaktionsgleichung 5.3. Für  $X = Cl$  und  $I$  wird ein exothermer Effekt beobachtet, welcher das Ausfällen von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  aufzeigt (in Abbildung 5.2 mit Stern markiert). Für  $X = Br$  tritt dagegen kein exothermer Effekt auf. Hier wird kontinuierlich beim Lösen von  $CsBr$  in der  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$  Schmelze (endothermer Beitrag) das Produkt  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsBr$  ausgefällt (exothermer Beitrag). Diese Prozesse liegen energetisch gesehen in etwa der gleichen Größenordnung, so dass kein gesonderter Effekt beobachtet werden kann.



Der anschließende starke endotherme Effekt zeigt das Aufschmelzen der jeweiligen Salzeinschlussverbindung  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  ( $X = Cl, Br, I$ , in Abbildung 5.2 rot hinterlegter Bereich). Die Kühlkurven zeigen jeweils einen starken exothermen Effekt, welcher den Erstarrpunkten von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  zugeordnet werden kann. In den Messungen der Produkte (Abbildung 5.2 rechts) können nur noch das Aufschmelzen und Erstarren der Salzeinschlussverbindungen beobachtet werden. Die Schmelzpunkte für  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$  als Zwischenprodukt und für  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$ , sowie die Temperaturen für das Erstarren der Salzeinschlussprodukte im ersten Heizzyklus, können Tabelle 5.1 entnommen werden.

Für  $X = Cl$  und  $Br$  sind die Massenabnahmen während der TG-Messung vernachlässigbar klein ( $<0.5$  Gew%). Beim Aufschmelzen der Salzeinschlussverbindung mit  $X = I$  wird dagegen eine signifikante Massenabnahme von  $\approx 4$  Gew% beobachtet. Dies ist auf eine Zersetzung des Produktes in der Schmelze und die guten Transporteigenschaften von Iodidspezies zum Beispiel in Form von  $MoO_2I_2$  [181] zurückzuführen.

Zudem wurden die Produkte aus der thermischen Analyse isoliert und mittels Röntgenbeugung untersucht. Die zugehörigen Diffraktogramme sind im Anhang (siehe Abbildung 8.15) zu finden. Auch hier konnte das jeweilige Salzeinschlussprodukt  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  erhalten werden, nur für  $X = I$  wurde zusätzlich  $CsI$  als Verunreinigung identifiziert.

$Cs_2MoO_4 + MoO_3 + CsX$	<i>m.p.</i> $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$	Erstarren von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$ 1. Heizkurve	<i>m.p.</i> $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$
$Cs_2MoO_4 + MoO_3 + CsCl$	451 °C	541 °C (exo)	556 °C
$Cs_2MoO_4 + MoO_3 + CsBr$	451 °C		562 °C
$Cs_2MoO_4 + MoO_3 + CsI$	445 °C	499 °C (exo)	502 °C

Tabelle 5.1: Aus der DTA-TG Messung von  $Cs_2MoO_4 + MoO_3 + CsX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) bestimmte On-Set Temperaturen der Intermediate und Salzeinschlussverbindungen. Sofern die Temperaturen nicht mit exo (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte.

### Synthese und strukturchemische Betrachtung der Bildung von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$

Verbindungen des Typs  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  mit  $X = Cl, Br$  und  $I$  sind über Reaktionen von  $Cs_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $CsX$  im Verhältnis 1:1:1 in der Schmelze zugänglich. Die Synthesen wurden im Korundtiegel mit Deckel bei 550 °C ( $X = Cl$ ) oder in einer geschlossenen Quarzglasampulle bei 550 °C ( $X = Cl, I$ ), bzw. 600 °C ( $X = Br$ ) durchgeführt. Erhalten wurde jeweils eine farblose erstarrte Schmelze. Für  $X = I$  konnten Kristalle, welche auf der erstarrten Schmelze aufgewachsen waren, isoliert werden. Die zugehörigen Diffraktogramme sind in Abbildung 5.3 gezeigt, hierbei sind die Messungen von  $X = Cl$  und  $I$  mit Flächenträgern und die Messung mit  $X = Br$  in einer Kapillare durchgeführt worden.

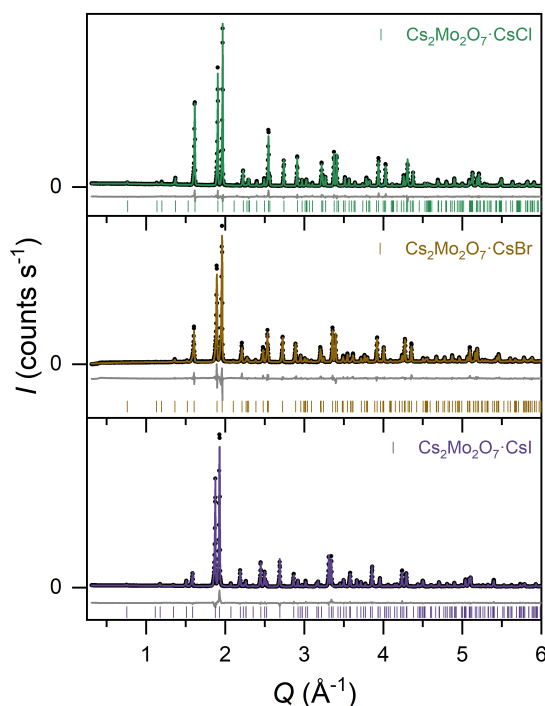


Abbildung 5.3: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  ( $X = Cl, Br, I$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkten wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün (Cl), gelb (Br) und violett (I), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

Der Ablauf der Reaktion in zwei Schritten kann auch in einem strukturchemischen Kontext diskutiert werden (siehe Abbildung 5.4). Bei der Reaktion von Cäsiumorthomolybdat  $Cs_2MoO_4$  mit  $MoO_3$  bildet sich eine Adduktspezies  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$  aus, welche neben isolierten  $MoO_4^{2-}$ -Tetraedern, Ketten aus formal ungeladenen  $\frac{1}{\infty}[MoO_2O_{2/2}]$ -Einheiten besitzt [35, 45]. Durch die Reaktion mit  $CsX$  entstehen als einzige oxo-anionische Spezies entlang [001] isolierte Pyromolybdate  $[Mo_2O_7]^{2-}$ . Die Pyromolybdate in  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  liegen linear und in einer ekliptischen Konformation vor. Zusätzlich bildet sich eine  $CsX$ -Teilstruktur in der  $ab$ -Ebene aus, die ein Hetero-Honigwabennetz aus  $\frac{2}{\infty}[Cs_2X]$  mit zusätzlichen terminalen Cs-Kationen ( $Cs1$ ) bildet. Dementsprechend besitzt das Halogenid eine trigonal-bipyramidale Koordination (KZ 5). Der verbrückende Sauerstoff O2 des Pyromolybdates befindet sich jeweils im Zentrum einer solchen Wabe (siehe Abbildung 5.4 rechts).

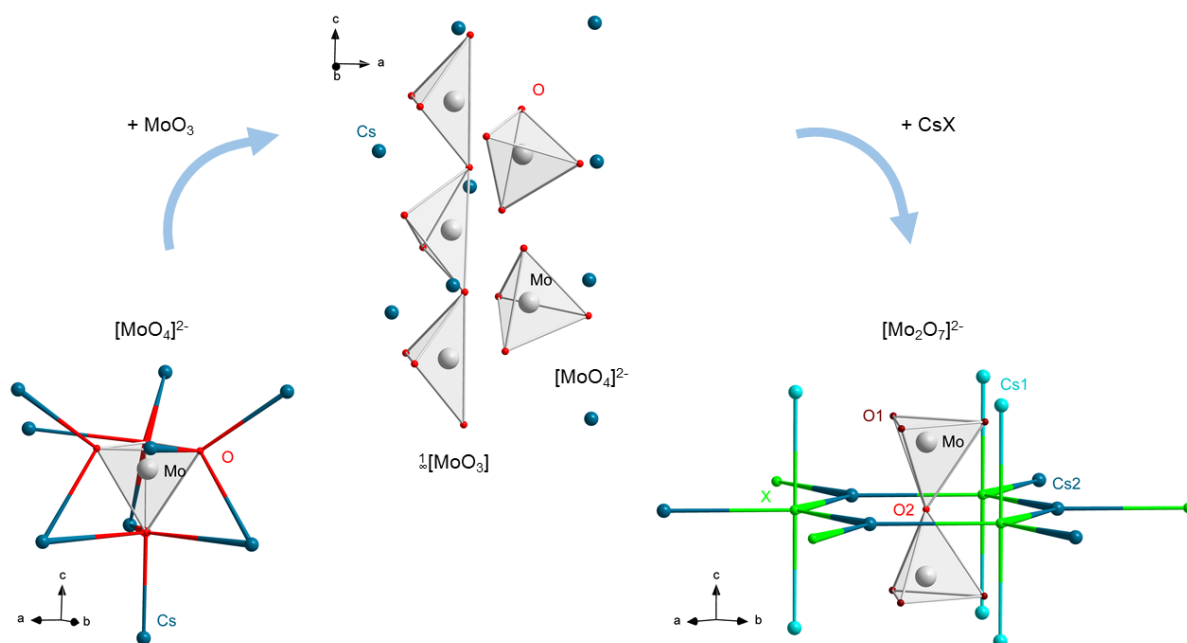


Abbildung 5.4: Durch Reaktion von Cäsiumorthomolybdat ( $Cs_2MoO_4$  links) mit  $MoO_3$  entsteht die Adduktspezies  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$ . Diese besteht aus isolierten  $[MoO_4]^{2-}$  und einer formal ungeladenen Kette aus  ${}^1_{\infty}[MoO_2O_{2/2}]$ -Einheiten (mitte). Durch Reaktion mit Cäsiumhalogenid  $AX$  entsteht eine Salzeinschlussverbindung  $A_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  (rechts), mit Pyromolybdateinheiten  $[Mo_2O_7]^{2-}$ . Die Abbildung wurde abgewandelt aus [115] entnommen.

### Strukturverfeinerung von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$

Die Produkte  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) konnten in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle angepasst werden. Die Kristallstrukturen sind isotyp zu  $K_2Mo_2O_7 \cdot KBr$  [176]. Für  $X = Br$  wurde das aus der Literatur bekannte Strukturmodell von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsBr$  [177] als Startwert genutzt und verfeinert. Die Gitterkonstanten und die kristallographischen Daten sind den Tabellen 5.2 und 5.3 zu entnehmen.

X	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$M$ (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$R_{wp}$	gof
Cl	6.37133(8)	16.3845(4)	576.00(2)	738.045	4.26	6.94	0.03
Br	6.40612(5)	16.5316(2)	587.54(1)	782.496	4.42	9.02	0.05
I	6.50922(4)	16.6450(2)	610.760(9)	829.497	4.51	8.15	0.06

Tabelle 5.2: Gitterkonstanten, molare Massen  $M$ , kristallographische Dichten  $\rho$ , sowie die  $R_{wp}$  und gof Werte für die Rietveld-Verfeinerungen von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  mit  $X = Cl, Br$  und  $I$ .

Lage ( <i>Wyckoff</i> )	X	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
Cs1 ( $4f$ )	Cl	1/3	2/3	0.95256(8)	1.17(3)
	Br			0.95765(9)	1.24(4)
	I			0.96568(7)	2.09(3)
Cs2 ( $2c$ )	Cl	2/3	1/3	3/4	1.51(6)
	Br			3/4	1.30(6)
	I			3/4	1.76(5)
Mo ( $4e$ )	Cl	0	0	0.8653(1)	1.02(4)
	Br			0.8643(1)	0.94(4)
	I			0.8628(1)	1.24(4)
O1 ( $12k$ )	Cl	0.1482(5)	0.2964(12)	0.1004(5)	1.7(2)
	Br	0.1466(8)	0.2932(15)	0.0999(6)	1.7*
	I	0.1435(5)	0.2870(11)	0.1010(4)	1.7*
O2 ( $2b$ )	Cl	0	0	3/4	1.7(2)
	Br			3/4	1.7*
	I			3/4	1.7*
X ( $2d$ )	Cl	1/3	2/3	3/4	1.5*
	Br			3/4	2.4(1)
	I			3/4	2.37(5)

Tabelle 5.3: Kristallographische Daten für  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  mit  $X = Cl, Br$  und  $I$ . Die  $B_{\text{iso}}$ -Werte wurden für O und Cl auf feste Werte (\*) gesetzt.

Durch den Einbau größerer Halogenidionen (*Shannon*-Radien [73]:  $r_{Cl} = 1.81 \text{ \AA}$ ,  $r_{Br} = 1.96 \text{ \AA}$ ,  $r_I = 2.20 \text{ \AA}$ ) wird auch das Zellvolumen vergrößert. Für eine bessere Einschätzung der Volumenzunahme wurde mit Hilfe von Gleichung 5.4 jeweils das Volumeninkrement  $V_m$  aus der kristallographischen Dichte  $\rho$ , der molaren Masse  $M$  (siehe Tabelle 5.2) und der Anzahl an Formeleinheiten pro Elementarzelle  $Z = 2$  bestimmt. [182] Folgende Werte wurden erhalten:  $347 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (Cl),  $354 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (Br) und  $368 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (I). Dementsprechend beträgt die Differenz zwischen  $X = Cl$  und Br  $7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  und zwischen  $X = Cl$  und I  $21 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Die Volumeninkremente nach Biltz betragen für die Halogenide:  $20 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ( $Cl^-$ ),  $25 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ( $Br^-$ ) und  $35 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ( $I^-$ ). [183] Werden nun zwei Chloride durch zwei Bromide bzw. zwei Iodide ersetzt, sollte sich das Volumen um  $10 \text{ cm}^3/\text{mol}$  bzw.  $30 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ändern. Die tatsächlichen Differenzen der Volumeninkremente für  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  mit  $X = Cl, Br$  und  $I$  fallen etwas geringer aus, liegen aber im richtigen Größenbereich.

$$V_m = \frac{Z \cdot M}{\rho} \quad (5.4)$$

In Tabelle 5.4 sind interatomare Abstände und Winkel im Vergleich für die Verbindungen  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  mit  $X = Cl, Br$  und  $I$  gelistet.

	$Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$	$Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsBr$	$Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsI$
$d(Mo-O1)$	1.729(7) Å (3×)	1.73(1) Å (3×)	1.727(7) Å (3×)
$d(Mo-O2)$	1.890(2) Å	1.889(2) Å	1.876(2) Å
$d(Cs1-O1)$	3.169(8) Å (3×) 3.308(8) Å (6×)	3.135(9) Å (3×) 3.35(1) Å (6×)	3.107(7) Å (3×) 3.449(7) Å (6×)
$d(Cs1-X)$	3.319(1) Å	3.433(2) Å	3.590(1) Å
$d(Cs2-O1)$	3.191(8) Å (6×)	3.23(1) Å (6×)	3.276(7) Å (6×)
$d(Cs2-X)$	3.67834(3) Å (3×)	3.699(1) Å (3×)	3.758(1) Å (3×)
$d(Cs2-O2)$	3.6785(0) Å (3×)	3.699(1) Å (3×)	3.7581(1) Å (3×)
$\angle(O1-Mo-O1)$	109.9(3)° (3×)	108.9(4)° (3×)	108.5(3)° (3×)
$\angle(O1-Mo-O2)$	108.9(3)° (3×)	110.0(3)° (3×)	110.4(2)° (3×)
$\angle(Mo-O2-Mo)$	180°	180°	180°
$\angle(Cs1-X-Cs1)$	180°	180°	180°
$\angle(Cs2-X-Cs2)$	120° (3×)	120° (3×)	120° (3×)

Tabelle 5.4: Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ). In Klammern sind die Häufigkeiten der interatomaren Abstände und Winkel angegeben.

In allen drei Fällen ist der  $Mo-O2$  Abstand zum verbrückenden Sauerstoff länger, als die terminalen  $Mo-O1$  Abstände. Dementsprechend kommt es zu einer leichten Verzerrung der  $[MoO_{3/1}O_{1/2}]$ -Polyeder, welche für  $X = Br$  und  $I$  größer ausfällt, als für  $X = Cl$ . Auf die interatomaren Abstände innerhalb des Dimolybdates hat die Größe des Halogenids nur einen geringfügigen Einfluss. In Abhängigkeit von der Größe des Halogenidions, erhöht sich der interatomare  $Cs2-X$  Abstand innerhalb der  $ab$ -Ebene und damit auch der  $Cs2-O2$  Abstand von  $X = Cl$  zu  $I$ . Gleichzeitig erhöht sich damit auch der  $Cs1-X$  Abstand, was zu einer Verringerung des kürzesten  $Cs1-O1$  Abstandes führt.

## 5.2.2 Bildung von $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$

### Thermische Analyse von $Rb_2MoO_4 + MoO_3 + RbX$

Die Eduktmischungen  $Rb_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $RbX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) wurden im molaren Verhältnis 1:1:1 thermisch mittels DTA-TG untersucht. Die Messungen wurden in Korundtieglern mit Deckeln unter Argon (25 mL/min) und einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Weitere Informationen können Kapitel 2.1.2 und 2.3.3 entnommen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 zu sehen.

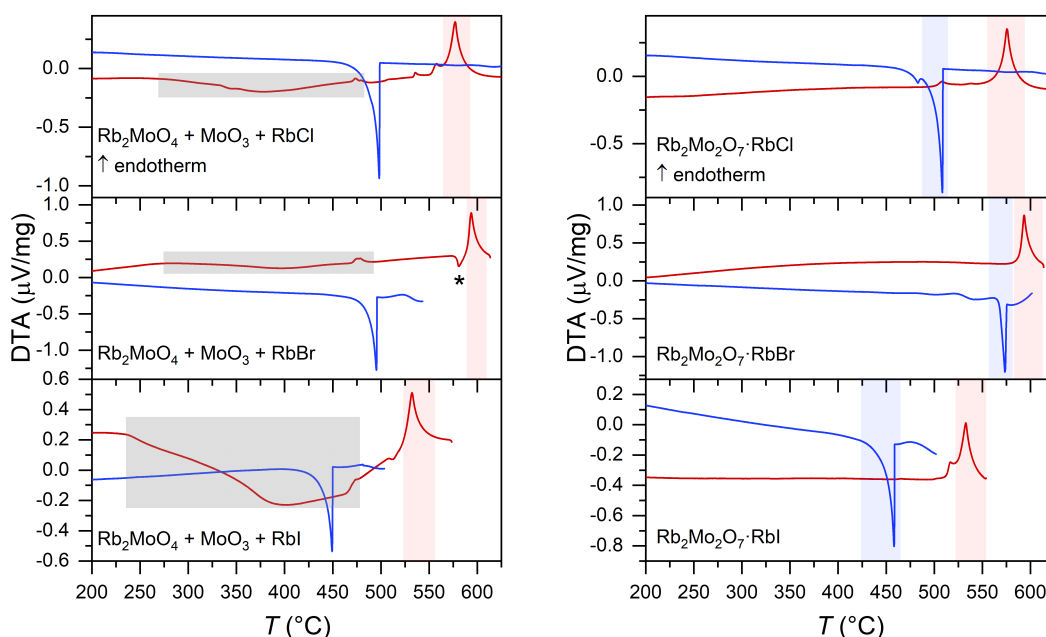
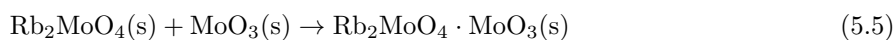


Abbildung 5.5: Links ist der erste Zyklus der DTA-TG Messungen der Eduktmischungen  $Rb_2MoO_4 + MoO_3 + RbX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) abgebildet, während rechts die Effekte der Salzeinschlussprodukte  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) zu sehen sind. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , während die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen rot und die zugehörigen Erstarrbereiche blau (nur rechts) hinterlegt sind. Das Erstarren der Salzeinschlussverbindung für  $X = Br$  in der ersten Heizkurve ist mit einem Stern markiert.

Im ersten Schritt wird die Adduktverbindung  $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$  nach Reaktionsgleichung 5.5 gebildet (siehe grau markierter Bereich in Abbildung 5.5, endothermer Effekt entspricht dem Aufschmelzen von  $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$ ). Dieser stark verbreiterte exotherme Effekt ist für die Messung mit  $RbI$  stark ausgeprägt, zudem wird hier für den Schmelzpunkt von  $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$  nur ein schwacher endothermer Effekt beobachtet.



Auch hier kommt es erst in einem zweiten Schritt zur Bildung der Salzeinschlussverbindung (siehe Gleichung 5.6). Für  $X = Br$  ist der Erstarrpunkt von  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  als exothermer Effekt zu erkennen (siehe Stern in Abbildung 5.5). Bei der Reaktion mit  $X = I$  ist der endotherme Beitrag für das Lösen von  $RbI$  in  $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$  stark ausgeprägt und überwiegt den exothermen Beitrag für das Ausfällen von  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbI$ . Für  $X = Cl$  sind, ähnlich zu  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsBr$  (siehe Kapitel 5.2.1), die endothermen und exothermen Beiträge in etwa der gleichen Größenordnung. Zusätzliche schwache Effekte in der ersten Heizkurve von  $X = Cl$  konnten nicht näher quantifiziert werden.



Der anschließende stark endotherme Effekt kann dem jeweiligen Schmelzpunkt von  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  zugeordnet werden (in Abbildung 5.5 rot markiert). In den Kühlkurven ist hier nur noch der Erstarrpunkt des

Salzeinschlussproduktes  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  als exothermes Signal zu sehen. In Tabelle 5.5 sind die Schmelzpunkte des Zwischenproduktes  $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$  und von  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$ , sowie die Temperatur für das Erstarren von  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbBr$  in der ersten Heizkurve hinterlegt, welche als On-Set Temperaturen aus den DTA-Daten bestimmt wurden.

Die DTA-Messungen des Produktes (siehe Abbildung 5.5 rechts), zeigen in rot bzw. blau markiert die Schmelzpunkte bzw. Erstarrpunkte von  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$ . Für  $X = Cl$  wird zudem ein weiterer schwacher endothermer Effekt (501 °C) in der Heizkurve und exothermer Effekt in der Kühlkurve beobachtet. Diese können potentiell zu Verunreinigungen gehören.

Während erneut für die Chlorid- und Bromidspezies keine signifikante Massenänderung in der TG-Messung beobachtet werden konnte (<1 Gew%), kommt es für  $X = I$  beim Aufschmelzen der Salzeinschlussverbindung, analog zu  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsI$ , zu einer Zersetzung in gasförmige Produkte mit einem signifikanten Masseverlust von 3–5 Gew%.

Zusätzlich wurden die Produkte aus der Messung der Edukte isoliert und über Röntgenbeugung untersucht. Die Diffraktogramme für  $X = Br$  und  $I$  (siehe Abbildung 8.17 im Anhang) zeigen die Bildung des jeweiligen Salzeinschlussproduktes  $Rb_2MoO_4 \cdot RbX$ . Für  $X = I$  ist das Produkt durch eine geringe Menge an  $RbI$  verunreinigt.

$Rb_2MoO_4 + MoO_3 + RbX$	<i>m.p.</i> $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$	Erstarren von $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$ 1. Heizkurve	<i>m.p.</i> $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$
$Rb_2MoO_4 + MoO_3 + RbCl$	470 °C		568 °C
$Rb_2MoO_4 + MoO_3 + RbBr$	472 °C	579 °C (exo)	586 °C
$Rb_2MoO_4 + MoO_3 + RbI$	464 °C		512 °C

Tabelle 5.5: Aus der DTA-TG Messung von  $Rb_2MoO_4 + MoO_3 + RbX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) bestimmte On-Set Temperaturen der Intermediate und Salzeinschlussverbindungen. Sofern die Temperaturen nicht mit exo (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte.

### Synthese von $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$

Die Verbindungen  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) konnten durch Reaktion von  $Rb_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $RbX$  im molaren Verhältnis 1:1:1 in sekurierten Quarzglasampullen ( $X = Cl, Br, I$ ) oder in einem Korundtiegel mit Deckel ( $X = Cl$ ) aus der Schmelze bei 600 °C ( $X = Cl, Br$ ), bzw. 550 °C ( $X = I$ ) dargestellt werden. In Abbildung 5.6 sind die Diffraktogramme der Produkte  $Rb_2MoO_4 \cdot RbX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) mit der höchsten Qualität gezeigt.

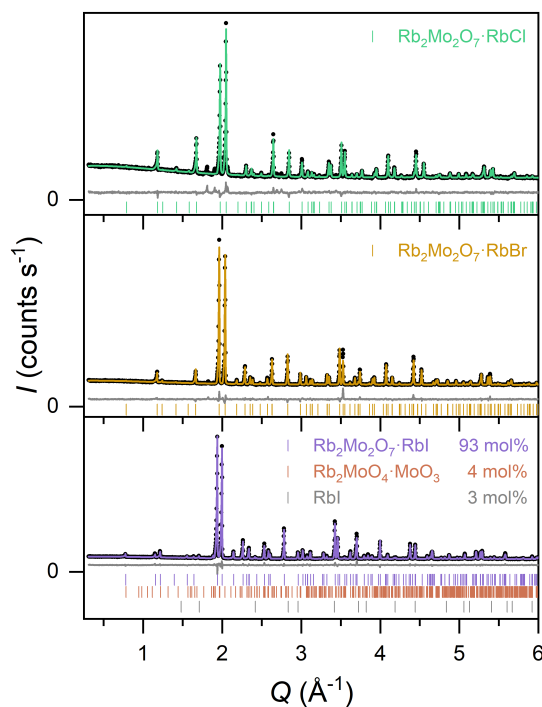


Abbildung 5.6: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  ( $X = Cl, Br, I$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün (Cl), gelb (Br) und violett (I), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

$Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  mit  $X = Cl$  und  $Br$  wurden als farblose erstarrte Schmelzen erhalten. Für  $X = Cl$  konnten wenige Reflexe geringer Intensität keiner weiteren Phase zugeordnet werden. Als Hauptprodukt wurde dennoch  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbCl$  erhalten. Bei Durchführung der Reaktion mit  $RbI$ , war der Gasraum der Ampulle nach der Reaktion violett, was auf die Bildung von  $I_2$  schließen lässt. Zudem wurden röntgenographische kleine Verunreinigungen mit  $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$  und  $RbI$  festgestellt (siehe Abbildung 5.6). Aus diesem Grund wurde die Reaktion von  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbI$  wiederholt und mit Temperaturgradient ( $T_{Quelle} = 800 \text{ }^\circ C$ ) durchgeführt. Nur ein geringer Anteil an Masse ( $RbI$ ) konnte im Senkenbereich ( $T_{Senke} \approx 400 \text{ }^\circ C$ ) der Ampulle gefunden werden. Die Diffraktogramme der Produkte aus dem Quellen- und Senkenbereich sind im Anhang (siehe Abbildung 8.16) zu finden. Im Quellenbereich konnte folgendes Phasenverhältnis erhalten werden:  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbI$  (72 mol%),  $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$  (22 mol%) und  $RbI$  (6 mol%). Auch bei dieser Reaktion war der Gasraum der Ampulle violett, allerdings konnten röntgenographisch keine weiteren Zersetzungsprodukte identifiziert werden. Die stattfindende Zersetzung ist nur im geringen Maße beobachtbar und wird deshalb im weiteren Verlauf vernachlässigt.

### Strukturverfeinerung von $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$

Die Verbindungen  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) lassen sich in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle anpassen. Die Kristallstrukturen sind isotyp zu den analogen  $Cs$ -Verbindungen. Die  $B_{iso}$ -Werte für die Anionen wurden auf den festen Werten aus der Verfeinerung von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  festgehalten. Die Gitterkonstanten und kristallographischen Daten können den Tabellen 5.6 und 5.7 entnommen werden.

X	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$M$ (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$R_{wp}$	gof
Cl	6.1259(2)	15.8756(9)	515.95(4)	595.732	3.83	2.57	0.02
Br	6.16636(4)	16.0059(2)	527.070(8)	640.183	4.03	1.72	0.02
I	6.28146(3)	16.1164(2)	550.706(6)	687.184	4.14	1.58	0.02

Tabelle 5.6: Gitterkonstanten, molare Massen  $M$ , kristallographische Dichten  $\rho$ , sowie die  $R_{wp}$  und gof Werte für die Rietveld-Verfeinerungen von  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ).

Lage ( <i>Wyckoff</i> )	X	$x$	$y$	$z$	$B_{iso}$ (Å <sup>2</sup> )
Rb1 (4 <i>f</i> )	Cl	1/3	2/3	0.9526(3)	1.3(2)
	Br			0.9579(1)	1.53(6)
	I			0.96612(9)	1.74(5)
Rb2 (2 <i>c</i> )	Cl	2/3	1/3	0.75	1.8(3)
	Br				2.0(1)
	I				2.20(8)
Mo (4 <i>e</i> )	Cl	0	0	0.8692(4)	0.59(9)
	Br			0.8668(1)	0.94(4)
	I			0.8666(1)	1.18(4)
O1 (12 <i>k</i> )	Cl	0.153(1)	0.306(3)	0.094(1)	1.5*
	Br	0.1488(6)	0.2976(12)	0.0967(4)	1.7*
	I	0.1547(5)	0.3094(10)	0.0926(3)	1.7*
O2 (2 <i>b</i> )	Cl	0	0	0.75	1.5*
	Br				1.7*
	I				1.7*
X (2 <i>d</i> )	Cl	1/3	2/3	0.75	1.5*
	Br				2.4*
	I				2.37*

Tabelle 5.7: Kristallographische Daten für  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ). Die  $B_{iso}$ -Werte wurden für die Anionen auf feste Werte (\*) gesetzt.

Mit Formel 5.4 konnten die Volumeninkremente für  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  mit  $X = Cl, Br$  und  $I$  (311 cm<sup>3</sup>/mol (Cl), 318 cm<sup>3</sup>/mol (Br) und 332 cm<sup>3</sup>/mol (I)) bestimmt werden. Die Differenzen in den Volumeninkrementen sind mit 7 cm<sup>3</sup>/mol (Differenz zwischen  $X = Br$  und  $Cl$ ) und 21 cm<sup>3</sup>/mol (Differenz zwischen  $X = I$  und  $X = Cl$ ) gleich groß zu den Differenzen in den Volumeninkrementen für die analogen Cs-Verbindungen.

In Tabelle 5.8 sind interatomare Abstände und Winkel für  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) im Vergleich gezeigt.

	$Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbCl$	$Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbBr$	$Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbI$
$d(Mo-O1)$	1.73(1) Å (3×)	1.693(7) Å (3×)	1.806(6) Å (3×)
$d(Mo-O2)$	1.893(6) Å	1.870(2) Å	1.880(2) Å
$d(Rb1-O1)$	2.95(2) Å (3×) 3.15(2) Å (6×)	2.970(7) Å (3×) 3.210(8) Å (6×)	2.817(5) Å (3×) 3.283(6) Å (6×)
$d(Rb1-X)$	3.216(5) Å	3.327(2) Å	3.483(2) Å
$d(Rb2-O1)$	3.13(2) Å (6×)	3.147(7) Å (6×)	3.196(5) Å (6×)
$d(Rb2-X)$	3.5368(3) Å (3×)	3.560(1) Å (3×)	3.6266(3) Å (3×)
$d(Rb2-O2)$	3.5368(1) Å (3×)	3.560(1) Å (3×)	3.6266(1) Å (3×)
$\angle(O1-Mo-O1)$	109.1(7)° (3×)	108.7(3)° (3×)	107.6(2)° (3×)
$\angle(O1-Mo-O2)$	109.8(5)° (3×)	110.2(2)° (3×)	111.3(2)° (3×)
$\angle(Mo-O2-Mo)$	180°	180°	180°
$\angle(Rb1-X-Rb1)$	180°	180°	180°
$\angle(Rb2-X-Rb2)$	120° (3×)	120° (3×)	120° (3×)

Tabelle 5.8: Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ). In Klammern sind die Häufigkeiten der interatomaren Abstände und Winkel gegeben.

Die Verzerrung der  $[MoO_{1.5}O_{1.5}]$ -Polyeder ist mit zunehmender Halogenidgröße von  $X = Cl$  zu  $I$  stärker ausgeprägt. Auffallend ist hierbei jedoch der geringere Unterschied in den  $Mo-O1$  und  $Mo-O2$  Abständen für  $X = I$ . Die  $Rb-X$  Abstände nehmen mit zunehmenden Halogenidradius zu. Bedingt durch die größere Honigwabe mit zunehmendem Ionenradius des Halogenids wird auch  $Rb2-O2$  größer. Gleichzeitig wird auch hier eine Verringerung des kürzeren  $Rb1-O1$  Abstands beobachtet.

### 5.2.3 Bildung von $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$

#### Thermische Analyse von $K_2MoO_4 + MoO_3 + KX$

Die Eduktmischungen  $K_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $KX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) wurden im molaren Verhältnis 1:1:1 thermisch mittels DTA-TG untersucht. Die Messungen wurden in Korundtieglern mit Deckeln unter Argon (25 mL/min) bei einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Weitere Informationen können den Kapiteln 2.1.2 und 2.3.3 entnommen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.7 zu finden.

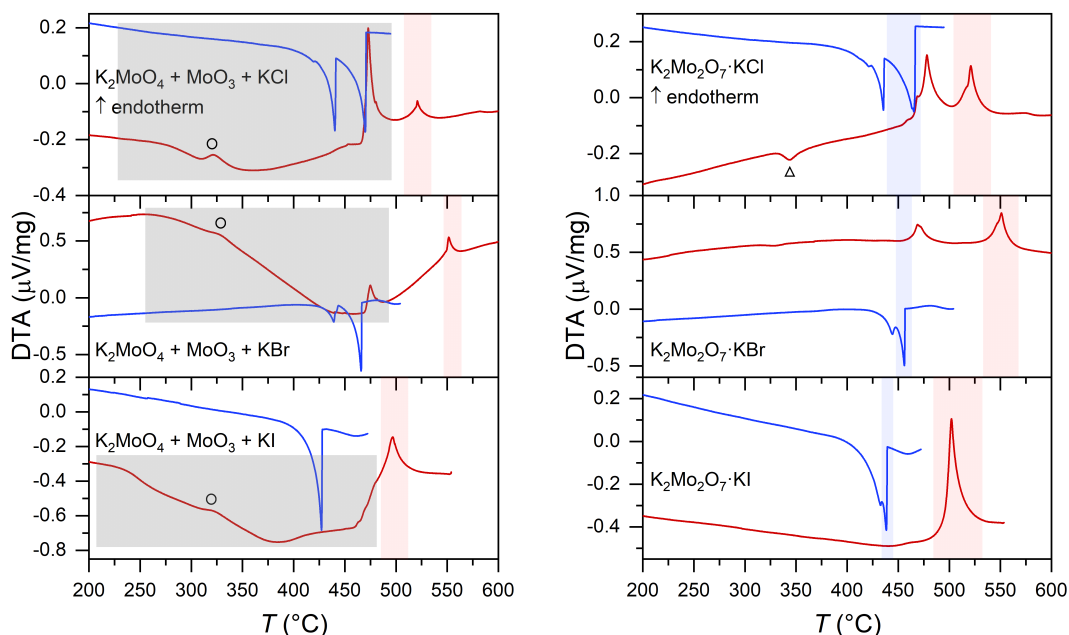
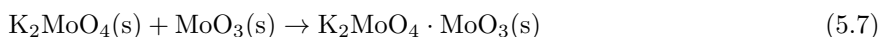
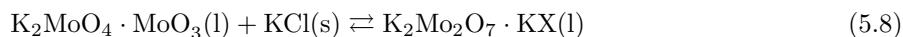


Abbildung 5.7: Links sind die DTA-TG Messungen der Eduktmischungen  $K_2MoO_4 + MoO_3 + KX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) abgebildet, während rechts die Messungen der Produkte  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  gezeigt sind. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , während die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen rot und die zugehörigen Erstarrbereiche blau (nur rechts) markiert sind. Die Phasenumwandlung von  $K_2MoO_4$  ist mit einem Kreis und eine Zersetzung (nähere Informationen siehe Haupttext) mit einem Dreieck gekennzeichnet.

In Abbildung 5.7 ist in grau die Bildung von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  nach Gleichung 5.7 als Vorstufe gekennzeichnet. Hier ist in allen drei Messungen auch die Phasenumwandlung von  $K_2MoO_4$  bei  $\approx 310$  °C zu sehen (schwarzer Kreis).



Der endotherme Effekt bei höheren Temperaturen kann dem Schmelzpunkt der Salzeinschlussverbindung zugeordnet werden. Für  $K_2Mo_2O_7 \cdot KBr$  stimmt dieser gut mit dem Schmelzpunkt aus der Literatur von 545 °C [146] überein. Für  $X = I$  gehen die Schmelzpunkte von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  und  $K_2Mo_2O_7 \cdot KI$  ineinander über, so dass nur ein breiter endothermer Effekt bei  $\approx 475$  °C zu sehen ist. In allen drei Fällen wird vor dem Schmelzpunkt kein exothermer Effekt für das Ausfällen von  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  beobachtet. Hier sind für  $X = Br$  und  $I$  die endothermen Beiträge für das Lösen von  $KX$  größer als die exothermen Beiträge für das kontinuierlichen Ausfällen von  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$ , während für  $X = Cl$  beide Beiträge in etwa die gleiche Größenordnung besitzen. Die Abkühlkurven zeigen für  $X = Cl$  und  $Br$  jeweils zwei exotherme Effekte, die auf das Erstarren des Produktes  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  und von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  (HT oder RT) zurückzuführen sind. Zusätzlich tritt eine Schulter bei dem exothermen Effekt bei niedrigeren Temperaturen für  $X = Cl$  auf, was ein Hinweis auf die Bildung von beiden Modifikationen von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  (HT und RT) ist. Für  $X = I$  wird hingegen nur das Erstarren des Produktes beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass sich für  $X = Cl$  und  $Br$  ein Gleichgewicht nach 5.8 einstellt. Die Schmelzpunkte von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  und  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  sind Tabelle 5.9 zu entnehmen.



Für  $X = Cl$  und  $Br$  werden in den Heizkurven der Produkte (siehe Abbildung 5.7 rechts) zwei endotherme Effekte beobachtet, sodass hier ein Phasengemisch aus  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  (RT und HT) und  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  während der Messung vorliegen muss. Zusätzlich wird für  $X = Cl$  ein schwacher exothermer Effekt bei  $333 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet, der für  $X = Br$  nicht sichtbar ist (schwarzes Dreieck in Abbildung 5.7). Dieser kann auf die Zersetzung und erneute Bildung von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  (RT) in bzw. aus  $K_2MoO_4$  und  $MoO_3$  zurückzuführen sein (siehe auch Kapitel 4.5). Zudem ist für  $X = Cl$  der Schmelzpunkt von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  als breites Signal mit Schulter zu sehen, was auf die zusätzliche Bildung von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -HT schließen lässt. Für  $X = I$  kann nur der Schmelzpunkt von  $K_2Mo_2O_7 \cdot KI$  beobachtet werden, da für die DTA-TG Messung keine  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  Nebenphase eingesetzt wurde. In allen drei Fällen werden in den Kühlkurven der Produkte  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  (siehe Abbildung 5.7 rechts) zwei exotherme Effekte für das Erstarren von  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  und von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  beobachtet.

Auch bei diesen TG-Messungen wurde analog zu den Cs- und Rb-Verbindungen für  $X = Cl$  und  $Br$  (<1 Gew%) kein signifikanter Masseverlust registriert, während es für  $X = I$  zu einer Zersetzung bei Aufschmelzen der Salzeinschlussverbindung kam ( $\approx 4\text{--}6$  Gew%).

Für  $X = Br$  und  $I$  konnten zudem die Produkte aus den DTA-TG Messungen der Edukte isoliert und röntgenographisch untersucht werden (Diffraktogramme siehe Abbildung 8.19 im Anhang). Hier wurde eine partielle Zersetzung der Salzeinschlussverbindungen  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  in  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  und  $KX$  beobachtet. Für  $X = I$  konnte unter diesen Bedingungen die bei Raumtemperatur stabile Modifikation von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  erhalten werden. Für  $X = Br$  kam es dagegen unter den schnellen Abkühlbedingungen der DTA-Messung (10 K/min) zur Bildung von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -HT.

$K_2MoO_4 + MoO_3 + KX$	<i>m.p.</i>	
	$K_2MoO_4 \cdot MoO_3$	$K_2Mo_2O_7 \cdot KX$
$K_2MoO_4 + MoO_3 + KCl$	470 °C	516 °C
$K_2MoO_4 + MoO_3 + KBr$	470 °C	543 °C
$K_2MoO_4 + MoO_3 + KI$	$\approx 460 \text{ }^\circ\text{C}$	495 °C

Tabelle 5.9: Aus der DTA-TG Messung von  $K_2MoO_4 + MoO_3 + KX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) bestimmte On-Set Temperaturen der Intermediate und Salzeinschlussverbindungen. Sofern die Temperaturen nicht mit exo (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte.

### Synthese von $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$

Für die Synthese von  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) wurden  $K_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $KX$  in einem Korundtiegel mit Deckel ( $X = Cl$ ) oder in evakuierten Quarzglasampullen ( $X = Cl, Br, I$ ) in der Schmelze bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $X = Cl, I$ ) bzw.  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $X = I$ ) umgesetzt. Es wurden farblose erstarrte Schmelzen erhalten. Die Diffraktogramme der Produkte sind in Abbildung 5.8 gezeigt.

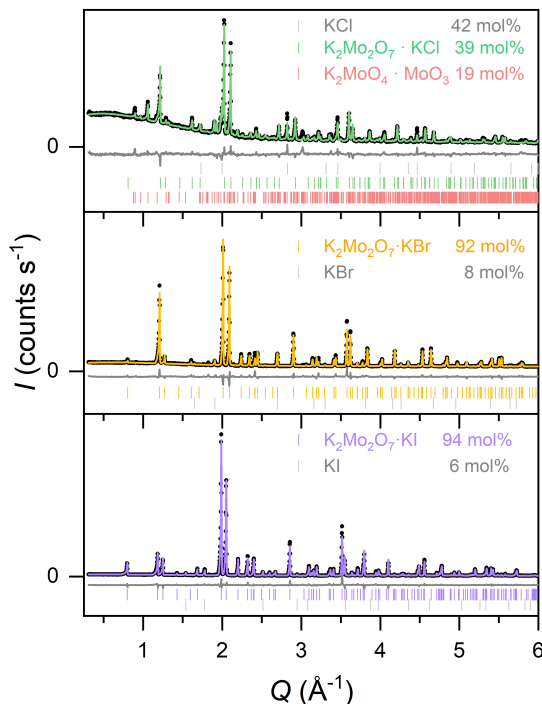


Abbildung 5.8: Rietveld-Verfeinerungen der PXRD Daten für die Produkte aus den Reaktionen von  $K_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $KX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) im Verhältnis 1:1:1. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün (Cl), gelb (Br) und violett (I), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

Für  $X = Br$  und  $I$  konnten die Produkte  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  mit einer geringen Verunreinigung des jeweiligen Kaliumhalogenids erhalten werden. Somit konnte die Verbindung  $K_2Mo_2O_7 \cdot KBr$  [176] reproduziert werden. Für  $X = Cl$  dagegen kommt es neben der Bildung von  $K_2Mo_2O_7 \cdot KCl$  zur teilweisen Zersetzung des Produktes in  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -RT und  $KCl$ . Die Zersetzung war nach einem Zeitraum von  $\approx 2$  Jahren vollständig abgeschlossen (siehe Diffraktogramm im Anhang 8.18). Die Proben der Produkte mit  $X = Br$  und  $I$  wurden in Kapillaren gefüllt, in flüssigem Stickstoff gekühlt und erneut gemessen (Diffraktogramme siehe Anhang 8.18). Auch hier kam es zu einer Zersetzung der Produkte. Für  $X = Br$  entstand zudem eine weitere Phase, die nicht aufgeklärt werden konnte. Somit handelt es sich bei  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) um metastabile Verbindungen.

Für  $K_2Mo_2O_7 \cdot KCl$  wurde die Reaktion in einer evakuierten Quarzglasampulle bei  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  wiederholt. Um das Produkt ohne Zersetzungsprodukte zu erhalten, wurde die Ampulle an Luft gequenchet. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Statt  $K_2Mo_2O_7 \cdot KCl$ , wurden  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -HT und  $KCl$  im molaren Verhältnis von 1:1 erhalten. Beim Quenchen scheint die Bildung von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -HT gegenüber von  $K_2Mo_2O_7 \cdot KCl$  bevorzugt, da es nicht zur Bildung der Salzeinschlussverbindung ausgehend von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -HT kommt. Dementsprechend ist es durch diese Methode nicht möglich  $K_2Mo_2O_7 \cdot KCl$  phasenrein zu erhalten.

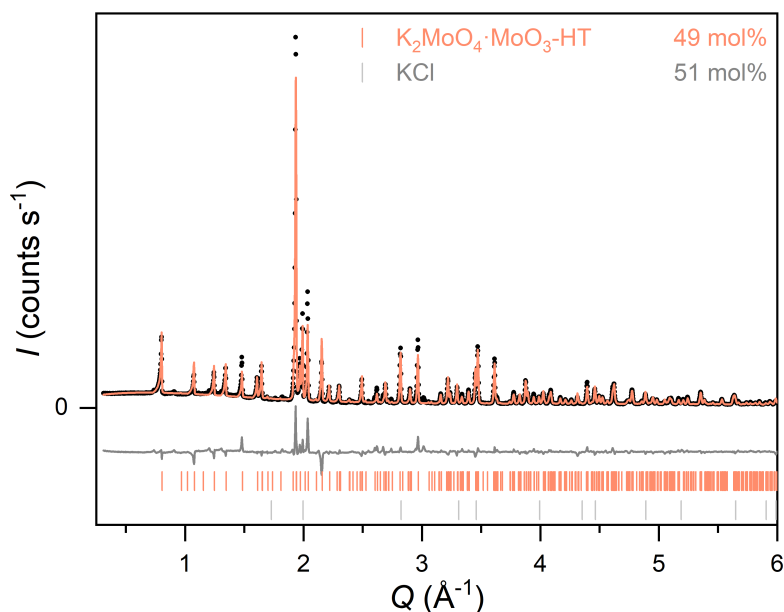


Abbildung 5.9: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten ( $R_{wp} = 12.3$ ,  $gof = 0.08$ ) des Produkts aus der Reaktion von  $K_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $KCl$  im Verhältnis 1:1:1 und anschließendem Quenchen der Schmelze an Luft. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in orange, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

### Strukturverfeinerung von $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$

Die Verbindungen  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) sind isostrukturell zu den analogen Cs- und Rb-Verbindungen. Sie kristallisieren in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 5.10 und kristallographische Daten in Tabelle 5.11 zu finden. Die  $B_{iso}$ -Werte für die Anionen wurden basierend auf den Werten von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  festgehalten. Zudem war die Datenqualität nicht ausreichend, um für  $X = Br$  und  $I$  die  $B_{iso}$ -Werte für  $K2$  zu bestimmen, weshalb diese auf 2.5 gesetzt wurden.

X	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$M$ (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$R_{wp}$	gof
Cl	5.95534(8)	15.4967(4)	475.97(2)	456.623	3.19	5.97	0.01
Br	6.00618(4)	15.6173(2)	487.902(9)	501.075	3.41	5.72	0.04
I	6.12646(3)	15.7277(1)	511.229(7)	548.075	3.56	9.33	0.04

Tabelle 5.10: Gitterkonstanten, molare Massen  $M$ , kristallographische Dichten  $\rho$ , sowie die  $R_{wp}$  und gof Werte für die Rietveld-Verfeinerungen von  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ).

Lage ( <i>Wyckoff</i> )	X	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
K1 ( <i>4f</i> )	Cl	1/3	2/3	0.9548(5)	0.3(2)
	Br			0.9561(3)	2.5(1)
	I			0.9655(2)	1.50(9)
K2 ( <i>2c</i> )	Cl	2/3	1/3	0.75	1.2(4)
	Br				2.5*
	I				2.5*
Mo ( <i>4e</i> )	Cl	0	0	0.8724(4)	1.64(8)
	Br			0.8698(2)	0.49(3)
	I			0.86910(8)	0.84(2)
O1 ( <i>12k</i> )	Cl	0.1620(8)	0.3240(16)	0.0988(8)	1.5*
	Br	0.1589(6)	0.3178(12)	0.0932(4)	1.7*
	I	0.1574(4)	0.3148(8)	0.0949(2)	1.7*
O2 ( <i>2b</i> )	Cl	0	0	0.75	1.5*
	Br				1.7*
	I				1.7*
X ( <i>2d</i> )	Cl	1/3	2/3	0.75	1.5*
	Br				2.4*
	I				2.37*

Tabelle 5.11: Kristallographische Daten für  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  ( $X = \text{Cl, Br und I}$ ). Die  $B_{\text{iso}}$ -Werte wurden für die Anionen auf feste Werte\* gesetzt.

Mit Formel 5.4 wurden die Volumeninkremente für  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  ( $X = \text{Cl, Br und I}$ ) berechnet ( $286 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (Cl),  $294 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (Br) und  $308 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (I)). Die Differenzen für die Volumeninkremente der einzelnen Verbindungen liegen mit  $8 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (Differenz zwischen  $X = \text{Br und Cl}$ ) und  $22 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (Differenz zwischen  $X = \text{I und Cl}$ ) im gleichen Größenbereich wie für die analogen Cs- und Rb-Verbindungen.

Tabelle 5.12 enthält interatomare Abstände und Winkel für die Verbindungen  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  ( $X = \text{Cl, Br und I}$ ).

	$K_2Mo_2O_7 \cdot KCl$	$K_2Mo_2O_7 \cdot KBr$	$K_2Mo_2O_7 \cdot KI$
$d(\text{Mo-O1})$	1.73(1) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )	1.751(6) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )	1.763(5) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )
$d(\text{Mo-O2})$	1.897(6) $\text{\AA}$	1.871(2) $\text{\AA}$	1.873(1) $\text{\AA}$
$d(\text{K1-O1})$	2.85(1) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )	2.807(8) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )	2.763(4) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )
	2.93(1) $\text{\AA}$ (6 $\times$ )	3.101(5) $\text{\AA}$ (6 $\times$ )	3.209(5) $\text{\AA}$ (6 $\times$ )
$d(\text{K1-X})$	3.173(8) $\text{\AA}$	3.218(5) $\text{\AA}$	3.389(3) $\text{\AA}$
$d(\text{K2-O1})$	2.93(1) $\text{\AA}$ (6 $\times$ )	3.048(6) $\text{\AA}$ (6 $\times$ )	3.072(4) $\text{\AA}$ (6 $\times$ )
$d(\text{K2-X})$	3.4383(6) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )	3.468(1) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )	3.5371(2) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )
$d(\text{K2-O2})$	3.4383(2) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )	3.4676(2) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )	3.5371(1) $\text{\AA}$ (3 $\times$ )
$\angle(\text{O1-Mo-O1})$	113.6(4) $^\circ$ (3 $\times$ )	109.7(3) $^\circ$ (3 $\times$ )	110.2(2) $^\circ$ (3 $\times$ )
$\angle(\text{O1-Mo-O2})$	105.0(4) $^\circ$ (3 $\times$ )	109.3(2) $^\circ$ (3 $\times$ )	108.7(1) $^\circ$ (3 $\times$ )
$\angle(\text{Mo-O2-Mo})$	180 $^\circ$	180 $^\circ$	180 $^\circ$
$\angle(\text{K1-X-K1})$	180 $^\circ$	180 $^\circ$	180 $^\circ$
$\angle(\text{K2-X-K2})$	120 $^\circ$ (3 $\times$ )	120 $^\circ$ (3 $\times$ )	120 $^\circ$ (3 $\times$ )

Tabelle 5.12: Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  ( $X = \text{Cl, Br und I}$ ). In Klammern sind die Häufigkeiten für die interatomaren Abstände und Winkel gegeben.

Auch für die Verbindungen  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) sind die terminalen Mo–O1 Abstände kürzer als der verbrückende Mo–O2 Abstand. Der Unterschied fällt allerdings für  $X = Cl$  höher aus, als für  $X = Br$  und  $I$ . Dies führt zu einer stärkeren Abweichung der Mo–O Winkel vom idealen Tetraederwinkel für  $X = Cl$ . Die geringste Verzerrung der  $[MoO_4]$ -Polyeder wird mit  $X = Br$  erreicht. Innerhalb des Hexagons (Hetero-Honigwabe) nehmen die  $d(K2-O2)$  in der Ebene, ebenso wie  $d(K1-X)$  und  $d(K2-X)$  mit steigendem Ionenradius des Halogenids zu. Auch hier wird eine Verringerung des interatomaren Abstandes von  $d(K1-O1)$  von  $Cl$  über  $Br$  zu  $I$  beobachtet.

### 5.3 Bildung von Salzeinschlussverbindungen mit gemischter Alkalimetallbesetzung

Für Salzeinschlussverbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  ( $A = Cs, Rb, K$  und  $X = Cl, Br, I$ ) gibt es zwei kristallographisch unterscheidbare Alkalimetalllagen in unterschiedlicher Umgebung. Um eine Aussage bezüglich einer bevorzugten Besetzung auf Grund von Ionengröße bzw. *Pearson*-Härte treffen zu können, wurden Salzeinschlussverbindungen mit gemischten Alkalimetallkationen synthetisiert. Hier wurde von  $A_2MoO_4$  und  $A^*X$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) ausgegangen, was einem Verhältnis von 2:1 für die unterschiedlichen Alkalimetallkationen entspricht. Somit kann von der Summenformel  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*X$  ausgegangen werden, wobei  $x$  und  $y$  so gewählt wurden, dass diese zusammen eins ergeben.

#### 5.3.1 Bildung von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$

##### Thermische Analyse von $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Cl$

Für die thermischen Analysen wurden Eduktmischungen mit  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ) im molaren Verhältnis 1:1:1 eingesetzt. Die DTA-TG Messungen wurden in Korundtieglern mit Deckeln unter Argon (25 mL/min) mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Beide Messzyklen der DTA-TG Messungen sind in Abbildung 5.10 zu finden.

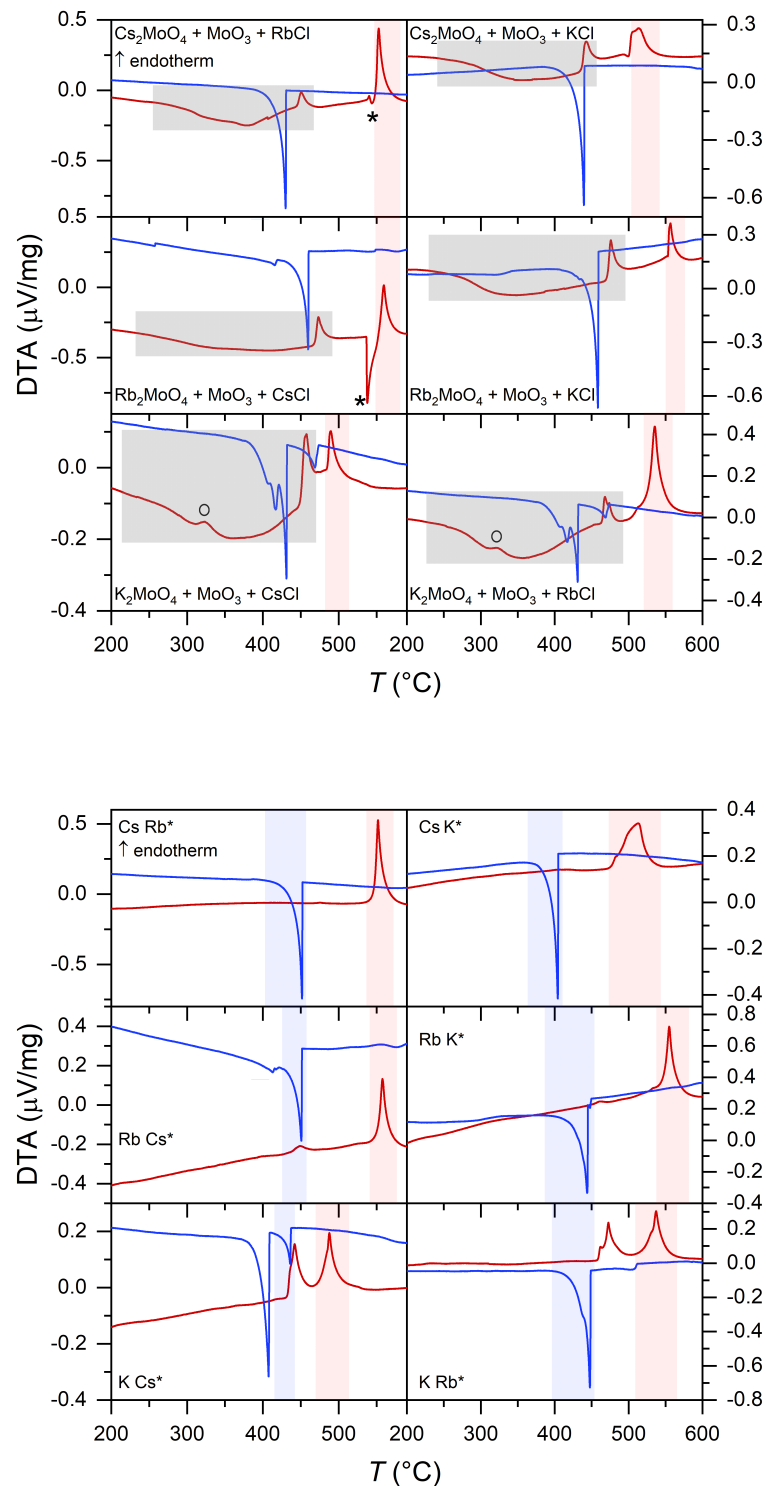
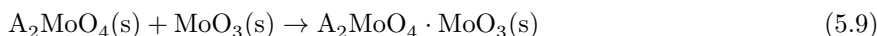
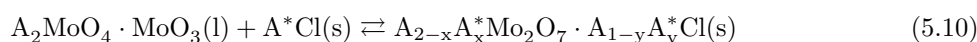


Abbildung 5.10: Oben ist der erste Zyklus der DTA-TG Messungen der Eduktmischungen  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) abgebildet, während unten jeweils der zweite Zyklus gezeigt ist. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , während die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  rot und die zugehörigen Erstarrbereiche blau (nur unten) unterlegt sind. Die Phasenumwandlung von  $K_2MoO_4$  ist mit einem Kreis und das Erstarren der Salzeinschlussverbindung mit einem Stern in der ersten Heizkurve gekennzeichnet.

In Abbildung 5.10 ist der erste Schritt der Reaktion, welcher die Bildung von  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  zeigt, mit einem grauen Kasten unterlegt. Hierbei markiert der endotherme Effekt den jeweiligen Schmelzpunkt von  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ . Für die Reaktionen ausgehend von  $K_2MoO_4$  kann zudem wieder die zugehörige Phasenumwandlung beobachtet werden, welche mit einem Kreis markiert wurde.



In einem zweiten Schritt kommt es gemäß Gleichung 5.10 zur Ausbildung der Salzeinschlussverbindung  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$ , mit einer gemischten Besetzung der Alkalimetalllagen, auf die später genauer eingegangen wird. Für die Reaktion mit  $A/A^* = Rb/Cs^*$  kann ein stark exothermer Effekt beobachtet werden, während für  $Cs/Rb^*$  ein schwacher exothermer Effekt für das Ausfällen von  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  zu sehen ist. Für die übrigen Reaktionen wurden keine exothermen Effekte beobachtet, so dass es hier zu einem kontinuierlichen Ausfällen der Salzeinschlussprodukte kommt, wobei die endothermen Beiträge für das Lösen von  $ACl$  in der  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -Schmelze gleichgroß, bzw. größer sind (siehe auch thermische Analyse in den Kapiteln 5.2.1-5.2.3).



Für alle Reaktionen wurde zudem für das Aufschmelzen der Salzeinschlussverbindung ein endothermer Effekt beobachtet (in Abbildung 5.10 rot hinterlegt.) Für das Produkt mit  $A/A^* = Cs/K^*$  wurde für das Aufschmelzen des Produktes ein sehr breiter Effekt erhalten.

In den Heizkurven für die Messung der Produkte  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  (siehe Abbildung 5.10 unten) wurden für  $A/A^* = Cs/Rb^*$ ,  $Cs/K^*$  und  $Rb/K^*$  nur die endothermen Effekte für das Aufschmelzen des jeweiligen Produktes beobachtet, wobei der Effekt für  $Cs/K^*$  stark verbreitert auftritt. Für die übrigen Reaktionen wurde zusätzlich jeweils das Aufschmelzen der Alkalimetalldimolybdatverbindung als endothermer Effekt beobachtet.

Die Kühlkurven zeigen für  $A/A^* = Cs/Rb^*$ ,  $Cs/K^*$  und  $Rb/K^*$  jeweils nur den Erstarrpunkt des Salzeinschlussproduktes  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$ , welcher als scharfer exothermer Effekt beobachtet werden kann (in Abbildung 5.10 blau hinterlegt). Für  $Rb/Cs^*$ ,  $K/Cs^*$  und  $K/Rb^*$  sind zusätzliche exotherme Effekte für das Erstarren der Alkalimetalldimolybdate zu sehen. Das Aufspalten des Signals für Alkalimetalldimolybdat Spezies mit einem hohen Anteil an  $K$ , kann auf das Vorhandensein von beiden  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -Modifikationen hindeuten.

Für die Reaktionen  $Rb_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Cl$  ( $A^* = Cs, K$ ) kam es durch Bildung einer flüchtigen Spezies zu einer geringfügigen Massenabnahme (bis zu 4.2 Gew%), die für die anderen Reaktionen nicht beobachtet werden konnte (Massenabnahme  $<1$  Gew%).

In Tabelle 5.13 sind On-Set Temperaturen für die Schmelzpunkte der intermediär gebildeten Alkalimetalldimolybdaten und Salzeinschlussverbindungen  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  gelistet. Zusätzlich sind die Erstarrpunkte für die Salzeinschlussverbindungen aus der ersten Heizkurve, sofern ein exothermer Effekt beobachtet wurde, hinterlegt.

Zudem wurden nach der DTA-TG Messungen der Edukte, Proben aus den Korundtiegeln entnommen und mittels Röntgenbeugung untersucht (Diffraktogramme siehe Abbildung 8.20 im Anhang). Es konnte für alle Reaktionen die Bildung einer Salzeinschlusspezies  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  mittels PXRD nachgewiesen werden. Die Besetzung der A1 und A2-Lagen ist Tabelle 5.14 im folgenden Kapitel zu entnehmen. Für  $A/A^* = K/Cs^*$ ,  $Rb/K^*$  und  $K/Rb^*$  wurde jeweils ein Phasengemisch aus Salzeinschlussverbindung,

Dimolybdat und Alkalimetallchlorid erhalten. Für Rb/Cs\* und Rb/K\* konnten Reflexe geringer Intensität nicht zugeordnet werden, so dass hier mit einer weiteren Verunreinigung zu rechnen ist.

$A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Cl$	<i>m.p.</i> $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$	Erstarren von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$ 1. Heizkurve	<i>m.p.</i> $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$
$Cs_2MoO_4 + MoO_3 + RbCl$	445 °C	541 °C (exo)	546 °C
$Cs_2MoO_4 + MoO_3 + KCl$	434 °C		479 °C
$Rb_2MoO_4 + MoO_3 + CsCl$	469 °C	537 °C (exo)	552 °C
$Rb_2MoO_4 + MoO_3 + KCl$	471 °C		548 °C
$K_2MoO_4 + MoO_3 + CsCl$	450 °C		481 °C
$K_2MoO_4 + MoO_3 + RbCl$	464 °C		528 °C

Tabelle 5.13: Aus den DTA-TG Messungen von  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) bestimmte On-Set Temperaturen für Schmelzpunkte der Intermediate und Salzeinschlussverbindungen. Sofern die Temperaturen nicht mit exo (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte.

### Synthese von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$

Es wurden  $A_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $A^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ) im Verhältnis 1:1:1 in Korundtiegel mit Deckeln bei 550 °C umgesetzt. Als Produkt konnte jeweils eine farblose erstarrte Schmelze erhalten werden. Für die Reaktion ausgehend von  $K_2MoO_4 + MoO_3 + RbCl$  konnte durch die Bildung flüchtiger Substanzen kein Produkt auf diese Weise erhalten werden. Hier wurde die Reaktion in einer geschlossenen Ampulle wiederholt. Auf Grund des Ergebnisses aus der thermischen Analyse (Alkalimetalldimolybdat war als Nebenprodukt vorhanden, siehe Abbildung 5.10 und 8.20) wurde die Ampulle an Luft gequenchet. In Abbildung 5.11 sind die Diffraktogramme für die Produkte aus den Tiegelreaktionen und für  $A/A^* = K/Rb^*$  aus der Ampullenreaktion gezeigt.

Für alle Kombinationen konnten gemischte Salzeinschlussprodukte  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  erhalten werden. Hierbei konnte durch Rietveld-Verfeinerungen der röntgenographischen Daten die Besetzungen der Alkalimetallagen bestimmt werden (siehe Abbildung 5.11 und Tabelle 5.14 im nächsten Abschnitt). Das größere Alkalimetallkation besetzt bevorzugt die A2-Lage innerhalb des Hetero-Honigwabennetzes, während die A1-Lage bevorzugt von dem jeweils kleinere Alkalimetallkation besetzt wird. Dies ist vor allem für  $Cs_{1.1}K_{0.9}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.9}K_{0.1}Cl$  zu beobachten. Für die Reaktionen ausgehend von  $K_2MoO_4$  mit  $A/A^* = K/Cs^*$  und  $K/Rb^*$  wird im Vergleich zu  $Cs/K^*$  und  $Rb/K^*$  die A2-Lage zu einem geringeren Anteil vom größeren Alkalimetallkation besetzt.

Durch Quenchen an Luft konnte das Produkt  $K_{1.6}Rb_{0.4}Mo_2O_7 \cdot K_{0.4}Rb_{0.6}Cl$  als Hauptprodukt erhalten werden. Zudem trat eine Verunreinigung auf, welche nicht genauer bestimmt werden konnte.

Für die Reaktion ausgehend von  $K_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $CsCl$  kann ein Zerfall des Salzeinschlussproduktes in eine gemischte Alkalimetalldimolybdatpezies und Alkalimetallchlorid beobachtet werden (siehe Abbildung 5.11). Diese Reaktion wurde in einer offenen Quarzglasampulle wiederholt und an Luft gequenchet. Die röntgenographische Untersuchung des Produktes zeigt ebenfalls die partielle Zersetzung der Salzeinschlussverbindung. Hier kann durch weitere Variation der Kühlrate das Salzeinschlussprodukt nicht phasenrein erhalten werden.

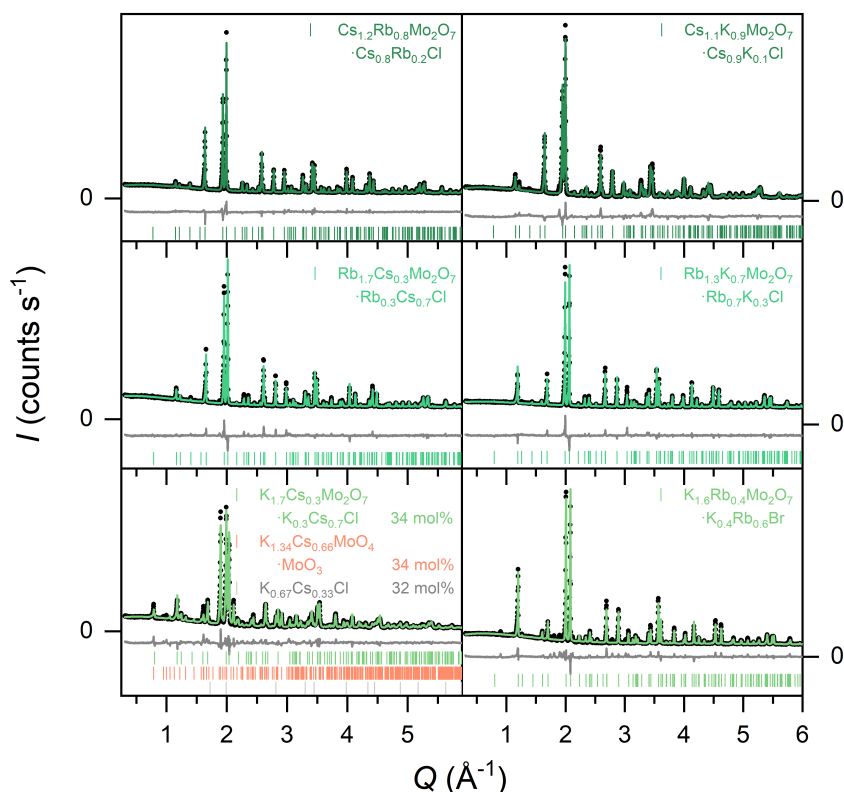


Abbildung 5.11: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus den Reaktionen von  $A_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $A^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) im Verhältnis 1:1:1. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in Grüntönen, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

### Strukturverfeinerung von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$

Die Produkte kristallisieren in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle isostrukturell zu den Salzeinschlussverbindungen mit nur einem Alkalimetall. Für die Rietveld-Verfeinerungen wurde jeweils eine gemischte Besetzung der Alkalimetalllagen verfeinert, wobei diese insgesamt auf ein Verhältnis von 2:1 festgehalten wurde. Die  $B_{iso}$ -Werte wurden entsprechend den Verfeinerungen der Verbindungen  $A_2Mo_2O_7 \cdot ACl$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) festgesetzt.

Für die Anpassung der Produkte aus den Reaktionen  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Cl$  ( $A = Rb, K$  und  $A^* = Cs, Rb$ ), bestehend aus mehreren Phasen (siehe Abbildung 5.11 und 8.20), erfolgte die Anpassung der Dimolybdate  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  basierend auf den kristallographischen Daten von  $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$  bzw.  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -HT. Die Gitterkonstanten wiesen nach dem Gesetz von Vegard [184] auf eine gemischte Besetzung der Alkalimetalllagen hin. Da die Datenqualität nicht ausreichend war, um diese zu verfeinern, wurden sie gemäß der Einwaage auf ein Verhältnis von 2:1 ( $A:A^*$ ) gesetzt. Gleiches gilt für die Anpassung der Alkalimetallhalogenide  $AX$ . Nach dem Pearson-Konzept [185] kann vermutet werden, dass es im Alkalimetallhalogenid zu einer bevorzugten Besetzung der Alkalimetalllagen durch das größere Alkalimetallkation kommt, während die oxidische Spezies einen höheren Anteil an dem kleineren Alkalimetallkation aufweisen sollte.

Die Gitterkonstanten inklusive der Besetzung der Alkalimetalllagen sind in Tabelle 5.14 für die Verbindungen  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ) zu finden, während die kristallographischen Daten im Anhang (siehe Tabelle 8.3) hinterlegt sind. Im Anhang ist zudem die Tabelle mit interatomaren Abständen und Winkeln für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ) zu finden (siehe Tabelle 8.4).

A/A*	x	y	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	M (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>	gof
Cs/Rb*	0.8	0.2	6.30216(4)	16.1581(2)	555.78(1)	690.607	4.13	5.23	0.02
Cs/K*	0.9	0.1	6.2745(1)	15.9756(5)	544.69(2)	644.238	3.93	9.09	0.03
Rb/Cs*	0.3	0.7	6.22064(5)	15.9701(3)	535.19(1)	643.170	3.99	4.04	0.02
Rb/K*	0.7	0.3	6.08051(5)	15.7357(3)	503.84(1)	549.362	3.62	2.98	0.03
K/Cs*	0.3	0.7	6.15703(12)	15.6519(7)	513.85(3)	550.431	3.56	9.31	0.02
K/Rb*	0.4	0.6	6.02360(6)	15.5978(3)	490.12(1)	502.993	3.41	3.96	0.04

Tabelle 5.14: Gitterkonstanten und anteilige Besetzung der Alkalimetalllagen (x, y) für Salzeinschlussverbindungen des Typs  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Zusätzlich sind die molaren Massen  $M$ , die kristallographischen Dichten  $\rho$  und die R<sub>wp</sub> und gof Werte aus den Rietveld-Verfeinerungen gegeben.

Mit Formel 5.4 wurden die Volumeninkremente bestimmt (siehe Tabelle 5.15). Zusätzlich wurde die Differenz aus dem erhaltenen Wert und der reinen Alkalimetallverbindung  $A_2Mo_2O_7 \cdot ACl$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) gebildet. Hierfür wurde die Verbindung ausgewählt, die den höheren Anteil an dem jeweiligen Alkalimetallkation beinhaltet. Die Volumeninkremente nach Biltz für die Alkalimetallkationen lauten: 26 cm<sup>3</sup>/mol (Cs<sup>+</sup>), 20 cm<sup>3</sup>/mol (Rb<sup>+</sup>) und 16 cm<sup>3</sup>/mol (K<sup>+</sup>). [182] Wird nun ein Cs<sup>+</sup> gegen ein Rb<sup>+</sup> bzw. K<sup>+</sup> ausgetauscht, ergibt sich für  $Z = 2$  eine Volumenreduktion von 12 bzw. 20 cm<sup>3</sup>/mol. Somit kommt es beim Austausch von einem Rb<sup>+</sup> gegen Cs<sup>+</sup> zu einer Volumenzunahme von 12 cm<sup>3</sup>/mol bzw. gegen K<sup>+</sup> zu einer Abnahme von 8 cm<sup>3</sup>/mol und beim Austausch von einem K<sup>+</sup> gegen ein Cs<sup>+</sup> bzw. Rb<sup>+</sup> zu einer theoretischen Volumenzunahme von 20 cm<sup>3</sup>/mol bzw. 8 cm<sup>3</sup>/mol. Die berechneten Differenzen aus Tabelle 5.15 stimmen gut mit diesen Werten überein.

A/A*	x	y	$V_m$ ( $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$ ) (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_m$ ( $A_2Mo_2O_7 \cdot ACl$ ) (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol)
Cs/Rb	0.8	0.2	334	347 (A = Cs)	-13
Cs/K	0.9	0.1	328	347 (A = Cs)	-19
Rb/Cs	0.3	0.7	322	311 (A = Rb)	+11
Rb/K	0.7	0.3	304	311 (A = Rb)	-6
K/Cs	0.3	0.7	309	286 (A = K)	+23
K/Rb	0.4	0.6	295	286 (A = K)	+9

Tabelle 5.15: Volumeninkremente für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Zusätzlich wurde die Differenz zu den Salzeinschlussverbindungen mit nur einem Alkalimetall  $A_2Mo_2O_7 \cdot ACl$  mit  $A = Cs, Rb, K$  gebildet.

### 5.3.2 Bildung von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$

#### Thermische Analyse von $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Br$

Die Eduktmischungen  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ) wurden im molaren Verhältnis 1:1:1 thermisch mittels DTA-TG Messung untersucht. Die Messungen wurden in Korundtiegeln mit Deckel unter Argon (25 mL/min) mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die Ergebnisse beider Zyklen sind in Abbildung 5.12 gezeigt.

Die Bildung von  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  läuft in zwei Schritten ab und ist vergleichbar mit der Bildung der chloridischen Verbindungen (siehe Reaktionsgleichungen 5.9 und 5.10). Im ersten Schritt entsteht  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  (siehe Abbildung 5.12 grauer Kasten), welche für  $K_2MoO_4$  erst nach der Phasenumwandlung in die Hochtemperaturmodifikation (schwarzer Kreis) gebildet wird. Die Schmelzpunkte sind hier vergleichbar mit denen aus den Messungen von  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Cl$ . Im zweiten Schritt entsteht die Salzeinschlussverbindung in der Schmelze, hier war nur für die Reaktionen mit  $A/A^* = Cs/K^*$  und  $K/Rb^*$  ein exothermer Effekt für das Ausfällen der Salzeinschlussprodukte zu beobachten. Für das Aufschmelzen der Salzeinschlussverbindungen wurden bei geringfügig höheren Temperaturen für alle Reaktionen endotherme Effekte beobachtet, wobei der Effekt für  $Cs/K^*$  auffallend breit war. In der zweiten Heizkurve wurde nur das Aufschmelzen der Salzeinschlussverbindung als endothermer Effekt beobachtet (in Abbildung 5.12 rot markiert). Für  $K/Cs^*$  wurde zusätzlich für den Schmelzpunkt der Alkalimetalldimolybdatverbindung ein schwacher endothermer Effekt erhalten.

Die Kühlkurven zeigen jeweils nur einen scharfen exothermen Effekt, der dem Erstarren des Salzeinschlussproduktes zugeordnet werden kann (im zweiten Zyklus blau hinterlegt).

Während der Messungen kam es zu keinen signifikanten Masseverlusten (bis zu  $\approx 1.1\text{Gew}\%$ ).

In Tabelle 5.16 sind On-Set Temperaturen für die Schmelzpunkte der Alkalimetalldimolybdate, sowie die Erstarr- (1. Heizkurve) und Schmelzpunkte für die Salzeinschlussverbindungen  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  gegeben.

Zusätzlich wurden auch die Produkte aus den DTA-TG Messungen röntgenographisch untersucht und es konnten für alle Reaktionen die Bildung des Salzeinschlussproduktes  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  nachgewiesen werden. Die Diffraktogramme sind im Anhang (siehe Abbildung 8.21) hinterlegt.

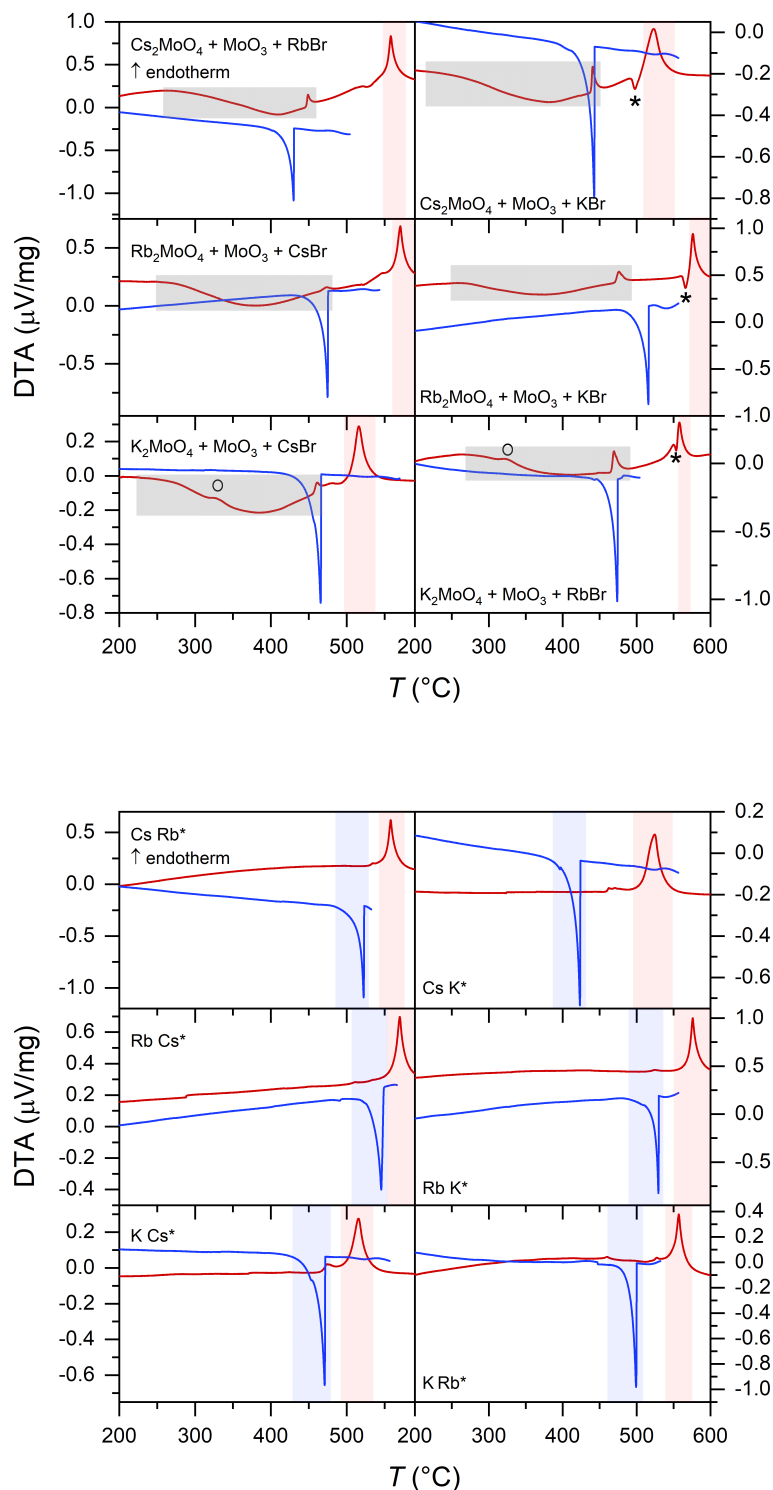


Abbildung 5.12: Oben ist der erste Zyklus der DTA-TG Messungen der Eduktmischungen  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) abgebildet, während unten jeweils der zweite Zyklus der gebildeten Produkte gezeigt ist. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , während die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  rot und die zugehörigen Erstarrbereiche blau (nur unten) unterlegt sind. Die Phasenumwandlung von  $K_2MoO_4$  ist mit einem Kreis und die Erstarrpunkte der Salzeinschlussverbindungen in der ersten Heizkurve (oben) sind mit einem Stern gekennzeichnet.

$A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Br$	<i>m.p.</i> $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$	Erstarren von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$ 1. Heizkurve	<i>m.p.</i> $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$
$Cs_2MoO_4 + MoO_3 + RbBr$	447 °C		551 °C
$Cs_2MoO_4 + MoO_3 + KBr$	439 °C	495 °C (exo)	507 °C
$Rb_2MoO_4 + MoO_3 + CsBr$	468 °C		561 °C
$Rb_2MoO_4 + MoO_3 + KBr$	471 °C	562 °C (exo)	570 °C
$K_2MoO_4 + MoO_3 + CsBr$	456 °C		503 °C
$K_2MoO_4 + MoO_3 + RbBr$	466 °C	$\approx 550$ °C (exo)	551 °C

Tabelle 5.16: Aus den DTA-TG Messungen von  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) bestimmte On-Set Temperaturen. Sofern die Temperaturen nicht mit exo (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte.

### Synthese von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$

$A_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $A^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ) wurden im molaren Verhältnis 1:1:1 in evakuierten Quarzglasampullen bei 600 °C umgesetzt. Die Produkte wurden als farblose erstarrten Schmelzen erhalten. Sowohl aus den Ampullenreaktionen, als auch aus der thermischen Analyse konnten die Salzeinchlussverbindungen erhalten werden. Im Vergleich traten für die Produkte aus der Ampullenreaktion mit  $A/A^* = Cs/K^*$  und  $K/Cs^*$  vergleichsweise breite Reflexe auf. Diese werden im Verlauf des Kapitels näher erläutert. Die Diffraktogramme der Produkte aus den Ampullenreaktionen sind in Abbildung 5.13 gezeigt. Für  $A/A^* = Cs/K^*$  bzw.  $K/Cs^*$  ist das Diffraktogramm für das jeweilige Produkt nach der DTA-TG Messung zu sehen. Die übrigen Diffraktogramme nach der thermischen Analyse sind im Anhang (siehe Abbildung 8.21) hinterlegt.

Für alle Produkte konnte eine gemischte Alkalimetallbesetzung auf beiden Lagen beobachtet werden (siehe Abbildung 5.13 und Tabelle 5.17 im nächsten Abschnitt). Diese ist abhängig von der Größe und Polarisierbarkeit des jeweiligen Halogenids und ist vergleichbar mit den zuvor synthetisierten Chloridverbindungen (siehe (5.3.1)). Allgemein kommt es zu einer bevorzugten Besetzung des kleineren Alkalimetallkations auf der A1-Lage. Nur für die Verbindung  $Rb_{1,4}Cs_{0,6}Mo_2O_7 \cdot Rb_{0,6}Cs_{0,4}Br$  kann eine Abweichung von diesem Trend beobachtet werden. Hier scheint der Größenunterschied zwischen  $Rb$  und  $Cs$  nur eine untergeordnete Rolle zu spielen. Vergleichbar zu den chloridischen Verbindungen (siehe Kapitel 5.3.1) ist auch hier bei Reaktionen ausgehend von  $K_2MoO_4$  die A2-Lage stärker von  $K^+$  besetzt, als bei Einsatz von  $KBr$  als Edukt (Verhältnis Alkalimetallkationen 2:1 versus 1:2).

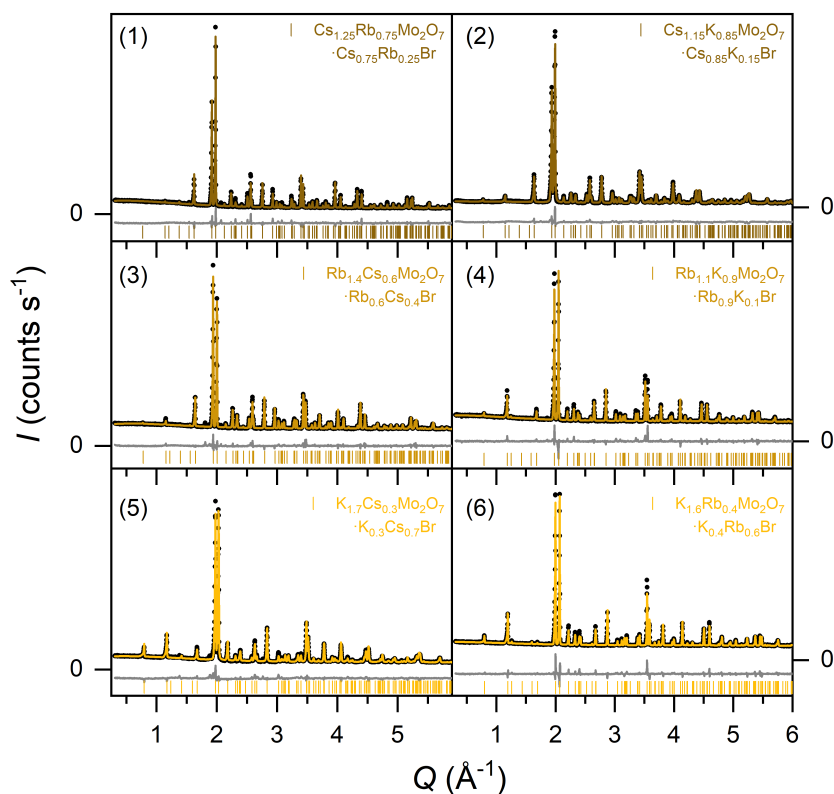


Abbildung 5.13: Rietveld-Verfeinerungen der PXRD Daten für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  (1, 3, 4 und 6 aus Reaktion in einer Ampulle, 2 und 5 Produkte aus der DTA-Messung). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in Brauntönen, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phasen gezeigt sind.

### Strukturverfeinerung von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$

Für die Rietveld-Verfeinerungen wurden die Diffraktogramme der Produkte aus den Ampullenreaktionen verwendet. Für die Produkte mit  $A/A^* = Cs/K^*$  und  $K/Cs^*$  wurde die Anpassung an den Diffraktogrammen der Produkte aus der DTA-TG Messung durchgeführt. Auf die Produkte aus den zugehörigen Ampullenreaktionen wird im Verlauf des Kapitels näher eingegangen. In Tabellen 5.17 sind die zugehörigen Gitterkonstanten enthalten. Die kristallographischen Daten sind im Anhang (siehe Tabelle 8.5) hinterlegt. Die  $B_{iso}$  wurden an die Werte der Verfeinerungen von  $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$  mit  $A = Cs, Rb$  und  $K$  angepasst und festgehalten. Alle Verbindungen konnten isotyp in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle angepasst werden. Eine Tabelle mit interatomaren Abständen und Winkeln für die Produkte des Typs  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ) ist im Anhang (siehe Abbildung 8.6) zu finden.

A/A*	x	y	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	M (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>	gof
Cs/Rb*	0.75	0.25	6.33997(4)	16.3095(3)	567.74(1)	735.059	4.30	5.86	0.03
Cs/K*	0.85	0.15	6.30824(6)	16.1232(3)	555.65(2)	688.689	4.12	5.82	0.04
Rb/Cs*	0.6	0.4	6.25866(5)	16.1049(2)	546.32(1)	687.621	4.23	2.43	0.03
Rb/K*	0.9	0.1	6.11965(5)	15.8328(3)	513.50(1)	593.814	3.84	2.70	0.03
K/Cs*	0.3	0.7	6.18556(7)	15.7540(3)	522.01(2)	594.882	3.78	5.37	0.03
K/Rb*	0.4	0.6	6.06499(5)	15.6834(3)	499.61(1)	547.444	3.64	3.33	0.04

Tabelle 5.17: Gitterkonstanten und anteilige Besetzung der Alkalimetalllagen (x, y) für Salzeinschlussverbindungen des Typs  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Zusätzlich sind die molaren Massen  $M$ , kristallographischen Dichten  $\rho$  und die  $R_{wp}$  und gof Werte der Rietveld-Verfeinerungen gegeben.

Mit Gleichung 5.4 wurden die Volumeninkremente für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ) bestimmt (siehe Tabelle 5.18). Zusätzlich wurde die Differenz zu  $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) gebildet. Hierfür wurde die Verbindung ausgewählt, die den höheren Anteil an Alkalimetallkation enthält. Die Differenzen sollten für den Einbau von  $Rb^+$  bzw.  $K^+$  statt  $Cs^+$  -12 cm<sup>3</sup>/mol bzw. -20 cm<sup>3</sup>/mol, für den Einbau von  $Cs^+$  bzw.  $K^+$  statt  $Rb^+$  12 cm<sup>3</sup>/mol bzw. -8 cm<sup>3</sup>/mol und für den Einbau von  $Cs^+$  bzw.  $Rb^+$  statt  $K^+$  20 cm<sup>3</sup>/mol bzw. 8 cm<sup>3</sup>/mol betragen. Die Differenzen aus Tabelle 5.18 stimmen mit diesen Werten überein.

A/A*	x	y	$V_m$ ( $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$ ) (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_m$ ( $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$ ) (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol)
Cs/Rb*	0.75	0.25	342	354 (A = Cs)	-12
Cs/K*	0.85	0.15	334	354 (A = Cs)	-20
Rb/Cs*	0.6	0.4	325	318 (A = Rb)	+7
Rb/K*	0.9	0.1	309	318 (A = Rb)	-9
K/Cs*	0.3	0.7	315	294 (A = K)	+21
K/Rb*	0.4	0.6	301	294 (A = K)	+7

Tabelle 5.18: Volumeninkremente für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Zusätzlich wurde die Differenz zu  $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$  mit  $A = Cs, Rb, K$  gebildet.

Die Produkte nach der Ampullenreaktion mit  $A/A^* = Cs/K^*$  bzw.  $K/Cs^*$  wiesen auffällig breite Reflexe auf (siehe Abbildung 5.14). Diese konnten mit zwei sehr ähnlichen Phasen angepasst werden. Hierfür wurde das Strukturmodell von  $Cs_{1.15}K_{0.85}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.85}K_{0.15}Br$  bzw.  $K_{1.7}Cs_{0.3}Mo_2O_7 \cdot K_{0.3}Cs_{0.7}Br$  (siehe Tabelle 8.5) für beide Produkte verwendet und nur die Gitterkonstanten angepasst. Die erhaltenen Gitterkonstanten sind in Tabelle 5.19 zu finden. Die Entmischung erfolgte in eine K-ärmere und K-reichere Phase (Abbildung 5.14 links) bzw. eine Cs-ärmere und Cs-reichere Phase (Abbildung 5.14 rechts), die durch die unterschiedlichen Volumina identifiziert werden konnten. Durch Auftragung der Volumina von Salzeinschlussverbindungen mit den Alkalimetallen Cs und K mit bekannter Zusammensetzung, konnte nach dem Gesetz von *Vegard* [184] ein lineares Verhalten des Volumens festgestellt werden (Plot siehe Abbildung 8.22 im Anhang, Verwendung von Origin [58]). Hierüber konnte über die erhaltenen Volumina der beiden Phasen der Anteil an Cs bzw. K abgeschätzt werden (siehe Tabelle 5.19). Hieraus ergibt sich eine Abweichung von der nominellen Zusammensetzung im Verhältnis von 2:1 von 7% bzw. 3%. Die Ergebnisse passen zu den verbreiterten Signalen für die Schmelzpunkte der jeweiligen Salzeinschlussverbindungen in den DTA-TG Messungen. Hier war es durch die hohe Abkühlrate möglich, ein Produkt

ohne Entmischung zu erhalten.

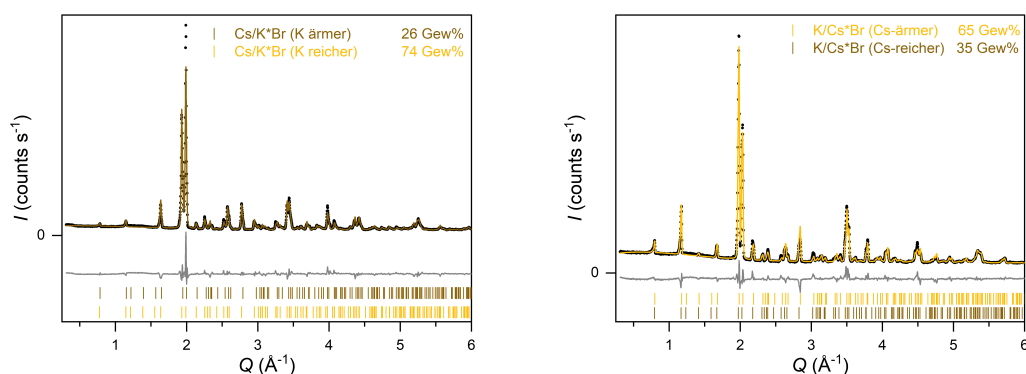


Abbildung 5.14: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten der Produkte  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  (Ampullenreaktion bei 600 °C) mit  $A/A^* = Cs/K^*$  (links,  $R_{wp} = 8.64$ ,  $gof = 0.04$ ) und  $K/Cs^*$  (rechts,  $R_{wp} = 7.34$ ,  $gof = 0.04$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in Brauntönen, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

$A/A^*$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Anteil Cs	Anteil K
Cs	6.40612(5)	16.5316(2)	587.54(1)	100%	0%
Cs/K* (K ärmer)	6.3173(2)	16.1702(7)	558.87(4)	70%	30%
Cs/K* (K reicher)	6.2846(4)	16.015(2)	547.78(9)	60%	40%
K/Cs* (Cs reicher)	6.2044(3)	15.794(2)	526.52(9)	40%	60%
K/Cs* (Cs ärmer)	6.1643(2)	15.706(1)	516.86(5)	30%	70%
K	6.00618(4)	15.6173(2)	487.902(9)	0%	100%

Tabelle 5.19: Gitterkonstanten für die Entmischungsprodukte von  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  ( $A/A^* = Cs/K^*$  und  $K/Cs^*$ ). Zusätzlich sind die Gitterkonstanten von  $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$  ( $A = Cs, K$ ) gegeben. Der prozentuale Anteil an Cs und K würde über einen linearen Fit der Zellvolumina von Produkten bekannter Zusammensetzung bestimmt.

### 5.3.3 Bildung von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$

#### Thermische Analyse von $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*I$

Die Eduktmischungen  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ) wurden im molaren Verhältnis 1:1:1 thermisch mittels DTA-TG untersucht. Die Ergebnisse der Messungen der Edukte und Produkte sind in Abbildung 5.15 zu finden. Die Messungen wurden unter Argon (25 mL/min) mit einer Heizrate von 10 K/min in Korundtieglern mit Deckeln durchgeführt.

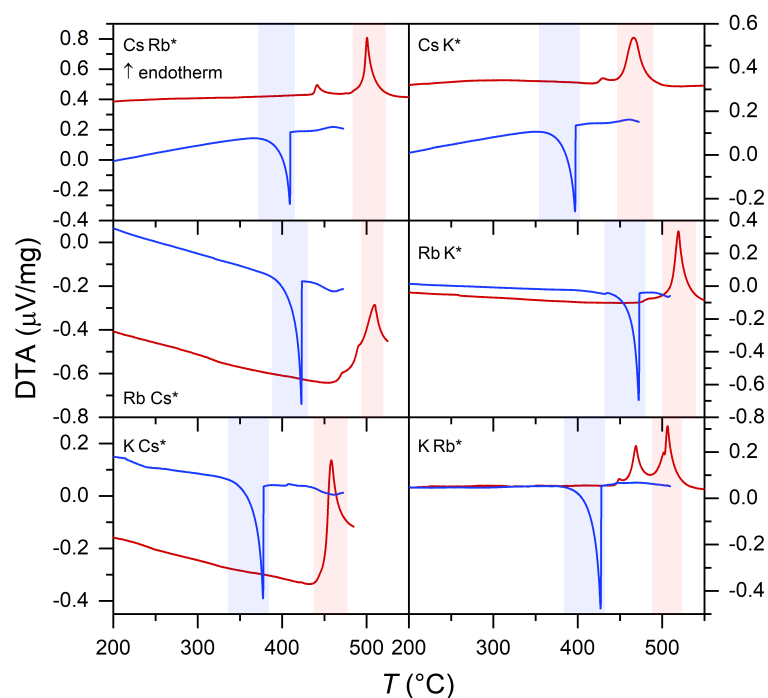
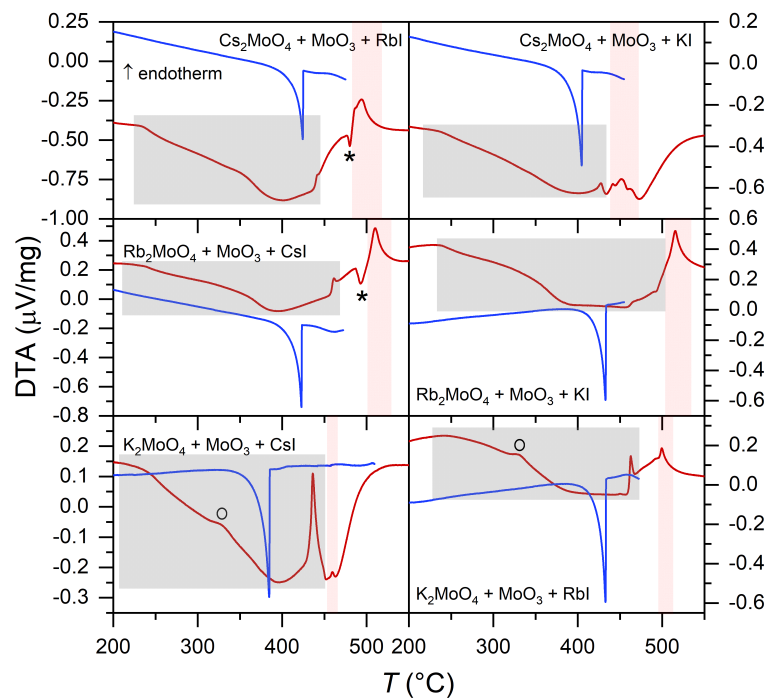


Abbildung 5.15: Oben ist der erste Zyklus der DTA-TG Messungen der Eduktmischungen  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) abgebildet, während unten jeweils die Messung des Produktes  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  gezeigt ist. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , während die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen rot und die zugehörigen Erstarrbereiche blau (nur unten) unterlegt sind. Die Phasenumwandlung von  $K_2MoO_4$  ist mit einem Kreis und die Erstarrpunkte der Salzeinschlussverbindung in der ersten Heizkurve (oben) sind mit einem Stern gekennzeichnet.

Im ersten Schritt wird wie bei den vorherigen Reaktionen (siehe Gleichung 5.9, grauer Bereich in Abbildung 5.15) die Adduktverbindung  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  gebildet. Im Vergleich zu den Reaktionen mit  $A^*Cl$  bzw.  $A^*Br$  sind hier die Schmelzpunkte von  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  zu tieferen Temperaturen verschoben. Das Ausfällen der Salzeinschlussverbindung aus der Schmelze (in Abbildung 5.15 mit einem Stern markiert), ist nur für die Reaktionen mit  $A/A^* = Cs/Rb^*$  und  $Rb/Cs^*$  als exothermer Effekt zu beobachten. Für die übrigen Reaktionen tritt kein gesonderter Effekt auf (Diskussion siehe auch Kapitel 5.2.1). Die Schmelzpunkte der Salzeinschlussprodukte (roter Bereich in Abbildung 5.15) sind als endotherme Effekte zu sehen. Für  $Cs/K^*$  wurde in diesem Bereich ein breiter endothermer Effekt mit Schultern beobachtet (vergleiche auch breiten Effekt für  $Cs/K^*$  in Kapitel 5.3.2), während für  $K/Cs^*$  nur ein schwacher endothermer Effekt erhalten wurde. Die Heizkurven der Produkte zeigen neben den endothermen Effekten für die Schmelzpunkte der Salzeinschlussverbindungen  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  für  $A/A^* = Cs/Rb^*$ ,  $Cs/K^*$  und  $K/Rb^*$  einen weiteren endothermen Effekt, der dem Schmelzpunkt der Adduktvorstufe zugeordnet werden kann. Für den Schmelzpunkt des Produktes mit  $Cs/K^*$  wurde ein breiter Effekt beobachtet, während für  $Rb/Cs^*$  zusätzliche Schultern im Bereich des Schmelzpunktes vom Salzeinschlussprodukt nicht weiter zugeordnet werden konnten.

Die Kühlkurven zeigen für beide Messungen jeweils nur den Erstarrpunkt der Salzeinschlussverbindung  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  als scharfen exothermen Effekt (in Abbildung 5.15 unten blau hinterlegt).

In allen Messungen wurden im Bereich der Schmelzpunkte von  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  Massenverluste von 3–6 Gew% verzeichnet, welche auf eine partielle Zersetzung des Produktes in der Schmelze hindeuten. Der Masseverlust basiert auf den guten Transporteigenschaften von Iodidspezies, wie beispielsweise  $MoO_2I_2$ . [181]

In Tabelle 5.20 sind On-Set Temperaturen für die Schmelzpunkte der Alkalimetalldimolybdate, sowie die Erstarr- (1. Heizkurve) und Schmelzpunkte für die Salzeinschlussverbindungen  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  hinterlegt.

Die Produkte aus der DTA-TG Messungen der Eduktmischungen wurden röntgenographisch untersucht. Es wurde das jeweilige Salzeinschlussprodukt  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  mit einer geringen Verunreinigung an AI erhalten (Diffraktogramm siehe Abbildung 8.23 im Anhang, Besetzung siehe Tabelle 5.21 folgend).

$A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*I$	<i>m.p.</i> $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$	Erstarren von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$ 1. Heizkurve	<i>m.p.</i> $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$
$Cs_2MoO_4 + MoO_3 + RbI$	438 °C	477 °C (exo)	496 °C
$Cs_2MoO_4 + MoO_3 + KI$	419 °C		450 °C
$Rb_2MoO_4 + MoO_3 + CsI$	457 °C	487 °C (exo)	≈ 490 °C
$Rb_2MoO_4 + MoO_3 + KI$	460 °C		510 °C
$K_2MoO_4 + MoO_3 + CsI$	431 °C		449 °C
$K_2MoO_4 + MoO_3 + RbI$	449 °C		501 °C

Tabelle 5.20: Aus den DTA-TG Messungen von  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) bestimmte On-Set Temperaturen. Sofern die Temperaturen nicht mit exo (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte

### Synthese von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$

Die Edukte  $A_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $A^*I$  wurden im molaren Verhältnis 1:1:1 in evakuierten Quarzglasampullen bei 550 °C in der Schmelze umgesetzt. In der Regel wurde ein graues bis farbloses Produkt erhalten. Nur bei Reaktion mit  $RbI$  als Edukt, kam es zu einer geringfügigen Zersetzung unter Bildung von  $I_2$ , was bereits in Kapitel (5.2.2) diskutiert wurde. Die Diffraktogramme nach der Reaktion sind in Abbildung 5.16 gezeigt.

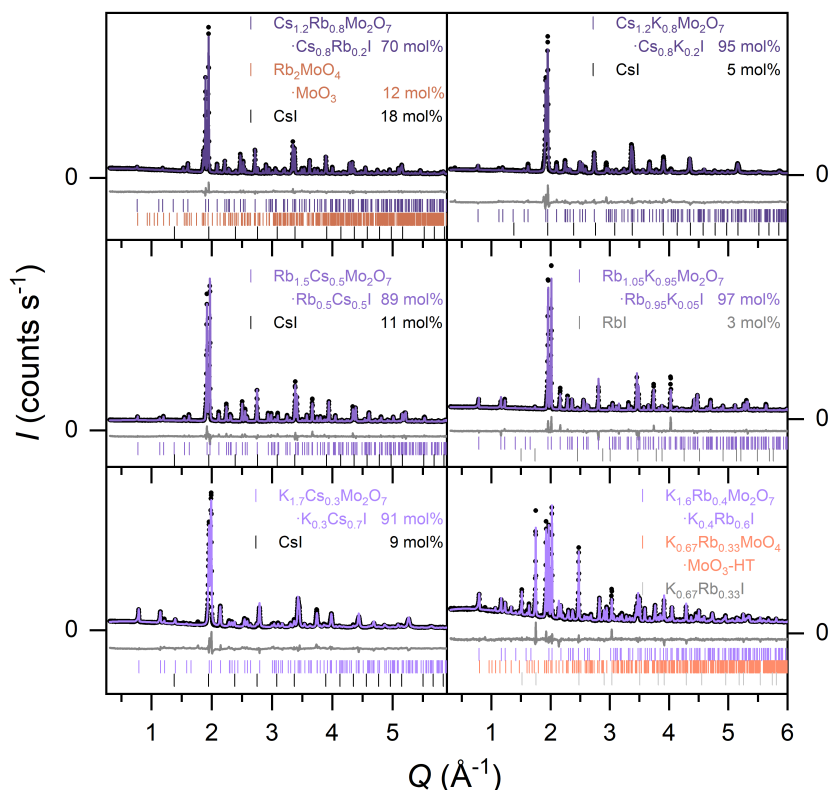


Abbildung 5.16: Rietveld-Verfeinerungen von PXR-Daten für die Produkte aus den Reaktionen von  $A_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $A^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) im Verhältnis 1:1:1. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in violett, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phasen gezeigt sind. Für die Reaktion  $K_2MoO_4 + MoO_3 + RbI$  wurde die folgende Zusammensetzung erhalten:  $K_{1.6}Rb_{0.4}Mo_2O_7 \cdot K_{0.4}Rb_{0.6}I$  (27 mol%),  $K_{0.67}Rb_{0.33}MoO_4 \cdot MoO_3-HT$  (33 mol%) und  $K_{0.67}Rb_{0.33}I$  (40 mol%).

Für jede Kombination konnte  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ) erhalten werden. Hierbei kommt es erneut zu einer gemischten Besetzung beider Alkalimetalllagen (siehe Abbildung 5.16 und Tabelle 5.21 im folgenden Abschnitt), wobei nach dem Pearson-Konzept [185] das kleinere und härtere Kation bevorzugt auf der A1-Lage zu finden ist. Die Besetzung ist vergleichbar mit den zuvor besprochenen Bromidverbindungen. Auch hier bildet die Verbindung  $Rb_{1.5}Cs_{0.5}Mo_2O_7 \cdot Rb_{0.5}Cs_{0.5}I$  eine Ausnahme, da hier die A2-Lage gleichermaßen von  $Rb$  und  $Cs$  besetzt wird.

Alle Proben wiesen als Verunreinigung das jeweilige Alkalimetalliodid auf. Für die Proben ausgehend von  $RbI$  kam es zudem zu einer partiellen Zersetzung (siehe auch DTA-TG Messung in Abbildung 5.15 unten, zwei endotherme Effekte). Diese ist für die Reaktion  $K_2MoO_4 + MoO_3 + RbI$  stark ausgeprägt

und vergleichbar mit der Zersetzung von  $K_2Mo_2O_7 \cdot KCl$  (siehe Kapitel 5.2.3). Die Besetzungen der Alkalimetallagen von  $K_{0.67}Rb_{0.33}MoO_4 \cdot MoO_3$  und  $K_{0.67}Rb_{0.33}I$  konnten nicht verfeinert werden, weshalb die Besetzung im Verhältnis 2:1 (K:Rb) gemäß der Einwaage festgesetzt wurde. Es kann jedoch die Annahme getroffen werden, dass auf Grund der *Pearson*-Härte K bevorzugt als  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  und Rb als Iodid enthalten ist.

### Strukturverfeinerung von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$

Alle Salzeinschlussverbindungen kristallisieren isotyp in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Besetzung der Alkalimetallagen, sowie die Gitterkonstanten können Tabelle 5.21 entnommen werden, während die kristallographischen Daten in Tabelle 8.7, sowie die interatomaren Abstände und Winkel in Tabelle 8.8 im Anhang zu finden sind. Die  $B_{iso}$ -Werte wurden an die Werte aus den Reihen  $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) angepasst und festgehalten.

A/A*	x	y	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	M (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	R <sub>wp</sub>	gof
Cs/Rb*	0.8	0.2	6.45168(4)	16.4361(2)	592.484(9)	782.059	4.38	3.77	0.02
Cs/K*	0.8	0.2	6.4288(2)	16.1754(6)	578.95(4)	735.689	4.22	11.8	0.04
Rb/Cs*	0.5	0.5	6.36919(4)	16.2300(2)	570.19(1)	734.621	4.28	3.07	0.04
Rb/K*	0.95	0.05	6.23861(6)	15.9420(3)	537.34(1)	640.814	3.96	4.77	0.04
K/Cs*	0.3	0.7	6.3020(1)	15.8388(7)	544.76(3)	641.882	3.91	9.08	0.06
K/Rb*	0.4	0.6	6.2018(1)	15.8136(4)	526.75(2)	594.445	3.75	4.20	0.02

Tabelle 5.21: Gitterkonstanten und anteilige Besetzung der Alkalimetallagen (x, y) für Salzeinschlussverbindungen des Typs  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Zusätzlich sind die molaren Massen  $M$ , die kristallographischen Dichten  $\rho$  und die  $R_{wp}$  und  $gof$  Werte aus den Rietveld-Verfeinerungen gegeben.

Mit Gleichung 5.4 wurden die Volumeninkremente für die Verbindungen des Typs  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ) bestimmt. Diese sind zusammen mit den Abweichungen von der Salzeinschlussverbindung des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) in Tabelle 5.22 zu finden. Die Differenz sollte für den Einbau von  $Rb^+$  bzw.  $K^+$  statt  $Cs^+$  -12 cm<sup>3</sup>/mol bzw. -20 cm<sup>3</sup>/mol, für den Einbau von  $Cs^+$  bzw.  $K^+$  statt  $Rb^+$  12 cm<sup>3</sup>/mol bzw. -8 cm<sup>3</sup>/mol und für den Einbau von  $Cs^+$  bzw.  $Rb^+$  statt  $K^+$  20 cm<sup>3</sup>/mol bzw. 8 cm<sup>3</sup>/mol betragen. Die Werte aus Tabelle 5.22 stimmen mit diesen überein.

A/A*	x	y	$V_m$ ( $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$ ) (cm <sup>3</sup> /mol)	$V_m$ ( $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$ ) (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta V_m$ (cm <sup>3</sup> /mol)
Cs/Rb*	0.8	0.2	357	368 (A = Cs)	-11
Cs/K*	0.8	0.2	349	368 (A = Cs)	-19
Rb/Cs*	0.5	0.5	343	332 (A = Rb)	+11
Rb/K*	0.95	0.05	324	332 (A = Rb)	-8
K/Cs*	0.3	0.7	328	308 (A = K)	+20
K/Rb*	0.4	0.6	317	308 (A = K)	+9

Tabelle 5.22: Volumeninkremente für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Zusätzlich wurde die Differenz zu den Salzeinschlussverbindungen mit nur einem Alkalimetall  $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) gebildet.

Die Verbindungen mit  $A/A^* = Cs/K^*$  und  $K/Cs^*$  wiesen vergleichsweise breite Reflexe auf (siehe Abbildung 5.16), welche dennoch nur mit einer Phase angepasst werden konnten. Aus diesem Grund wurden die Proben nach 1 bis 1.5 Jahren erneut röntgenographisch untersucht. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 5.17 zu sehen und weisen zusätzliche Reflexe auf.

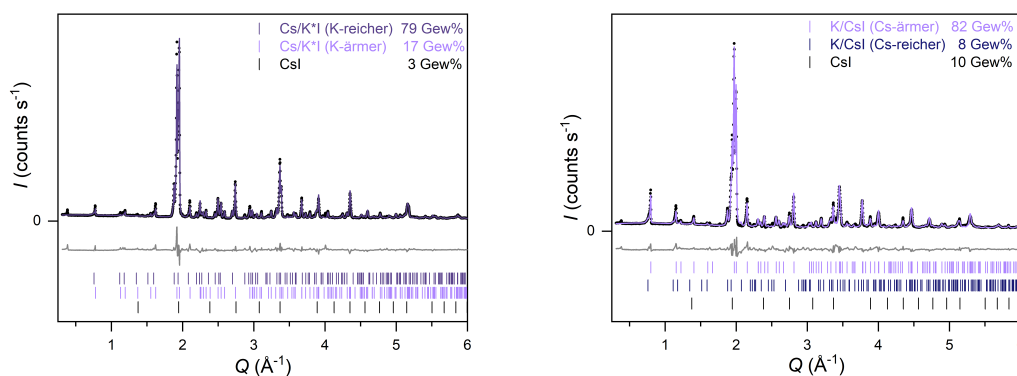


Abbildung 5.17: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten der Produkte  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  (Ampullenreaktionen bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$ ) mit  $A/A^* = Cs/K^*$  (links,  $R_{wp} = 10.7$ ,  $gof = 0.05$ ) und  $K/Cs^*$  (rechts,  $R_{wp} = 10.9$ ,  $gof = 0.05$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in violett, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

Für erstere Verbindung war auch während der DTA-TG Messung (siehe Abbildung 5.15) ein sehr breites Signal für den Schmelzpunkt erhalten worden. Analog zu den Bromidverbindungen (siehe Abbildung 5.14) konnten die Diffraktogramme mit zwei ähnlichen Phasen angepasst werden. Für die Anpassungen wurde jeweils das Strukturmodell von  $Cs_{1.2}K_{0.8}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.8}K_{0.2}I$  bzw.  $K_{1.7}Cs_{0.3}Mo_2O_7 \cdot K_{0.3}Cs_{0.7}I$  (siehe Tabelle 8.7) für beide Phasen verwendet und nur die Gitterkonstanten angepasst. Diese sind in Tabelle 5.23 zu finden. Auf Grund der unterschiedlichen Volumina liegt eine Entmischung in eine K- bzw. Cs-reichere und ärmere Phase vor. Durch Auftragung der Volumina der Salzeinschlussprodukte mit bekannter Zusammensetzung von Cs und K, konnte nach dem Gesetz von *Vegard* [184] ein linearer Fit mit Origin [58] durchgeführt (Plot siehe Abbildung 8.24 im Anhang) und so die Anteile der Entmischungsprodukte abgeschätzt werden. Für  $A/A^* = Cs/K^*$  wurde zu einem geringen Anteil (17 Gew%) eine Phase mit hohem Cs Anteil (93%) ausgeschieden, wobei die zweite Phase in etwa das eingesetzte Phasenverhältnis von 2:1 aufweist. Für  $K/Cs^*$  wurde ebenfalls in geringen Anteilen eine Phase mit hohem Cs Anteil (98%, 8 Gew%) erhalten. Zusätzlich wurde für die zweite Phase eine Abweichung von der nominellen Zusammensetzung (Verhältnis 2:1) von 9% erhalten, welche vergleichbar ist mit den analogen Bromidverbindungen (siehe Tabelle 5.19).

A/A*	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Anteil Cs	Anteil K
Cs	6.50922(4)	16.6450(2)	610.760(9)	100%	0%
K/Cs* (Cs-reicher)	6.515(1)	16.575(4)	609.3(2)	98%	2%
Cs/K* (K-ärmer)	6.4835(4)	16.609(2)	604.6(1)	93%	7%
Cs/K* (K-reicher)	6.42416(9)	16.1670(4)	577.82(2)	66%	34%
K/Cs* (Cs-ärmer)	6.2738(3)	15.7012(8)	535.21(6)	24%	76%
K	6.12643(3)	15.7277(1)	511.229(7)	0%	100%

Tabelle 5.23: Gitterkonstanten für die Entmischungsprodukte von  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$ . Zusätzlich sind die Gitterkonstanten von  $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$  (A = Cs, K) gegeben. Der prozentuale Anteil an Cs und K wurde über einen linearen Fit der Zellvolumina von Produkten bekannter Zusammensetzung bestimmt.

## 5.4 Bildung von Salzeinschlussverbindungen mit gemischter Halogenidbesetzung

Nach der erfolgreichen Synthese von Salzeinschlussverbindungen mit gemischter Alkalimetallkationenbesetzung, sollte nun festgestellt werden, ob auch eine gemischte Halogenidbesetzung möglich ist. Nach dem *Pearson*-Konzept [185] sollte der Einbau von Iodid in die nach *Pearson* weiche Hetero-Honigwabenstruktur  ${}^2_{\infty}\{CsX\}$  der Verbindung mit  $X = Cl$  möglich sein. Um dies zu überprüfen wurde  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  mit  $CsI$  im molaren Verhältnis 1:1 in einer evakuierten Quarzglasampulle bei 550 °C umgesetzt. Das Diffraktogramm des farblosen Produktes ist in Abbildung 5.18 gezeigt.

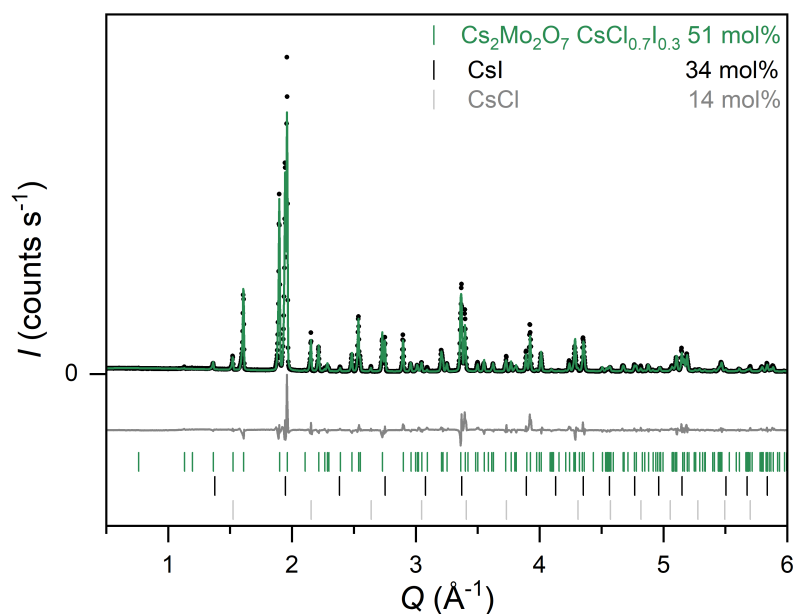


Abbildung 5.18: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten für  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl_{0.7}I_{0.3}$  mit gemischter Halogenidbesetzung. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in grün, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

Es kommt zu einem partiellen Austausch der Halogenide, was zu einem Anteil von  $x = 0.3$  an Iodid in  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl_{1-x}I_x$  führt. Es wurde keine Aufspaltung der Reflexe beobachtet, so dass eine Entmischung ausgeschlossen werden kann. Die Anpassung erfolgte in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, isostrukturell zu den übrigen  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) Verbindungen. Die Gitterkonstanten und kristallographischen Daten können den Tabellen 5.24 und 5.25 entnommen werden.

$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$M$ (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$R_{wp}$	gof
6.4027(1)	16.4802(3)	585.09(2)	765.480	4.34	12.7	0.09

Tabelle 5.24: Gitterkonstanten von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl_{0.7}I_{0.3}$ . Zusätzlich ist die molare Masse  $M$ , die kristallographische Dichte  $\rho$ , sowie der  $R_{wp}$  und gof Wert aus der Rietveld-Verfeinerung aufgeführt.

Lage ( <i>Wyckoff</i> )	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$
Cs1 ( $4f$ )	1/3	2/3	0.9561(1)	1.95(6)
Cs2 ( $2c$ )	2/3	1/3	3/4	1.84(9)
Mo ( $4e$ )	0	0	0.8641(2)	1.15(7)
O1 ( $12k$ )	0.147(1)	0.294(2)	0.1053(7)	1.7*
O2 ( $2b$ )	0	0	3/4	1.7*
X ( $2d$ )	1/3	2/3	3/4	1.7*

Tabelle 5.25: Kristallographische Daten für  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl_{0.7}I_{0.3}$ . Die Biso-Werte wurden für die Anionen auf feste Werte\* gesetzt.

Mit Gleichung 5.4 und den Werten aus Tabelle 5.24 konnte das molare Volumen  $V_m = 353 \text{ cm}^3/\text{mol}$  berechnet werden. Der Wert ist im Vergleich zum molaren Volumen von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  ( $V_m = 347 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) um  $6 \text{ cm}^3/\text{mol}$  erhöht. Für einen Anteil an 0.3 Iodid wird eine Volumenzunahme von  $9 \text{ cm}^3/\text{mol}$  in Bezug auf das molare Volumen von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  ( $V_m = 347 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , siehe auch Kapitel 5.2.1) erwartet. Die Differenz von  $6 \text{ cm}^3/\text{mol}$  liegt in der richtigen Größenordnung.

## 5.5 Betrachtung von Salzeinschlussverbindungen des Typs $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$ mit MAPLE und Chardi

### 5.5.1 Ermittlung des Coulombanteils der Gitterenergie

Aus den jeweiligen Strukturmodellen von  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*X$  ( $A \neq A^* = \text{Cs, Rb und K}$  und  $X = \text{Cl, Br und I}$ ) wurden mit Hilfe des Programms MAPLE [70] der jeweilige Coulombanteil der Gitterenergie bestimmt. Zusätzlich wurde die Summe der MAPLE-Werte aus den binären Bestandteilen berechnet und die Abweichung zu dem Wert, der aus dem Strukturmodell des Salzeinschlussprodukts ermittelt wurde, bestimmt. Diese sollte idealerweise unter 5% für eine stimmige Strukturlösung liegen. Für die Summation wurden  $\beta\text{-CsCl}$ ,  $\alpha\text{-MoO}_3$  und  $\beta\text{-Rb}_2\text{MoO}_4$  verwendet. Die Werte sind in Tabelle 5.26 zu finden. Die Betrachtung von  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  ( $A = \text{Cs, Rb, K}$ , siehe Kapitel 4.4.1) lieferte bereits stimmige Ergebnisse mit Abweichungen  $< 0.5\%$ .

Edukte	MAPLE (kJ/mol)	Verbindung	MAPLE (kJ/mol)	Abweichung (%)
$Cs_2MoO_4$ [44] + $\alpha$ - $MoO_3$ [171] + $\beta$ - $CsCl$ [186]	53706	$Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$ -RT	53648	0.11
		$Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$ -TT	53591	0.21
$Cs_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $CsBr$ [187]	53680	$Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsBr$	53593	0.16
$Cs_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $CsI$ [54]	53641	$Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsI$	53780	-0.26
$Cs_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $RbCl$ [55]	53756	$Cs_{1.2}Rb_{0.8}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.8}Rb_{0.2}Cl$	53641	0.21
$Cs_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $RbBr$ [188]	53730	$Cs_{1.25}Rb_{0.75}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.75}Rb_{0.25}Br$	52730	1.86
$Cs_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $RbI$ [55]	53684	$Cs_{1.2}Rb_{0.8}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.8}Rb_{0.2}I$	52499	2.21
$Cs_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $KCl$ [56]	53794	$Cs_{1.1}K_{0.9}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.9}K_{0.1}Cl$	53213	1.08
$Cs_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $KBr$ [188]	53758	$Cs_{1.15}K_{0.85}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.85}K_{0.15}Br$	55592	-3.41
$Cs_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $KI$ [184]	53709	$Cs_{1.2}K_{0.8}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.8}K_{0.2}I$	50700	5.60
$\beta$ - $Rb_2MoO_4$ [52] + $\alpha$ - $MoO_3$ + $\beta$ - $CsCl$	54129	$Rb_{1.7}Cs_{0.3}Mo_2O_7 \cdot Rb_{0.3}Cs_{0.7}Cl$	53689	0.81
$\beta$ - $Rb_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $CsBr$	54103	$Rb_{1.4}Cs_{0.6}Mo_2O_7 \cdot Rb_{0.6}Cs_{0.4}Br$	53253	1.57
$\beta$ - $Rb_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $CsI$	54064	$Rb_{1.5}Cs_{0.5}Mo_2O_7 \cdot Rb_{0.5}Cs_{0.5}I$	54632	-1.05
$\beta$ - $Rb_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $RbCl$	54179	$Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbCl$	53577	1.11
$\beta$ - $Rb_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $RbBr$	54153	$Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbBr$	54689	-0.99
$\beta$ - $Rb_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $RbI$	54107	$Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbI$	51872	4.13
$\beta$ - $Rb_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $KCl$	54217	$Rb_{1.3}K_{0.7}Mo_2O_7 \cdot Rb_{0.7}K_{0.3}Cl$	53605	1.13
$\beta$ - $Rb_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $KBr$	54181	$Rb_{1.1}K_{0.9}Mo_2O_7 \cdot Rb_{0.9}K_{0.1}Br$	54829	-1.20
$\beta$ - $Rb_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $KI$	54132	$Rb_{1.05}K_{0.95}Mo_2O_7 \cdot Rb_{0.95}K_{0.05}I$	54495	-0.67
$K_2MoO_4$ [53] + $\alpha$ - $MoO_3$ + $\beta$ - $CsCl$	54142	$K_{1.7}Cs_{0.3}Mo_2O_7 \cdot K_{0.3}Cs_{0.7}Cl$	54725	-1.08
$K_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $CsBr$	54116	$K_{1.7}Cs_{0.3}Mo_2O_7 \cdot K_{0.7}Cs_{0.7}Br$	54884	-1.42
$K_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $CsI$	54077	$K_{1.7}Cs_{0.3}Mo_2O_7 \cdot K_{0.3}Cs_{0.7}I$	53340	1.36
$K_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $RbCl$	54192	$K_{1.6}Rb_{0.4}Mo_2O_7 \cdot K_{0.4}Rb_{0.6}Cl$	53970	0.41
$K_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $RbBr$	54166	$K_{1.6}Rb_{0.4}Mo_2O_7 \cdot K_{0.4}Rb_{0.6}Br$	51261	5.36
$K_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $RbI$	54120	$K_{1.6}Rb_{0.4}Mo_2O_7 \cdot K_{0.4}Rb_{0.6}I$	52333	3.30
$K_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $KCl$	54230	$K_2Mo_2O_7 \cdot KCl$	53637	1.09
$K_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $KBr$	54194	$K_2Mo_2O_7 \cdot KBr$	53229	1.78
$K_2MoO_4$ + $\alpha$ - $MoO_3$ + $KI$	54145	$K_2Mo_2O_7 \cdot KI$	53012	2.09

Tabelle 5.26: Coulombanteil der Gitterenergie (MAPLE) in kJ/mol für die Salzeinschlussverbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*X$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$  und  $X = Cl, Br$  und  $I$ ). Die prozentuale Abweichung wurde zwischen dem theoretisch erwarteten Wert (Summe Coulombanteile der Gitterenergien der Edukte) und dem Wert beruhend auf dem jeweiligen Strukturmodell berechnet. Die Werte wurden mit Hilfe des Programms MAPLE [70] ermittelt. Die Tieftemperaturmodifikation von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  wird in Kapitel 6 behandelt.

Für die meisten synthetisierten Verbindungen ist die Abweichung  $\lesssim 2\%$ . Lediglich für die Verbindungen  $Cs_{1.2}K_{0.8}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.8}K_{0.2}I$  und  $K_{1.6}Rb_{0.4}Mo_2O_7 \cdot K_{0.4}Rb_{0.6}Br$  werden Abweichungen  $>5\%$  erhalten. Für Erstere wurde mit der Zeit eine Entmischung in eine K-reichere und K-ärmere Phase beobachtet (siehe auch Kapitel 5.3.3). Gleiches gilt für  $Cs_{1.15}K_{0.85}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.85}K_{0.15}Br$  mit einer Abweichung von  $-3.41\%$ . Auch hier wurde eine Entmischung in eine K-reichere und K-ärmere Phase beobachtet (siehe auch Kapitel 5.3.2). Die hohe Abweichung in  $K_{1.6}Rb_{0.4}Mo_2O_7 \cdot K_{0.4}Rb_{0.6}Br$  könnte ein Hinweis dafür sein, dass hier potentiell eine Tieftemperaturmodifikation vergleichbar zu  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  (siehe Kapitel 6) vorliegt. Hierfür bedarf es weitere Untersuchungen. Für  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbI$  und  $K_{1.6}Rb_{0.4}Mo_2O_7 \cdot K_{0.4}Rb_{0.6}I$  wurde eine erhöhte Abweichung  $>3\%$  erhalten. Werden die Ergebnisse aus der thermischen Analyse (siehe Kapitel 5.2.2 und 5.3.3), sowie die Gasphase für die Ampullenreaktionen berücksichtigt, so können Nebenreaktionen in Betracht gezogen werden. Die violette Farbe des Gasraums bei den Ampullenreaktionen lässt auf eine Redoxreaktion unter Bildung von  $I_2$  schließen und deutet auf die Grenzen dieses Strukturmodells hin.

Für  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  mit  $A = Cs, Rb$  und  $K$  und  $X = Cl, Br$  und  $I$  werden die MAPLE-Werte im folgenden genauer diskutiert: Nach der Born-Lande-Gleichung, siehe 2.6, sollte der Coulombanteil der Gitterenergie mit Zunahme der Ionenradien der Halogenide sinken. Dementsprechend sollte zum einen jeweils von  $I$  zu  $Cl$  und von  $Cs$  zu  $K$  ein höherer MAPLE-Wert erhalten werden. Für die chloridischen Verbindungen besitzen die MAPLE-Werte für  $A = Cs, Rb$  und  $K$  die gleiche Größenordnung. Alle drei Cäsiumverbindungen weisen sehr ähnliche Madelung Energien auf. Ungewöhnlich ist hier vor allem, dass für  $X = I$  der höchste Wert erhalten wird. Dies spiegelt sich auch in dem exothermen Effekt wieder, der für das Auskristallisieren des Salzeinschlussproduktes in der DTA-Messung auftritt (siehe Abbildung 5.2). Gleiches gilt für den unerwarteten hohen Wert für  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbBr$ . Lediglich für die Kaliumverbindungen werden kleinere MAPLE-Werte mit zunehmenden Ionenradius des Halogenids erhalten.

### 5.5.2 Diskussion der MEFIR und ECoN Werte

Mit Hilfe des Programms MAPLE [70] wurden zudem die MEFIR- und ECoN-Werte für die Salzeinschlussverbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*X$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$  und  $X = Cl, Br$  und  $I$ ) bestimmt. Hierfür wurde als Startwert der MEFIR-Werte für  $O^{2-}$  140 pm (KZ 6),  $Mo^{+6}$  41 pm (KZ 4),  $Cl^-$  181 pm (KZ 6),  $Br^-$  196 pm (KZ 6) und  $I^-$  220 pm (KZ 6) in Anlehnung an die *Shannon*-Radien [73] verwendet. Für die Alkalimetalllagen wurden gemittelte Werte in Bezug auf Besetzung (für gemischte 2:1) und Koordinationszahl (KZ 10 bzw. 12) nach den *Shannon*-Radien [73] genutzt, wobei für beide Lagen der gleiche Startwert verwendet wurde. Die Berechnung wurde jeweils zweimal durchgeführt, wobei abgesehen von O (140 pm) die Startwerte der anderen Lagen an die Ergebnisse aus dem ersten Lauf angepasst wurden. Für Mo wurden MEFIR-Werte im Bereich von  $40 \pm 4$  pm erhalten. Die Ergebnisse für die Alkalimetallkationen sind in den Abbildungen 5.19 für  $X = Cl$ , 5.20 für  $X = Br$  und 5.21 für  $X = I$  als Auftragung der Gitterkonstanten bzw. ECoN-Werte gegen die MEFIR-Werte für die A1 und A2-Lagen zu sehen. Im Anhang sind zudem die MEFIR- und ECoN-Werte für die Alkalimetall- und Halogenid-Lagen gelistet (siehe Tabelle 8.9–8.11) Die naiven Koordinationszahlen für die Alkalimetallkationen lauten 10 ( $[A1O_9Cl]$ ) und 12 ( $[A2O_9Cl_3]$ ).

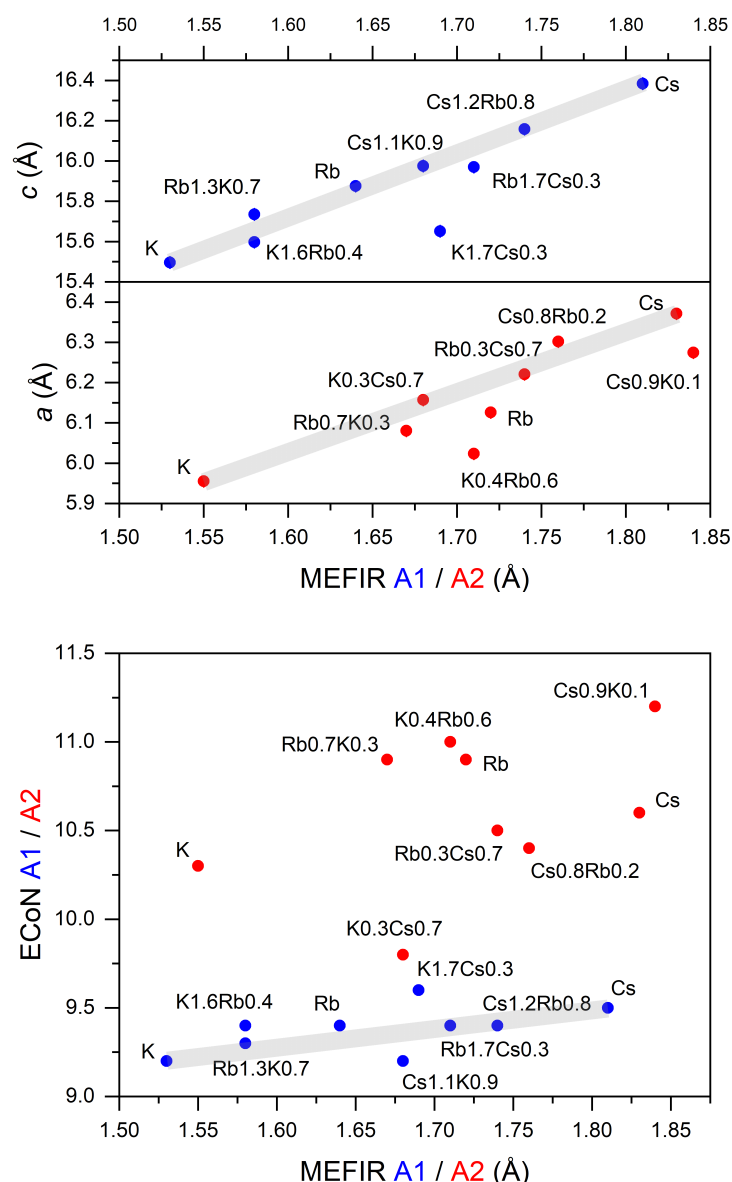


Abbildung 5.19: Oben: Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  bzw.  $c$  von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot, Hetero-Honigwabe) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot ACl$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Unten: Abhängigkeit der effektiven Koordinationszahlen (ECoN) von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot ACl$  mit  $A = Cs, Rb, K$  und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ). Die grauen Linien dienen als visuelle Hilfsmittel. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [115] entnommen.

Für  $X = Cl$  sind die MEFIR-Werte der Kationen der A2-Lagen (Hetero-Honigwabe) für alle Verbindungen größer als die der entsprechenden apikalen A1-Lagen (siehe Tabelle 8.9 im Anhang). Interessanterweise ist der Unterschied in den MEFIR-Werten für die A1 und A2-Lage für  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbCl$  besonders stark ausgeprägt.  $Cs^+$  und  $Rb^+$  sind auf Grund ihrer Polarisierbarkeit chemisch ähnlich, besitzen aber unterschiedliche Ionenradien. [73] Für die gemischten Verbindungen  $Cs/Rb^*$  und  $Rb/Cs^*$  werden ähnliche MEFIR-Werte für die A1- und A2-Lage erhalten. Hier überwiegt der Polarisierungseffekt von  $Rb$  gegenüber dem kleineren Ionenradius. Für die reine  $Rb$ -Verbindung überwiegt dieser nur für die A2-Lage, was zum hohen Unterschied der beiden MEFIR-Werte führt. Innerhalb der Reihe weisen die gemischten Ver-

bindungen mit  $Rb/K^*$ ,  $K/Rb^*$ ,  $Cs/K^*$  und  $K/Cs^*$  die größten Unterschiede in den mittleren effektivem Ionenradien auf, was gut mit dem *Pearson*-Konzept übereinstimmt: Die weicheren und größeren Alkalimetallionen besetzen die A2-Lage, die sich im Hetero-Honigwabennetz befindet, während die härteren und kleineren Alkalimetallionen die A1-Lage besetzen, welche mit den starren  $[Mo_2O_7]^{2-}$  assoziiert werden können. Mit steigendem effektivem Ionenradius (MEFIR) des Kations nehmen die Gitterkonstanten  $a$  bzw.  $c$  zu, in Analogie zu einer festen Lösung und damit in Näherung zu einem *Vegard* ähnlichen Verhalten [184] (siehe graue Linie in Abbildung 5.19 oben). Lediglich die Verbindungen mit  $K/Cs^*$  in Bezug auf A1 und mit  $K/Rb^*$  und  $Cs/K^*$  in Bezug auf A2 weichen stark von der in grau angedeuteten Abhängigkeit ab. Bei  $Cs/K^*$  und  $K/Cs^*$  ist der Unterschied in den Ionengrößen der Alkalimetallkationen am stärksten ausgeprägt.

Während die effektiven Koordinationszahlen (ECoN) für die A1-Lagen nahe bei 10 liegen, sind diese im Fall der A2-Lagen recht unterschiedlich und reichen von 9.8 ( $A/A^* = K/Cs^*$ ) bis 11.2 ( $Cs/K^*$ , siehe auch Tabelle 8.9 im Anhang). Für A1 besteht eine direkte Abhängigkeit der effektiven Koordinationszahl von den MEFIR-Werten (siehe graue Linie in Abbildung 5.19 unten). Dagegen kommt es zu sehr unterschiedlichen Werten der effektiven Koordinationszahlen für A2 und damit für die Umgebung innerhalb des Hetero-Honigwabennetzes. Für die reine Rb-Verbindung wird eine besonders hohe effektive Koordinationszahl für A2 im Vergleich zur reinen Cs-Verbindung erhalten. Der ECoN-Wert für die Verbindung mit  $K/Cs^*$  sinkt für A2 stark ab und liegt damit unterhalb des Wertes für die reine K-Verbindung. Während die Verbindung mit  $K/Rb^*$  durch Quenchen als Hauptprodukt zugänglich ist, kommt es für die reine K-Verbindung und die Salzeinschlussverbindung mit  $K/Cs^*$  zu einer bevorzugten Bildung von  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ . Bei diesen Verbindungen überwiegt somit der im Vergleich stärkere oxophile Charakter von  $K^+$  bzw. die höhere Gitterenergie von  $KCl$ , welche durch die im Vergleich zu  $Cs^+$  und  $Rb^+$  geringere Ionengröße und Härte gegeben sind.

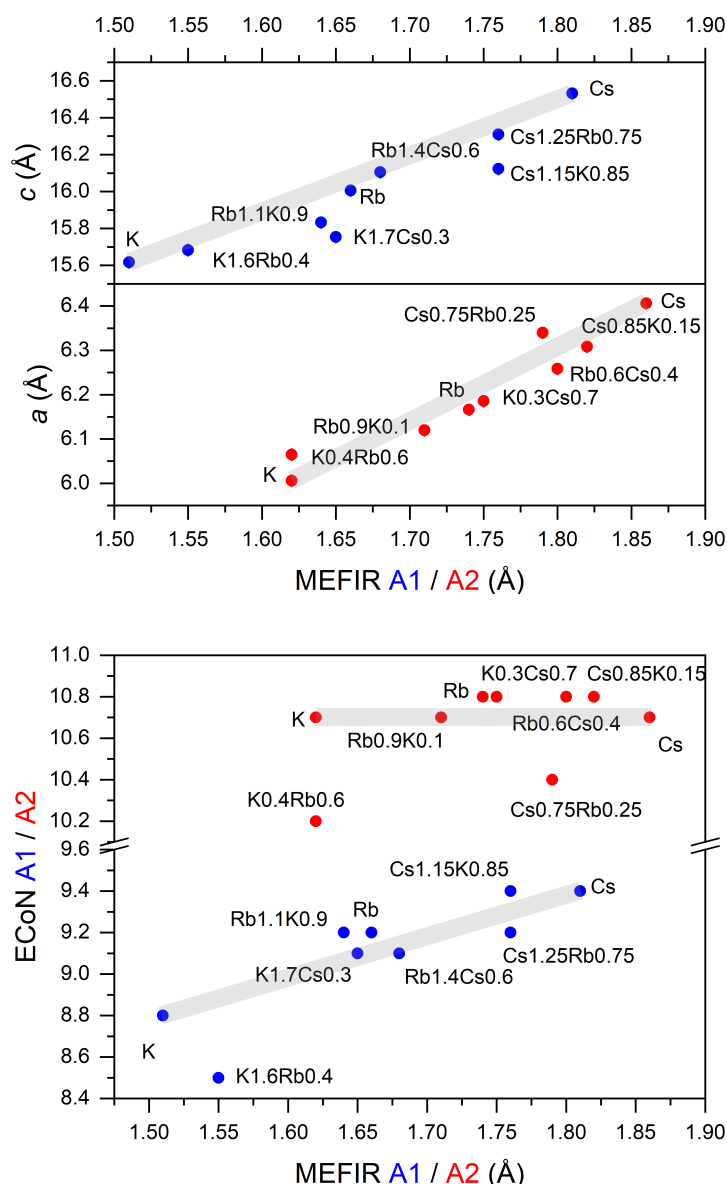


Abbildung 5.20: Oben: Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  bzw.  $c$  von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot, Hetero-Honigwabennetz) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Unten: Abhängigkeit der effektiven Koordinationszahlen ( $ECoN$ ) von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ). Graue Linien dienen als visuelle Hilfsmittel.

Auch für  $X = Br$  nehmen die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  mit steigenden MEFIR-Werten zu (siehe graue Linie in Abbildung 5.20 oben). Hier weichen für A1 die Werte für die Verbindungen mit  $Cs/K^*$  und  $K/Cs^*$  ab. Diese sind auch die Verbindungen, bei denen es jeweils zur Entmischung in eine K-reichere und eine K-ärmere Phase kommt (siehe Abbildung 5.14). Ebenso weicht der Wert für die A1-Lage für die Verbindung mit  $K/Rb^*$  ab, was vergleichbar mit den Abweichungen bei den chloridischen Verbindungen ist. Für diese Verbindung wurde zudem bereits ein auffälliger MAPLE-Wert bestimmt (siehe Kapitel 5.5.1). Eine mögliche Erklärung hierfür ist die unterschiedliche Polarisierbarkeit bei ähnlichem Ionenradius für  $Rb^+$  und  $K^+$ . Die Unterschiede in den MEFIR-Werten der Alkalimetalle für die A1- und A2-Lage sind bedingt durch das größere Halogenid stärker ausgeprägt (siehe auch Tabelle 8.10 im Anhang). Dies ist

besonders für die reine K-Verbindung zu beobachten. Hier ermöglicht das größere  $Br^-$  in der Hetero-Honigwabenstruktur die Synthese eines phasenreinen Produktes. Dagegen konnte  $K_2Mo_2O_7 \cdot KCl$  nicht einphasig erhalten werden, was auch für die Verbindungen mit  $A/A^* = K/Cs^*$  und  $K/Rb^*$  beobachtet wurde. Zudem liegen im Vergleich zu den chloridischen Verbindungen alle MEFIR-Werte für die A2-Lagen näher an den Werten für die A1-Lagen.

Im Gegensatz zu den chloridischen Verbindungen werden hier für die effektive Koordinationszahl der A2-Lage konstante Werte ( $\approx 10.7-10.8$ ) erhalten (siehe Abbildung 5.20 unten). Lediglich die Verbindung mit  $K/Rb^*$  und  $Cs/Rb^*$  besitzt eine geringere effektive Koordinationszahl. Die ECoN-Werte für A1 nehmen dagegen mit steigendem MEFIR-Wert zu (siehe graue Linie in Abbildung 5.20 unten). Auch hier wird für  $K/Rb^*$  eine Abweichung von diesem Trend beobachtet. Durch das größere und weichere Bromid in der Hetero-Honigwabenstruktur ist der Einfluss der Größe und Polarisierbarkeit des Alkalimetallkations auf der A2-Lage in Bezug auf den ECoN-Wert vernachlässigbar. Stattdessen werden nun die Unterschiede in den ECoN-Werten in den A1-Lagen größer. Im Gegensatz zu den chloridischen Verbindungen konnten hier alle Verbindungen phasenrein synthetisiert werden. Lediglich für die gemischten Verbindungen mit dem größten Unterschied in Bezug auf Ionenradius und Polarisierbarkeit ( $Cs/K^*$  und  $K/Cs^*$ ) wurde eine Entmischung beobachtet (siehe Abbildung 5.14).

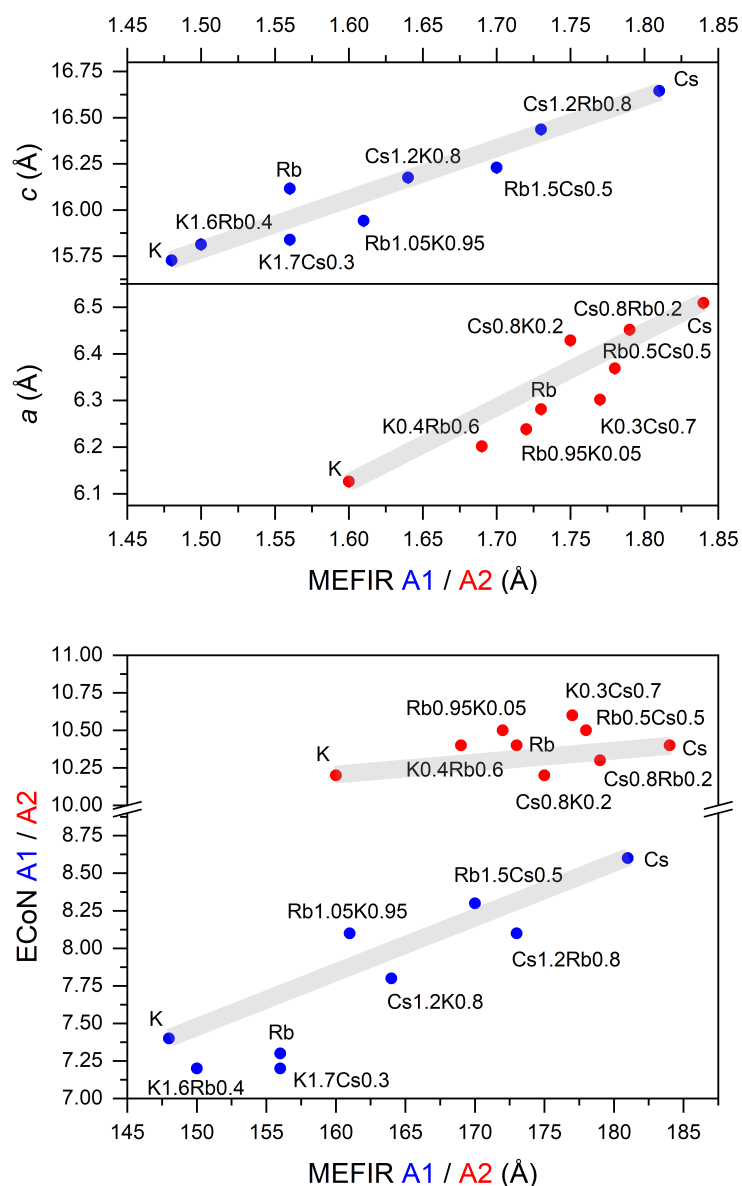


Abbildung 5.21: Oben: Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  bzw.  $c$  von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot, Hetero-Honigwabennetz) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Unten: Abhängigkeit der effektiven Koordinationszahlen (ECoN) von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ). Die grauen Linien dienen als visuelle Hilfsmittel.

Auch hier sind die MEFIR-Werte für die A2-Lage größer als für die A1-Lage. Zudem werden erneut mit steigendem MEFIR-Wert erhöhte Gitterkonstanten beobachtet (siehe Tabelle 8.11 im Anhang und graue Linien in Abbildung 5.21 oben). Für die effektiven Koordinationszahlen der A2-Lage werden ähnliche Werte um 10.5 erhalten, welche von der naiven Koordinationszahl 12 abweichen (siehe Abbildung 5.21 unten). Im Vergleich hierzu variieren die ECoN-Werte für die A1-Lage stark und sind im Vergleich zur naiven Koordinationszahl von 10 deutlich kleiner. Die Werte liegen für die meisten Verbindungen auf einer Linie von Cs zu K (graue Linie in Abbildung 5.21 unten). Lediglich die reine Rb-Verbindung und  $K/Rb^*$ , sowie die Verbindungen mit großen Unterschieden in den Alkalimetallradien ( $Cs/K^*$  und  $K/Cs^*$ ) besitzen geringere effektive Koordinationszahlen.

### 5.5.3 Betrachtung der Ladungsverteilung

Mit Hilfe des Programms Chardi [74] wurden für die Salzeinschlussverbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$  und  $X = Cl, Br$  und  $I$ ) die Abweichung von der idealen Ladungsverteilung jeweils für die Anionen und die Kationen bestimmt, siehe Tabelle 5.27. Als Startwerte wurden die formalen Oxidationsstufen verwendet ( $A: +1, Mo: +6, O: -2, X: -1$ ).

$A_2Mo_2O_7 \cdot AX$	$Q (A1)$	$Q (A2)$	$Q (Mo1)$	$Q (O1)$	$Q (O2)$	$Q (X)$	Abweichung Kationen	Abweichung Anionen
$Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl-RT$	0.99	1.00	6.01	-2.02	-1.86	-1.00	0.4%	1.8%
$Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl-TT$	1.00	1.01	6.00	-2.42 (O1a) -1.88 (O1b)	-1.63	-0.99	0.3%	11%
$Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsBr$	1.00	1.01	6.00	-2.02	-1.87	-0.98	0.3%	1.9%
$Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsI$	1.00	1.02	5.99	-2.02	-1.93	-0.96	0.5%	1.6%
$Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbCl$	0.99	1.00	6.01	-2.03	-1.82	-1.01	0.7%	2.4%
$Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbBr$	0.98	1.01	6.01	-2.05	-1.72	-0.99	0.8%	3.6%
$Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbI$	1.04	1.02	5.95	-1.92	-2.54	-0.96	2.5%	7.0%
$K_2Mo_2O_7 \cdot KCl$	0.99	1.00	6.01	-2.04	-1.79	-0.99	0.5%	2.8%
$K_2Mo_2O_7 \cdot KBr$	1.01	1.01	5.98	-1.97	-2.17	-0.99	0.8%	2.3%
$K_2Mo_2O_7 \cdot KI$	1.02	1.02	5.97	-1.97	-2.24	-0.96	1.5%	3.2%

Tabelle 5.27: Aus den Strukturdaten berechnete Ladungen  $Q$  und Abweichungen von der idealen Ladungsverteilung bezogen auf die Kationen bzw. Anionen für Salzeinschlussverbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  ( $A = Cs, Rb, K$  und  $X = Cl, Br$  und  $I$ ). Die Berechnungen wurden mit Hilfe des Programms Chardi [76] durchgeführt. Auf die Tieftemperaturmodifikation von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  wird in Kapitel 6 eingegangen.

Insgesamt sind die Abweichungen für die Cs-Verbindungen geringer als für die Rb- bzw. K-Verbindungen. Im Vergleich zu den Alkalimetalldimolybdaten  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  (siehe Kapitel 4.4.3) fällt auf, dass die Abweichung von der idealen Ladungsverteilung für die Salzeinschlussverbindungen geringer ausfällt. Dies führt zu der Annahme, dass die Salzeinschlussverbindungen für  $A = Cs$  bevorzugt im Vergleich zu  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$  entsteht. Für  $A = Cs$  sind die Abweichungen für  $X = Cl, Br$  und  $I$  in der gleichen Größenordnung. Lediglich für die Tieftemperaturmodifikation von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  kommt es zu einer größeren Abweichung für die Anionen. Dies ist auf die gewinkelte  $[Mo_2O_7]^{2-}$ -Einheit und den restriktiven Charakter der A1-Lage zurückzuführen, welche die gestaffelte Konformation für die Pyromolybdateinheit verhindert (genauere Einzelheiten sind in Kapitel 6 zu finden). Für  $A = Rb$  und  $K$  steigen die Abweichungen von  $X = Cl$  zu  $I$ , was auf die größere Polarisierbarkeit von  $I$  im Vergleich zu  $Cl$  zurückzuführen ist. Für die Kationen entsprechen die berechneten Ladungen  $Q$  den Oxidationsstufen. Bei den Anionen weicht vor allem der Wert für den verbrückenden Sauerstoff (O2) von der Oxidationsstufe -2 deutlich ab. Lediglich für  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl-TT$  werden auch abweichende Werte für die terminalen Sauerstoff-Lagen des Pyromolybdates (O1a und O1b) erhalten. Zudem weist  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbI$  eine erhöhte Abweichung auf. Bei der Bildung dieser Verbindung kam es als Nebenreaktion zu einer Redoxreaktion unter Bildung von  $I_2$ . Dies ist wiederum als Hinweis für die Grenzen dieser Verbindungsklasse zu verstehen, wie auch schon der MAPLE Wert (siehe Kapitel 5.5.1) eine gewisse Instabilität anzeigt.

## 5.6 Zusammenfassung

Die Bildung von Salzeinschlussverbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  ( $A = Cs, Rb, K$  und  $X = Cl, Br, I$ ) wurde thermisch untersucht und am Beispiel von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  im strukturellen Kontext erläutert. Die Reaktion  $A_2MoO_4 + MoO_3 + AX$  läuft in zwei Schritten ab, wobei sich zunächst die Adduktverbindung  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  bildet und anschließend mit  $AX$  die Salzeinschlussverbindung  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  entsteht. Im Gegensatz zu den Dimolybdaten enthalten Salzeinschlussverbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$  die seltene Pyromolybdateinheit  $[Mo_2O_7]^{2-}$ , welche zentriert innerhalb einer Hetero-Honigwabenstruktur ( ${}^2_{\infty}[A_2X]$ ) liegen. Hierbei liegen die Pyromolybdate linear und auf Grund der axialen A1-Lage in einer ekliptischen Konformation vor. Die Strukturen kristallisieren isotyp in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$ .

Die Synthese von Verbindungen mit gemischten Alkalimetallkationen  $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$  im Verhältnis (2:1) liefert eine Präferenz in der Besetzung der beiden Alkalimetalllagen. Hier kommt es gemäß des *Pearson*-Konzepts zu einer bevorzugten Besetzung der A2-Lage innerhalb der Hetero-Honigwabe durch das größere und weichere Kation. Gleichzeitig wird die apikale A1-Lage, welche entlang des harten Pyromolybdates liegt, durch das härtere, kleinere Kation bevorzugt besetzt. Zudem überwiegt die hohe Polarisierbarkeit von  $Rb^+$  in Relation zum Unterschied in den Ionenradien, weshalb sich  $Rb^+$  eher wie  $Cs^+$  statt  $K^+$  verhält.

Durch Reaktion von Alkalimetallkationen und Halogeniden mit unterschiedlicher Ionengröße, konnten Grenzen des Strukturmodells ausgetestet werden. Bei den Verbindungen  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) handelt es sich um metastabile Verbindungen, die durch Kühlung oder nach einer gewissen Zeit ( $\approx 2$  Jahre) in  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -RT und  $KX$  zerfallen. Für  $X = Cl$  ist diese Tendenz auf Grund der hohen Gitterenergie von  $KCl$  so stark ausgeprägt, dass eine Synthese der reinen Verbindung nicht möglich war. Hier entstand beim Quenchen der Reaktionsschmelze  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ -HT. Bei Reaktionen mit  $RbI$  als Edukt, kam es in geringem Ausmaß zu einer Nebenreaktion unter Bildung von  $I_2$ , was aber keinen direkten Einfluss auf die Bildung der Salzeinschlussverbindungen hatte. Für die Verbindungen mit gemischten Alkalimetallkationen mit großen Unterschieden in den Ionenradien kam es für  $Cs/K^*$  und  $K/Cs^*$  mit  $X = Br$  und  $I$  zu einer Entmischung in eine  $K$ -reichere und  $K$ -ärmere Salzeinschlussverbindung. Während die chloridische Verbindung mit  $K/Rb^*$  in größeren Mengen nur über Quenchen zugänglich ist, konnte die Verbindung mit  $K/Cs^*$  ähnlich wie  $K_2Mo_2O_7 \cdot KCl$  nur als Phasengemisch mit  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$  erhalten werden.

Durch Betrachtungen der Ladungsverteilung konnte die bevorzugte Bildung von Salzeinschlussverbindungen ausgehend von  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$  mit  $A = Cs$  im Vergleich zu  $Rb$  und  $K$  nachvollzogen werden. Für  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$  liegt im Vergleich eine hohe Abweichung in der Ladungsverteilung speziell in Bezug auf die Anionen vor. Durch Reaktion mit  $CsX$  und der Ausbildung von Salzeinschlussverbindungen wird diese deutlich verringert. In Salzeinschlussverbindungen liegt für den verbrückenden Sauerstoff O2 eine Abweichung in der effektiven Ladung  $Q$  vor.

Der MEFIR-Wert für die A2-Lage (Hetero-Honigwabennetz) ist in allen Fällen größer als für die A1-Lage und korrespondiert mit der Besetzung von größeren, weicheren (A2) bzw. kleineren, härteren (A1) Ionen. Mit größeren Halogenidionen ( $X = Br$  und  $I$  im Vergleich zu  $Cl$ ) weisen die effektiven Koordinationszahlen der A2-Lage nahezu konstante Werte auf. Gleichzeitig kommt es zu einer Reduktion der effektiven Koordinationszahl für die A1-Lage durch Aufweitung der  ${}^2_{\infty}[A_2X]$ -Netze.

# 6 Strukturelle Phasenumwandlung von $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$

## 6.1 Literaturüberblick

Pyroeinheiten  $[\text{X}_2\text{O}_7]^{n-}$  liegen bevorzugt gewinkelt in einer gestaffelten Konformation vor, was allgemein für  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$  gut untersucht ist. [189] In Bezug auf die Konformation der Pyroeinheit sind in der Literatur Beispiele für strukturelle Phasenumwandlungen für Pyrosilikate, Pyrophosphate und Pyrovanadate bekannt. Eine Auswahl ist in Tabelle 6.1 zu finden.

Verbindung	Raumgruppe	Konformation $[\text{X}_2\text{O}_7]^{n-}$	Brückenbindungswinkel	Literatur
$\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	$P2/n$ (RT)	ekliptisch	$138^\circ$	[190]
	$P2_1$ (TT)	ekliptisch und gestaffelt	$130^\circ, 139^\circ$	[191]
$\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$	$P6_3/mmc$ (RT)	ekliptisch	$180^\circ$	[192]
	$Cmcm$ (TT)	ekliptisch	$164^\circ$	[192]
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$B2_1/c$ (RT)	gestaffelt	$144^\circ$	[193, 194]
	$C2/m$ (HT)	gestaffelt	$180^\circ$	[195, 196]
$\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$	$P\bar{1}$ (RT)	gestaffelt	$133^\circ, 174^\circ$	[197]
	$C2/m$ (HT)	gestaffelt	$180^\circ$	[197, 198]

Tabelle 6.1: Literaturbeispiele für Polymorphie mit Änderung in der Konformation der Pyroeinheit  $[\text{X}_2\text{O}_7]^{n-}$ .

Im Falle von zum Beispiel  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  enthalten alle bekannten Modifikationen ( $\beta$ :  $P4_1$  [199],  $\alpha$ :  $P2_1/n$  [200],  $\gamma$ :  $P\bar{1}$  [201]) die Pyrophosphateinheit in der bevorzugten gewinkelten gestaffelten Konformation.

Gewinkelte Pyroeinheiten  $[\text{X}_2\text{O}_7]^{n-}$  besitzen je nach Konformationen die Punktsymmetrien  $C_s$ ,  $C_{2v}$  oder  $C_1$ , während lineare Pyroeinheiten  $D_{3h}$  oder  $D_{3d}$  Symmetrie aufweisen. [202] Für  $X = \text{P}$  [203, 204],  $\text{Cr}$  [205, 206],  $\text{V}$  [206] und  $\text{Ge}$  [207] wurden die Punktgruppen  $D_{3h}$ ,  $D_{3d}$  und  $C_{2v}$  kontrovers diskutiert und eine Aussage vor allem über die Zuordnung der Fundamentalmoden getroffen. Die im vorherigen Abschnitt behandelten Salzeinschlussverbindungen des Typs  $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{AX}$  ( $A = \text{Cs, Rb}$  und  $\text{K}$ , sowie  $X = \text{Cl, Br}$  und  $\text{I}$ ) kristallisieren in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$ , wobei die Dimolybdateinheit linear in einer ekliptischen Konformation ( $D_{3h}$ ) vorliegt. Untersuchungen an der isostrukturellen Verbindung  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{KBr}$  mittels IR und Raman bestätigen diese Konformation. [176]

In diesem Abschnitt werden die Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{MoO}_7 \cdot \text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  hinsichtlich einer strukturellen Phasenumwandlung untersucht. Hauptaugenmerk ist hierbei die Konformation der Pyromolybdateinheit. Durch die Synthese von Verbindungen mit unterschiedlichen Halogeniden soll hier der Einfluss der Größe der Honigwabe auf die verbrückende O2 Lage untersucht werden. Hierfür wurden Tieftemperatur-Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie als Analysemethoden genutzt. Zudem sollten die einzelnen

Moden über Einkristall-Ramanspektroskopie den Gitterschwingungen zugeordnet werden. Mit Hilfe der spezifischen Wärmedaten können Phononenbeiträge beschrieben werden.

## 6.2 Tieftemperatur-Röntgenbeugung

Es wurden Kapillaren mit Pulverproben von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  präpariert und Röntgenbeugungsexperimente im Temperaturbereich von 100 K bis 300 K durchgeführt. Um die Eisbildung während der Messung gering zu halten, wurden die Messungen bei 100 K und 150 K durch direktes Abkühlen und anschließendes Aufheizen durchgeführt. Die Messungen von 200 bis 300 K wurden durch Abkühlen auf 200 K und Aufheizen in 10 K Schritten kontinuierlich gemessen. Mit Hilfe von *Pawley* Fits wurden die Gitterkonstanten für die Anpassungen in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  in Abhängigkeit zur Temperatur bestimmt (Werte sind im Anhang in Tabelle 8.12 hinterlegt). Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha$ ) wurden mit Gleichung 6.1 aus den Gitterkonstanten der 100 K ( $L_0$ ) und 300 K Messung bestimmt [30].

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta T} \quad (6.1)$$

Hierfür wurde die Änderung der Gitterkonstante ( $\Delta L$ ) innerhalb der Temperaturdifferenz ( $\Delta T$ ) von 200 K genutzt. In Tabelle 6.2 sind die erhaltenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  zu finden.

X	$\alpha_a$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\alpha_c$ ( $\text{K}^{-1}$ )
Cl	$4.477(9) \cdot 10^{-5}$	$-2.9(2) \cdot 10^{-6}$
I	$4.474(9) \cdot 10^{-5}$	$-1.1(2) \cdot 10^{-6}$

Tabelle 6.2: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der Gitterkonstanten  $a$  ( $\alpha_a$ ) und  $c$  ( $\alpha_c$ ) für den Temperaturbereich 100-300 K ( $\Delta T = 200$  K) für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$ .

Der thermische Ausdehnungskoeffizient entlang der  $a$ -Achse ( $\alpha_a$ ) ist für beide Verbindungen in etwa gleich groß und positiv, was einer typischen Expansion bei einer Erhöhung der Temperatur entspricht. Dagegen ist der thermische Ausdehnungskoeffizient entlang  $[001]$  ( $\alpha_c$ ) für  $X = \text{Cl}$  circa dreimal so groß wie für  $X = \text{I}$  und zudem negativ, weshalb es hier zu einer Kompression kommt. Der positive thermische Ausdehnungskoeffizient ist auf die polarisierbare Hetero-Honigwabenstruktur  ${}^2_{\infty}[\text{Cs}_2\text{X}]$  zurückzuführen. Das anisotrope Verhalten der Gitterkonstanten spiegelt die unterschiedlichen Struktur motive wieder und verdeutlicht die Unterschiede zwischen dem *Pearson* weichen ionischen Hetero-Honigwabennetzwerk ( ${}^2_{\infty}[\text{Cs}_2\text{X}]$ ) und der harten kovalenten Pyromolybdateinheit ( $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ ).

Die Daten wurden für  $X = \text{Cl}$  in einer pseudo-hexagonalen Zelle ( $b' = \sqrt{3}a$ ) in der Raumgruppe  $Cmcm$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle angepasst, nachdem eine Indizierung den Hinweis auf eine orthorhombische Zelle ergab. In der Literatur ist für  $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$  eine Phasenumwandlung unterhalb von 210 K von  $P6_3/mmc$  zu  $Cmcm$  beschrieben worden. [192] Für die Anpassung wurde die Messung bei 150 K verwendet, da diese eisfrei gemessen werden konnte. Für die Bestimmung der Lagen wurde die Gruppen-Untergruppen-Beziehung zwischen den Raumgruppen  $P6_3/mmc$  und  $Cmcm$  ausgenutzt. Abbildung 6.1 zeigt den Stammbaum nach *Bärnighausen*, der, ebenso wie die Aufspaltung der Lagen, mit Hilfe von Programmen des Bilbao Servers [65, 66] aufgestellt wurde. Ein weiterer Symmetrieabbau in eine primitive Zelle ist auf Grund der Auslöschungsbedingungen nicht möglich. Die kristallographischen

Daten können Tabelle 6.3 und Abbildung 6.1 entnommen werden. Die  $B_{\text{iso}}$ -Werte (in  $\text{\AA}^2$ ) wurden für die 150 K Messung bestimmt (Cs1: 0.97(3), Cs2: 0.88(5), Mo: 0.94(4), O: 0.8(3)) und über den gesamten Temperaturbereich festgehalten. Für Cl wurde der  $B_{\text{iso}}$ -Wert auf 1.2 festgesetzt. Das angepasste Diffraktogramm bei 150 K ist im Anhang 8.26 hinterlegt. Zudem ist im Anhang in Abbildung 8.25 die Änderungen der Gitterkonstanten in Abhängigkeit der Temperatur aus den Rietveld-Verfeinerungen der röntgenographischen Daten von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  in der Raumgruppe  $Cmcm$  gezeigt, wobei jeweils auf die Gitterkonstante aus der 300 K Messung normiert wurde. Ab 200 K kommt es zu einer unterschiedlichen Änderung der  $a$  und  $b$  Gitterkonstanten. Eine Gegenüberstellung ausgewählter interatomarer Abstände und Winkel für beide Modifikationen von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  ist in Tabelle 6.4 zu finden.

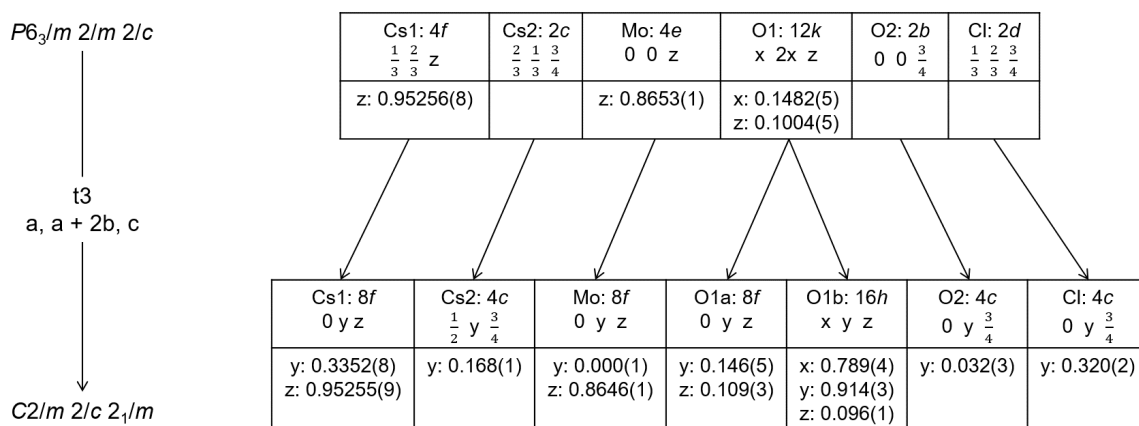


Abbildung 6.1: Stammbaum nach *Bärnighausen* für die Gruppen-Untergruppe-Beziehung zwischen den Raumgruppen  $P6_3/mmc$  und  $Cmcm$  inklusive der Aufspaltung der einzelnen Lagen. Die Abbildung ist aus [208] entnommen.

$\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$ -TT	
Raumgruppe	$Cmcm$
Temperatur	150 K
$Z$	4
$a$ ( $\text{\AA}$ )	6.3239(2)
$b$ ( $\text{\AA}$ )	10.9613(4)
$c$ ( $\text{\AA}$ )	16.3972(2)
$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	1136.63(5)
$R_{\text{wp}}$	11.7
gof	0.15

Tabelle 6.3: Gitterkonstanten für die Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$ . Zusätzlich sind die Raumgruppe, Formeleinheit  $Z$ , sowie die  $R_{\text{wp}}$  und gof Werte für die Rietveld-Verfeinerung gegeben.

	$\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$ -TT (150 K) <i>Cmcm</i>	$\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$ (RT) <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>
$d(\text{Mo-O1(a)})$	1.66(6) Å	1.729(7) Å (3×)
$d(\text{Mo-O1b})$	1.76(2) Å (2×)	
$d(\text{Mo-O2})$	1.912(7) Å	1.890(2) Å
$d(\text{Cs1-O1(a)})$	3.30(5) Å	3.169(8) Å (3×)
$d(\text{Cs1-O1b})$	3.10(2) Å (2×)	
$d(\text{Cs1-Cl})$	3.326(2) Å	3.319(1) Å
$d(\text{Cs2-O1(a)})$	3.08(5) Å (2×)	3.191(8) Å (6×)
$d(\text{Cs2-O1b})$	3.24(2) Å (4×)	
$d(\text{Cs2-Cl})$	3.58(1) Å (2×) 3.81(2) Å	3.6785(0) Å (3×)
$\angle(\text{O1-Mo-O1})$		109.9(3)° (3×)
$\angle(\text{O1b-Mo-O1b})$	99(1)°	
$\angle(\text{O1a-Mo-O1b})$	115(1)° (2×)	
$\angle(\text{O1(a)-Mo-O2})$	116(2)°	108.9(2)°
$\angle(\text{O1b-Mo-O2})$	105.2(7)° (2×)	
$\angle(\text{Mo-O2-Mo})$	<b>158.9(1)°</b>	<b>180°</b>
$\angle(\text{Cs1-Cl-Cs1})$	174.37(4)°	180°
$\angle(\text{Cs2-Cl-Cs2})$	117.833(1)° (2×) 124.335(1)° (1×)	120° (3×)

Tabelle 6.4: Vergleich ausgewählter interatomarer Abstände und Winkel für die beiden Modifikationen von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  in den Raumgruppen *Cmcm* (TT) und *P6<sub>3</sub>/mmc* (RT). In Klammern sind die Häufigkeiten der interatomaren Abstände und Winkel angegeben. Fett markiert sind die Werte für den Brückenbindungswinkel (Mo-O2-Mo).

Mit der strukturellen Phasenumwandlung geht eine Verzerrung der Hetero-Honigwabenstruktur einher, die durch die Verschiebung des verbrückenden Sauerstoffes O2 in der Ebene bedingt ist. Dementsprechend wird für das Pyromolybdat ein Brückenbindungswinkel von  $d(\text{Mo-O2-Mo}) \approx 159^\circ$  erhalten, während der Mo-Mo-Abstand innerhalb des Fehlers konstant bleibt. Dies führt zu einer Erhöhung des Abstands  $d(\text{Mo-O2}) \Delta \approx 2.3(8)$  pm im Vergleich zur hexagonalen Struktur. Zusätzlich kommt es zu einer Verkippung der Sauerstoffdreiecksflächen der Dimolybdate, wobei die Lagen O1b entlang [001] angehoben und die Lagen O1a entlang [001] abgesenkt werden. Hierdurch vergrößert sich der Abstand  $d(\text{Cs1-O1a})$ , während sich der Abstand  $d(\text{Cs1-O1b})$  verkleinert. Dies entspricht der negativen thermischen Ausdehnung  $\alpha_c$  (siehe Abbildung 6.2). Zudem kommt es zu einer starken Verzerrung der Tetraeder mit einer Abweichung vom Tetraederwinkel um bis zu  $10^\circ$ . Die Struktur motive für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  in *P6<sub>3</sub>/mmc* und in *Cmcm* sind in Abbildung 6.2 zu sehen.

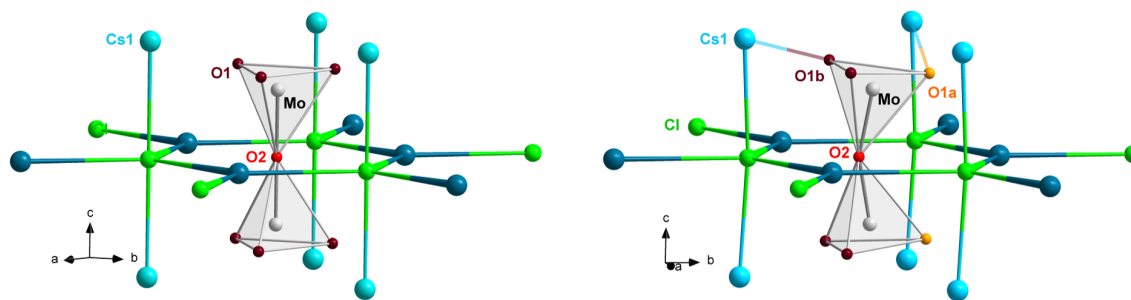


Abbildung 6.2: Strukturmotiv für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  in der Raumtemperaturmodifikation ( $P6_3/mmc$ ) links und in der Tieftemperaturmodifikation ( $Cmcm$ ) rechts. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen.

Für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$  wurden ebenfalls die Diffraktogramme in der Raumgruppe  $Cmcm$  angepasst. Für die Anpassung von  $X = \text{I}$  konnte keine Verkippung der Sauerstoffsdreiecksflächen der Dimolybdate festgestellt werden. Für die hexagonale Zelle sollten die Winkel bei  $\angle(X\text{-Cs2-X}) = 120^\circ$  liegen. Bei der Anpassung in der orthorhombischen Zelle kommt es zu einer Verzerrung der Honigwabe. Diese ist für  $X = \text{Cl}$  ( $\Delta 4\text{-}6^\circ$ ) deutlich stärker ausgeprägt, als für  $X = \text{I}$  mit einer Abweichung von bis zu zwei Grad.

### 6.3 Ramanspektroskopische Untersuchungen

Als lokale Analysemethode zur Klassifizierung des Phasenübergangs in  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  wurde die Raman-Spektroskopie genutzt. Hierzu wurden die Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  charakterisiert.

#### 6.3.1 Gruppentheoretische Analyse und Zuordnung der Raman Moden und Zuordnung eines Einkristall-Ramanspektrums von $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$

Für die Raumgruppe  $P6_3/mmc$  wurde eine gruppentheoretische Analyse mit Hilfe der Programme des Bilbao Servers [67] durchgeführt. Insgesamt sind theoretisch 50 Moden zu erwarten, von denen 17 Raman aktiv sind. Von den Raman Moden besitzen vier eine  $A_{1g}$ -, acht eine  $E_{2g}$ - und fünf eine  $E_{1g}$ -Symmetrie. Atome, die auf Spiegelebenen liegen, besitzen Ramanaktive  $E_{2g}$  Moden. Davon betroffen sind die Lagen Cs2 (*Wyckoff*:  $2c$ ) und X ( $2d$ ), welche das Hetero-Honigwabennetz ausbilden, sowie die Lage für den verbrückenden Sauerstoff O2 ( $2b$ ). Die apikalen Cs1 ( $4f$ ) und die Mo ( $4e$ ) Lagen besitzen jeweils eine  $A_{1g}$ , eine  $E_{2g}$  und eine  $E_{1g}$  Mode. Die übrigen Moden (2  $A_{1g}$ , 3  $E_{2g}$  und 3  $E_{1g}$ ) gehören zu der O1-Lage ( $12k$ ), die den sechs endständigen Sauerstoffatomen der  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  Einheiten entsprechen. Gemäß der Auswahlregeln, sind für xx polarisierte Messungen  $A_{1g}$ - und  $E_{2g}$ -Moden aktiv, während für xy polarisierte Messungen nur die  $E_{2g}$ -Moden aktiv sind. Die Messung erfolgte in Backscattering Geometrie, weshalb die Intensitäten für  $E_{1g}$ -Moden vernachlässigbar sind.

Für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$  konnten aus der Reaktion in der Schmelze Einkristalle erhalten werden. Für die Messung von polarisierten Raman-Spektren wurde ein länglicher Kristall ausgewählt. Dieser wurde in vertikaler und horizontaler Ausrichtung bei 4 K in Backscattering Geometrie gemessen, siehe Abbildung 6.3.

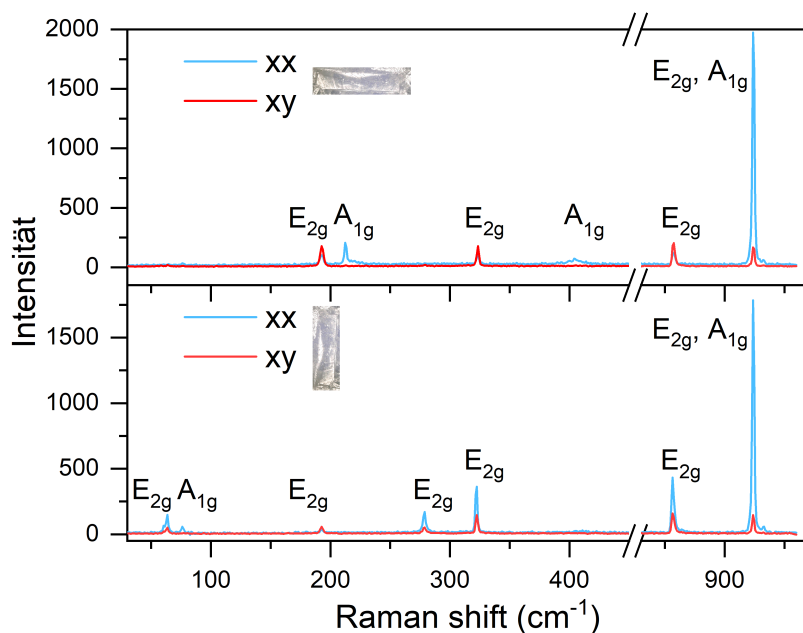


Abbildung 6.3: Polarisierte Einkristall Ramanspektren (xx und xy) für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$  bei 4 K. Mit einem vertikal polarisiertem Laserstrahl wurden zwei unterschiedliche Orientierungen des länglichen Einkristalls gemessen. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen.

Die Anzahl der beobachteten Moden hing von der Polarisation (xx und xy) und von der Orientierung des Einkristalls ab. Gemäß der Auswahlregeln wurden in Abbildung 6.3 den Moden  $A_{1g}$ - oder  $E_{2g}$  Symmetrie zugeordnet. Dementsprechend konnten vier  $A_{1g}$ - und acht  $E_{2g}$ -Moden beobachtet werden. Die einzelnen Moden wurden mit einem Lorentzprofil [58] angepasst. Die Zuordnungen der Moden sind in Tabelle 6.5 zu finden, die Fitparameter sind im Anhang (siehe Tabelle 8.13) hinterlegt.

Im Folgenden werden die Moden den jeweiligen Schwingungen zugeordnet. Oberhalb von  $850 \text{ cm}^{-1}$  können drei Streckschwingungen für die terminalen Sauerstoffatome (O1) beobachtet werden. Aus dem röntgenographisch bestimmten Abstand  $d(\text{Mo}-\text{O1}) = 1.727(7) \text{ \AA}$  kann mit der empirischen Formel 6.2 nach [209, 210] die Streckschwingung  $\nu$  für Molybdate ermittelt werden. Mit  $\nu = 917 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$  stimmt diese gut mit der hier beobachteten symmetrischen Streckschwingung bei  $924 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) überein.

$$\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 32895 \exp(-2.073d) \quad (6.2)$$

Die Mode bei  $323 \text{ cm}^{-1}$  kann der symmetrischen Deformationsschwingung durch die drei O1 innerhalb der  $\text{MoO}_3$ -Einheit zugeordnet werden, während die Mode um  $405 \text{ cm}^{-1}$  die Verschiebung aller sechs O1 des Dimolybdates entlang [001] darstellt. Für die lineare (Mo–O2–Mo)-Einheit wird nur eine Biegeschwingung erwartet, die der Mode bei  $279 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden kann ( $E_{2g}$ , O2). Die Auslenkung von Mo, entsprechend der symmetrischen (depolarisierten) Streckschwingung, wird bei  $213 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) beobachtet. Die entsprechende Deformationsgitterschwingung für Mo kann der Mode bei  $63 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_{2g}$ ) zugeordnet werden. Die übrigen Moden unterhalb von  $200 \text{ cm}^{-1}$  sind inhärent mit Schwingungen innerhalb des Cs–I-Gitters verbunden. Die Mode bei  $193 \text{ cm}^{-1}$  kann einer kombinierten Verzerrung innerhalb der Hetero-Honigwabe zugeordnet werden ( $\text{Cs}_2$ , I:  $2 E_{2g}$ ). Diese  ${}_{\infty}^2[\text{Cs}_2\text{I}]$ -Teilstruktur ist formal ungeladen. Dementsprechend kann die elektrostatische Wechselwirkung zwischen I und Cs1, die von dipolaren

Wechselwirkungen dominiert ist, als entkoppelt angesehen werden. Somit wirkt wohl Cs1 mit verstärkt ionischem Charakter hauptsächlich als Ladungsausgleich für das geladene Dimolybdat. Die Auslenkung von Cs1 kann demnach in den Moden mit den niedrigsten Frequenzen bei 61 und 76  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden.

Lage	$A_{1g}$	$E_{2g}$
O1	924 $\text{cm}^{-1}$ 405 $\text{cm}^{-1}$	924 $\text{cm}^{-1}$ 857 $\text{cm}^{-1}$ 323 $\text{cm}^{-1}$
O2	-	279 $\text{cm}^{-1}$
Mo	213 $\text{cm}^{-1}$	63 $\text{cm}^{-1}$
Cs1	76 $\text{cm}^{-1}$	61 $\text{cm}^{-1}$
Cs2/I	-	193 $\text{cm}^{-1}$

Tabelle 6.5: Zuordnung der Moden für die polarisierten Raman-Spektren von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$  bei 4 K.

Die Abhängigkeit der Polarisation der einzelnen Moden von der Ausrichtung des Einkristalls (siehe Abbildung 6.3) kann wie folgt interpretiert werden. Entlang der [001]-Richtung des Einkristalls kann die symmetrische Streckschwingung von Mo ( $A_{1g}$ ) beobachtet werden, während die  $E_{2g}$ -Mode von O2 nicht sichtbar ist (siehe Abbildung 6.3 oben). Für die orthogonale Orientierung des Einkristalls wird dieser Umstand genau umgekehrt beobachtet. Zudem sind die Moden unterhalb von 100  $\text{cm}^{-1}$  nur dann sichtbar, wenn auch die  $E_{2g}$ -Mode von O2 eine ausreichende Intensität aufweist (siehe Abbildung 6.3 unten). Hier haben die Moden für Cs1 nur dann eine signifikante Intensität, wenn diese durch die Auslenkung von O2 in der Ebene polarisiert werden. Unpolarisierte Raman-Daten von Pulvern können dementsprechend auf Grund der statistischen Orientierungen der Kristallite unterschiedliche Intensitäten aufweisen. Es konnten alle erlaubten Moden identifiziert und zugeordnet werden.

### 6.3.2 Vergleich der Ramanspektren von $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$ bei Raumtemperatur

In Abbildung 6.4 sind die Ramanspektren an Pulvern bei 300 K für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  ( $X = \text{Cl, Br und I}$ ) gezeigt. Die Intensitäten wurden auf die Mode mit der größten Intensität ( $\approx 930 \text{ cm}^{-1}$ ) normiert. Die Fitparameter aus den Lorentzfits sind im Anhang (siehe Tabelle 8.14) hinterlegt. Tabelle 6.6 zeigt einen Überblick über die Frequenzen der einzelnen Moden.

Lage	$X = \text{Cl}$	$X = \text{Cl}$	$X = \text{Br}$	$X = \text{Br}$	$X = \text{I}$	$X = \text{I}$
	$A_{1g}$	$E_{2g}$	$A_{1g}$	$E_{2g}$	$A_{1g}$	$E_{2g}$
O1	929 $\text{cm}^{-1}$ $\approx 410 \text{ cm}^{-1}$	929 $\text{cm}^{-1}$ 866 $\text{cm}^{-1}$ 332 $\text{cm}^{-1}$	928 $\text{cm}^{-1}$ $\approx 405 \text{ cm}^{-1}$	928 $\text{cm}^{-1}$ 862 $\text{cm}^{-1}$ 331 $\text{cm}^{-1}$	925 $\text{cm}^{-1}$ $\approx 405 \text{ cm}^{-1}$	925 $\text{cm}^{-1}$ 858 $\text{cm}^{-1}$ 328 $\text{cm}^{-1}$
O2	-	*	-	286 $\text{cm}^{-1}$	-	284 $\text{cm}^{-1}$
Mo	keine Intensität	*	*	70 $\text{cm}^{-1}$	*	66 $\text{cm}^{-1}$
Cs1	73 $\text{cm}^{-1}$	59 $\text{cm}^{-1}$	75 $\text{cm}^{-1}$	61 $\text{cm}^{-1}$	75 $\text{cm}^{-1}$	62 $\text{cm}^{-1}$
Cs2/X	-	201 $\text{cm}^{-1}$	-	200 $\text{cm}^{-1}$	-	196 $\text{cm}^{-1}$

Tabelle 6.6: Frequenzen der Moden für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  ( $X = \text{Cl, Br und I}$ ) aus Lorentz-Fits der Raman-Spektren gemessen an Pulverproben bei 300 K. \* wurden nicht beobachtet.

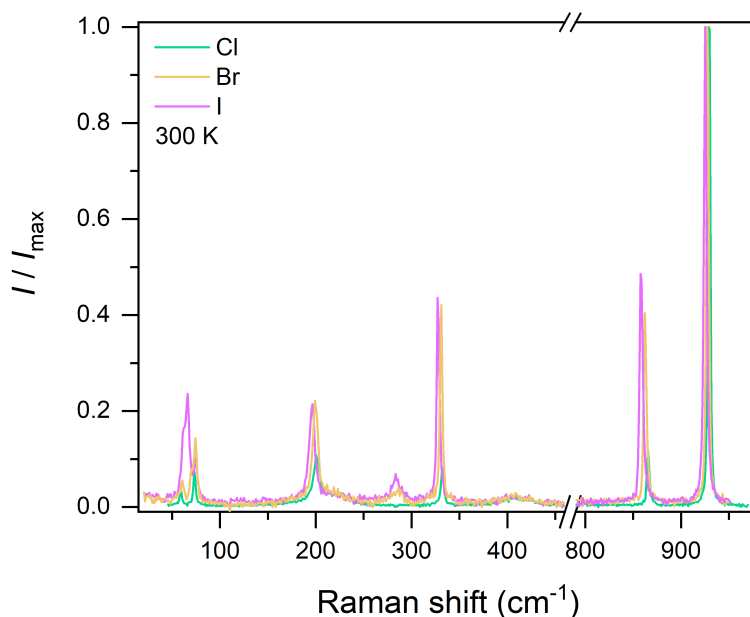


Abbildung 6.4: Unpolarisierte Raman-Spektren für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  (grün),  $\text{Br}$  (gelb) und  $\text{I}$  (rosa) bei 300 K. Die Intensitäten wurden auf die Mode mit der höchsten Intensität ( $\approx 930 \text{ cm}^{-1}$ ) normiert. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen.

Werden nun die Ramanspektren für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  und  $\text{I}$ ) bei Raumtemperatur miteinander verglichen, fällt auf, dass die Moden für  $X = \text{I}$  eine Rotverschiebung im Bereich von 4 bis  $8 \text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu  $X = \text{Cl}$  aufweisen. Dieser Umstand ist auf das Vorhandensein eines größeren und weicheren Halogenids (von  $\text{Cl}$  zu  $\text{I}$ ) zurückzuführen. Lediglich für die Gittermoden ( $\text{Cs1}$ ) kommt es zu einer leichten Blauverschiebung (2 bis  $3 \text{ cm}^{-1}$ ), während die Frequenzen für  $X = \text{Br}$  und  $\text{I}$  fast identisch sind.

Zudem ist die  $\text{O2 E}_{2g}$ -Mode für  $X = \text{Cl}$  bei Raumtemperatur nicht sichtbar. Letztere sollte im Raman Experiment nur beobachtbar sein, wenn die  $\text{Mo-O2-Mo}$  Brücke linear ist (Punktgruppe  $D_{3h}$ ). Deshalb kann dieser Umstand als Einrasten von einer dynamisch pseudolinearen hin zu einer statischen gewinkelten Pyromolybdateinheit  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$  (Punktgruppe  $C_{2v}$ ) und als Phasenübergang von  $P6_3/mmc$  zu  $Cmcm$  gesehen werden.

Die  $\text{A}_{1g}$ -Mode für  $\text{Mo1}$  ist in keinem Spektrum sichtbar, da diese auf Grund der polarisierten  $\text{E}_{2g}$ -Mode für  $\text{O2}$  depolarisiert ist. Die totalsymmetrische Auslenkung aller  $\text{O1}$  entlang  $[001]$  ( $6\times$ ,  $\text{A}_{1g}$ -Mode bei  $\approx 405\text{--}410 \text{ cm}^{-1}$ ) ist für alle drei Verbindungen nur als sehr schwache und breite Mode zu erkennen.

### 6.3.3 Vergleich der temperaturabhängigen Ramanspektren von $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$ ( $X = \text{Cl}$ , $\text{I}$ )

Es wurden temperaturabhängige unpolarisierte Ramanspektren im Bereich von 300 bis 15 bzw. 4 K für die Pulverproben der beiden Grenzfälle  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  aufgenommen (siehe Abbildung 6.5). Auch hier wurden die Intensitäten auf die Mode mit der höchsten Intensität ( $\approx 930 \text{ cm}^{-1}$ ) normiert.

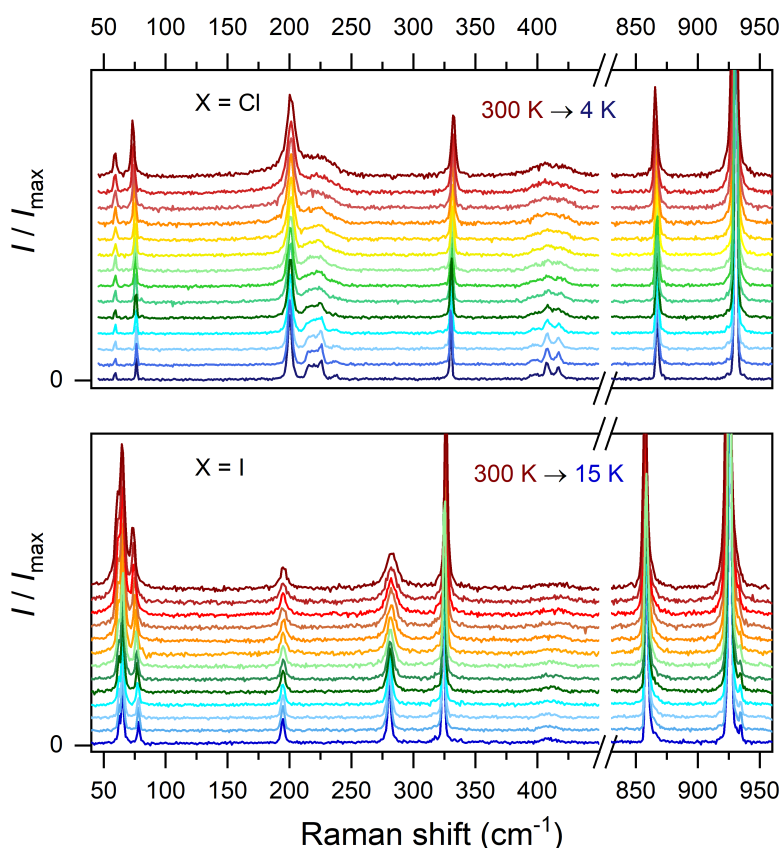


Abbildung 6.5: Unpolarisierte Ramanspektren für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  im Temperaturbereich von 300 K bis 15 K bzw. 4 K. Die Intensitäten wurden auf die Mode mit der höchsten Intensität ( $\approx 930 \text{ cm}^{-1}$ ) normiert. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen.

Die  $E_{2g}$ -Mode für O2 bei  $\approx 280 \text{ cm}^{-1}$  (Zuordnung siehe Tabelle 6.6) fehlt für  $X = \text{Cl}$  im gesamten Temperaturbereich. Für  $X = \text{I}$  ist diese Bande bei hohen Temperaturen breit und wird zu tiefen Temperaturen hin scharf. Zusätzlich werden, bedingt durch die Symmetriereduktion für  $X = \text{Cl}$ , 3+1 Moden bei  $\approx 220 \text{ cm}^{-1}$  und zwei weitere Moden bei  $\approx 410 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb von 100 K sichtbar.

Dementsprechend erfolgt für  $X = \text{Cl}$  die Symmetriereduktion mit abnehmender Temperatur nur sehr langsam. Bei einer Reduktion der Symmetrie von  $P6_3/mmc$  hinzu  $Cmcm$  werden die  $E_{2g}$ -Moden in je eine  $A_g$ - und eine  $B_{1g}$ -Mode aufgespalten und die  $A_{1g}$ -Moden in  $A_g$ -Moden umgewandelt. Da auch hier in Backscattering Geometrie gemessen wurde, kann die Aufspaltung der  $E_{1g}$ - in  $B_{2g}$ - und  $B_{3g}$ -Moden auf Grund von zu geringer Intensität vernachlässigt werden.

Die 3+1 Moden bei  $\approx 220 \text{ cm}^{-1}$  für  $X = \text{Cl}$  (siehe Abbildung 6.5) können folgendermaßen zugeordnet werden: Die Mode bei  $200 \text{ cm}^{-1}$  kann der Kombinationsschwingung der Hetero-Honigwabe ( ${}^2_{\infty}[\text{Cs}_2\text{Cl}]$ ) mit  $A_g$  Charakter zugeordnet werden, während die beiden Moden mit vergleichbarer Intensität bei  $216 \text{ cm}^{-1}$  und  $220 \text{ cm}^{-1}$  den entsprechenden  $B_{1g}$ -Moden zugeordnet werden können. Für die Verschiebung des verbrückenden Sauerstoff O2 der gewinkelten Pyromolybdateinheit werden die Moden mit  $A_g$  Charakter bei  $225 \text{ cm}^{-1}$  und mit  $B_{1g}$  Charakter bei  $238 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die Mode bei  $\approx 410 \text{ cm}^{-1}$  stellt bei Raumtemperatur in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  die Verschiebung aller sechs O1 entlang  $[001]$  da. Durch die Symmetriereduktion bei tiefen Temperaturen kommt es zur Aufspaltung der Lage O1 in O1a (8f) und O1b (16h), was sich in den zwei Hauptmoden  $A_g$  ( $408 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $B_{1g}$  ( $417 \text{ cm}^{-1}$ ) bemerkbar macht.

Die Verbreiterung der  $E_{2g}$ -Mode von O2 für  $X = \text{I}$  kann als Hinweis gesehen werden, dass bei Raumtemperatur eine Dynamik vorliegt, wobei das Pyromolybdat im statistischen Mittel linear in der Punktgruppe  $D_{3h}$  vorliegt. Mit sinkender Temperatur friert die Struktur ein und die  $E_{2g}$ -Mode von O2 wird scharf.

Für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  wurden die Moden der temperaturabhängigen Messungen mit Lorentzfits mit Hilfe des Programms Origin [58] angepasst. Für die Moden bei  $\approx 860 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\approx 330 \text{ cm}^{-1}$  und  $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$  sind die Temperaturabhängigkeit der Frequenz, der Halbwertsbreiten (FWHM = full width at half maximum) und die integralen Intensitäten in Abbildung 6.6 gezeigt.

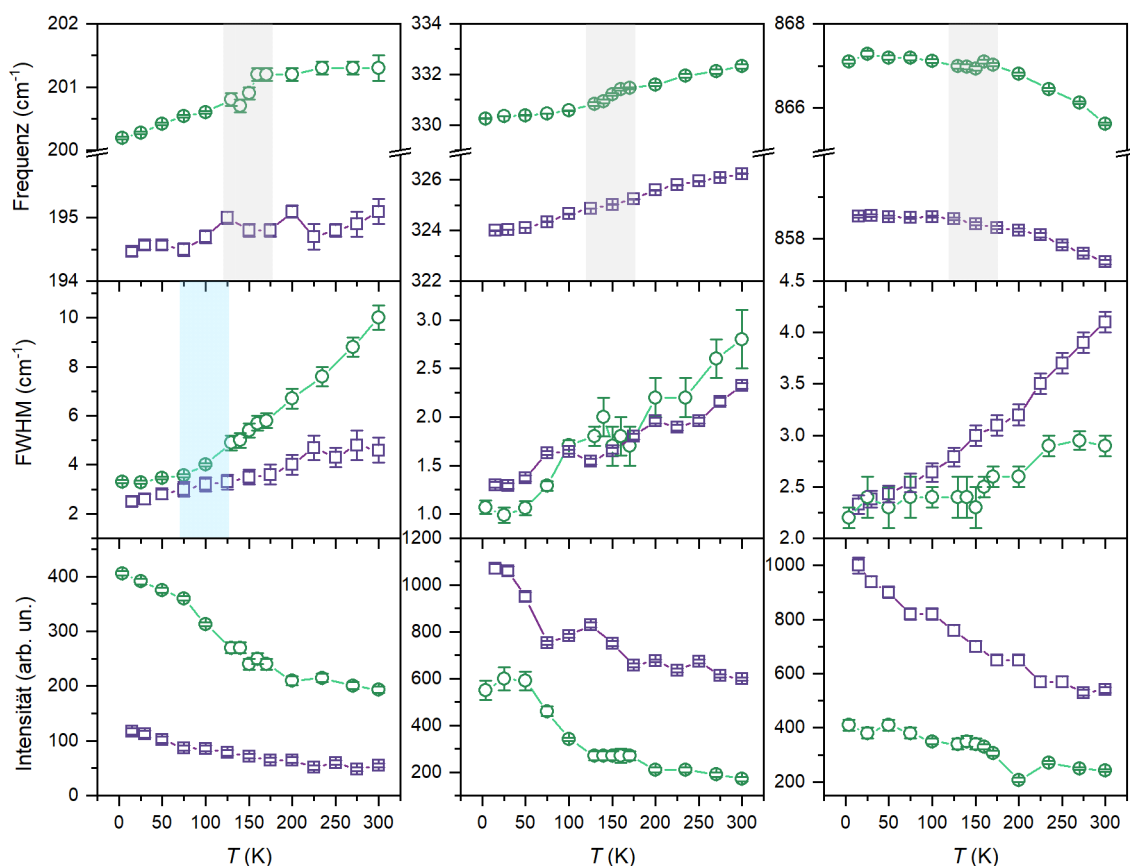


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der Frequenz, Halbwertsbreite (FWHM) und der integralen Intensität für ausgewählte Moden. Die Ramanspektren der Pulverproben von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  (grün) und  $\text{I}$  (violett) im Temperaturbereich von 300 K bis 15 K bzw. 4 K sind in Abbildung 6.5 gezeigt. Bereiche, die im Text weiter erläutert werden, sind farbig markiert. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen.

Die Mo–O1 Streckschwingung bei circa  $860 \text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 6.6 rechts) zeigt in beiden Fällen einen typischen Anstieg der Frequenz, bzw. eine hypsochrome Verschiebung der Moden mit abnehmender Temperatur. Ab 150 K wird jeweils ein Plateau mit konstantem Wert erreicht (siehe auch Temperaturabhängigkeit der Gitterkonstanten für 100 K, Abbildung 8.25 im Anhang). Die Halbwertsbreite ist für  $X = \text{I}$  bei hohen Temperaturen um den Faktor 1.5 höher als für  $X = \text{Cl}$ . Für die integrale Intensität werden in etwa doppelt so hohe Werte für  $X = \text{I}$  erhalten.

Für die Moden bei  $\approx 330 \text{ cm}^{-1}$  (Deformationsschwingung, Abbildung 6.6 mittig) und  $200 \text{ cm}^{-1}$  (Kombinationsschwingung Hetero-Honigwabe, Abbildung 6.6 links) wird dagegen eine anormale Temperatur-

abhängigkeit der Frequenz beobachtet. Dieses ist für  $X = \text{Cl}$  deutlich stärker ausgeprägt als für  $X = \text{I}$ . Zudem wird für  $X = \text{Cl}$  jeweils ein Wendepunkt bei  $\approx 150 \text{ K}$  erhalten (siehe grauer Bereich in Abbildung 6.6). Für die Deformationsschwingung bei  $\approx 330 \text{ cm}^{-1}$  sind die Halbwertsbreiten für  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  vergleichbar, die integrale Intensität ist auch hier für  $X = \text{I}$  um den Faktor 2 größer. Im Vergleich zu den Molybdatschwingungen, kommt es für die Mode bei  $\approx 200 \text{ cm}^{-1}$  in der Ebene (Kombinationsschwingung Hetero-Honigwabe) zu größeren Abweichungen. Die Halbwertsbreite nimmt für  $X = \text{Cl}$  ab dem Wendepunkt bei  $100 \text{ K}$  im Vergleich zu  $X = \text{I}$  deutlich zu (siehe blauer Bereich in Abbildung 6.6) und erreicht bei hohen Temperaturen einen um den Faktor drei höheren Wert, was auf strukturelle Instabilitäten hinweist. Zudem ist die integrale Intensität hier für  $X = \text{Cl}$  um den Faktor zwei größer als für  $X = \text{I}$ .

Die Daten zeigen, durch die barthochrome Verschiebung der Moden in der  $ab$ -Ebene (Hetero-Honigwabe), schon für  $X = \text{I}$  eine Instabilität der Struktur an, die aber nur für  $X = \text{Cl}$  zu einem Phasenübergang führt (Übergangstemperatur:  $150 \text{ K}$ , Aufspaltung der Moden siehe Abbildung 6.5).

### 6.3.4 Zuordnung der Gitterschwingungen für $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{ACl}$

Es wurden unpolarisierte Ramanspektren von  $\text{Cs}_{1.1}\text{K}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Cl}$  und  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{RbCl}$  als Pulverprobe bei Raumtemperatur ( $300 \text{ K}$ ) gemessen und im Vergleich zu  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  untersucht. Die Spektren sind oberhalb von  $150 \text{ cm}^{-1}$  vergleichbar (siehe Abbildung 8.27 im Anhang). Die Frequenzen der einzelnen Moden aus Lorentzfits sind in Tabelle 6.7 im Anhang zu finden. Unterhalb von  $100 \text{ cm}^{-1}$  wird der Beitrag der Alkalimetallkationen deutlich, was in Abbildung 6.7 gezeigt ist. Dieser Bereich beinhaltet zusätzlich zur  $E_{2g}$ -Mode (Mo) zwei Moden, die der Auslenkung aus der  $A1$ -Lage zuzuschreiben sind.

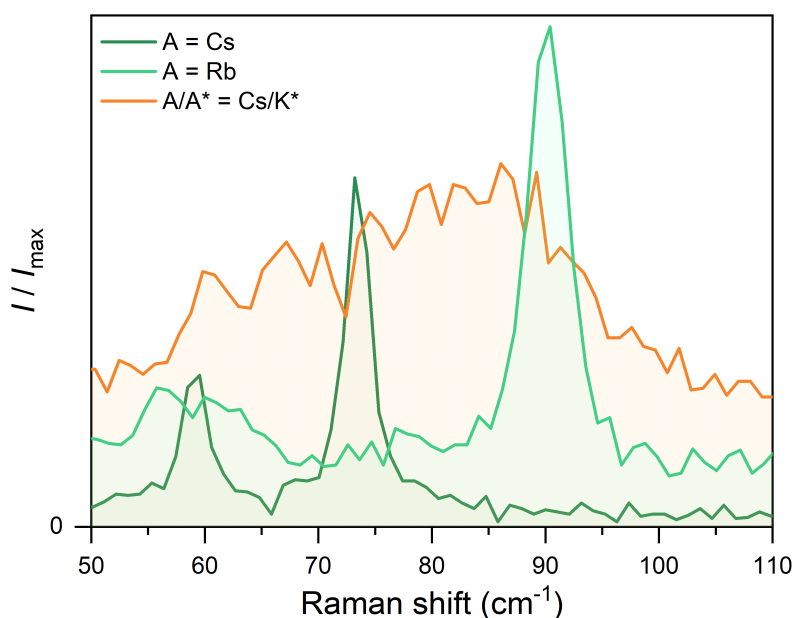


Abbildung 6.7: Unpolarisierte Ramanspektren der Pulverproben von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{RbCl}$  und  $\text{Cs}_{1.1}\text{K}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Cl}$  bei  $300 \text{ K}$  im Bereich der Gittermoden bis  $110 \text{ cm}^{-1}$ .

Lage	A = Cs	A = Cs	A/A* = Cs/K*	A/A* = Cs/K*	A = Rb	A = Rb
	A <sub>1g</sub>	E <sub>2g</sub>	A <sub>1g</sub>	E <sub>2g</sub>	A <sub>1g</sub>	E <sub>2g</sub>
O1	929 cm <sup>-1</sup> ≈410 cm <sup>-1</sup>	929 cm <sup>-1</sup> 866 cm <sup>-1</sup> 332 cm <sup>-1</sup>	930 cm <sup>-1</sup> ≈410 cm <sup>-1</sup>	930 cm <sup>-1</sup> 865 cm <sup>-1</sup> 333 cm <sup>-1</sup>	934 cm <sup>-1</sup> ≈420 cm <sup>-1</sup>	934 cm <sup>-1</sup> 869 cm <sup>-1</sup> 336 cm <sup>-1</sup>
O2	-	★	-	291 cm <sup>-1</sup>	-	291 cm <sup>-1</sup>
Mo	★	★	★	△	★	61 cm <sup>-1</sup>
A1	73 cm <sup>-1</sup>	59 cm <sup>-1</sup>	△	△	90 cm <sup>-1</sup>	56 cm <sup>-1</sup>
A/Cl	-	201 cm <sup>-1</sup>	-	203 cm <sup>-1</sup>	-	204 cm <sup>-1</sup>

Tabelle 6.7: Frequenzen der Moden für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{RbCl}$  und  $\text{Cs}_{1.1}\text{K}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Cl}$  aus Lorentz-Fits der Raman-Spektren gemessen an Pulverproben bei 300 K. ★ wurden nicht beobachtet. △ werden im Haupttext erläutert.

Allgemein sind die Moden von  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{RbCl}$  im Vergleich zu  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  um 3–10 cm<sup>-1</sup> hypsochrom verschoben. Die größte Abweichung ergibt sich für die A<sub>1g</sub>-Mode (Auslenkung A1-Lage siehe Tabelle 6.7) mit 17 cm<sup>-1</sup>. Gleichzeitig erfolgt hier für die E<sub>2g</sub>-Mode (A1-Lage) eine geringe bathochrome Verschiebung (siehe Abbildung 6.7 und Tabelle 6.7). Für  $\text{Cs}_{1.1}\text{K}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Cl}$  und  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  liegt allgemein eine Abweichung im Bereich von 1–2 cm<sup>-1</sup> vor. Der Bereich der Gittermoden unterhalb von 100 cm<sup>-1</sup> weist für  $\text{Cs}_{1.1}\text{K}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Cl}$  keine aufgelösten Moden für die Alkalimetalle auf. Auf Grund der statistischen Verteilung der Alkalimetallkationen kommt es hier zu diffusen Streuprozessen (in Tabelle 6.7 mit △ markiert). Im Gegensatz zu  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  weisen die A<sub>1g</sub>-Moden bei 291 cm<sup>-1</sup> (O2) für  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{RbCl}$  und  $\text{Cs}_{1.1}\text{K}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Cl}$  eine geringe Intensität auf. Dementsprechend wird durch Substitution von Cs mit Rb bzw. K im Verhältnis 2:1 die hexagonale Struktur in der chloridischen Spezies erhalten.

## 6.4 Spezifische Wärme von $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$

Für die Beschreibung der longitudinalen und transversalen Beiträge der Phononen wurden spezifische Wärmedaten für die Grenzfälle  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$  (X = Cl, I) erhoben. Aus den jeweiligen Pulverproben wurden Pellets mit Hilfe eines Presswerkzeugs (8 mm Durchmesser, 5 t) hergestellt. Das Pellet der Probe  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$  wurde in einer evakuierten Quarzglassampulle bei 2/3 der Temperatur des Schmelzpunktes (≈ 370 °C) getempert. Es wurde jeweils ein Bruchstück des Pellets für die Messung der spezifischen Wärme  $C_p$  im Temperaturbereich von 2–300 K verwendet. Die Daten wurden mit einem kombinierten *Einstein-Debye*-Modell, siehe Gleichungen 2.2-2.5 angepasst. [60] Nach dem *Dulong-Petit*-Gesetz wurde die Gesamtzahl der Moden  $n_i$  auf das dreifache der Anzahl an Atomen pro Formeleinheit ( $3n_{\text{Formeleinheit}} = n_{\text{gesamt}} = 39$ ) festgesetzt, was der Hochtemperaturgrenze ( $3n_{\text{Formeleinheit}}R$ ) entspricht. [61] Die Anpassung wurde mit Hilfe des Programms Origin [58] (Levenberg Marquardt Iterationsalgorithmus) durchgeführt. Die Messdaten inklusive der Fits sind in Abbildung 6.8 als  $C_p/T$  Auftragung gezeigt.

Für die Anpassung wurden eine Debye- ( $\theta_D$ ) und vier Einstein-Temperaturen ( $\theta_{E_i}$ ) verwendet. Der Startwert für  $\theta_D$  wurde aus einem linearen Fit von  $C_p/T$  gegen  $T^2$  bei niedrigen Temperaturen ( $\lesssim 20$  K) bestimmt. Die Parameter aus der Anpassung sind in Tabelle 6.8 zu finden. Die Moden im Hochtemperaturbereich mit  $\theta_{E_{3,4}}$  beziehen sich auf das Dimolybdat  $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ . Hierbei sind die Werte von  $\theta_{E_3} \approx 330$  K und  $\theta_{E_4} \approx 950$  K nur abhängig vom Molybdat und können allgemein als Richtwerte für Orthomolybdate genutzt werden. Dagegen ist  $\theta_{E_2}$  stark vom Gegenion (hier Cs<sup>+</sup>) abhängig. Die Einsteintemperaturen sind vergleichbar mit den publizierten Werten von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\cdot\text{MoO}_3$  [45], während es

signifikante Abweichungen zu den untersuchten Molybdaten in [60] gibt.

Bei tiefen Temperaturen dominieren die Gittermoden, die sich aus der Auslenkung von Cs1, Cs2 und X ergeben. Dementsprechend kommt es durch das unterschiedliche Anion X zu einer deutlichen Verschiebung der Temperaturen  $\theta_D$  und  $\theta_{E1,2}$  von bis zu -15 K im Vergleich von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$  zu  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$ . Zudem entspricht die Debyetemperatur von X = Cl in etwa dem Wendepunkt der Halbwertsbreite für die kombinierte Mode des Hetero-Honigwabennetzes im temperaturabhängigen Ramanexperiment ( $\approx 100$  K, siehe Abbildung 6.6, blauer Bereich).

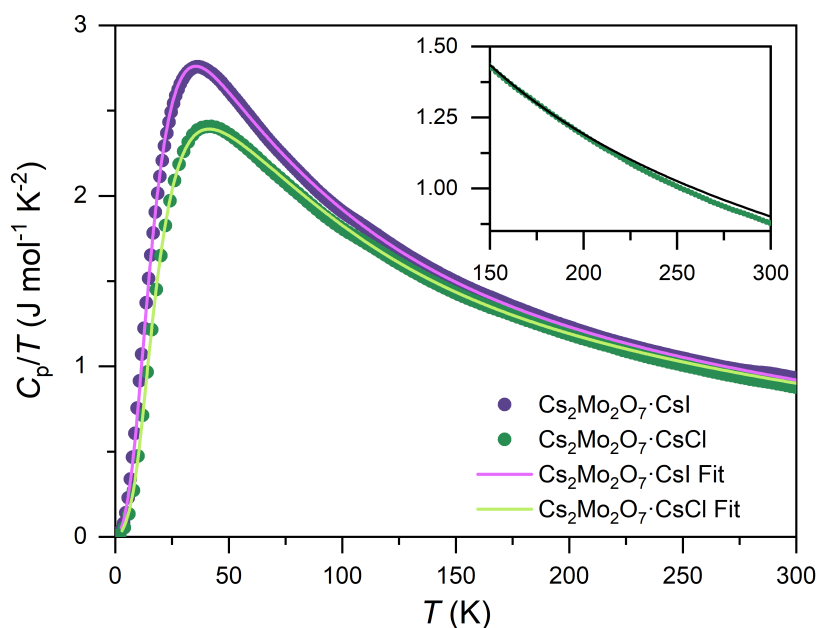


Abbildung 6.8: Auftragung  $C_p/T$  der Daten aus der spezifischen Wärme in Messpunkten für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit X = Cl (grün) und I (violett). Zusätzlich sind als Linie die Fits aus den *Debye-Einstein* Anpassungen aufgetragen. Als Inset ist der Temperaturbereich ab 150 K mit der Abweichung der Fit-Daten (hier in schwarz) von den experimentellen Daten für X = Cl gezeigt. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen.

X	$\theta_D$	$n_D$	$\theta_{E1}$	$n_{E1}$	$\theta_{E2}$	$n_{E2}$	$\theta_{E3}$	$n_{E3}$	$\theta_{E4}$	$n_{E4}$
Cl	78 K	3*	86 K	8.3	149 K	8.9	332 K	8.8	948 K	10.0
I	64 K	3*	78 K	8.3	127 K	9.3	335 K	9.6	936 K	8.8

Tabelle 6.8: Parameter aus der Anpassung der spezifischen Wärmedaten für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit X = Cl und I nach dem kombinierten *Debye-Einstein*-Modell. \* wurden nicht verfeinert. Für  $\theta_D$  und  $\theta_{E1-3}$  ist der Fehler kleiner 3 K, für  $\theta_{E4}$  beträgt der Fehler  $\pm 10$  K. Die Fehler für die Anzahl der Einsteinmoden liegen bei  $\pm 0.1$ .

Für X = I konnten die Daten im gesamten Temperaturbereich mit Hilfe des *Debye-Einstein*-Fits abgebildet werden. Für X = Cl weicht der Fit oberhalb des Phasenübergangs ( $\approx 150$  K) deutlich von den experimentellen Werten ab. Der Inset in Abbildung 6.8 verdeutlicht die Abweichung für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  bei hohen Temperaturen. Mit Hilfe des Programms Origin [58] wurden die experimentellen  $C_p/T$  Daten von den Fitdaten abgezogen. Eine Integration im Bereich von 175-300 K ergab für die Differenz eine Fläche von  $\approx 0.45$  kJ/mol, welche  $\Delta H$  des graduellen Phasenübergang von  $P6_3/mmc$  zu  $Cmcm$  zugeordnet werden kann.

## 6.5 Zusammenfassung

Die Verbindungen  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) wurden auf einen Phasenübergang mittels Tieftemperaturröntgenbeugung und Ramanspektroskopie untersucht. Für  $X = \text{Cl}$  konnte ein struktureller Phasenübergang bei  $\approx 150$  K von  $P6_3/mmc$  in  $Cmcm$  beobachtet werden. Dieser geht mit einer Verzerrung der Hetero-Honigwabe, einer Auslenkung der verbrückenden O2-Lage und damit einer Winkelung der Pyromolybdateinheit einher. Auf Grund der sterischen Hinderung durch die apikale Cs1-Lage, bleibt die ekliptische Konformation erhalten. Mit Hilfe von polarisierten Ramanspektren an einem Einkristall von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$  konnten über gruppentheoretische Überlegungen die Moden den einzelnen Schwingungen zugeordnet werden. Die spezifischen Wärmedaten von  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  wurden mit einem kombinierten *Debye-Einstein*-Modell angepasst. Hierbei werden die energiereicheren optischen Phononen (Fundamentalmode von Mo–O) wirksam von den Streuprozessen (Anharmonizitäten) entkoppelt. Dementsprechend konnte die anomale Frequenzerniedrigung der Phononen hin zu tiefen Temperaturen im Ramanexperiment nur für Moden bei niedrigeren Frequenzen beobachtet werden. Diese Anomalie ist auf Multiphononenzerfallsprozesse von optischen zu akustischen Moden zurückzuführen. Der Sprung in der Frequenz der temperaturabhängigen Ramanspektren von  $X = \text{Cl}$  bei 150 K entspricht dem Phasenübergang. Diese Anomalien sind für  $X = \text{I}$  nur in abgeschwächter Form zu beobachten. Dementsprechend verhindert das weichere polarisierbare Iodid die gewinkelte Konformation für das Pyromolybdat. Hier ist die Mode für die lineare Mo–O2–Mo Schwingung bis hin zu 4 K sichtbar, während für  $X = \text{Cl}$  diese Mode schon bei Raumtemperatur nicht beobachtet wird, weshalb hierüber über die Konformation des Pyromolybdates entschieden werden kann.

# 7 Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

## 7.1 Literaturüberblick

Für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurde bereits in der Literatur die Struktur bestimmt. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_13$  in der Langbeinitstruktur. [42] Der Strukturtyp der Langbeinite geht auf das natürliche Mineral  $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  zurück. [211] Die Gruppe der Langbeinite umfasst Strukturen mit der allgemeinen Summenformel  $\text{A}_2\text{B}_2(\text{TO}_4)_3$ . Hierbei können für  $\text{A}^+$  Alkalimetalle, Tl und  $(\text{NH}_4)$ , für  $\text{B}^{2+}$  Erdalkalimetalle und Übergangsmetalle und für  $(\text{TO}_4)^{n-}$  Sulfate [212–214], Phosphate [215, 216] und Molybdate [42, 217, 218] enthalten sein. Während die  $[\text{TO}_4]^{n-}$ -Tetraeder nahezu unverzerrt vorliegen, kommt es für die oktaedrisch koordinierten Übergangsmetallionen ( $\text{B}^{2+}$ ) zu einer Verzerrung, wobei  $\text{B}^{2+}$  aus dem Zentrum ausgelenkt wird. [219] Die Auslenkung ist für Sulfate untersucht und abhängig von der Größe und Elektronegativität von  $\text{B}^{2+}$ . [219] Langbeinite können bis hin zu tiefen Temperaturen strukturellen Phasenumwandlungen durchlaufen, welche in Phasen mit ferroelektrischen und ferroelastischen Eigenschaften resultieren. [220, 221] Dabei werden die Langbeinite in folgende Klassen eingeteilt. Verbindungen vom Typ 1 durchlaufen die Phasenumwandlungen  $P2_13$  über  $P2_1$  über  $P1$  zu  $P2_12_12_1$ , während Verbindungen vom Typ 2 direkt in  $P2_12_12_1$  übergehen. [220] Zusätzlich existieren Verbindungen, welche keine strukturellen Phasenumwandlungen durchlaufen. [220] Diese sind, bei Vorhandensein von magnetischen Ionen, in Bezug auf physikalische Eigenschaften von Interesse.

Langbeinite in der Raumgruppe  $P2_13$  sind auf Grund der Anordnung der Übergangsmetalle, welche durch ein doppeltes Trilliumgitter beschrieben werden können [222], interessant. Diese Trilliumstruktur ist eine dreidimensionale Struktur bestehend aus gleichseitigen eckenverknüpften Dreiecken, welche starke geometrische Frustration begünstigen.  $\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$  wurde bereits als  $S = 1$  System untersucht und ist ein potentieller Kandidat für eine Quantenspinflüssigkeit mit bestätigten kontinuierlichen Spinanregungen. [222, 223]  $\text{KSrFe}_2(\text{PO}_4)_3$  mit  $S = 5/2$  wird als Spinflüssigkeit beschrieben. [224] Für das einfache frustrierte Trilliumgitter mit antiferromagnetischen Wechselwirkungen, wurde mit Hilfe des klassischen Heisenbergmodells ein langreichweitige magnetische Ordnung  $\left(k = \left(\frac{2\pi}{3a_0}, 0, 0\right)\right)$  unterhalb der Curie-Weiss Temperatur vorhergesagt. [225, 226]

Die Verbindung  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{HCOO})_3]$  mit  $S = 5/2$  besteht in Bezug auf Mn aus einem einfachen Trilliumnetzwerk und ist auf Grund der geometrischen Frustration und der daraus resultierenden hohen Entartung des Grundzustands in Bezug auf magnetokalorisches Verhalten untersucht worden. [227] Langbeinite, welche bei tiefen Temperaturen keine Phasenumwandlung durchlaufen, können durch die geometrische Frustration als potentielle magnetokalorische Materialien angesehen werden. Solche Verbindungen, die einen Kühleffekt insbesondere im Bereich von  $\approx 20$  K aufweisen, können zukünftig bei der Verflüssigung von  $\text{H}_2$  eine wichtige Rolle spielen. [228–230] Zudem werden Systeme für die Kühlung von Super- und Quantencomputern benötigt. [231, 232] Verbindungen, die bezüglich ihrer magnetokalorischen Eigenschaften untersucht wurden, beinhalten oft seltene Erden, wie zum Beispiel  $\text{R}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Nd}$ ,

Dy) [233],  $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  [234] und  $\text{Gd}_{3-x}\text{R}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Nd}, \text{Sm}$  und  $\text{Dy}$ ) [235]. Auf Grund der Kosten und Verfügbarkeit von Lanthanoiden und Actinoiden [236], werden Alternativen gesucht.

In diesem Kapitel werden die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  untersucht. Neben der Strukturbeschreibung mittels Röntgenbeugung wurden hierfür zur Beschreibung der magnetischen Eigenschaften Magnetisierungskurven, Suszeptibilitätsdaten und spezifische Wärmedaten erhoben. Für eine Beschreibung der elektronischen Zustände von  $\text{Fe}^{2+}$  wurden zudem Angular Overlap Model Berechnungen durchgeführt und Mössbauerspektren gemessen.

## 7.2 Synthese und Struktur von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die Synthese von  $\text{FeMoO}_4$  und  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  wurde bereits in den Kapiteln 2 und 3 erläutert. Um  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  herzustellen, wurden  $\text{FeMoO}_4$  und  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  im molaren Verhältnis 2:1 in einer evakuierten Quarzglasampulle bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  für 7 d in einer Festkörperreaktion umgesetzt. Erhalten wurde ein dunkelrotes Pulver, welches röntgenographisch untersucht wurde (siehe Abbildung 7.1).

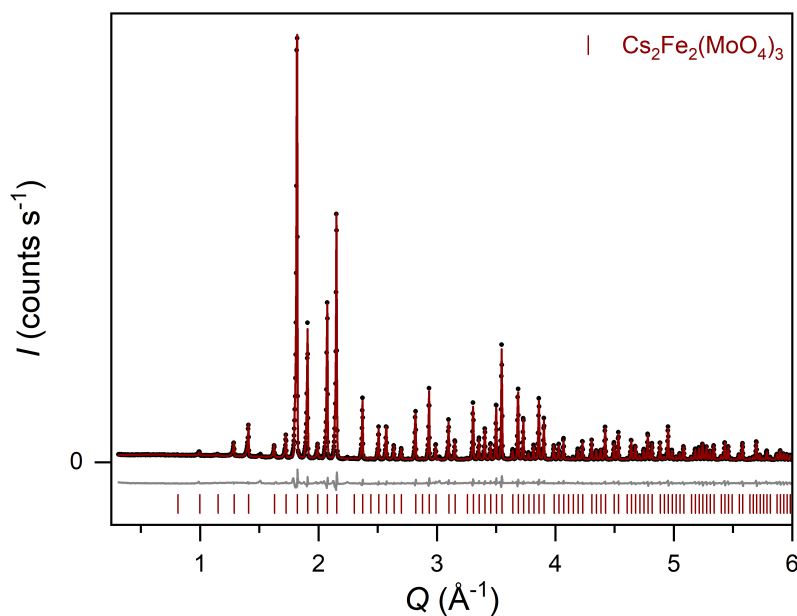


Abbildung 7.1: Rietveld-Verfeinerung von PXR-Daten für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  aus der Festkörperreaktion von  $\text{FeMoO}_4$  und  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  im molaren Verhältnis 2:1. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in braun, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in braun gezeigt sind.

Die Pulverdaten wurden ausgehend von dem Strukturmodell von T. Namsaraeva *et al.* [42] angepasst. Die röntgenographischen Daten, sowie Lageparameter und  $B_{\text{iso}}$ -Werte sind in den Tabellen 7.1 und 7.2 zu finden.

$\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	
Raumgruppe	$P2_13$
$Z$	4
$a$ (Å)	10.91120(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1299.024(9)
$M$ (g/mol)	857.314
$\rho$ (g/cm <sup>-3</sup> )	4.38
$R_{\text{wp}}$	7.65
gof	0.03

Tabelle 7.1: Gitterkonstanten für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Zusätzlich sind die molare Masse  $M$ , die Anzahl an Formeleinheiten  $Z$ , die kristallographische Dichte  $\rho$ , sowie der  $R_{\text{wp}}$  und gof Wert für die Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten gegeben.

	Wyckoff	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}$ (Å <sup>2</sup> )
Cs1	$4a$	0.1788(1)	0.3212(1)	0.6788(1)	1.83(5)
Cs2	$4a$	0.4578(2)	0.9578(2)	0.5422(2)	1.83(5)
Mo1	$12b$	0.3009(2)	0.6240(2)	0.5262(2)	0.58(5)
Fe1	$4a$	0.3373(3)	0.3373(3)	0.3373(3)	0.43(8)
Fe2	$4a$	0.6125(3)	0.6125(3)	0.6125(3)	0.43(8)
O1	$12b$	0.276(1)	0.484(1)	0.448(1)	1.4(2)
O2	$12b$	0.455(1)	0.672(1)	0.523(1)	1.4(2)
O3	$12b$	0.251(1)	0.605(1)	0.678(1)	1.4(2)
O4	$12b$	0.207(1)	0.731(1)	0.450(1)	1.4(2)

Tabelle 7.2: Kristallographische Daten für die Anpassung der Pulverdaten mittels Rietveld-Verfeinerung von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Die Struktur kristallisiert in der Langbeinitstruktur. Hierbei liegt eine Eckenverknüpfung von  $[\text{FeO}_6]$ -Polyedern mit  $[\text{MoO}_4]$ -Tetraedern vor, weshalb diese Verbindungen den komplexen Orthomolybdaten zuzuordnen ist. Alternativ kann die Struktur dem in der Literatur für  $\text{K}_2\text{Ni}_2(\text{SO}_4)_3$  [222] beschriebenen doppelten Trilliumnetzwerk zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich um eine Verknüpfung von zwei einzelnen Trilliumgittern, bestehend aus Fe1 bzw. Fe2 (siehe Abbildung 7.2, mit  $d(\text{Fe1}-\text{Fe1}) = 6.782(5)$  Å und  $d(\text{Fe2}-\text{Fe2}) = 6.693(5)$  Å). Die Verknüpfung zwischen Fe1 und Fe2 ist hierbei der kürzeste Abstand mit  $d(\text{Fe1}-\text{Fe2}) = 5.201(5)$  Å.

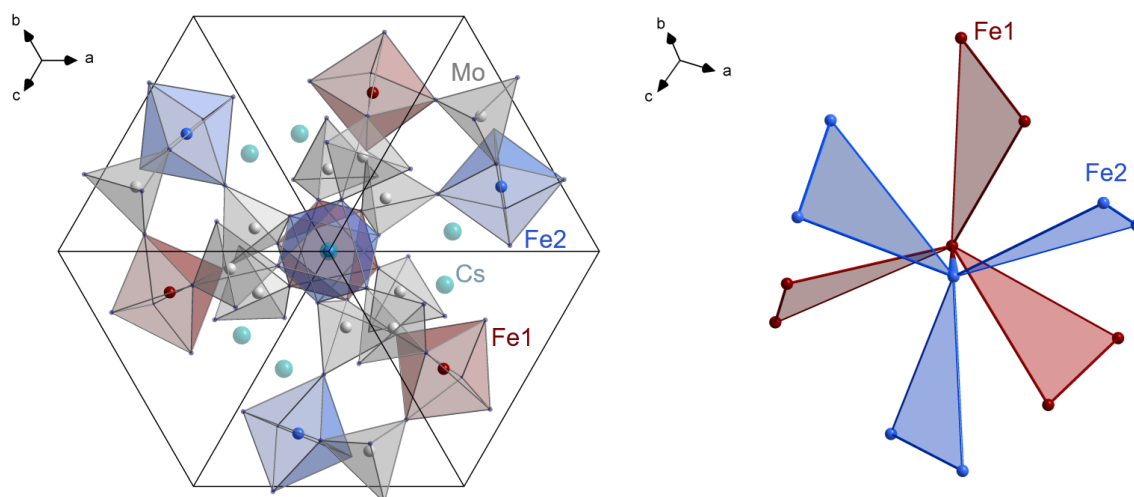


Abbildung 7.2: Links ist die Elementarzelle von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und rechts ist das doppelte Trilliumnetzwerk bezogen auf die Verknüpfung von Fe1 und Fe2 gezeigt.

Da es sich bei der Raumgruppe  $P2_13$  um eine azentrische Raumgruppe handelt, können die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen entlang der Raumdiagonalen  $[111]$  verschoben sein. Die Auslenkung aus dem Zentrum des Oktaeders kann wie folgt quantifiziert werden. Hierfür wurde der Abstand Fe zum Schwerpunkt der Sauerstoffdreiecksflächen gebildet (Einführung Dummyatom mit Hilfe des Programms Diamond [83],  $\text{D}_i\{\text{O}_i\}$  mit  $i = 1-4$ ). Die interatomaren Abstände und Winkel, sowie die Koordination der kristallographisch unterscheidbaren Fe Lagen sind in Abbildung 7.3 gezeigt. Während Fe2 innerhalb des Fehlers den gleichen Abstand zwischen beiden Dummyatomen aufweist und somit im Zentrum des Oktaeders liegt, beträgt die Abweichung im Abstand für Fe1  $\approx 0.2 \text{ \AA}$ . In einem idealen Oktaeder sollten alle Fe–O Abstände gleichlang sein und  $\Theta = 54.74^\circ$  betragen. Für beide Fe-Lagen kommt es zu einer Abweichung in den interatomaren Abständen und Winkeln. Hieraus ergibt sich eine Verzerrung für beide  $[\text{FeO}_6]$ -Polyeder, die zu einer Streckung (Fe1) beziehungsweise Stauchung (Fe2) des Oktaeders führen.

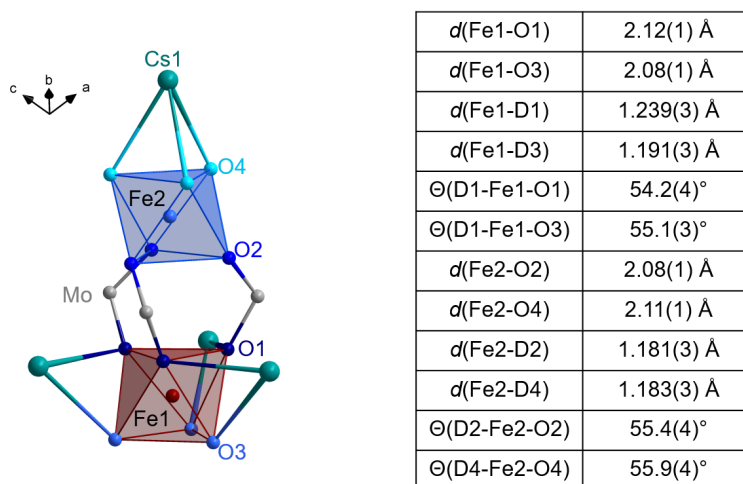


Abbildung 7.3: Koordination der zwei kristallographisch unterscheidbaren Fe-Lagen, sowie interatomare Abstände und Winkel der  $[\text{FeO}_6]$ -Polyeder in  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

## 7.3 Beschreibung der elektronischen Zustände für Eisen in $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die Strukturverfeinerung von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  erlaubte eine detaillierte Beschreibung der Struktur. Hieraus lässt sich die unterschiedliche Verzerrung der  $[\text{FeO}_6]$ -Polyeder quantifizieren. Somit sollten in einem nächsten Schritt die elektronischen Zustände der unterschiedlichen Eisenlagen im Rahmen der Ligandenfeldtheorie analysiert werden.

### 7.3.1 Angular Overlap Modell Berechnungen

Im Rahmen des Angular Overlap Modells wurden mit Hilfe des Programms CAMMAG [79–81] die elektronischen Grundzustände der beiden Fe-Lagen bestimmt. Hierfür wurden Rechnungen auf Grundlage der jeweiligen  $[\text{FeO}_6]$ -Polyeder der Raumtemperaturstruktur (siehe Kapitel 7.2) im paramagnetischen Bereich durchgeführt. Weitere Informationen sind in Kapitel 2.3.3 zu finden.

Durch das trigonal verzerrten Ligandenfeld mit  $C_{3v}$ -Symmetrie um  $\text{Fe}^{2+}$  ( $S = 2$ ) kommt es zur Aufspaltung des entarteten Grundzustandes  ${}^5T_{2g}$  ( $O_h$ -Symmetrie) in ein Dublett  ${}^5E$  und ein Singulett  ${}^5A_1$ . Das Dublett kann Fe1 (Streckung) und das Singulett Fe2 (Stauchung, jeweils entlang der dreizähligen Achse [111]) zugeordnet werden (siehe auch geometrische Betrachtung in Abbildung 7.3). Die irreduzible Darstellung in der *Bethe*-Notation (Berücksichtigung Spin-Bahn-Kopplung) ergibt für die Grundzustände  $\Gamma_3$  (Fe1, zweifach entartet) und  $\Gamma_1$  (Fe2, nicht entartet). Dementsprechend wird nur für Fe1 ein magnetischer Grundzustand erwartet.

Mit Hilfe des Angular Overlap Modells wurden zudem die effektiven magnetischen Momente  $\mu_{\text{eff}}$  für die beiden paramagnetischen Fe-Lagen berechnet. Diese sind in Abbildung 7.4 gegen die Temperatur aufgetragen. Bei 300 K wird für beide Fe-Lagen ein Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 5.51 \mu_{\text{B}}$  erhalten, welcher größer ist, als der theoretische Wert aus der Spin-Only Formel [237] ( $4.9 \mu_{\text{B}}$ ). In der Literatur wird dieser Umstand für  $\text{Fe}^{2+}$  auf orbitale Beiträge zurückgeführt. [238] Unterhalb von 20 K nimmt  $\mu_{\text{eff}}$  für Fe2 stark ab, während für Fe1 nur eine vergleichsweise geringe Abnahme berechnet wurde. Für Fe1 liegt eine *easy-axis*-Anisotropie (entlang [111]) vor, während für Fe2 eine *easy-plane*-Anisotropie (senkrecht zu [111]) vorliegt. In Abbildung 7.4 sind unten für drei Temperaturen ( $T = 2, 20$  und  $100$  K) die *easy-plane* und *easy-axis* Anisotropie bezogen auf  $\mu_{\text{eff}}$  für die Fe-Lagen als Ellipsoide dargestellt. Hier kommt es unterhalb von 20 K zu einer deutlichen Unterscheidung zwischen diesen beiden kristallographischen Lagen.

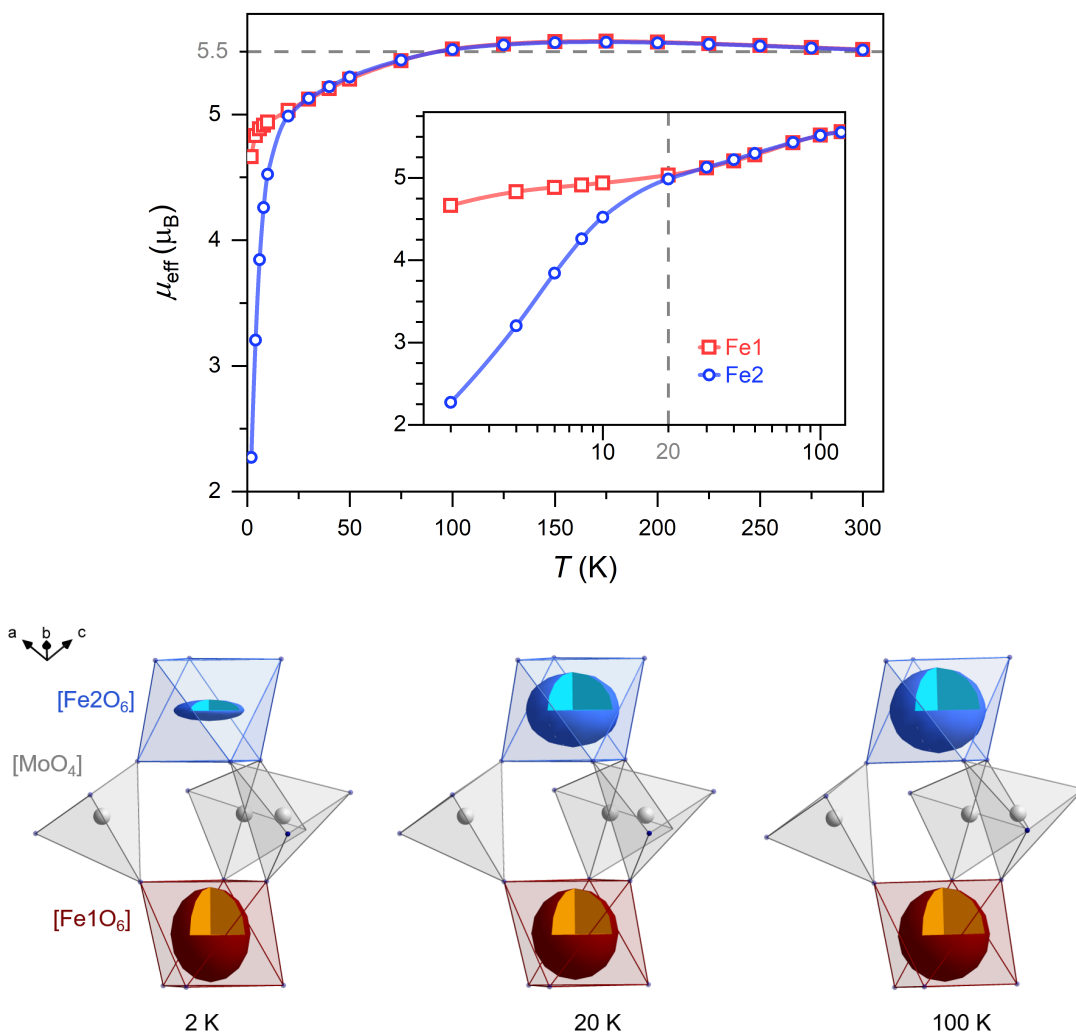


Abbildung 7.4: Oben sind die berechneten Werte für die effektiven magnetischen Momente  $\mu_{\text{eff}}$  der beiden Fe-Lagen gegen die Temperatur aufgetragen. Zusätzlich ist der Tieftemperaturbereich vergrößert dargestellt. Unten ist die jeweilige Anisotropie in Bezug auf die magnetischen Momente als Ellipsoide für die beiden Fe-Lagen bei  $T = 2$  K, 20 K und 100 K gezeigt.

Im Folgenden wird überprüft, ob diese Erkenntnisse mit der spektroskopischen Sonde der Mössbauer Spektroskopie im Einklang stehen.

### 7.3.2 Temperaturabhängige Mössbauerspektren

In diesem Abschnitt folgt eine qualitative Diskussion der Mössbauer Spektren, welche von [REDACTED] gemessen und von [REDACTED] mit einer erweiterten Voigt basierten Analyse (xVBF) [239] (Recoil Software [240]) angepasst wurden. Die genauen Fitparameter können [43] entnommen werden.

Für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurden im Nullfeld  $^{57}\text{Fe}$  Transmissions-Mössbauer Spektren im Temperaturbereich von 4–250 K aufgenommen. In Abbildung 7.5 sind die temperaturabhängigen Mössbauerspektren gezeigt.

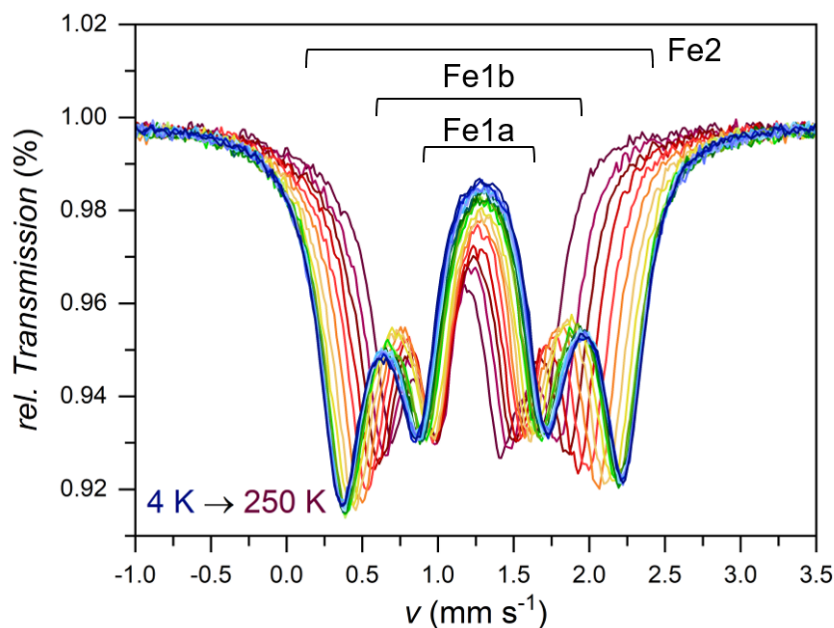


Abbildung 7.5:  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerspektren von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  im Temperaturbereich von 4–250 K. Eingezeichnet sind zudem die Quadrupolaufspaltungen bei 4 K für die drei Eisenkomponenten. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [43] entnommen.

Bei 250 K werden zwei Dubletts für die beiden kristallographisch unterscheidbaren Fe-Lagen erhalten, welche jeweils eine für  $\text{Fe}^{2+}$  typische chemische Verschiebung von  $\approx 1.2 \text{ mm/s}^{-1}$  (Literatur:  $1.1\text{--}1.4 \text{ mm/s}^{-1}$  [241]) aufweisen. Der signifikante Unterschied für die beiden Fe-Lagen wird bei Betrachtung der Quadrupolaufspaltung ( $QS$ ) deutlich.  $QS$  ist abhängig vom elektrischen Feldgradienten und somit vom Ligandenfeld. [242] Die Werte bei 4 K betragen für Fe1  $\approx 0.8 \text{ mm/s}^{-1}$  und für Fe2  $\approx 1.8 \text{ mm/s}^{-1}$ , was dem nicht entarteten (Fe2) und dem entarteten Grundzustand (Fe1) (siehe auch AOM Rechnungen Kapitel 7.3.1) entspricht. In  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  liegen beide Fe-Lagen im Verhältnis 1:1 vor. Hier wird beobachtet, dass sich aus dem Doublett Fe1 mit abnehmender Temperatur eine Aufspaltung in Fe1a und Fe1b ergibt.  $QS$  für Fe1b liegt mit  $\approx 1.2 \text{ mm/s}^{-1}$  genau zwischen den Werten für Fe1a und Fe2. Damit nähert sich  $QS$  dem Wert für den nicht entarteten Grundzustand an. Dies lässt sich durch eine dynamische *Jahn-Teller*-Verzerrung erklären, durch die der entartete Grundzustand von Fe1 aufgehoben wird. Mit zunehmender Temperatur ist diese Verzerrung auf der Mössbauer Zeitskala von  $\approx 10^{-8} \text{ s}$  [242] nicht mehr auflösbar (schnelle Relaxation) und es wird nur noch Fe1a beobachtet. Für tiefe Temperaturen ändern sich die  $QS$  Werte für die nicht entarteten Zustände Fe2 und Fe1b kaum. Für Fe1a kommt es dagegen unterhalb von 20 K zu einem Anstieg von  $QS$ , was auf magnetische Fluktuationen zurückgeführt werden kann.

Bis 4 K kann keine Phasenumwandlung oder langreichweitige magnetische Ordnung beobachtet werden. Bis zu einer Temperatur von 300 mK konnte mittels Neutronendaten (siehe [43] und Ende Kapitel 7.5) gezeigt werden, dass es zu keiner strukturellen Verzerrung kommt. Für  $\text{K}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  [243, 244] wurde auf Grund einer Diskontinuität der Hyperfeinparameter eine Phasenumwandlung im Bereich von 150–100 K festgestellt. [244]

## 7.4 Magnetische Daten von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Für die Diskussion der magnetischen Wechselwirkungen der Fe-Lagen, wurden Magnetisierungskurven und Suszeptibilitäten gemessen. Hierzu wurde eine Pulverprobe von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  mit einem Presswerkzeug (Durchmesser: 8 mm, 5 t) zu einem Pellet geformt. Ein Bruchstück dieses Pellets wurde zur Messung von Magnetisierungskurven ( $T = 1.8, 5, 10, 15$  und  $20$  K) und für die Bestimmung von Suszeptibilitäten ( $\mu_0 H = 1, 3, 5$  und  $8$  T) mit Hilfe eines PPMS Systems genutzt.

In Abbildung 7.6 sind die Suszeptibilitätsdaten für die Felder  $\mu_0 H = 1, 2, 3, 5$  und  $8$  T im Tieftemperaturbereich unterhalb von  $100$  K aufgetragen. Zudem wird die Abhängigkeit von  $\chi^{-1}$  im gesamten Temperaturbereich gezeigt. Hierbei gab es keinen Unterschied zwischen field-cooled- (*fc*) und zero-field-cooled-Daten (*zfc*), so dass im folgenden nur die *zfc*-Daten gezeigt werden.

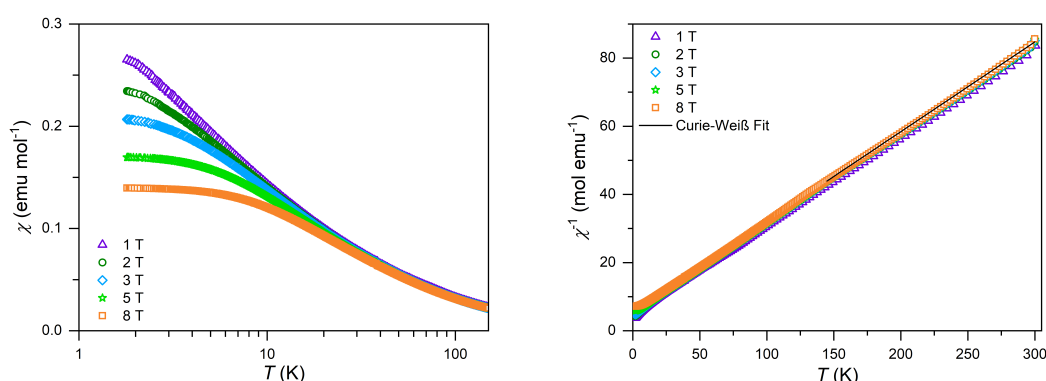


Abbildung 7.6: Links ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität  $\chi$  pro mol Fe für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  unterhalb von  $100$  K gezeigt. Auf der rechten Seite ist die Temperaturabhängigkeit von  $\chi^{-1}$  für verschiedene Felder pro mol Fe im gesamten Temperaturbereich abgebildet. Oberhalb von  $150$  K ist ein Curie-Weiss-Fit eingezeichnet. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [43] entnommen.

Der Plot der reziproken Suszeptibilität  $\chi^{-1}$  gegen die Temperatur weist für Messungen mit einem angelegten Feld ( $1$ – $8$  T) ein lineares Verhalten oberhalb von  $150$  K auf, was einem paramagnetischen Zustand zugeordnet werden kann. Aus diesem Grund wurde für die Messungen im Temperaturbereich von  $150$ – $300$  K mit Hilfe des Curie-Weiss-Gesetzes [245] (siehe Gleichung 7.1), die Curie-Konstante  $C$  und die Curie-Weiss-Temperatur  $\theta_{\text{CW}}$  bestimmt.

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{\text{CW}}} \quad (7.1)$$

Hierfür wurde  $\chi^{-1}$  gegen die Temperatur aufgetragen und ein linearer Fit ( $150$ – $300$  K) durchgeführt. Für die Curie-Konstante wurde  $C \approx 3.9$  emu K mol $^{-1}$  und für die Curie-Weiss-Temperatur  $\theta_{\text{CW}} \approx -22$  K erhalten. Da die Curie-Weiss-Temperatur negativ ist, handelt es sich um einen Antiferromagneten. Über die Curie-Konstante  $C$  kann mit Gleichung 7.2 das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}} \approx 5.5 \mu_{\text{B}}$  pro  $\text{Fe}^{2+}$  berechnet werden. [237] Hierbei wurden zur Vereinfachung die Boltzmann-Konstante  $k_{\text{B}}$ , die Permeabilität im Vakuum  $\mu_0$  und die Avogadro-Konstante  $N_{\text{A}}$  zu einem Faktor zusammengefasst. Der erhaltene Wert bestätigt den theoretischen Wert aus dem Angular Overlap Modell (siehe Kapitel 7.3.1).

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_{\text{B}}}{\mu_0 \cdot N_{\text{A}}}} \cdot \sqrt{C} \approx 2.827 \cdot \sqrt{C} [\mu_{\text{B}}] \quad (7.2)$$

Daraus kann mit Gleichung 7.3 der effektive Lande-Faktor  $g_{\text{eff}}$  mit  $S = 2$  für  $\text{Fe}^{2+}$  (h.s.) bestimmt werden. [30] Dieser beträgt  $g_{\text{eff}} \approx 2.3$ .

$$g_{\text{eff}} = \frac{\mu_{\text{eff}}}{\sqrt{S(S+1)}} \quad (7.3)$$

Unterhalb von  $|\theta_{\text{CW}}| \approx 22$  K hängt  $\chi(T)$  stark vom angelegten Feld ab. Aus den Neutronendaten (siehe [43] und Ende Kapitel 7.5) wurde die *Neel*-Temperatur von  $T_{\text{N}} \approx 1$  K bestimmt. Die Abweichung zu  $|\theta_{\text{CW}}|$  (Frustrationsparameter  $f = |\theta_{\text{CW}}|/T_{\text{N}} \approx 22$ ) zeigt die hohe geometrische Frustration auf. Aus diesem Grund überwiegen unterhalb von 10 K magnetische Fluktuationen.

In Abbildung 7.7 sind die Magnetisierungskurven von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und deren Ableitungen für die Temperaturen  $T = 1.8$  K, 5 K, 10 K, 15 K und 20 K gezeigt.

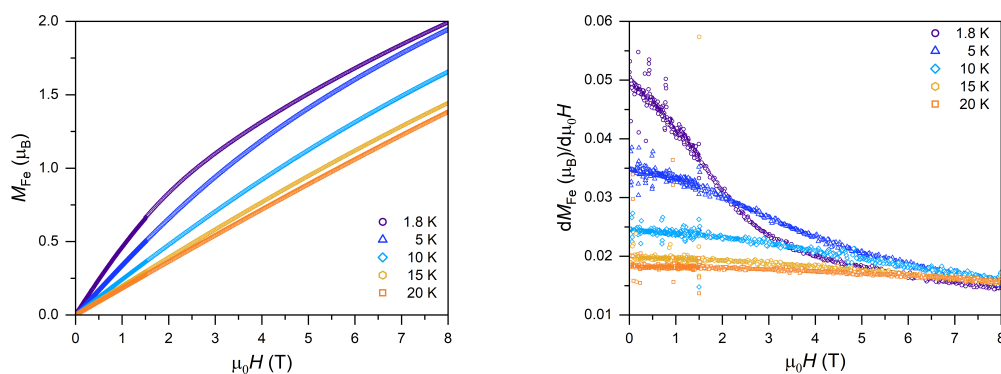


Abbildung 7.7: Links sind die Magnetisierungskurven ( $T = 1.8, 5, 10, 15$  und  $20$  K) von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  abgebildet. Auf der rechten Seite ist jeweils die Ableitung vom Feld der Magnetisierungskurven gebildet worden. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [43] entnommen.

Die Ableitungen der Magnetisierungskurven nach dem Feld  $dM_{\text{Fe}}(\mu_{\text{B}})/d\mu_0 H$  weisen für alle Temperaturen oberhalb von 5 T ein lineares Verhalten auf. Dies ist auf die *Zeeman*-Aufspaltung der Zustände von  $\text{Fe}^{2+}$  zurückzuführen. Für Temperaturen unterhalb von 20 K kommt es bei niedrigen Feldern zu einer Abweichung von diesem linearen Verhalten. Dies kann zum einen auf Anisotropie und zum anderen auf magnetische Fluktuationen zurückgeführt werden. Der Bereich von  $\approx 3$ –5 T kann hierbei als Übergangsbereich angesehen werden.

## 7.5 Spezifische Wärme von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Die Messung der spezifischen Wärme dient hier der Untersuchung der magnetischen Wärmekapazität und bietet einen Zugang zur temperaturabhängigen magnetischen Entropie eines Systems.

Für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurde aus einem Bruchstück eines Pellets im Temperaturbereich von 2–150 K ( $\mu_0 H = 0, 1, 3, 5$  und  $8$  T) spezifische Wärmedaten erhoben. Für eine Extraktion des magnetischen Anteils der Wärmekapazität wurde zudem die nicht magnetische isotype Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ , welche von [redacted] hergestellt wurde, unter den gleichen Bedingungen im Nullfeld vermessen. Die Daten wurden mit einem kombinierten *Debye-Einstein*-Modell angepasst (siehe experimentelle Methoden, Temperaturbereich ab  $\approx 50$  K), wobei eine Debye und vier Einstein Temperaturen verwendet wurden. Dabei wurde die Gesamtzahl der Moden auf  $3n$  ( $n$  Anzahl der Atome pro Formeleinheit) festgesetzt. Die

Anpassung wurde mit dem Programm Origin [58] mit einem Levenberg Marquardt Iterationsalgorithmus durchgeführt. Die Temperaturen  $\theta_{D,E}$  und Anzahl an Moden  $n$ ,  $m$  sind in Tabelle 7.3 wiedergegeben, während in Abbildung 7.8 die feldabhängige Auftragung von  $C_p/T$  gegen die Temperatur für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , sowie der *Debye-Einstein*-Fit aufgetragen sind.

	$\theta_{D,E}$ (K)	$m, n$
D <sub>1</sub>	96*	3*
E <sub>1</sub>	71*	4.6*
E <sub>2</sub>	151(3)	15.8(4)
E <sub>3</sub>	405(7)	19.0(2)
E <sub>4</sub>	993*	14.6(3)

Tabelle 7.3: Temperaturen  $\theta_{D,E}$  und Anzahl der Moden  $m$ ,  $n$  aus der Anpassung von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  mit einem kombinierten *Debye-Einstein*-Fit. Mit \* markierte Werte wurden nicht angepasst, sondern aus der Anpassung der nicht magnetischen isotypen Verbindung  $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  übernommen.

Die Einstein Temperaturen  $E_3$  und  $E_4$  sind charakteristisch für Molybdate und vergleichbar mit den Werten von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  [45] und  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{I}$ , siehe Kapitel 6.4).  $E_1$  kann dagegen den Phononen der schweren  $\text{Cs}^+$ -Ionen zugeordnet werden, weshalb hier die gleiche Temperatur wie für  $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$  verwendet werden kann.  $E_2$  hängt vor allem von  $\text{Fe}^{2+}$  ab, welches sich sowohl in der *Pearson*-Härte [185], als auch in der Größe ( $r(\text{Mg}^{2+}) = 0.72 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Fe}^{2+} \text{ h.s.}) = 0.78 \text{ \AA}$ ) [73]) und den Bindungseigenschaften (kovalent vs. ionisch) von  $\text{Mg}^{2+}$  unterscheidet. Hierdurch kommt es zur größten Abweichung innerhalb der Einsteintemperaturen für  $E_2$  mit  $\Delta T = 9 \text{ K}$ .

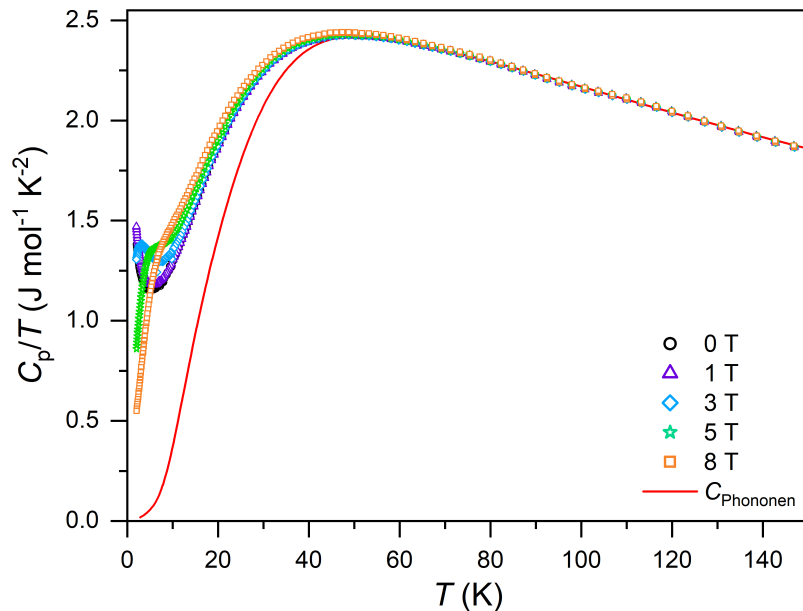


Abbildung 7.8: Auftragung von  $C_p/T$  gegen  $T$  für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei verschiedenen Feldern ( $\mu_0 H = 0, 1, 3, 5$  und  $8 \text{ T}$ ). Zusätzlich ist der phononische Beitrag zur Wärmekapazität eingezeichnet. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [43] entnommen.

Der Bereich unterhalb von  $\approx 50 \text{ K}$  ist geprägt durch magnetische Korrelationen. Es wird ein vom Feld

abhängiges Verhalten für die  $C_p/T$ -Daten beobachtet. In diesem Bereich überwiegt der magnetische Anteil der Wärmekapazität  $C_m$ . Bis 2 K kann keine Phasenumwandlung hin zu einer langreichweitigen magnetischen Ordnung beobachtet werden.

Durch Subtraktion der phononischen Beiträge ( $C_{\text{Phonon}}$ ) aus dem *Debye-Einstein*-Fit von den  $C_p$  Daten für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  wurde der magnetische Anteil der Wärmekapazität  $C_m$  erhalten (siehe Abbildung 7.9). Durch Integration von  $C_m/T$  im Temperaturbereich von 2–150 K wurde die magnetische Entropie  $S_m$  berechnet. Diese wurde auf das theoretische Spin-Only Limit von  $S = 2 (\ln(2S+1) = \ln(5))$  bei 100 K verschoben, um den Beitrag bei tiefen Temperaturen zu veranschaulichen. Die Daten sind in Abbildung 7.9 zu sehen.

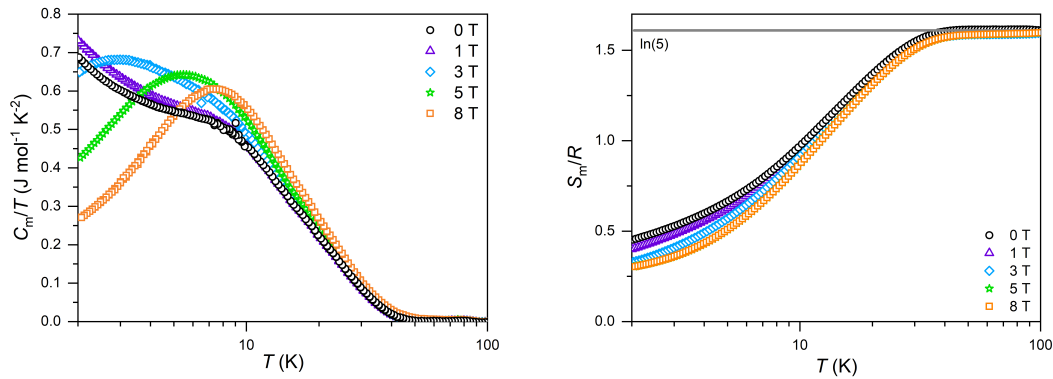


Abbildung 7.9: Links ist die Temperaturabhängigkeit von  $C_m/T$  für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  pro mol Fe gezeigt. Auf der rechten Seite ist die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Entropie für verschiedene Felder pro mol Fe abgebildet. Hier wurde auf die universelle Gaskonstante  $R$  normiert und die Daten auf das theoretische Spin-Only Limit von  $S = 2 (\ln(2S+1) = \ln(5))$  verschoben. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [43] übernommen.

In der Auftragung  $C_m/T$  wird im Nullfeld und bei 1 T eine Schulter erhalten ( $\approx 10$  K). Ferner wird ein Anstieg des magnetischen Anteils der Wärmekapazität ( $C_m/T$ ) beobachtet. Mit zunehmenden Feld (ab 3 T), wird nur noch ein Maximum bei  $\approx 10$  K erhalten und  $C_m/T$  fällt zu niedrigen Temperaturen wieder ab. Die Schulter bei  $\approx 10$  K kann einer Schottky-Anomalie bezogen auf Fe2 zugeordnet werden. Ab 3 T kommt es zur Verschiebung von Beiträgen von  $C_m/T$  niedrigerer Temperaturen nach 10 K, wodurch das Maximum bei einem höheren Wert liegt und deshalb nicht mehr allein auf Fe2, sondern auch auf eine durch *Zeemann*-Aufspaltung induzierte Schottky-Anomalie von Fe1 zurückgeführt werden kann. Im Nullfeld bestimmen dagegen unterhalb von  $|\theta_{\text{CW}}|$  magnetische Fluktuationen den Anteil der magnetischen Wärmekapazität von Fe1. Für die Messung im Nullfeld verbleiben unterhalb von 2 K  $\approx 30\%$  Restentropie.

Neutronendaten, welche detailliert in [43] beschrieben sind, zeigen eine langreichweitige Ordnung bei  $T_N \approx 1$  K mit dem Ordnungsparameter  $\beta = 0.32(1)$ , welcher in guter Übereinstimmung mit einem 3D Ising System ist. [246] Dieses Ordnungsphänomen, sowie Anteile zur Schottky-Anomalie erklären den prozentualen Anteil an  $S_m$  unterhalb von 2 K. Mit  $f = |\theta_{\text{CW}}|/T_N \approx 22$  lässt sich ein großer Frustrationsparameter feststellen. Im Bereich von 2–10 K wurden diffuse Streubeiträge beobachtet, welche den magnetischen Fluktuationen zugeordnet werden können. Die Daten bei 300 mK wurden in der magnetischen Raumgruppe  $P2_13$  (Nummer 198.9) mit dem Propagationsvektor  $k = (0, 0, 0)$  angepasst. Für Fe1 wurde ein geordnetes magnetisches Moment bei 300 mK entlang [111] von  $2.97\mu_B$  erhalten, während für Fe2 ein geringeres von  $0.17\mu_B$  bestimmt wurden. Diese sind in der Größenordnung vergleichbar mit den Werten aus den Angular Overlap Modell Berechnungen (siehe Kapitel 7.3.1). Zudem wird ein effektiver

Spin von  $S' = 1$  (Fe1) und  $S' = 0$  (Fe2) bestätigt. Damit lässt sich der dominante Antiferromagnetismus mit Fe1 erklären und auf ein einfaches Trilliumnetzwerk schließen. Theoretische Voraussagen für ein *Ising*-System mit anisotroper Ausrichtung entlang [111] bestätigen den Propagationsvektor von  $k = (0, 0, 0)$  für ein einfaches Trilliumgitter. [223]

Zusätzlich wurden von [REDACTED] aus den spezifischen Wärme- und Magnetisierungsdaten die magnetokalorischen Parameter  $-\Delta S_m$  (isotherme magnetische Entropieänderung),  $\Delta T_{ad}$  (adiabatische Temperaturänderung) und *RCP* (relative Kühlleistung) abgeleitet. Hierüber konnte eine Kühlkapazität von 79 J/kg für  $\Delta\mu_0 H = 8$  T bestimmt werden (nähere Informationen siehe [43])

## 7.6 Zusammenfassung

$\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ist aus einer Festkörperreaktion von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  und  $\text{FeMoO}_4$  zugänglich. Die Verbindung kristallisiert in der Langbeinit-Struktur (Raumgruppe  $P2_13$ ). In dieser Struktur bilden magnetischen Eisenionen ein doppeltes Trilliumgitter. Die  $[\text{FeO}_6]$ -Polyeder liegen verzerrt ( $C_{3v}$ -Symmetrie) vor, wobei es für Fe1 zu einer Streckung und für Fe2 zu einer Stauchung des Oktaeders kommt.

Mit Hilfe des Angular Overlap Modells konnten die Grundzustände für die beiden kristallographisch unterscheidbaren Fe-Lagen bestimmt werden, wobei in Abhängigkeit von der Verzerrung diese  ${}^5E$  (Fe1,  $\Gamma_3$  *Bethe*-Notation unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung) und  ${}^5A_1$  (Fe2,  $\Gamma_1$ ) sind. Durch Berechnung der effektiven magnetischen Momente konnte unterhalb von 20 K eine *easy-axis* (Fe1) bzw. *easy-plane* (Fe2) Anisotropie gezeigt werden.

Die temperaturabhängigen  ${}^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerspektren zeigen neben den zwei zu erwarteten paramagnetischen Dubletts bei tiefen Temperaturen eine Aufspaltung für Fe1, die sich durch einen dynamischen Effekt erklären lässt.

Bis 300 mK konnte keine strukturelle Phasenumwandlung beobachtet werden. Eine langreichweitige magnetische Ordnung tritt bei  $T_N \approx 1$  K auf. Neutronendaten unterhalb von 1 K konnten in der magnetischen Raumgruppe  $P2_13$  (Nummer 198.9) mit  $k = (0, 0, 0)$  angepasst werden. Die erhaltenen geordneten magnetischen Momente stimmen mit den berechneten Werten (AOM-Modell) überein und weisen ein verschwindendes effektives magnetisches Moment für Fe2 auf. Die dominanten magnetischen Wechselwirkungen gehen von Fe1 aus, weshalb in der magnetischen Struktur das doppelte Trilliumgitter zu einem einfachen reduziert wird.

Bei  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  handelt es sich um einen frustrierten Antiferromagneten mit einer Curie-Weiss-Temperatur von  $\theta_{\text{CW}} \approx -22$  K und einem Frustrationsparameter von  $f \approx 22$ . Im Temperaturbereich von 2–10 K konnten mittels Neutronenbeugung nachgewiesene diffuse Streubeiträge den magnetischen Fluktuationen zugeordnet werden. Diese sind auf die geometrische Frustration des 3D-Dreiecksgitters (Trilliumnetzwerk) zurückzuführen.

Auf Grund der Kühlkapazität von 79 J/kg aus den magnetokalorischen Rechnungen ist  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  ein potentieller Kandidat für die magnetische Kühlung unterhalb von  $\approx 20$  K. Weiterführende Experimente sind hier für eine mögliche Anwendung nötig.

## 8 Anhang

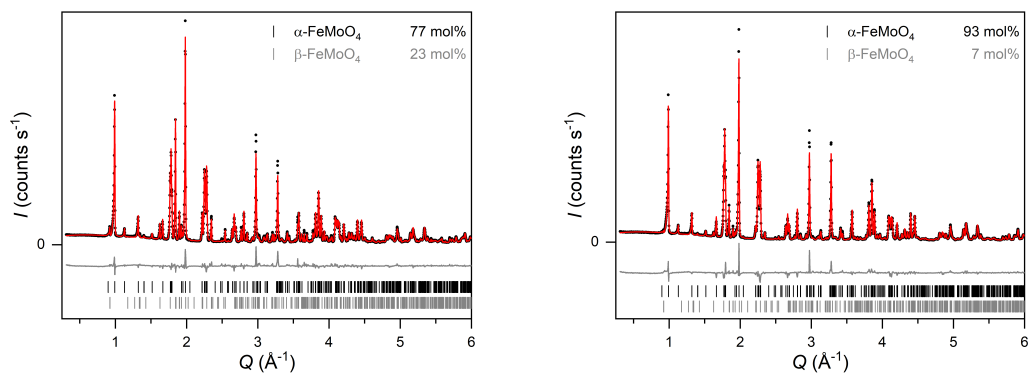


Abbildung 8.1: Rietveld-Verfeinerungen von PXR-Daten für  $\text{FeMoO}_4$  in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation (links:  $R_{\text{WP}} = 7.35$ ,  $\text{gof} = 0.06$  und rechts:  $R_{\text{WP}} = 8.04$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

$\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$	
Raumgruppe	$Pnma$
$Z$	4
$a$ (Å)	9.7651(3)
$b$ (Å)	7.4775(2)
$c$ (Å)	13.0263
$\alpha$ (°)	90
$\beta$ (°)	90
$\gamma$ (°)	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	951.15(6)
$M$ (g/mol)	463.4667
$\rho$ (g/cm <sup>-3</sup> )	3.24

Tabelle 8.1: Gitterkonstanten von  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$ . Zusätzlich ist die molare Masse  $M$ , die Anzahl der Formel-einheiten pro Elementarzelle  $Z$ , die kristallographische Dichte  $\rho$ , sowie der  $R_{\text{WP}}$  und  $\text{gof}$  Wert aus der Verfeinerung gegeben.

	<i>Wyckoff</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$
Cs1	4 <i>c</i>	0.0159(5)	1/4	0.3224(4)	3.26(9)
Cs2	4 <i>c</i>	0.8625(5)	1/4	0.9002(4)	3.26(9)
Fe1	4 <i>c</i>	0.2284(8)	3/4	0.4227(9)	0.8*
Cl1	8 <i>d</i>	0.677(1)	0.002(2)	0.6534(9)	1.5*
Cl2	4 <i>c</i>	0.508(1)	1/4	0.914(1)	1.5*
Cl3	4 <i>c</i>	0.187(2)	1/4	0.085(1)	1.5*

Tabelle 8.2: Kristallographische Daten für  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$ . Mit \* markierte Werte wurden während der Anpassung festgehalten.

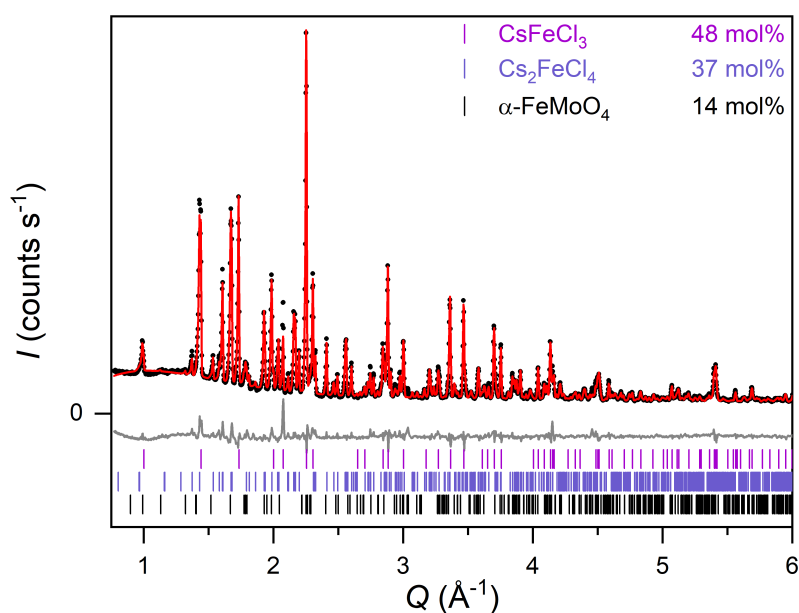


Abbildung 8.2: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten ( $R_{\text{wp}} = 7.13$ ,  $\text{gof} = 0.07$ ) für einen Teil des Produktes aus der Reaktion  $\text{FeMoO}_4 + \text{CsCl} + \text{BaCl}_2$  bei  $550^\circ\text{C}$  für 7 d. Hierfür wurden vom Pressling separierte violette und gelbe Kristalle für die Messung präpariert. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Das Diffraktogramm wurde auf Grund des hohen Anteils an  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$  für die Anpassung des Strukturmodells dieser Verbindung genutzt.

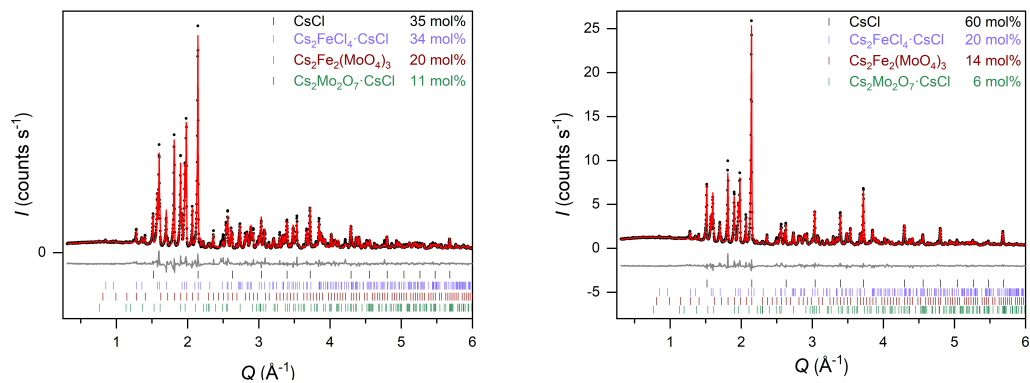


Abbildung 8.3: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte nach der Reaktion von  $x$  CsCl +  $\text{FeMoO}_4$  bei  $550\text{ °C}$  für 7 d (links:  $x = 2$ ,  $R_{\text{wp}} = 8.20$ ,  $\text{gof} = 0.07$  und rechts:  $x = 3$ ,  $R_{\text{wp}} = 6.28$ ,  $\text{gof} = 0.05$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

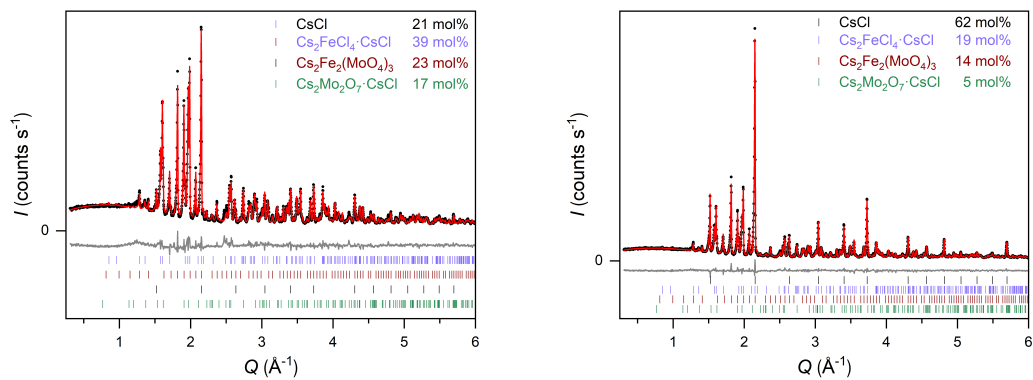


Abbildung 8.4: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus der Reaktion von  $x$  CsCl +  $\text{FeMoO}_4$  bei  $600\text{ °C}$  für 7 d (links:  $x = 2$ ,  $R_{\text{wp}} = 7.10$ ,  $\text{gof} = 0.05$  und rechts:  $x = 3$ ,  $R_{\text{wp}} = 5.25$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

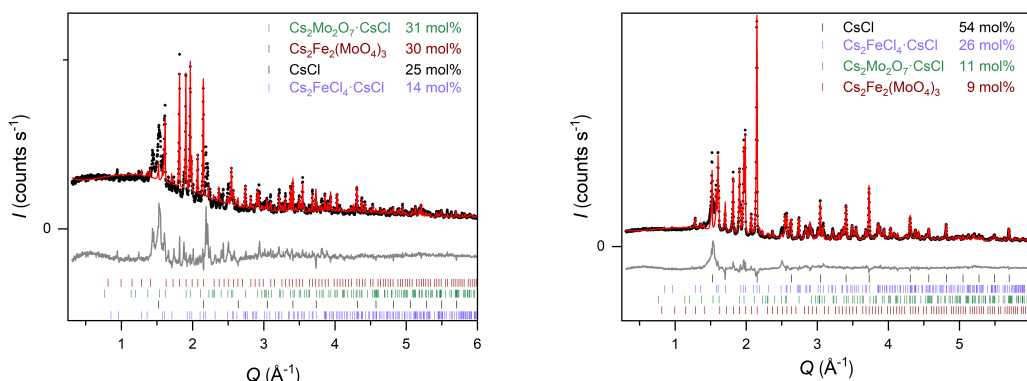


Abbildung 8.5: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus der Reaktion von  $x$   $\text{CsCl}$  +  $\text{FeMoO}_4$  bei  $600^\circ\text{C}$  für 7 d (links:  $x = 2$ ,  $R_{\text{wp}} = 11.4$ ,  $\text{gof} = 0.07$  und rechts:  $x = 3$ ,  $R_{\text{wp}} = 12.4$ ,  $\text{gof} = 0.08$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Breite Fremdreﬂexe sind potentielle auf eine Reaktion mit dem Kieselglas zurückzuführen.

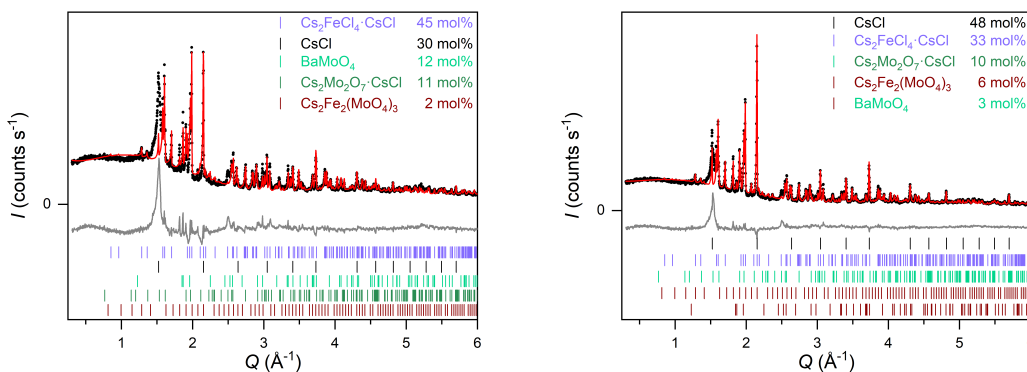


Abbildung 8.6: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus der Reaktion von  $3$   $\text{CsCl}$  +  $\text{FeMoO}_4$  +  $x$   $\text{BaCl}_2$  bei  $600^\circ\text{C}$  für 7 d (links:  $x = 0.25$ ,  $R_{\text{wp}} = 15.6$ ,  $\text{gof} = 0.09$  und rechts:  $x = 0.125$ ,  $R_{\text{wp}} = 11.8$ ,  $\text{gof} = 0.07$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phasen gezeigt sind. Breite Fremdreﬂexe sind potentielle auf eine Reaktion mit dem Kieselglas zurückzuführen.

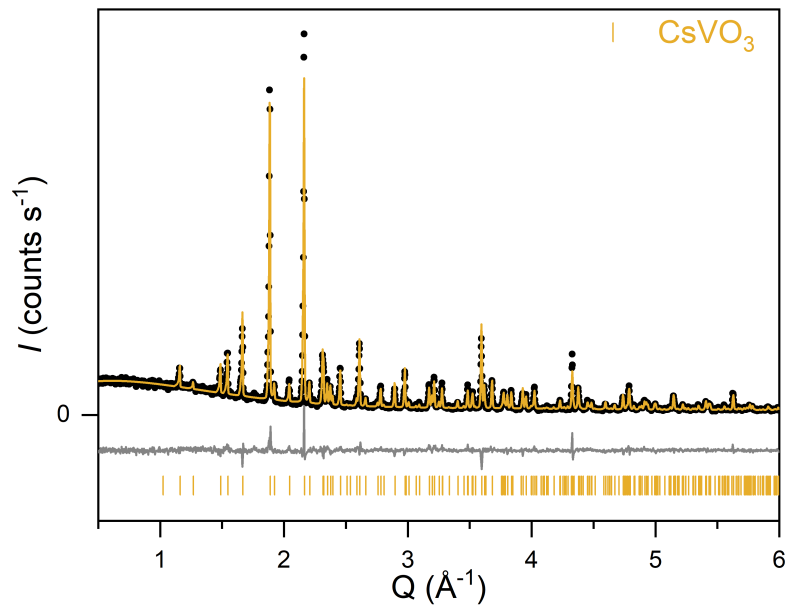


Abbildung 8.7: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten ( $R_{wp} = 7.13$ ,  $gof = 0.07$ ) für  $CsVO_3$ . Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in gelb, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in gelb gezeigt sind.

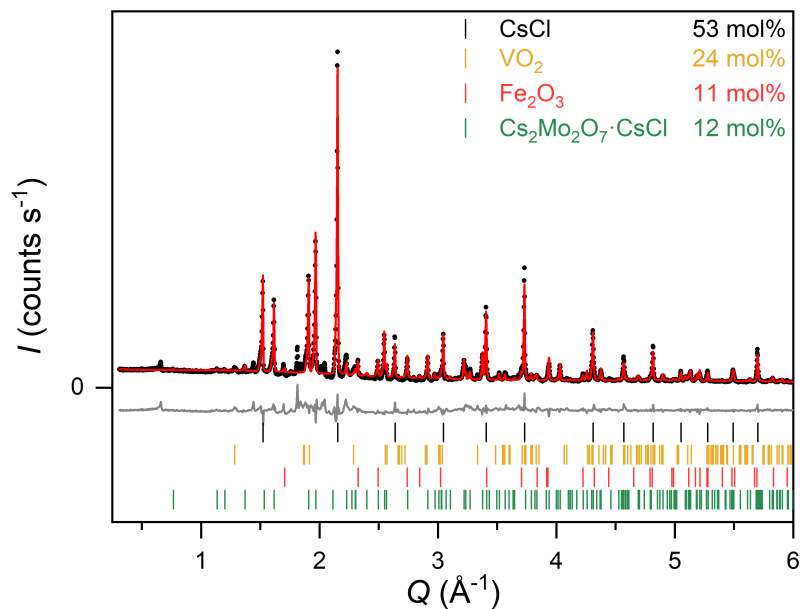


Abbildung 8.8: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten ( $R_{wp} = 12.2$ ,  $gof = 0.04$ ) für das Produkt aus der Reaktion  $CsCl + FeMoO_4 + CsVO_3$  bei  $550\text{ °C}$  für 96 h mit einer Kühlrate von 60 K/h. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

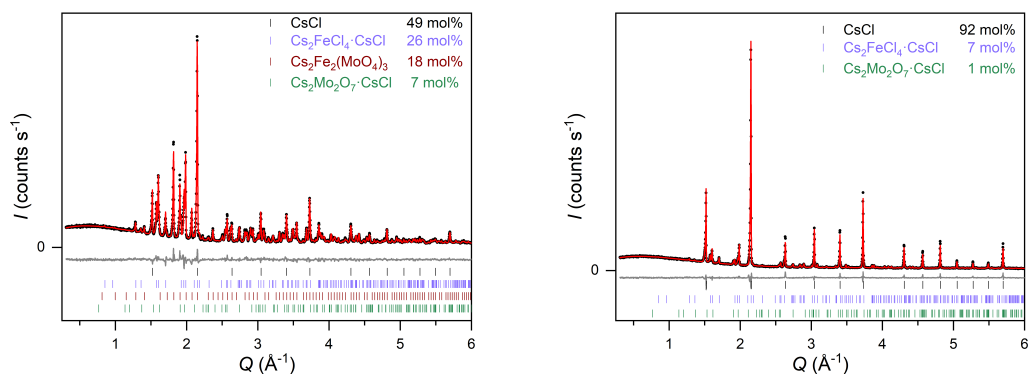


Abbildung 8.9: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für das Produkt aus dem Quellenbereich (rechts:  $R_{wp} = 6.09$ ,  $gof = 0.03$ ,  $T_{Quelle} = 530 \pm 10$  °C) und aus dem Senkenbereich (links:  $R_{wp} = 5.45$ ,  $gof = 0.03$ ,  $T_{Senke} = 390\text{--}340 \pm 10$  °C) für die Reaktion von  $FeMoO_4 + 3 CsCl$ . Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

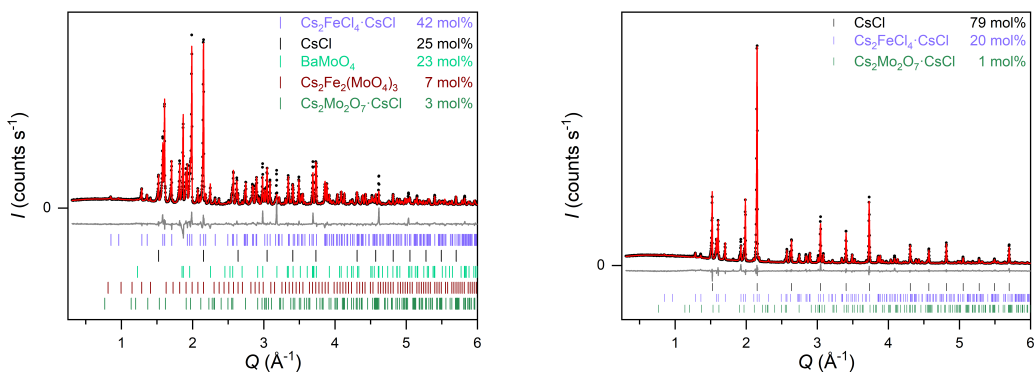


Abbildung 8.10: Rietveld-Verfeinerungen für das Produkt aus dem Quellenbereich (rechts:  $R_{wp} = 5.93$ ,  $gof = 0.06$ ,  $530 \pm 10$  °C) und aus dem Senkenbereich (links:  $R_{wp} = 10$ ,  $gof = 0.1$ ,  $340\text{--}320 \pm 10$  °C) für die Reaktion von  $FeMoO_4 + 3 CsCl + 0.5 BaCl_2$ . Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

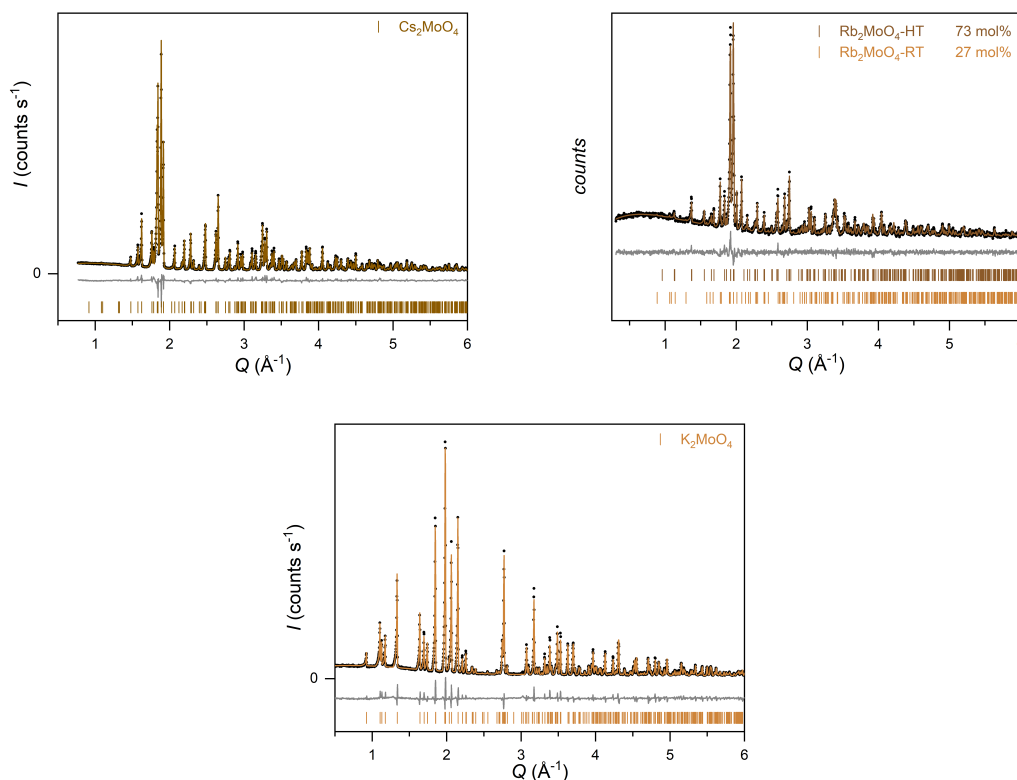


Abbildung 8.11: Rietveld-Verfeinerungen von PXR-Daten von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  ( $R_{\text{wp}} = 6.08$ ,  $\text{gof} = 0.07$ ),  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  ( $R_{\text{wp}} = 1.31$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ) und  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  ( $R_{\text{wp}} = 9.03$ ,  $\text{gof} = 0.05$ ). Die Daten sind als schwarzen Messpunkten wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme und Bragg-Positionen in Brauntönen und die Differenzlinien in grau gezeigt sind.

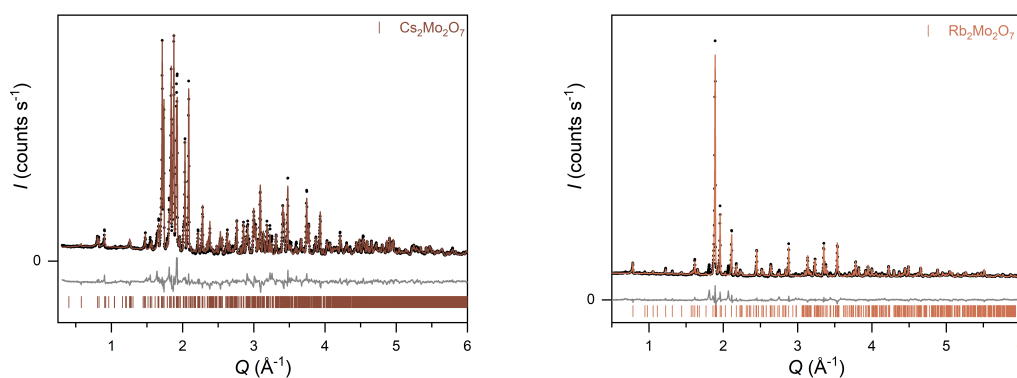


Abbildung 8.12: Rietveld-Verfeinerungen von PXR-Daten für die Produkte aus den DTA-TG Messungen von  $\text{A}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$  mit  $\text{A} = \text{Cs}$  ( $R_{\text{wp}} = 9.25$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ),  $\text{Rb}$  ( $R_{\text{wp}} = 2.50$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ). Die Daten sind als schwarzen Messpunkten wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme und Bragg-Positionen in Brauntönen und die Differenzlinien in grau gezeigt sind. Die Probe mit  $\text{A} = \text{Rb}$  enthält zudem in geringen Anteilen noch eine Verunreinigung, die nicht identifiziert werden konnte.

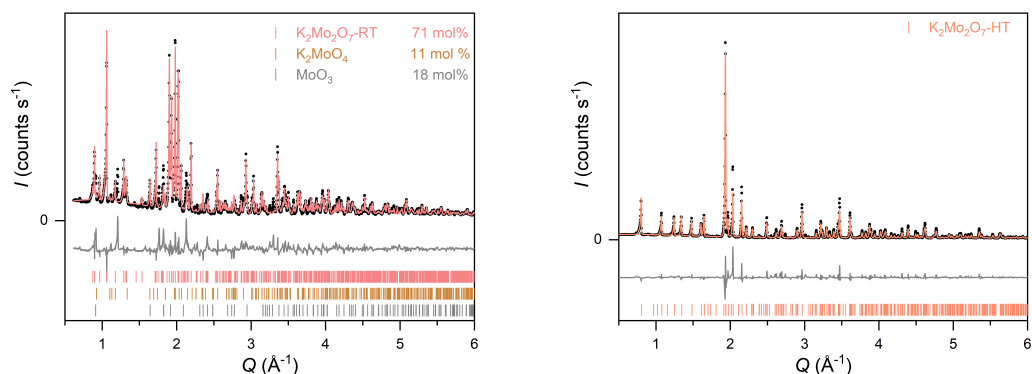


Abbildung 8.13: Links Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-RT}$  aus der Synthese unterhalb des Schmelzpunktes ( $R_{\text{wp}} = 15.2$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ), bei der keine vollständige Umsetzung stattfand. Rechts Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-RT}$ , welches durch Quenchen aus der Schmelze erhalten wurde ( $R_{\text{wp}} = 16.2$ ,  $\text{gof} = 0.1$ ). Die Daten sind als schwarzen Messpunkten wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme und Bragg-Positionen in orange und die Differenzlinien in grau gezeigt sind.

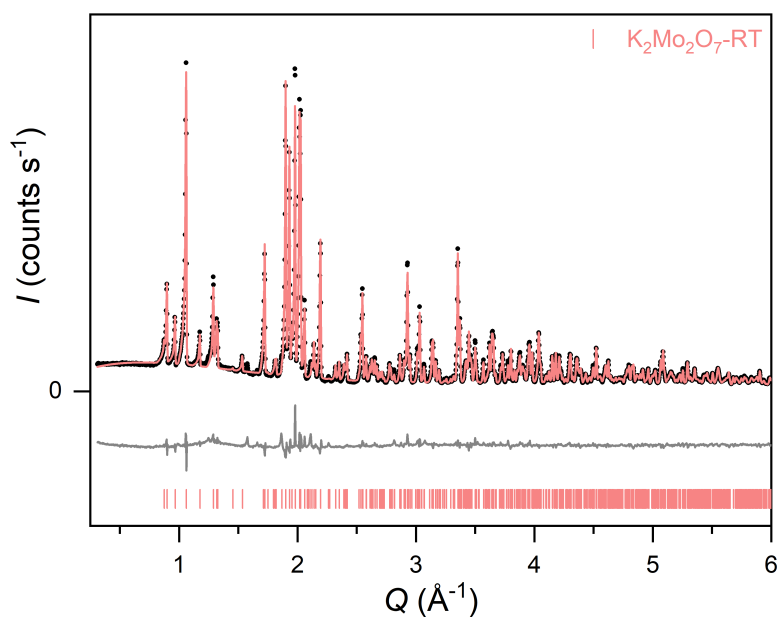


Abbildung 8.14: Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-RT}$  nach der DSC-Messung des Phasengemisches bestehend aus beiden Modifikationen von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $R_{\text{wp}} = 6.30$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ). Die Daten sind als schwarzen Messpunkten wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm und die Bragg-Positionen in rosa und die Differenzlinie in grau gezeigt sind.

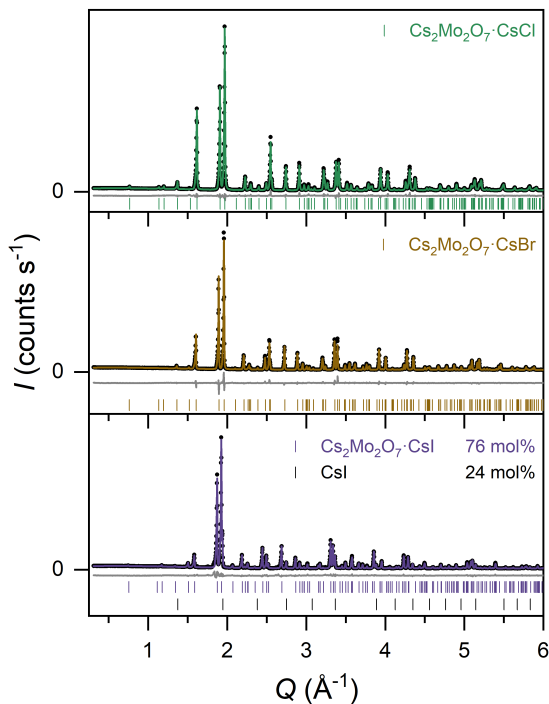


Abbildung 8.15: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  nach der DTA-TG Messung. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün (Cl,  $R_{\text{wp}} = 5.48$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ), gelb (Br,  $R_{\text{wp}} = 5.20$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ) und violett (I,  $R_{\text{wp}} = 7.81$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

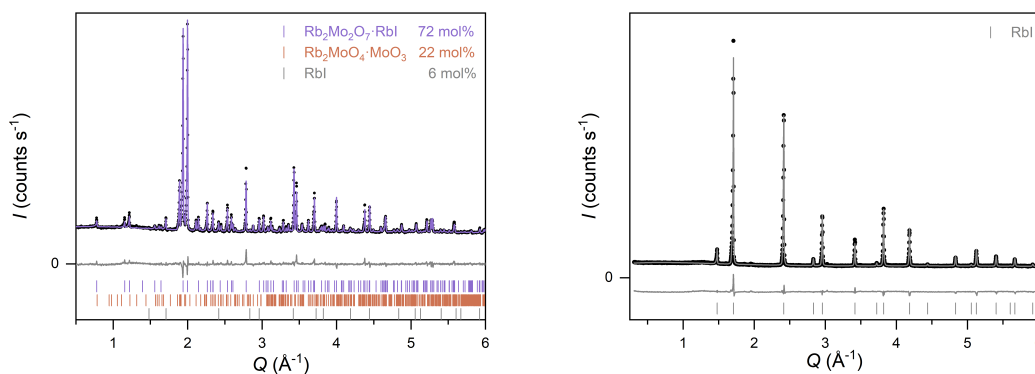


Abbildung 8.16: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten nach der Reaktion von  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{RbI}$  im Röhrenofen mit Temperaturgradienten, wobei links das Produkt aus dem Quellbereich ( $610\pm 10$  °C,  $R_{\text{wp}} = 2.09$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ) und rechts das Produkt aus dem Senkenbereich ( $270\pm 10$  °C,  $R_{\text{wp}} = 3.05$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ) gezeigt ist. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in violett bzw. grau, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

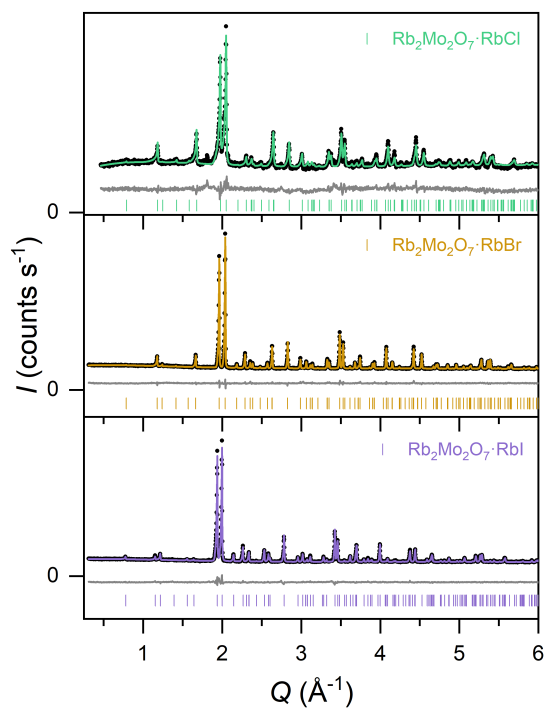


Abbildung 8.17: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD-Daten für  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{RbX}$  mit  $X = \text{Cl}$  (Kapillarmessung),  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  (nach DTA-TG Messung). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün ( $\text{Cl}$ ,  $R_{\text{wp}} = 2.89$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ), gelb ( $\text{Br}$ ,  $R_{\text{wp}} = 1.24$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ) und violett ( $\text{I}$ ,  $R_{\text{wp}} = 1.76$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

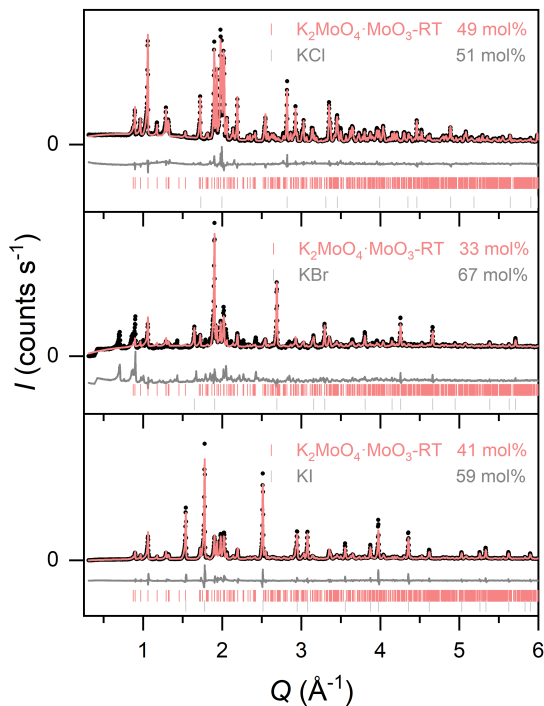


Abbildung 8.18: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD-Daten für die Produkte aus den Reaktionen von  $\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{KX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  und  $\text{I}$ ) nach einem Zeitraum von circa 2 Jahren ( $\text{Cl}$ ), bzw. nach Auskühlung der Produkte in Kapillaren in flüssig  $\text{N}_2$  ( $\text{Br}$  und  $\text{I}$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rosa ( $\text{Cl}$ ,  $R_{\text{wp}} = 7.82$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ,  $\text{Br}$ ,  $R_{\text{wp}} = 11.1$ ,  $\text{gof} = 0.12$ ,  $\text{I}$ ,  $R_{\text{wp}} = 13.4$ ,  $\text{gof} = 0.08$ ), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Es kommt in allen drei Fällen zur vollständigen Zersetzung der Salzeinschlussverbindung in  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3\text{-RT}$  und  $\text{KX}$ , wobei für  $\text{X} = \text{Br}$  nicht alle Produkte identifiziert werden konnten.

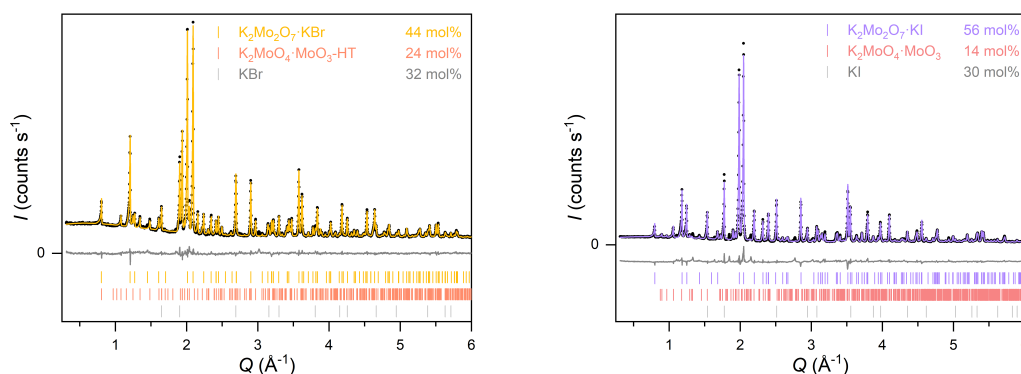


Abbildung 8.19: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten der Produkte nach der DTA-TG Messung der Eduktmischungen  $\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{KX}$  mit  $\text{X} = \text{Br}$  (links) und  $\text{I}$  (rechts). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in braun ( $\text{Br}$ ,  $R_{\text{wp}} = 2.90$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ) bzw. violett ( $\text{I}$ ,  $R_{\text{wp}} = 7.96$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.

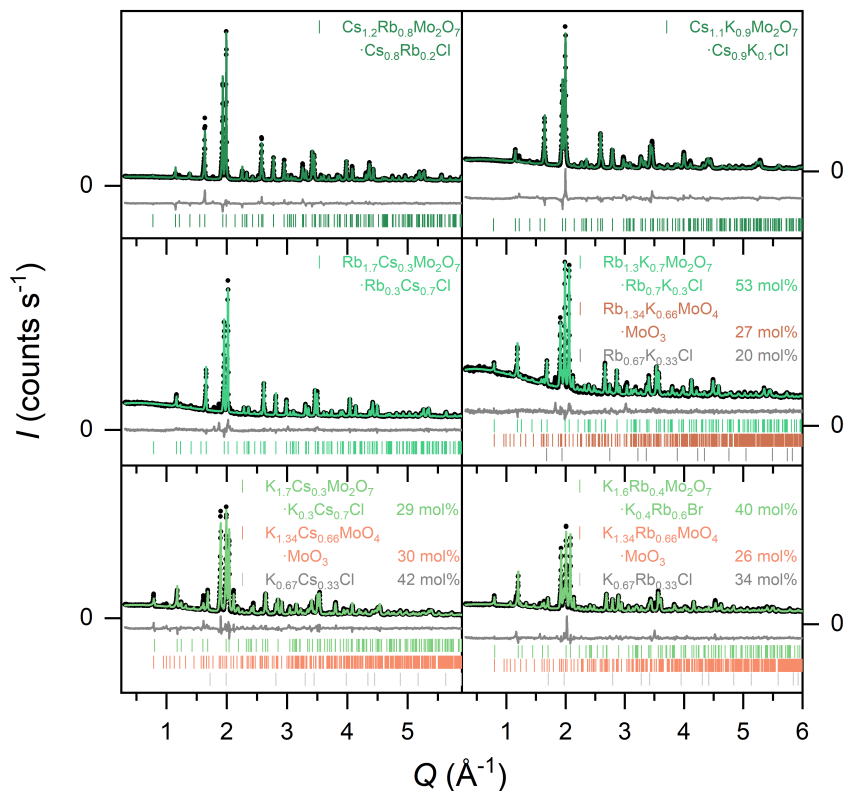


Abbildung 8.20: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) nach der DTA-TG Messung. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.  $A/A^* = Cs/Rb^*$   $R_{wp} = 6.70$ ,  $gof = 0.03$ ,  $Cs/K^*$   $R_{wp} = 10.5$ ,  $gof = 0.03$ ,  $Rb/Cs^*$   $R_{wp} = 3.80$ ,  $gof = 0.02$ ,  $Rb/K^*$   $R_{wp} = 2.37$ ,  $gof = 0.01$ ,  $K/Cs^*$   $R_{wp} = 15.8$ ,  $gof = 0.05$ , and  $K/Rb^*$   $R_{wp} = 4.95$ ,  $gof = 0.03$

Lage ( <i>Wyckoff</i> )	A/A*	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B <sub>iso</sub> * (Å <sup>2</sup> )
A1 (4 <i>f</i> )	Cs/Rb*	1/3	2/3	0.9533(1)	1.17
	Cs/K*			0.9503(2)	1.17
	Rb/Cs*			0.9524(2)	1.3
	Rb/K*			0.9523(2)	1.3
	K/Cs*			0.9510(4)	0.3
	K/Rb*			0.9519(2)	0.3
A2 (2 <i>c</i> )	Cs/Rb*	2/3	1/3	0.75	1.51
	Cs/K*				1.51
	Rb/Cs*				1.8
	Rb/K*				1.8
	K/Cs*				1.2
	K/Rb*				1.2
Mo (4 <i>e</i> )	Cs/Rb*	0	0	0.8671(2)	1.02
	Cs/K*			0.8684(2)	1.02
	Rb/Cs*			0.8683(2)	0.59
	Rb/K*			0.8701(2)	0.59
	K/Cs*			0.8707(3)	1.64
	K/Rb*			0.8699(2)	1.64
O1 (12 <i>k</i> )	Cs/Rb*	0.1513(6)	0.3026(12)	0.1009(6)	1.5
	Cs/K*	0.1437(7)	0.2874(14)	0.0849(6)	1.5
	Rb/Cs*	0.1532(7)	0.3064(14)	0.0994(8)	1.5
	Rb/K*	0.1539(7)	0.3078(13)	0.0915(5)	1.5
	K/Cs*	0.1536(8)	0.3072(17)	0.103(1)	1.5
	K/Rb*	0.1548(6)	0.3096(12)	0.0922(5)	1.5
O2 (2 <i>b</i> )	A/A*	0	0	0.75	1.5
Cl (2 <i>d</i> )	A/A*	1/3	2/3	0.75	1.5

Tabelle 8.3: Kristallographische Daten für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Die  $B_{iso}$ -Werte wurden an die Werte der Verfeinerungen von  $A_2Mo_2O_7 \cdot ACl$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) angeglichen.

	Cs/Rb* (Å/°)	Cs/K* (Å/°)	Rb/Cs* (Å/°)	Rb/K* (Å/°)	K/Cs* (Å/°)	K/Rb* (Å/°)
$d(\text{Mo-O1})$ (3×)	1.731(8)	1.731(9)	1.729(9)	1.730(8)	1.690(6)	1.719(7)
$d(\text{Mo-O2})$	1.893(3)	1.891(3)	1.889(3)	1.890(3)	1.889(5)	1.870(3)
$d(\text{A1-O1})$ (3×)	3.104(9)	2.979(9)	3.05(1)	2.893(8)	3.06(1)	2.875(8)
(6×)	3.275(6)	3.197(9)	3.222(9)	3.120(5)	3.195(8)	3.092(8)
$d(\text{A1-Cl})$	3.285(2)	3.200(3)	3.232(3)	3.184(3)	3.146(6)	3.149(3)
$d(\text{A2-O1})$ (6×)	3.123(9)	3.347(9)	3.09(1)	3.129(8)	2.99(1)	3.087(7)
$d(\text{A2-Cl})$ (3×)	3.6386(2)	3.6226(3)	3.5915(3)	3.5106(2)	3.5547(1)	3.4777(3)
$d(\text{A2-O2})$ (3×)	3.6385(1)	3.6226(3)	3.5915(1)	3.5106(0)	3.5547(3)	3.4777(1)
$\angle(\text{O1-Mo-O1})$ (3×)	111.5(3)	102.8(3)	111.5(3)	108.5(3)	114.3(4)	108.8(3)
$\angle(\text{O1-Mo-O2})$ (3×)	107.4(3)	115.5(3)	107.4(4)	110.4(3)	104.1(6)	110.1(2)
$\angle(\text{Mo-O2-Mo})$	180	180	180	180	180	180
$\angle(\text{A1-Cl-A1})$	180	180	180	180	180	180
$\angle(\text{A2-Cl-A2})$ (3×)	120	120	120	120	120	120

Tabelle 8.4: Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von  $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{Cl}$  mit  $\text{A} = \text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{K}$ .

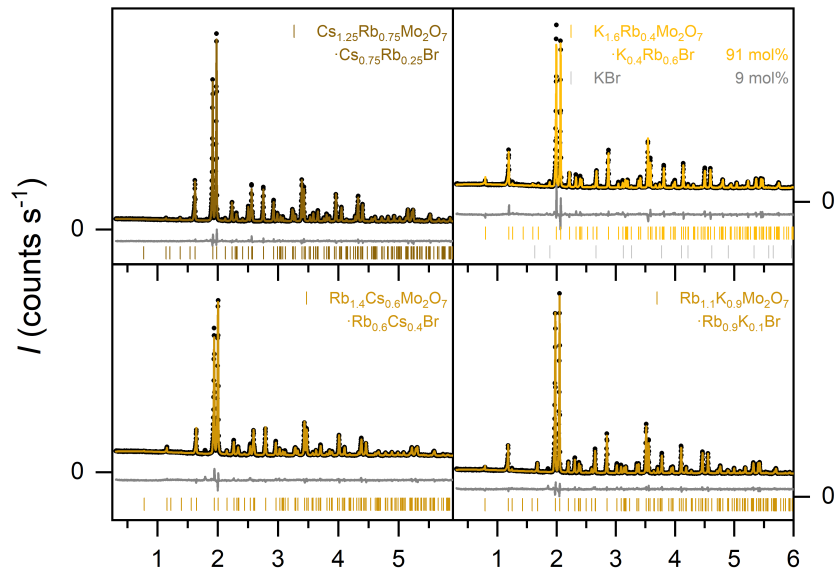


Abbildung 8.21: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{Br}$  ( $\text{A} = \text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{K}$ ) nach der DTA-TG Messung. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in braun, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Für  $\text{A}/\text{A}^* = \text{Rb}/\text{K}^*$  konnte eine geringe Verunreinigung an  $\text{KBr}$  festgestellt werden.  $\text{A}/\text{A}^* = \text{Cs}/\text{Rb}^*$   $R_{\text{wp}} = 3.30$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ,  $\text{Rb}/\text{Cs}^*$   $R_{\text{wp}} = 2.25$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ,  $\text{Rb}/\text{K}^*$   $R_{\text{wp}} = 2.70$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ,  $\text{K}/\text{Rb}^*$   $R_{\text{wp}} = 3.78$ ,  $\text{gof} = 0.04$

Lage ( <i>Wyckoff</i> )	A/A*	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B <sub>iso</sub> * (Å <sup>2</sup> )
A1 (4 <i>f</i> )	Cs/Rb*	1/3	2/3	0.9574(1)	1.24
	Cs/K*			0.9561(1)	1.24
	Rb/Cs*			0.9575(1)	1.5
	Rb/K*			0.9574(2)	1.5
	K/Cs*			0.9566(2)	2.5
	K/Rb*			0.9569(3)	2.5
A2 (2 <i>c</i> )	Cs/Rb*	2/3	1/3	0.75	1.3
	Cs/K*				1.3
	Rb/Cs*				2.0
	Rb/K*				2.0
	K/Cs*				2.5
	K/Rb*				2.5
Mo (4 <i>e</i> )	Cs/Rb*	0	0	0.8654(2)	0.6
	Cs/K*			0.8680(1)	0.6
	Rb/Cs*			0.8667(1)	0.9
	Rb/K*			0.8688(2)	0.9
	K/Cs*			0.8699(1)	0.49
	K/Rb*			0.8692(1)	0.49
O1 (12 <i>k</i> )	Cs/Rb*	0.1525(11)	0.305(2)	0.1005(8)	1.7
	Cs/K*	0.1434(5)	0.2868(10)	0.0991(4)	1.7
	Rb/Cs*	0.1505(7)	0.3010(14)	0.0946(4)	1.7
	Rb/K*	0.1509(7)	0.3018(15)	0.0972(6)	1.7
	K/Cs*	0.1486(5)	0.2972(10)	0.0953(4)	1.7
	K/Rb*	0.1672(6)	0.3344(12)	0.0969(5)	1.7
O2 (2 <i>b</i> )	A/A*	0	0	0.75	1.7
Br (2 <i>d</i> )	A/A*	1/3	2/3	0.75	2.4

Tabelle 8.5: Kristallographische Daten für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Die  $B_{iso}$ -Werte wurden an die Werte der Verfeinerungen von  $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$  ( $A = Cs, Rb$  und  $K$ ) angeglichen.

	Cs/Rb* (Å/°)	Cs/K* (Å/°)	Rb/Cs* (Å/°)	Rb/K* (Å/°)	K/Cs* (Å/°)	K/Rb* (Å/°)
$d(\text{Mo-O1})$ (3×)	1.76(1)	1.654(6)	1.747(8)	1.688(9)	1.684(6)	1.8344(7)
$d(\text{Mo-O2})$	1.882(3)	1.902(2)	1.880(2)	1.881(3)	1.889(2)	1.870(2)
$d(\text{A1-O1})$ (3×)	3.07(1)	3.103(6)	2.967(8)	2.939(9)	2.948(7)	2.806(8)
(6×)	3.31(1)	3.287(7)	3.245(7)	3.184(9)	3.205(4)	3.148(8)
$d(\text{A1-Br})$	3.382(2)	3.323(2)	3.341(2)	3.284(3)	3.255(3)	3.245(5)
$d(\text{A2-O1})$ (6×)	3.14(1)	3.198(6)	3.192(7)	3.097(9)	3.140(6)	2.969(8)
$d(\text{A2-Br})$ (3×)	3.6604(4)	3.6421(4)	3.6135(3)	3.5332(2)	3.571(1)	3.5016(1)
$d(\text{A2-O2})$ (3×)	3.6604(2)	3.6420(1)	3.6134(1)	3.5332(2)	3.5712(2)	3.5016(1)
$\angle(\text{O1-Mo-O1})$ (3×)	110.5(5)	110.2(3)	108.0(3)	110.3(4)	109.9(2)	112.0(3)
$\angle(\text{O1-Mo-O2})$ (3×)	108.4(4)	108.7(2)	110.9(2)	108.6(3)	109.0(2)	106.9(2)
$\angle(\text{Mo-O2-Mo})$	180	180	180	180	180	180
$\angle(\text{A1-Br-A1})$	180	180	180	180	180	180
$\angle(\text{A2-Br-A2})$ (3×)	120	120	120	120	120	120

Tabelle 8.6: Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von  $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{Br}$  mit  $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ .

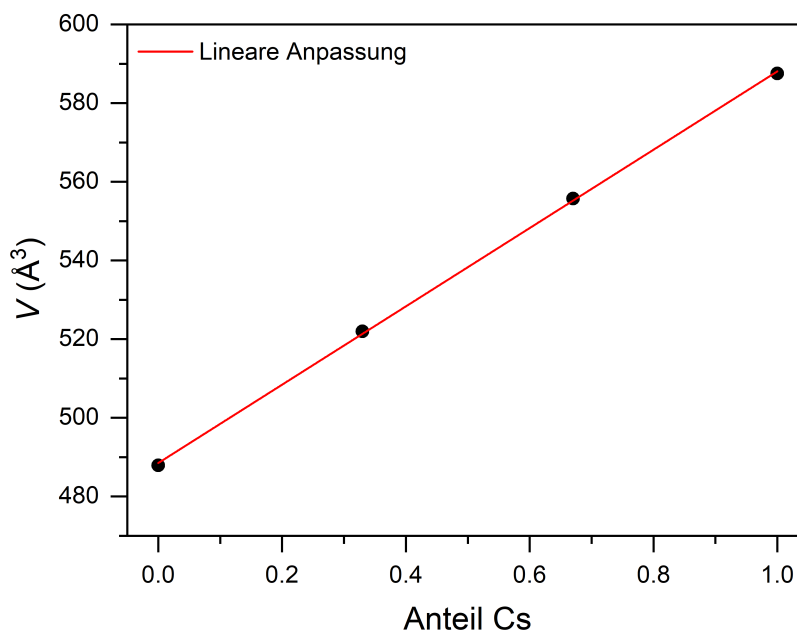


Abbildung 8.22: Lineare Anpassung der Volumina nach dem Gesetz von *Vegard* von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsBr}$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{KBr}$ ,  $\text{K}_{1.7}\text{Cs}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{K}_{0.3}\text{Cs}_{0.7}\text{Br}$  und  $\text{Cs}_{1.15}\text{K}_{0.85}\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cs}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{Br}$ .

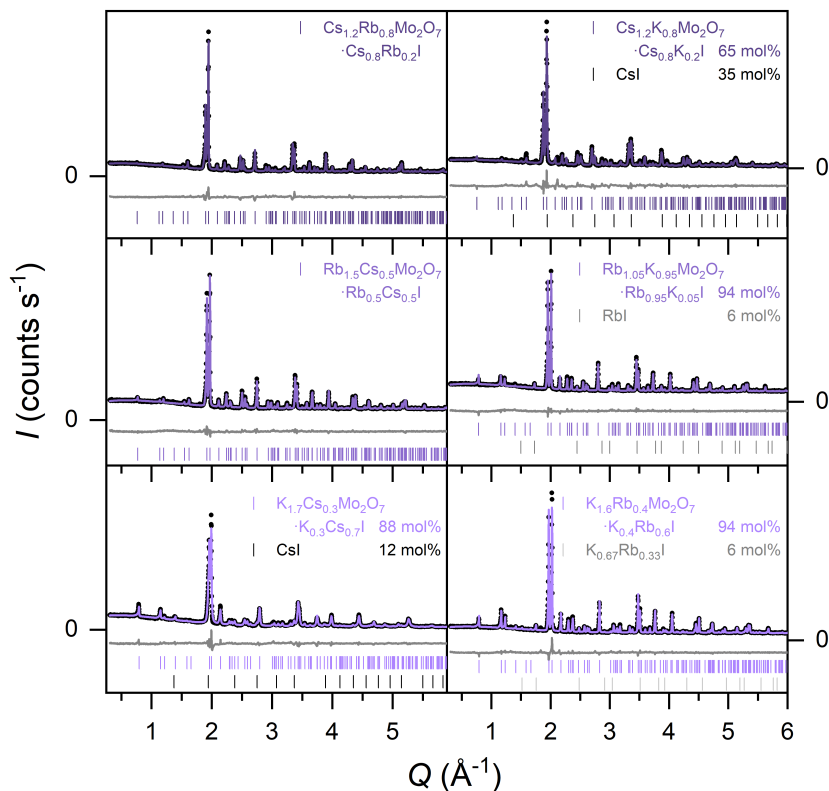


Abbildung 8.23: Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  mit  $A = Cs, Rb, K$  nach der DTA-TG Messung. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in violett, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Für  $A/A^* = Cs/K^*, Rb/K^*, K/Cs^*$  und  $K/Rb^*$  konnte eine geringe Verunreinigung an AI festgestellt werden.  $A/A^* = Cs/Rb^*$   $R_{wp} = 5.85$ ,  $gof = 0.02$ ,  $Cs/K^*$   $R_{wp} = 10.4$ ,  $gof = 0.03$ ,  $Rb/Cs^*$   $R_{wp} = 2.82$ ,  $gof = 0.02$ ,  $Rb/K^*$   $R_{wp} = 2.77$ ,  $gof = 0.02$ ,  $K/Cs^*$   $R_{wp} = 7.11$ ,  $gof = 0.02$  und  $K/Rb^*$   $R_{wp} = 3.90$ ,  $gof = 0.02$

Lage ( <i>Wyckoff</i> )	A/A*	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B <sub>iso</sub> * (Å <sup>2</sup> )
A1 (4 <i>f</i> )	Cs/Rb*	1/3	2/3	0.96543(9)	2.09
	Cs/K*			0.9617(2)	2.09
	Rb/Cs*			0.9661(1)	1.74
	Rb/K*			0.9654(2)	1.74
	K/Cs*			0.9668(3)	1.5
	K/Rb*			0.9653(4)	1.5
A2 (2 <i>c</i> )	Cs/Rb*	2/3	1/3	0.75	1.76
	Cs/K*				1.76
	Rb/Cs*				2.2
	Rb/K*				2.2
	K/Cs*				2.5
	K/Rb*				2.5
Mo (4 <i>e</i> )	Cs/Rb*	0	0	0.8650(1)	1.24
	Cs/K*			0.8667(2)	1.24
	Rb/Cs*			0.8659(2)	1.18
	Rb/K*			0.8673(2)	1.18
	K/Cs*			0.8701(2)	0.84
	K/Rb*			0.8694(3)	0.84
O1 (12 <i>k</i> )	Cs/Rb*	0.1504(6)	0.3008(11)	0.0995(4)	1.7
	Cs/K*	0.158(1)	0.316(2)	0.0962(7)	1.7
	Rb/Cs*	0.1441(7)	0.2882(13)	0.0980(4)	1.7
	Rb/K*	0.1475(8)	0.2950(16)	0.0952(5)	1.7
	K/Cs*	0.14784(8)	0.2968(16)	0.0896(6)	1.7
	K/Rb*	0.156(1)	0.312(2)	0.0913(8)	1.7
O2 (2 <i>b</i> )	A/A*	0	0	0.75	1.7
I (2 <i>d</i> )	A/A*	1/3	2/3	0.75	2.37

Tabelle 8.7: Kristallographische Daten für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Die  $B_{iso}$ -Werte wurden an die Werte der Verfeinerungen von  $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$  mit  $A = Cs, Rb$  und  $K$  angeglichen.

	Cs/Rb* (Å/°)	Cs/K* (Å/°)	Rb/Cs* (Å/°)	Rb/K* (Å/°)	K/Cs* (Å/°)	K/Rb* (Å/°)
$d(\text{Mo-O1})$ (3×)	1.779(7)	1.86(1)	1.694(8)	1.70(1)	1.74(1)	1.78(1)
$d(\text{Mo-O2})$	1.890(2)	1.887(3)	1.882(2)	1.870(3)	1.903(3)	1.888(5)
$d(\text{A1-O1})$ (3×)	3.006(7)	2.92(1)	2.991(7)	2.884(9)	2.80(1)	2.76(1)
(6×)	3.403(7)	3.35(1)	3.359(8)	3.27(1)	3.28(1)	3.23(1)
$d(\text{A1-I})$	3.541(2)	3.424(3)	3.507(2)	3.434(3)	3.434(5)	3.405(6)
$d(\text{A2-O1})$ (6×)	3.210(6)	3.16(1)	3.231(7)	3.182(9)	3.25(1)	3.15(1)
$d(\text{A2-I})$ (3×)	3.7249(2)	3.7117(3)	3.6772(2)	3.6018(5)	3.6384(2)	3.5806(5)
$d(\text{A2-O2})$ (3×)	3.7248(0)	3.7117(1)	3.6773(2)	3.6018(1)	3.6384(2)	3.5806(3)
$\angle(\text{O1-Mo-O1})$ (3×)	109.8(3)	110.1(5)	108.7(3)	108.4(4)	107.4(4)	108.5(5)
$\angle(\text{O1-Mo-O2})$ (3×)	109.2(2)	108.8(3)	110.2(2)	110.5(3)	111.5(3)	110.4(4)
$\angle(\text{Mo-O2-Mo})$	180	180	180	180	180	180
$\angle(\text{A1-I-A1})$	180	180	180	180	180	180
$\angle(\text{A2-I-A2})$ (3×)	120	120	120	120	120	120

Tabelle 8.8: Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von  $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{I}$  mit  $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ .

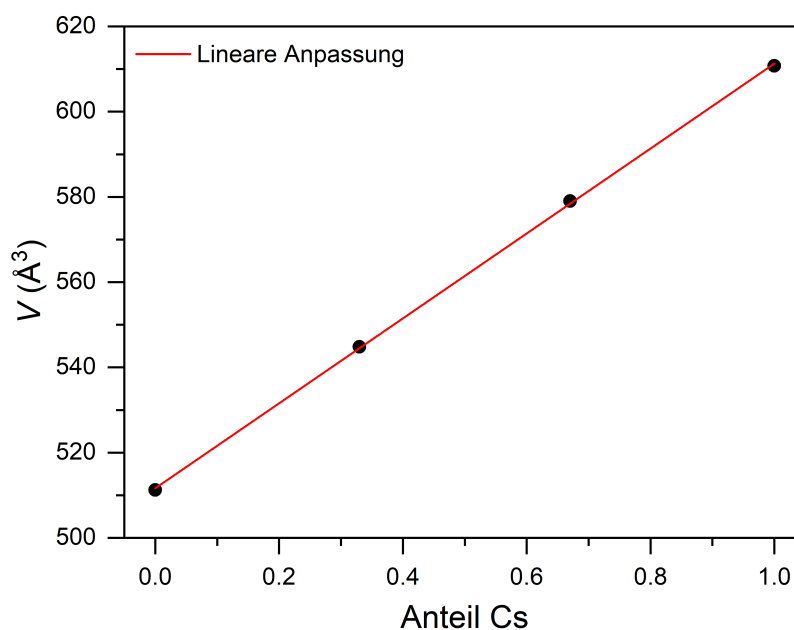


Abbildung 8.24: Lineare Anpassung der Volumina nach dem Gesetz von Vegard von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{KI}$ ,  $\text{K}_{1.7}\text{Cs}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{K}_{0.3}\text{Cs}_{0.7}\text{I}$  und  $\text{Cs}_{1.2}\text{K}_{0.8}\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cs}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{I}$ .

A1	A2	MEFIR A1 pm	ECoN A1	MEFIR A2 pm	ECoN A2	MEFIR Cl pm	ECoN Cl
Cs	Cs	181	9.5	183	10.6	173	4.4
Rb	Rb	164	9.4	172	10.9	175	4.5
K	K	153	9.2	155	10.3	179	4.7
Cs 1.2 Rb 0.8	Cs 0.8 Rb 0.2	174	9.4	176	10.4	175	4.4
Cs 1.1 K 0.9	Cs 0.9 K 0.1	168	9.2	184	11.2	172	4.1
Rb 1.7 Cs 0.3	Rb 0.3 Cs 0.7	171	9.4	174	10.5	172	4.4
Rb 1.3 K 0.7	Rb 0.7 K 0.3	158	9.3	167	10.9	177	4.5
K 1.7 Cs 0.3	K 0.3 Cs 0.7	169	9.6	168	9.8	164	4.1
K 1.6 Rb 0.4	K 0.4 Rb 0.6	158	9.4	171	11.0	170	4.7

Tabelle 8.9: MEFIR- und ECoN-Werte für die Alkalimetall- und Halogenidlagen für  $A_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ).

A1	A2	MEFIR A1 pm	ECoN A1	MEFIR A2 pm	ECoN A2	MEFIR Br pm	ECoN Br
Cs	Cs	181	9.4	186	10.7	180	4.8
Rb	Rb	166	9.2	174	10.8	181	4.9
K	K	151	8.8	162	10.7	184	4.8
Cs 1.25 Rb 0.75	Cs 0.75 Rb 0.25	176	9.2	179	10.4	179	4.7
Cs 1.15 K 0.85	Cs 0.85 K 0.15	176	9.4	182	10.8	176	4.6
Rb 1.4 Cs 0.6	Rb 0.6 Cs 0.4	168	9.1	180	10.8	179	4.8
Rb 1.1 K 0.9	Rb 0.9 K 0.1	164	9.2	171	10.7	179	4.8
K 1.7 Cs 0.3	K 0.3 Cs 0.7	165	9.1	175	10.8	177	4.7
K 1.6 Rb 0.4	K 0.4 Rb 0.6	155	8.5	162	10.2	181	4.8

Tabelle 8.10: MEFIR- und ECoN-Werte für die Alkalimetall- und Halogenidlagen von  $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$  und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ).

A1	A2	MEFIR A1 pm	ECoN A1	MEFIR A2 pm	ECoN A2	MEFIR I pm	ECoN I
Cs	Cs	181	8.6	184	10.4	195	4.9
Rb	Rb	156	7.3	173	10.4	197	5.0
K	K	148	7.4	160	10.2	200	5.0
Cs 1.2 Rb 0.8	Cs 0.8 Rb 0.2	173	8.1	179	10.3	195	4.9
Cs 1.2 K 0.8	Cs 0.8 K 0.2	164	7.8	175	10.2	194	4.8
Rb 1.5 Cs 0.5	Rb 0.5 Cs 0.5	170	8.3	178	10.5	194	4.9
Rb 1.05 K 0.95	Rb 0.95 K 0.05	161	8.1	172	10.5	194	5.0
K 1.7 Cs 0.3	K 0.3 Cs 0.7	156	7.2	177	10.6	193	5.0
K 1.6 Rb 0.4	K 0.4 Rb 0.6	150	7.2	169	10.4	196	5.0

Tabelle 8.11: MEFIR- und ECoN-Werte für die Alkalimetall- und Halogenidlagen für  $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$  und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ).

$T$ (K)	X	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
100	Cl	6.3162(1)	16.3961(7)	566.48(3)
	I	6.4504(4)	16.6523(6)	600.03(3)
150	Cl	6.32609(7)	16.3951(4)	568.22(2)
	I	6.4668(1)	16.6508(6)	603.04(3)
200	Cl	6.34167(7)	16.3919(4)	570.91(2)
	I	6.47961(9)	16.6498(4)	605.39(2)
210	Cl	6.34436(7)	16.3912(4)	571.37(2)
	I	6.483(1)	16.6491(5)	605.99(3)
220	Cl	6.34786(9)	16.3907(4)	571.98(2)
	I	6.48473(9)	16.6492(4)	606.33(2)
230	Cl	6.3515(1)	16.3894(5)	572.60(3)
	I	6.48763(9)	16.6481(4)	606.83(2)
240	Cl	6.35373(8)	16.3888(4)	572.98(2)
	I	6.49055(8)	16.6486(4)	607.39(2)
250	Cl	6.35672(7)	16.3885(3)	573.50(2)
	I	6.49359(8)	16.6486(4)	607.97(2)
260	Cl	6.36000(6)	16.3882(3)	574.09(2)
	I	6.49662(7)	16.6485(3)	608.53(2)
270	Cl	6.36320(5)	16.3874(3)	574.64(2)
	I	6.49972(7)	16.6488(3)	609.12(2)
280	Cl	6.36658(6)	16.3871(3)	575.23(2)
	I	6.50282(8)	16.6485(3)	609.69(2)
290	Cl	6.37006(6)	16.3869(3)	575.86(2)
	I	6.50579(7)	16.6481(3)	610.23(2)
300	Cl	6.37327(6)	16.3866(3)	576.43(2)
	I	6.50864(7)	16.6488(3)	610.79(2)

Tabelle 8.12: Gitterparameter in Abhängigkeit der Temperatur aus den *Pawley* Fits von PXRD-Daten von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  angepasst in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$ .

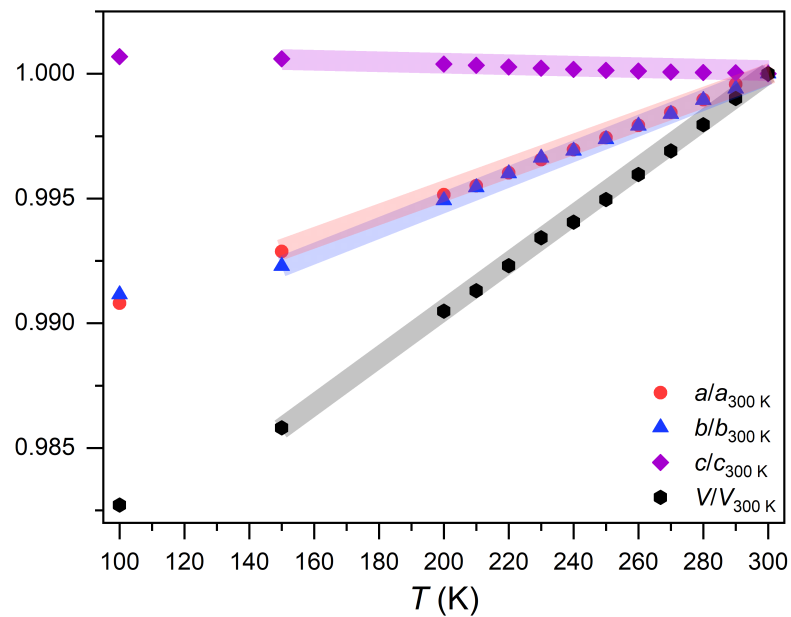


Abbildung 8.25: Änderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit der Temperatur aus den Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  in der Raumgruppe  $Cmcm$ . Hierfür wurde jeweils auf die Gitterkonstanten aus der 300 K Messung normiert. Die Messfehler liegen innerhalb der Punktgrößen.

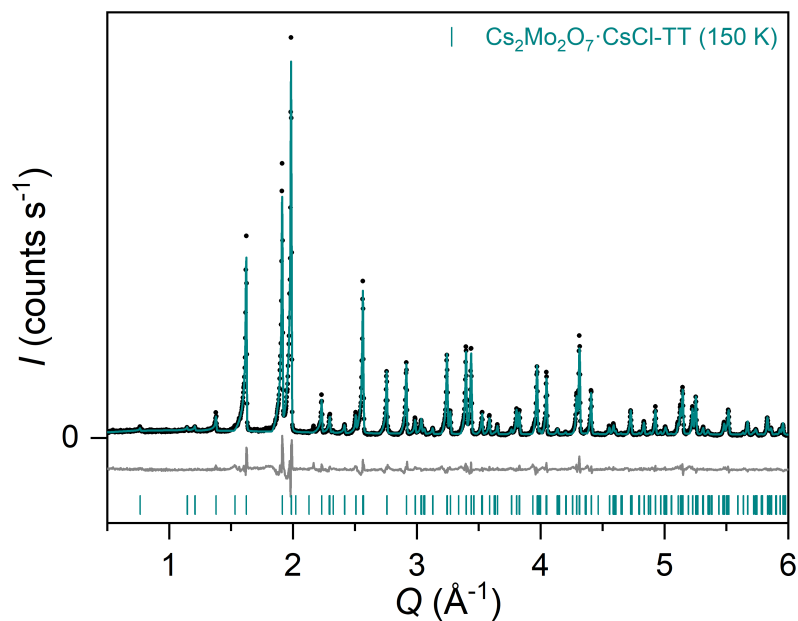


Abbildung 8.26: Rietveld-Verfeinerung von PXRD-Daten der Tieftemperaturmodifikation von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  bei 150 K. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in türkise, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in türkise gezeigt sind.

Ausrichtung/Polarisation	Frequenz ( $\text{cm}^{-1}$ )	FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensität (ab. unit)
horizontal xx	924.154(3)	1.47(1)	2490(17)
	857.18(9)	2.5(3)	108(8)
	404.7(5)	16(2)	36(2)
	323.30(8)	1.9(2)	97(7)
	212.65(3)	2.1(1)	202(8)
	192.8(1)	3.0(3)	83(5)
horizontal xy	924.19(1)	1.49(5)	207(5)
	857.16(1)	2.22(4)	214(3)
	323.38(2)	2.00(5)	171(3)
	192.84(2)	2.74(6)	179(3)
vertikal xx	924.018(6)	1.67(2)	1956(15)
	856.57(3)	2.22(8)	431(11)
	322.012(6)	1.12(5)	570(26)
	278.52(4)	2.6(1)	162(4)
	192.8(3)	2.4(7)	23(4)
	76.3(1)	1.7(3)	48(6)
	63.34(5)	1.7(1)	136(5)
	60.7(1)	1.1(6)	56(24)
vertikal xy	924.00(6)	1.70(6)	150(3)
	856.76(2)	2.39(6)	163(3)
	322.43(2)	2.09(4)	142(2)
	278.54(6)	3.1(2)	48(2)
	192.68(5)	2.6(1)	54(2)
	63.36(7)	2.0(2)	45(2)

Tabelle 8.13: Parameter aus den Lorentzfits der polarisierten (xx, xy) Raman-Messungen von einem Einkristall von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsI}$  bei 4 K. Mit einem vertikal polarisiertem Laserstrahl wurden zwei unterschiedliche Orientierungen des Einkristalls (vertikal und horizontal) gemessen.

X	Frequenz (cm <sup>-1</sup> )	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Intensität (ab. unit)
Cl	929.187(9)	2.47(3)	1.115(9)
	865.44(4)	3.1(1)	0.296(7)
	332.66(2)	2.84(8)	0.256(5)
	201.64(5)	8.1(2)	0.206(3)
	73.99(6)	2.8(2)	0.071(3)
	59.69(6)	2.8(2)	0.071(3)
Br	927.75(1)	2.65(4)	1.07(1)
	862.39(4)	3.2(1)	0.415(9)
	330.74(2)	2.63(6)	0.435(7)
	285.7(7)	8(2)	0.023(4)
	199.69(7)	6.8(2)	0.205(4)
	74.52(9)	3.2(3)	0.124(6)
	70.4(2)	3.4(7)	0.0536(7)
	60.6(3)	3.7(8)	0.040(5)
I	925.24(1)	3.12(4)	1.028(8)
	858.34(3)	3.70(8)	0.512(8)
	327.67(7)	3.0(2)	0.44(2)
	284(1)	7(3)	0.5(2)
	196.1(3)	6.6(7)	0.20(2)
	74.7(1)	3.5(4)	0.40(3)
	66.24(6)	4.33	0.199(5)
	61.8(1)	4.33	0.113(5)

Tabelle 8.14: Parameter aus den Lorentzfits der Raman-Messungen an Pulvern von Cs<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·CsX (X = Cl, Br und I) bei 300 K. Die Intensitäten wurden auf die Mode mit der höchsten Intensität 930 cm<sup>-1</sup> normiert.

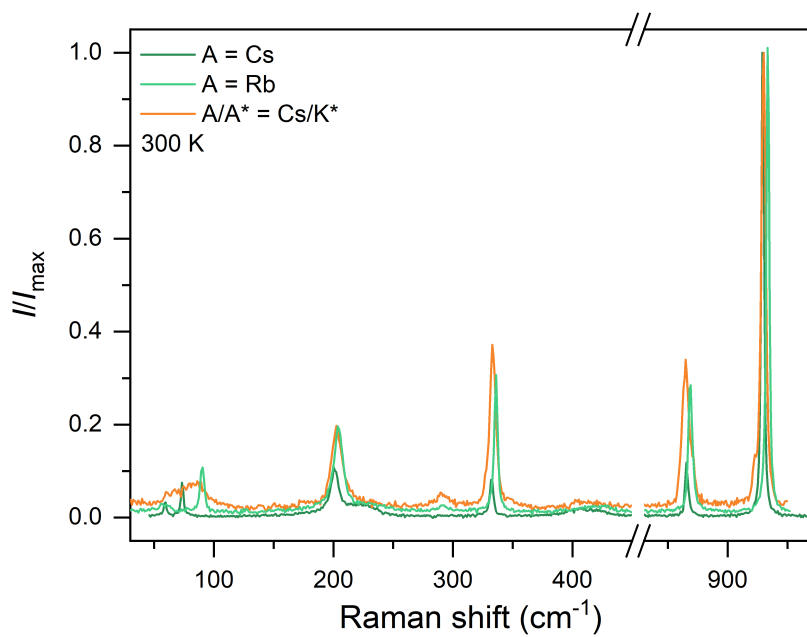


Abbildung 8.27: Unpolarisierte Ramanspektren der Pulverproben von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{RbCl}$  und  $\text{Cs}_{1.1}\text{K}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Cl}$  bei 300 K.

# Literatur

- (1) Landgrebe, G., *Naturgeschichte der Vulcane und der damit in Verbindung stehenden Erscheinungen*; Cambridge Library Collection - Earth Science, Bd. 2; Cambridge University Press: 2011.
- (2) Belousov, A.; Belousova, M.; Edwards, B.; Volynets, A.; Melnikov, D. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2015**, *307*, 22–37.
- (3) Pekov, I. V.; Agakhanov, A. A.; Zubkova, N. V.; Koshlyakova, N. N.; Shchipalkina, N. V.; Sandalov, F. D.; Yapaskurt, V. O.; Turchkova, A. G.; Sidorov, E. G. *Russ. Geol. Geophys.* **2020**, *61*, 675–688.
- (4) Kageyama, H.; Ogino, H.; Zhu, T.; Hasegawa, T., *Mixed-anion Compounds*; Royal Society of Chemistry: 2024.
- (5) Kageyama, H.; Hayashi, K.; Maeda, K.; Attfield, J. P.; Hiroi, Z.; Rondinelli, J. M.; Poeppelmeier, K. R. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 772.
- (6) West, J. P.; Hwu, S.-J. *J. Solid State Chem.* **2012**, *195*, 101–107.
- (7) Pekov, I. V.; Britvin, S. N.; Yapaskurt, V. O.; Koshlyakova, N. N.; Polekhovskiy, Y. S.; Göttlicher, J.; Chukanov, N. V.; Vigasina, M. F.; Krivovichev, S. V.; Turchkova, A. G.; Sidorov, E. G. *Zapiski RMO* **2020**, *149*, 1–17.
- (8) Pekov, I. V.; Zubkova, N. V.; Yapaskurt, V. O.; Belakovskiy, D. I.; Chukanov, N. V.; Lykova, I. S.; Savelyev, D. P.; Sidorov, E. G.; Pushcharovsky, D. Y. *Canad. Mineral.* **2014**, *52*, 699–716.
- (9) Pekov, I. V.; Zubkova, N. V.; Pautov, L. A.; Yapaskurt, V. O.; Chukanov, N. V.; Lykova, I. S.; Britvin, S. N.; Sidorov, E. G.; Pushcharovsky, D. Y. *Canad. Mineral.* **2015**, *53*, 273–284.
- (10) Vergasova, L. P.; Krivovichev, S. V.; Filatov, S. K.; Britvin, S. N.; Burns, P. C.; Anan'ev, V. V. *Geol. Ore Deposits* **2007**, *49*, 518–521.
- (11) Pekov, I. V.; Zubkova, N. V.; Agakhanov, A. A.; Pushcharovsky, D. Y.; Yapaskurt, V. O.; Belakovskiy, D. I.; Vigasina, M. F.; Sidorov, E. G.; Britvin, S. N. *Eur. J. Mineral.* **2018**, *30*, 593–607.
- (12) Bulakh, M. O.; Pekov, I. V.; Koshlyakova, N. N.; Britvin, S. N.; Nazarova, M. A. *Geol. Ore Deposits* **2023**, *65*, 827–846.
- (13) Lepore, G. O.; Welch, M. D. *Mineral. Mag.* **2010**, *74*, 269–275.
- (14) Marchand, R.; Pors, F.; Laurent, Y. *Rev. Int. Hautes Temp.* **1986**, *23*, 11–15.
- (15) Aikens, L. D.; Gillie, L. J.; Li, R. K.; Greaves, C. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 264–267.
- (16) Amano Patino, M.; Zeng, D.; Blundell, S. J.; McGrady, J. E.; Hayward, M. A. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2890–2898.
- (17) Müller, U., *Anorganische Strukturchemie*, 6. Aufl.; Vieweg+Teubner Wiesbaden: 2008.
- (18) Torardi, C. C.; Calabrese, J. C.; Lázár, K.; Reiff, W. M. *J. Solid State Chem.* **1984**, *51*, 376–387.
- (19) Torardi, C.; Reiff, W.; Lázár, K.; Zhang, J.; Cox, D. *J. Solid State Chem.* **1987**, *66*, 105–115.
- (20) Gupta, S. K.; Mao, Y. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 6508–6533.
- (21) Schäfer, H.; Wartenpfehl, F.; Weise, E. *Z. anorg. allg. Chem.* **1958**, *295*, 268–280.
- (22) Rückamp, R.; Baier, J.; Kriener, M.; Haverkort, M. W.; Lorenz, T.; Uhrig, G. S.; Jongen, L.; Möller, A.; Meyer, G.; Grüninger, M. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 097203.
- (23) Gheorghie, D. E.; Litvinchuk, A. P.; Möller, A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5822–5830.

- (24) Sun, K.; Litvinchuk, A. P.; Tapp, J.; Möller, A. *J. Solid State Chem.* **2016**, *236*, 69–77.
- (25) Merkle, R.; Maier, J. *Z. anorg. allg. Chem.* **2005**, *631*, 1163–1166.
- (26) Rabenau, A., *H. Schmalzried: Festkörperreaktionen. Chemie des festen Zustandes*; 6; Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.1971: 1972; Bd. 76, S. 578–579.
- (27) Feitknecht, W. *Pure Appl. Chem.* **1964**, *9*, 423–440.
- (28) Elwell, D.; Scheel, H. J., *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*; Academic Press, New-York: 1975.
- (29) NETZSCH Gerätebau GmbH Selb/Bayern, NETZSCH Messung, Version 6.0.0, 2013.
- (30) Tilley, R. J. D., *Understanding Solids: The Science of Materials*, 2. Aufl.; John Wiley & Sons Ltd., Chichester: 2013.
- (31) Goldanskii, V. I.; Herber, R. H., *Chemical applications of Mossbauer spectroscopy*; Academic Press, New York: 1968.
- (32) Ksenofontov, V.; Pashkevich, Y. G.; Panthöfer, M.; Gnezdilov, V.; Babkin, R.; Klauer, R.; Lemmens, P.; Möller, A. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 5947–5956.
- (33) Hawthorne, F. C.; Calvo, C. *J. Solid State Chem.* **1977**, *22*, 157–170.
- (34) Wallez, G.; Raison, P. E.; Smith, A. L.; Clavier, N.; Dacheux, N. *J. Solid State Chem.* **2014**, *215*, 225–230.
- (35) Solodovnikova, Z. A.; Solodovnikov, S. F. *Acta Cryst.* **2006**, *C62*, i53–i56.
- (36) Gudkova, I. A.; Solodovnikova, Z. A.; Solodovnikov, S. F.; Zolotova, E. S.; Kurat'eva, N. V. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2011**, *56*, 1443–1452.
- (37) STOE & Cie GmbH, WINXPOW, Powder Diffraction Software, Version 3.12.3, Darmstadt, 2018.
- (38) Coelho, A. A. TOPAS-Academic-64 V7.14, Brisbane Australia, 2020.
- (39) Zolotova, E. S.; Solodovnikov, S. F.; Solodovnikova, Z. A.; Yudin, V. N.; Uvarov, N. F.; Sukhikh, A. S. *J. Phys. Chem. Solids* **2021**, *154*, 110054.
- (40) Sist, M.; Fischer, K. F. F.; Kasai, H.; Iversen, B. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *129*, 3679–3683.
- (41) Jana, S.; Panigrahi, G.; Narayanswamy, S.; Ishtiyak, M.; Das, M.; Bhattacharjee, P. P.; Niranjana, M. K.; Prakash, J. *Solid State Sci.* **2020**, *100*, 106064.
- (42) Namsaraeva, T.; Bazarov, B.; Mikhailova, D.; Kuratieva, N.; Sarapulova, A.; Senyshyn, A.; Ehrenberg, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 2832–2841.
- (43) Kubíčková, L.; Weber, A. K.; Panthöfer, M.; Calder, S.; Möller, A. *Chem. Mater* **2024**, *36*, 7016–7025.
- (44) Gonschorek, W.; Hahn, T. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.* **1973**, *138*, 167–176.
- (45) Smith, A. L.; Kauric, G.; van Eijck, L.; Goubitz, K.; Wallez, G.; Griveau, J.-C.; Colineau, E.; Clavier, N.; Konings, R. J. M. *J. Solid State Chem.* **2017**, *253*, 89–102.
- (46) Shal, K. *Beitr. Mineral. u. Petrogr.* **1963**, *9*, 111–132.
- (47) Nassif, V.; Carbonio, R. E.; Alonso, J. A. *J. Solid State Chem.* **1999**, *146*, 266–270.
- (48) Mesbah, A.; Prakash, J.; Malliakas, C. D.; Lebegue, S.; Badawi, M.; Ibers, J. A. *J. Solid State Chem.* **2017**, *253*, 258–262.
- (49) Ünlü, C. G.; Kaynar, M. B.; Şimşek, T.; Tekgül, A.; Kalkan, B.; Özcan, Ş. *J. Alloys Compd.* **2019**, *784*, 1198–1204.
- (50) Longo, J. M.; Kierkegaard, P. *Acta Chem. Scand* **1970**, *24*, 420–426.
- (51) Kools, F. X. N. M.; Koster, A. S.; Rieck, G. D. *Acta. Cryst.* **1970**, *B26*, 1974–1977.
- (52) Shigematsu, H.; Nomura, K.; Nishiyama, K.; Tojo, T.; Kawaji, H.; Atake, T.; Kawamura, Y.; Miyoshi, T.; Matsushita, Y.; Tanaka, M.; Mashiyama, H. *Ferroelectrics* **2011**, *414*, 195–200.
- (53) Gatehouse, B. M.; Leverett, P. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 849–854.
- (54) Smakula, A.; Kalnajs, J. *Phys. Rev.* **1955**, *99*, 1737.

- (55) Ahtee, M., *Lattice Constants of Some Binary Alkali Halide Solid Solutions*; Helsinki : Suomalainen Tiedeakatemia: 1969.
- (56) Cherginets, V. L.; Baumer, V. N.; Galkin, S. S.; Glushkova, L. V.; Rebrova, T. P.; Shtitelman, Z. V. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7367–7371.
- (57) NETZSCH Gerätebau GmbH Selb/Bayern, NETZSCH Proteus - Thermal Analysis, Version 6.0.0, 2013.
- (58) OriginLab Corporation, OriginPro 2019 (64-bit) Version 9.6.0.172, 1991-2018.
- (59) Mettler Toledo, STARe (V16.10).
- (60) Gamsjäger, E.; Wiessner, M. *Monatsh. Chem.* **2018**, *149*, 357–368.
- (61) Dulong, P. L.; Petit, A.-T. *Annal. Chim. Phys.* **1819**, *10*, 395–413.
- (62) Aroyo, M. I.; Perez-Mato, J. M.; Orobengoa, D.; Tasci, E.; de la Flor, G.; Kirov, A. *Bulg. Chem. Commun* **2011**, *43*, 183–197.
- (63) Aroyo, M. I.; Perez-Mato, J. M.; Capillas, C.; Kroumova, E.; Ivantchev, S.; Madariaga, G.; Kirov, A.; Wondratschek, H. *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 15–27.
- (64) Aroyo, M. I.; Kirov, A.; Capillas, C.; Perez-Mato, J. M.; Wondratschek, H. *Acta Cryst.* **2006**, *A62*, 115–128.
- (65) Kroumova, E.; Perez-Mato, J. M.; Aroyo, M. I. *J. Appl. Cryst.* **1998**, *31*, 646.
- (66) Ivantchev, S.; Kroumova, E.; Madariaga, G.; Pérez-Mato, J. M.; Aroyo, M. I. *J. Appl. Cryst.* **2000**, *33*, 1190–1191.
- (67) Kroumova, E.; Aroyo, M. I.; Perez-Mato, J. M.; Kirov, A.; Capillas, C.; Ivantchev, S.; Wondratschek, H. *Phase Transit.* **2003**, *76*, 155–170.
- (68) Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl.; Pearson Education Limited Essex: 2005.
- (69) Born, M.; Landé, A. *Ber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin* **1918**, 1048.
- (70) Hübenthal, R.; Hoppe, R. MAPLE, Program for the Calculation of the Madelung Part of Lattice Energy. University of Gießen, 1993.
- (71) Hoppe, R. *Z. Naturforsch. A* **1995**, *50*, 555–567.
- (72) Hoppe, R. *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **1979**, *150*, 23–52.
- (73) Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. *Acta Cryst.* **1970**, *B26*, 1046–1048.
- (74) Nespolo, M. Chardi-IT: Version 2007 Univ. Nancy, France, 2006.
- (75) Nespolo, M. *Acta Cryst.* **2016**, *B72*, 51–66.
- (76) Nespolo, M.; Guillot, B. *J. Appl. Cryst.* **2016**, *49*, 317–321.
- (77) Figgis, B. N.; Hitchman, M. A., *Ligand field theory and its applications*; Wiley-VCH, New York: 2000.
- (78) Schäffer, C. E.; Jørgensen, C. K. *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 401–412.
- (79) Gerloch, M.; McMeeking, R. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2443–2451.
- (80) Gerloch, M., *Magnetism and ligand-field analysis*; Cambridge University Press, Cambridge: 1983.
- (81) Cruse, D. A.; Davies, J. E.; Harding, J. H.; Gerloch, M.; Mackey, D. J.; McMeeking, R. F. CAMMAG, a FORTRAN program, Cambridge University, 1980.
- (82) Gerloch, M.; Miller, J. R. in *Progress in Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons Ltd., New York: 1968.
- (83) Brandenburg, K. Diamond Version 4.6.3, 1997–2020 Crystal Impact GbR, Bonn, 2020.
- (84) Van der Zander, B.; Sundermeyer, J.; Braun, D.; Hoffmann, T. TeXstudio, 2018.
- (85) Schenk, C. MikTex Console 4.11, 2018–2024.
- (86) Microsoft® PowerPoint® Version 16.0.4266.1001 MSO 16.0.5452.1000 32-Bit, 2016.
- (87) Mahjoor, P.; Lattturner, S. E. *Phil. Mag.* **2012**, *92*, 2582–2595.

- (88) Smith, G. W. *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 582–584.
- (89) Smith, G. W.; Melsom, B. G. A. *Acta Cryst.* **1970**, *B26*, 449–451.
- (90) Torardi, C. C.; Reiff, W. M.; Lázár, K.; Prince, E. *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, *47*, 741–750.
- (91) Charkin, D. O.; Lightfoot, P. *Am. Mineral.* **2006**, *91*, 1918–1921.
- (92) Schleid, T.; Hartenbach, I. *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635*, 1904–1909.
- (93) Hartenbach, I.; Strobel, S.; Schleid, T.; Krämer, K. W.; Dorhout, P. K. *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635*, 966–975.
- (94) Hartenbach, I.; Schleid, T.; Strobel, S.; Dorhout, P. K. *Z. anorg. allg. Chem.* **2010**, *636*, 1183–1189.
- (95) Schleid, T.; Strobel, S.; Dorhout, P. K.; Nockemann, P.; Binnemans, K.; Hartenbach, I. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3728–3735.
- (96) Gao, J.; Li, J.; Sulejmanovic, D.; Hwu, S.-J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1136–1144.
- (97) Masaoka, M.; Kyono, A. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 3922–3926.
- (98) Mahjoor, P.; Lattturner, S. E. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4486–4490.
- (99) Aslani, C. K.; Klepov, V. V.; zur Loye, H.-C. *J. Solid State Chem.* **2021**, *294*, 121833.
- (100) Brightlin, B. C.; Balamurugan, S. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2017**, *28*, 11907–11914.
- (101) Ogawa, K.; Nakada, A.; Suzuki, H.; Tomita, O.; Higashi, M.; Saeki, A.; Kageyama, H.; Abe, R. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 5642–5650.
- (102) Nagao, M.; Miura, A.; Urushihara, D.; Maruyama, Y.; Goto, Y.; Mizuguchi, Y.; Moriyoshi, C.; Kuroiwa, Y.; Wang, Y.; Watauchi, S.; Asaka, T.; Takano, Y.; Tadanaga, K.; Tanaka, I. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 44.
- (103) Sleight, A. W.; Chamberland, B. L.; Weiher, J. F. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1093–1098.
- (104) Müller, H.-P.; Hoppe, R. *Z. anorg. allg. Chem.* **1993**, *619*, 193–201.
- (105) Hoch, C. *Z. Naturforsch. B* **2011**, *66*, 1248–1254.
- (106) Matskevich, N. I.; Semerikova, A. N.; Trifonov, V. A.; Kochelakov, D. V.; Korolkov, I. V.; Shlegel, V. N.; Matskevich, M. Y.; Anyfrieva, O. I. *J. Solid State Chem.* **2023**, *325*, 124143.
- (107) Enjalbert, R.; Guinneton, F.; Galy, J. *Acta Cryst.* **1999**, *C55*, 273–276.
- (108) Marrot, J.; Savariault, J.-M. *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 2201–2205.
- (109) Seifert, H.-J.; Klatyk, K. *Z. anorg. allg. Chem.* **1966**, *342*, 1–9.
- (110) Kohne, A.; Kemnitz, E.; Mattausch, H.; Simon, A. *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **1993**, *203*, 316–317.
- (111) Figgis, B. N.; Reynolds, P. A.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1737–1745.
- (112) Feldmann, C.; Jansen, M. *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1415–1416.
- (113) Mudring, A.-V.; Jansen, M. *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 209–212.
- (114) Weber, A. K. Zur Reaktivität von FeMoO<sub>4</sub> in Salzschnmelzen: Die Systeme CsCl-FeMoO<sub>4</sub> und BaCl<sub>2</sub>-CsCl-FeMoO<sub>4</sub>, Masterarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2020.
- (115) Weber, A. K.; Panthöfer, M.; Möller, A. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 10108–10115.
- (116) Shimada, S.; Katsuda, Y.; Inagaki, M. *Thermochim. Acta* **1995**, *267*, 405–413.
- (117) Osten, F. L.; Panthöfer, M.; Ksenofontov, V.; Möller, A. *Z. anorg. allg. Chem.* **2022**, *648*, e202200281.
- (118) Blanco-Gutierrez, V.; Demourgues, A.; Toulemonde, O.; Wattiaux, A.; Nguyen, O.; Gaudon, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2176–2184.
- (119) Oszlányi, G.; Sütö, A. *Acta Cryst.* **2004**, *A60*, 134–141.
- (120) Oszlányi, G.; Sütö, A. *Acta Cryst.* **2005**, *A61*, 147–152.
- (121) Amuneke, N. E.; Tapp, J.; de la Cruz, C. R.; Möller, A. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5930–5935.

- (122) Schmidt, P. Thermodynamische Analyse der Existenzbereiche fester Phasen Prinzipien der Syntheseplanung in der anorganischen Festkörperchemie, Habilitationsschrift, Technische Universität Dresden, 2007.
- (123) Belyaev, I. N.; Golovanova, T. G. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1964**, *9*, 228–229.
- (124) Bragg, W. H.; Bragg, W. L. *Proc. R. Soc. Lond.* **1913**, *A88*, 428–438.
- (125) Schwingenschlögl, U.; Eyert, V. *Ann. Phys.* **2004**, *516*, 475–510.
- (126) Joos, M.; Cerretti, G.; Veremchuk, I.; Hofmann, P.; Frerichs, H.; Anjum, D. H.; Reich, T.; Lieberwirth, I.; Panthöfer, M.; Zeier, W. G.; Tremel, W. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1259–1268.
- (127) Le Bail, A.; Permer, L.; Laligant, Y. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1995**, *32*, 883–892.
- (128) Wang, X.; Heier, K. R.; Stern, C. L.; Poepelmeier, K. R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3252–3256.
- (129) Binnewies, M.; Glaum, R.; Schmidt, M.; Schmidt, P., *Chemische Transportreaktionen*; Walter de Gruyter, Berlin: 2011.
- (130) Oppermann, H. *Z. anorg. allg. Chem.* **1971**, *379*, 262–272.
- (131) Schäfer, H.; Jacob, H.; Etzel, K. *Z. anorg. allg. Chem.* **1956**, *286*, 42–55.
- (132) Warczewski, J. *Phase Transit.* **1979**, *1*, 131–142.
- (133) Van den Berg, A. J.; Overijnder, H.; Tuinstra, F. *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 678–680.
- (134) Shigematsu, H.; Kaneyasu, S.; Uchida, A.; Kawaji, H.; Kasano, H.; Mashiyama, H. *Ferroelectrics* **2017**, *513*, 67–71.
- (135) Magarill, S. A.; Klevtsova, R. F. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1972**, *16*, 645.
- (136) Förster, A.; Kreuzler, H. U.; Fuchs, J. *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 1139–1148.
- (137) Gatehouse, B. M.; Leverett, P. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1398–1405.
- (138) Seleborg, M. *Acta Chem. Scand.* **1966**, *20*, 2195–2201.
- (139) Eda, K.; Chin, K.; Sotani, N.; Whittingham, M. S. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 916–921.
- (140) Gatehouse, B. M.; Leverett, P. *J. Chem. Soc. A.* **1971**, 2107–2112.
- (141) Gatehouse, B. M.; Miskin, B. K. *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 1293–1299.
- (142) Lignie, A.; Armand, P.; Papet, P. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9311–9317.
- (143) Seleborg, M. *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 499–504.
- (144) Armour, A. W.; Drew, M. G. B.; Mitchell, P. C. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1493–1496.
- (145) Lindqvist, I., *Some New Aspects of the Polymolybdates*; Norblads bokh., Upsala: 1950.
- (146) Becher, H. J.; Brockmeyer, H.-J.; Prigge, U. *J. Chem. Res., Miniprint* **1978**, 1670–1682.
- (147) Becher, H. J. *J. Chem. Res., Miniprint* **1980**, 1053–1065.
- (148) Day, V. W.; Fredrich, M. F.; Klemperer, W. G.; Shum, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6146–6148.
- (149) Braunstein, P.; De Méric de Bellefont, C.; Lanfranchi, M.; Tiripicchio, A. *Organometallics* **1984**, *3*, 1772–1774.
- (150) Bhattacharyya, R. G.; Biswas, S. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *181*, 213–216.
- (151) Kirfel, A.; Petrov, K.; Karagiozova, S. *Z. Kristallogr.* **1982**, *160*, 153–154.
- (152) Maczka, M.; Pietraszko, A.; Paraguassu, W.; Souza Filho, A. G.; Freire, P. T. C.; Mendes Filho, J.; Hanuza, J. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 095402.
- (153) Souilem, A.; Zid, M. F.; Driss, A. *Acta Cryst.* **2014**, *E70*, i38.
- (154) Khal'baeva, K. M.; Solodovnikov, S. F.; Khaikina, E. G.; Kadyrova, Y. M.; Solodovnikova, Z. A.; Basovich, O. M. *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 712–719.
- (155) Colmont, M.; Leclercq, B.; Mentré, O.; Roussel, P. *Mendeleev Commun.* **2017**, *27*, 592–594.
- (156) Gatehouse, B. M.; Same, R. *J. Solid State Chem.* **1978**, *25*, 115–120.
- (157) Rudolph, D.; Laufer, S.; Hartenbach, I. *Z. Naturforsch. B* **2017**, *72*, 765–774.

- (158) Barker, R. S.; Evans, I. R. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1918–1923.
- (159) Naruke, H.; Yamase, T. *J. Solid State Chem.* **2001**, *161*, 85–92.
- (160) Schleid, T.; Hartenbach, I. *Z. anorg. allg. Chem.* **2012**, *638*, 1600.
- (161) Naruke, H.; Yamase, T. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6514–6520.
- (162) Fallon, G. D.; Gatehouse, B. M. *J. Solid State Chem.* **1982**, *44*, 156–161.
- (163) Xu, Z.; Zhu, Q.; Li, X.; Sun, X.; Li, J.-G. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 15116–15129.
- (164) Naruke, H.; Yamase, T. *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 407–417.
- (165) Efremov, V. A.; Davydova, N. N.; Gokhman, L. Z.; Evdokimov, A. A.; Trunov, V. K. *Žurnal neorganičeskoj himii* **1988**, *33*, 3005–3010.
- (166) Efremov, V. A.; Davydova, N. N.; Trunov, V. K. *Zh. Neorg. Khim.* **1988**, *33*, 3001–3004.
- (167) Laufer, S.; Strobel, S.; Schleid, T.; Cybinska, J.; Mudring, A.-V.; Hartenbach, I. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1919–1926.
- (168) Stadnicka, K.; Haber, J.; Kozłowski, R. *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 3859–3862.
- (169) Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, 3. Aufl.; Cornell University Press, Ithaca: 1960.
- (170) Tsai, K.-R.; Harris, P. M.; Lassetre, E. N. *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 338–344.
- (171) Atuchin, V.; Gavrilova, T.; Grigorieva, T.; Kuratieva, N.; Okotrub, K.; Pervukhina, N.; Surovtsev, N. *J. Cryst. Growth* **2011**, *318*, 987–990.
- (172) Touzain, P.; Caillet, M. *Rev. Chim. Minér.* **1971**, *8*, 277–286.
- (173) Zintl, E.; Harder, A.; Dauth, B. *Z. Elektrochem.* **1934**, *40*, 588–593.
- (174) Niggli, P. *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **1924**, *60*, 283–298.
- (175) Spitsyn, V. I.; Kuleshov, I. M. *Zh. Obshch. Khim.* **1951**, *21*, 1493–1502.
- (176) Becher, H. J.; Fenske, D. *J. Chem. Res., Miniprint* **1978**, 2301–2308.
- (177) Pakhomova, A. S.; Krivovichev, S. V. *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, i87.
- (178) Martin, F.-D.; Müller-Buschbaum, H. k. *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1141–1144.
- (179) Pekov, I. V.; Siidra, O. I.; Chukanov, N. V.; Yapaskurt, V. O.; Britvin, S. N.; Krivovichev, S. V.; Schüller, W.; Ternes, B. *Miner. Petrol.* **2015**, *109*, 705–711.
- (180) Martin, F.-D.; Müller-Buschbaum, H. k. *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 355–359.
- (181) Oppermann, H. *Z. anorg. allg. Chem.* **1971**, *383*, 285–292.
- (182) Biltz, W., *Raumchemie der festen Stoffe*; Leopold Voss, Leipzig: 1934.
- (183) Klemm, W.; Busmann, E. *Z. anorg. allg. Chem.* **1963**, *319*, 297–311.
- (184) Vegard, L. *Z. Physik* **1921**, *5*, 17–26.
- (185) Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- (186) West, C. D. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1934**, *88*, 94–94.
- (187) Demont, A.; Prestipino, C.; Hernandez, O.; Elkaïm, E.; Paofai, S.; Naumov, N.; Fontaine, B.; Gautier, R.; Cordier, S. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 12711–12719.
- (188) Ott, H. *Z. Kristallogr. - Cryst. Mater.* **1926**, *63*, 222–230.
- (189) Liebau, F., *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1985.
- (190) Jansen, M. *Acta Cryst.* **1977**, *B33*, 3584–3586.
- (191) Linke, C.; Jansen, M. *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, *622*, 486–493.
- (192) Dabić, P.; Kahlenberg, V.; Krüger, B.; Rodić, M.; Kovač, S.; Blanuša, J.; Jagličić, Z.; Karanović, L.; Petriček, V.; Kremenović, A. *Acta Cryst.* **2021**, *B77*, 584–593.
- (193) Calvo, C. *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 289–295.
- (194) Lukaszewicz, K. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **1967**, *15*, 53–57.
- (195) Calvo, C. *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 1139–1146.

- (196) Lukaszewicz, K. *Roczniki Chem.* **1961**, *35*, 31–35.
- (197) Liao, J.-H.; Leroux, F.; Piffard, Y.; Guyomard, D.; Payen, C. *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 214–224.
- (198) Dorm, E.; Marinder, B.-O. *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 590–591.
- (199) Webb, N. C. *Acta Cryst.* **1966**, *21*, 942–948.
- (200) Calvo, C. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1345–1351.
- (201) Sauskojus, W.; Wied, J. K.; Litterscheid, C. F.; Mangstl, M.; Schmedt auf der Günne, J. *Z. anorg. allg. Chem.* **2022**, *648*, e202200196.
- (202) Nakamoto, K. in *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theorie and Applications in Inorganic Chemistry*, 6. Aufl.; John Wiley & Sons Ltd., Hoboken New Jersey: 2009.
- (203) Hezel, A.; Ross, S. D. *Spectrochim. Acta A* **1967**, *23*, 1583–1589.
- (204) Mooney, R. W.; Goldsmith, R. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 933–942.
- (205) Stammreich, H.; Bassi, D.; Sala, O.; Siebert, H. *Spectrochim. Acta* **1958**, *13*, 192–196.
- (206) Brown, R. G.; Ross, S. D. *Spectrochim. Acta A* **1972**, *28*, 1263–1274.
- (207) Tarte, P.; Pottier, M. J.; Procés, A. M. *Spectrochim. Acta A* **1973**, *29*, 1017–1027.
- (208) Weber, A. K.; Denisova, K.; Lemmens, P.; Möller, A. *Z. anorg. allg. Chem.* **2023**, *649*, e202300199.
- (209) Hardcastle, F. D.; Wachs, I. E. *J. Raman Spectrosc.* **1990**, *21*, 683–691.
- (210) Cotton, F. A.; Wing, R. M. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 867–873.
- (211) Zemann, A.; Zemann, J. *Acta Cryst.* **1957**, *10*, 409–413.
- (212) Hikita, T.; Sekiguchi, H.; Ikeda, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1977**, *43*, 1327–1331.
- (213) Ikeda, T.; Yasuda, G. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1975**, *14*, 1287.
- (214) Lander, L.; Rouse, G.; Batuk, D.; Colin, C. V.; Dalla Corte, D. A.; Tarascon, J.-M. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2013–2021.
- (215) Battle, P. D.; Cheetham, A. K.; Harrison, W. T. A.; Long, G. J. *J. Solid State Chem.* **1986**, *62*, 16–25.
- (216) Trubach, I. G.; Beskrovnyi, A. I.; Orlova, A. I.; Orlova, V. A.; Kurazhkovskaya, V. S. *Crystallogr. Rep.* **2004**, *49*, 895–898.
- (217) Zolotova, E. S.; Solodovnikova, Z. A.; Ayupov, B. M.; Solodovnikov, S. F. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2011**, *56*, 1216–1221.
- (218) Bouzidi, C.; Zid, M. F.; Driss, A.; Souilem, A. *Acta Cryst.* **2014**, *E70*, i36–i37.
- (219) Speer, D.; Salje, E. *Phys. Chem. Minerals* **1986**, *13*, 17–24.
- (220) Boerio-Goates, J.; Artman, J. I.; Woodfield, B. F. *Phys. Chem. Minerals* **1990**, *17*, 173–178.
- (221) Dvořák, V. *Phys. Status Solidi (b)* **1972**, *52*, 93–98.
- (222) Živković, I. u. a. *Phys. Rev. Lett.* **2021**, *127*, 157204.
- (223) Yao, W. u. a. *Phys. Rev. Lett.* **2023**, *131*, 146701.
- (224) Boya, K.; Nam, K.; Kargeti, K.; Jain, A.; Kumar, R.; Panda, S. K.; Yusuf, S. M.; Paulose, P. L.; Voma, U. K.; Kermarrec, E.; Kim, K. H.; Koteswararao, B. *APL Mater.* **2022**, *10*, 101103.
- (225) Isakov, S. V.; Hopkinson, J. M.; Kee, H.-Y. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 014404.
- (226) Hopkinson, J. M.; Kee, H.-Y. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 224441.
- (227) Bulled, J. M.; Paddison, J. A. M.; Wildes, A.; Lhotel, E.; Cassidy, S. J.; Pato-Doldán, B.; Gómez-Aguirre, L. C.; Saines, P. J.; Goodwin, A. L. *Phys. Rev. Lett.* **2022**, *128*, 177201.
- (228) Zhitomirsky, M. E. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 104421.
- (229) Li, R.; Li, G.; Greaves, C. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 5260–5264.
- (230) Magar, A.; K., S.; Singh, V.; Abraham, J. J.; Senyk, Y.; Alfonsov, A.; Büchner, B.; Kataev, V.; Tsirlin, A. A.; Nath, R. *Phys. Rev. Applied* **2022**, *18*, 054076.

- (231) Zvyagin, A. A.; Slavin, V. V. *Phys. Rev. B* **2024**, *109*, 214438.
- (232) Jahromi, A. E.; Shirron, P. J.; DiPirro, M. J. in *2019 Cryogenic Engineering Conference and International Cryogenic Materials Conference (CEC/ICMC)*, NASA NTRS: 2019.
- (233) Kleinhans, M.; Eibensteiner, K.; Leiner, J. C.; Resch, C.; Worch, L.; Wilde, M. A.; Spallek, J.; Regnat, A.; Pfeleiderer, C. *Phys. Rev. Appl.* **2023**, *19*, 014038.
- (234) McMichael, R. D.; Ritter, J. J.; Shull, R. D. *J. Appl. Phys.* **1993**, *73*, 6946–6948.
- (235) Neupane, D.; Kramer, N.; Bhattarai, R.; Hanley, C.; Pathak, A. K.; Shen, X.; Karna, S.; Mishra, S. R. *Ceramics* **2023**, *6*, 1937–1976.
- (236) Leal Filho, W.; Kotter, R.; Özuyar, P. G.; Abubakar, I. R.; Eustachio, J. H. P. P.; Matandirotya, N. R. *Sustainability* **2023**, *15*, 1919.
- (237) Lueken, H., *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung*; B. G. Teubner Stuttgart Leipzig: 1999.
- (238) Parks, G. A.; Akhtar, S. *Am. Mineral.* **1968**, *53*, 406–415.
- (239) Lagarec, K.; Rancourt, D. G. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **1997**, *129*, 266–280.
- (240) Lagarec, K.; Rancourt, D. G. *Recoil-Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows*, Department of Physics: University of Ottawa, Ottawa, ON, Canada, 1998.
- (241) Gütlich, P. *Chem. Unserer Zeit* **1971**, *5*, 131–141.
- (242) Gütlich, P. *Chem. Unserer Zeit* **1970**, *4*, 133–144.
- (243) Hikita, T.; Itoh, K.; Okada, N.; Ohkubo, N.; Kodera, E. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, *65*, 1293–1296.
- (244) Windhaus, M.; Mosel, B. D.; Müller-Warmuth, W. *Z. Naturforsch. A* **1998**, *53*, 27–37.
- (245) Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics, 8th ed.* John Wiley & Sons, Inc.: 2005.
- (246) Pelissetto, A.; Vicari, E. *Phys. Rep.* **2002**, *368*, 549–727.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Links ist der Tieftempera- turaufbau für die Messung von Röntgenbeugung an Pulvern in Kapillaren zu sehen. Rechts ist die ideale Ausrichtung der Kapillare skizziert (Ansicht von unten). Hierbei sollte die Kapillarenspitze nicht über die Trockengaseinheit des Kryostatenskopfes hinausragen, um an dieser Seite Eisbildung zu verhindern. . . . .	7
3.1	Aufheizkurven der DTA-TG Messungen von CsCl (oben) und $\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$ (unten). Die Phasenumwandlung von CsCl ist in violett und die Schmelzbereiche sind in rot hinterlegt. Der Reaktionsbereich für $\text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$ ist als graues Kästchen in der Temperaturskala markiert. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [115] entnommen. . . .	20
3.2	Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten der Produkte aus den Schmelzreaktionen $2 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$ (oben: $R_{\text{wp}} = 8.16$ , $\text{gof} = 0.07$ ) und $3 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$ (unten: $R_{\text{wp}} = 6.38$ , $\text{gof} = 0.06$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . .	22
3.3	Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten der Produkte aus der Schmelzreaktion $\text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$ ( $R_{\text{wp}} = 6.01$ , $\text{gof} = 0.03$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . .	23
3.4	Temperaturabhängigkeit der Phasenzusammensetzungen für die Reaktionen $2 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$ (oben) und $3 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$ (unten). Für die Auftragung wurden die Anteile in mol% aus den Rietveld-Verfeinerungen der röntgenographischen Daten verwendet. Farbige Linien dienen als visuelle Hilfsmittel. . . . .	25
3.5	Links: Kieselglasampulle nach der Reaktion von $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Mit farbigen Balken sind die Bereiche der Quelle (rot, $\approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und der Senke (blau, $\approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) markiert. Rechts: Aufnahme der Ampulle unter einem Durchlichtmikroskop (Senke). Zu sehen sind blasenförmige Einschlüsse im Glas, die eine Reaktion mit dem Reaktionsbehältnis nachweisen. . . . .	26
3.6	Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus dem Quellenbereich (oben: $R_{\text{wp}} = 6.35$ , $\text{gof} = 0.02$ , $\approx 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und aus dem Senkenbereich (unten: $R_{\text{wp}} = 6.63$ , $\text{gof} = 0.02$ , $\approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für die Reaktion von $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ in einer evakuierten Kieselglasampulle. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . .	27
3.7	Rietveld-Verfeinerung der PXRD Daten für die Produkte aus der Reaktion $3 \text{CsCl} + \text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ( $R_{\text{wp}} = 5.84$ , $\text{gof} = 0.04$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . .	28

- 3.8 DTA Messung für die Eduktmischung  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + 3 \text{CsCl}$  mit den Heizkurven in rot (oben) und den Kühlkurven in blau (unten). Die Phasenumwandlung von CsCl ist in violett hinterlegt, während die Schmelzbereiche in rot bzw. der Erstarrbereich in blau markiert sind. Der Reaktionsbereich ist bei den Heizkurven als graues Kästchen in der Temperaturskala hervorgehoben. . . . . 29
- 3.9 Links: Ampulle nach der Reaktion von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 + 3 \text{CsCl}$  bei 900 °C, wobei sich die Eduktmischung in einem Korundfinger befand. Es kam zu einer Kontamination des Kieselglases. Rechts: Bruchstück der Ampulle unter dem Mikroskop. Zu Erkennen ist, dass es zu einer Reaktion mit dem Kieselglas kam. . . . . 30
- 3.10 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten der Produkte aus der Reaktion  $3 \text{CsCl} + \text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei 900 °C ( $R_{\text{wp}} = 7.42$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 31
- 3.11 Gezeigt ist das ternäre Phasendiagramm FeO–MoO<sub>3</sub>–CsCl inklusive der angrenzenden benachbarten Phasendiagramme. Die Reaktivitätsuntersuchungen wurden entlang der grauen Linie durchgeführt. Röntgenographisch nachgewiesen konnten die farblich markierten Produkte  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2\text{Cl}_4 \cdot \text{CsCl}$  und  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsCl}$  aus den benachbarten ternären Phasendiagrammen. Die Reaktionspfade sind durch farbliche Linien angedeutet. Die Abbildung wurde modifiziert aus [115] entnommen. . . . . 32
- 3.12 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten der Produkte aus den Schmelzreaktionen  $0.5 \text{BaCl}_2 + 3 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei 600 °C (oben:  $R_{\text{wp}} = 5.23$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ) und bei 700 °C (unten:  $R_{\text{wp}} = 14.0$ ,  $\text{gof} = 0.09$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Für die Reaktion bei 700 °C wurde zudem ein breiter Fremdreiflex erhalten, welcher potentiell auf die Reaktion mit dem Kieselglas der Ampulle zurückzuführen ist. . . . . 34
- 3.13 Abhängigkeit der Zusammensetzung der Produkte für die Reaktionen  $x \text{BaCl}_2 + 3 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei 700 °C in Abhängigkeit vom Anteil an BaCl<sub>2</sub> ( $x = 0, 0.125, 0.25$  und  $0.5$ ). Die farbigen Linien dienen als visuelle Hilfsmittel. . . . . 35
- 3.14 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus den Reaktionen  $x \text{BaCl}_2 + 3 \text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei 550 °C für  $x = 2$  (oben:  $R_{\text{wp}} = 8.89$ ,  $\text{gof} = 0.1$ ) und für  $x = 3$  (unten:  $R_{\text{wp}} = 8.47$ ,  $\text{gof} = 0.09$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 36
- 3.15 Zu sehen sind die Heizkurven für die DTA Messung von CsVO<sub>3</sub> (oben, rot) und die Heiz- und Kühlkurven für die DTA Messung von  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  (unten). Phasenumwandlungen sind jeweils violett hinterlegt, während die Schmelzbereiche in rot und die Erstarrbereiche in blau markiert sind. Zusätzlich ist der Reaktionsbereich in grau hinterlegt. 38
- 3.16 Diffraktogramme für die Produkte nach der Reaktion von  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + x \text{CsCl}$  mit  $x = 1-3$  bei 550 °C. Zusätzlich sind für  $x = 1$  die Bragg-Positionen für CsCl als schwarze Balken eingezeichnet. . . . . 39
- 3.17 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten des Produktes aus der Reaktion  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + \text{CsCl}$  bei 550 °C für 7 d in einer evakuierten Kieselglasampulle ( $R_{\text{wp}} = 5.79$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte gegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 40

- 3.18 Links: Diffraktogramme für die Produkte aus den Reaktionen  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Temperaturbereiche beziehen sich bei Öfen mit Temperaturgradient auf die Temperatur an der Stelle der Eduktmischung. Rechts: Auftragung der Phasenanteile in mol% der Produkte aus den Reaktionen von  $\text{CsVO}_3 + \text{FeMoO}_4 + 3 \text{CsCl}$  bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der eutektischen Mischung ( $<550 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Farbige Linien dienen als visuelles Hilfsmittel. . . . . 42
- 3.19 Kieselglasampulle nach der Reaktion von  $\text{FeMoO}_4 + 2 \text{CsCl}$ . Mit farbigen Balken sind der Quellenbereich (rot,  $530\text{--}450\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und der Senkenbereich (blau,  $390\text{--}240\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) markiert. Es konnte der Transport von farblosen Kristallen beobachtet werden. . . . . 43
- 3.20 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus dem Quellenbereich (oben:  $R_{\text{wp}} = 7.81$ ,  $\text{gof} = 0.06$ ,  $530\text{--}450\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) und aus dem Senkenbereich (unten:  $R_{\text{wp}} = 5.90$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ,  $390\text{--}240\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) für die Reaktion von  $\text{FeMoO}_4 + 2 \text{CsCl}$ . Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 44
- 4.1 Verknüpfungsmotive der Molybdate in den Dimolybdaten  $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  mit  $\text{A} = \text{Cs, Rb, K, Na}$  und  $\text{NH}_4$  (Oktaeder in dunkelblau und Tetraeder in türkis) nach Literaturangaben im Vergleich zum Pyromolybdat  $\text{MgMo}_2\text{O}_7$  (Polyeder in rot). . . . . 48
- 4.2 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten für das Produkt aus der Tiegelreaktion von  $\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$  im Korundtiegel bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Kühlrate von  $100 \text{ K/h}$  ( $R_{\text{wp}} = 5.72$ ,  $\text{gof} = 0.01$ ). Die Daten sind als schwarzen Messpunkten wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rosa, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 49
- 4.3 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten der Hochtemperaturmodifikation von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  in der Raumgruppe *Ama*2. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm und die Bragg-Positionen in orange und die Differenzlinie in grau gezeigt sind. . . . . 51
- 4.4 DSC Messung des Phasengemisches bestehend aus den beiden  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  Modifikationen im Verhältnis 3:2 (RT:HT). Die Messung wurde unter Argon mit zwei Messzyklen durchgeführt. . . . . 53
- 4.5 Verknüpfungsmotive für Alkalimetalldimolybdate  $\text{A}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$  (formal  $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  mit  $\text{A} = \text{Cs, Rb}$  und  $\text{K}$ ) basierend auf den effektiven Koordinationszahlen (ECoN). Für Molybdän (fett gedruckt) sind die Koordinationsspähren in Abhängigkeit von den ECoN-Werten in unterschiedlichen Farben dargestellt (grün  $\text{ECoN} > 0.8$ , orange  $0.8 > \text{ECoN} > 0.1$  und gelb  $\text{ECoN} \leq 0.1$ ). . . . . 56
- 4.6 Links: Erster Zyklus der DTA-TG Messungen von den Eduktmischungen  $\text{A}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$  ( $\text{A} = \text{Cs, Rb}$  und  $\text{K}$ ). Rechts: Zweiter Zyklus mit den Schmelzpunkten der jeweiligen Produkte  $\text{A}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ . Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Die Schmelz- bzw. Erstarrbereiche der Alkalimetalldimolybdate sind in rot bzw. blau hinterlegt. Der Phasenübergang von  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  ist mit einem Kreis markiert, während eine Zersetzung (nähere Informationen siehe Haupttext) mit einem Dreieck markiert ist. . . . . 58

- 5.1 Elementarzelle und Struktur motive der Salzeinschlussverbindung  $K_2Mo_2O_7 \cdot KBr$  [176] (links) und  $BaCu(OH)[V_2O_7] \cdot BaBr$  [24] (rechts). Während die Dimolybdateinheiten ( $[Mo_2O_7]^{2-}$ ) linear vorliegen, sind die Divanadateinheiten ( $[V_2O_7]^{2-}$ ) gewinkelt. Durch den Einbau von  $Ba^{2+}$  wird im Vergleich zur Molybdatverbindung eine apikale Lage durch eine  $Cu(OH)$ -Kette substituiert. Die Koordinationssphäre von  $Cu$  wird durch Verknüpfung zu Vanadaten komplementiert. . . . . 62
- 5.2 Links ist der erste Zyklus der DTA Messungen der Eduktmischungen  $Cs_2MoO_4 + MoO_3 + CsX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) abgebildet. Rechts ist der zweite Zyklus mit den Effekten der Salzeinschlussprodukte  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) gezeigt. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$ . Die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen sind in rot und die zugehörigen Erstarrbereiche in blau (nur rechts) hinterlegt. Das Erstarren der Salzeinschlussverbindungen in den ersten Heizkurven ist mit Sternen markiert. . . . . 63
- 5.3 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  ( $X = Cl, Br, I$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkten wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün ( $Cl$ ), gelb ( $Br$ ) und violett ( $I$ ), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 65
- 5.4 Durch Reaktion von Cäsiumorthomolybdat ( $Cs_2MoO_4$  links) mit  $MoO_3$  entsteht die Addukt spe zies  $Cs_2MoO_4 \cdot MoO_3$ . Diese besteht aus isolierten  $[MoO_4]^{2-}$  und einer formal ungeladenen Kette aus  ${}^1_{\infty}[MoO_2O_{2/2}]$ -Einheiten (mitte). Durch Reaktion mit Cäsiumhalogenid  $AX$  entsteht eine Salzeinschlussverbindung  $A_2Mo_2O_7 \cdot CsX$  (rechts), mit Pyromolybdateinheiten  $[Mo_2O_7]^{2-}$ . Die Abbildung wurde abgewandelt aus [115] entnommen. . . . . 66
- 5.5 Links ist der erste Zyklus der DTA-TG Messungen der Eduktmischungen  $Rb_2MoO_4 + MoO_3 + RbX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) abgebildet, während rechts die Effekte der Salzeinschlussprodukte  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) zu sehen sind. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $Rb_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , während die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen rot und die zugehörigen Erstarrbereiche blau (nur rechts) hinterlegt sind. Das Erstarren der Salzeinschlussverbindung für  $X = Br$  in der ersten Heizkurve ist mit einem Stern markiert. . . . 69
- 5.6 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$  ( $X = Cl, Br, I$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün ( $Cl$ ), gelb ( $Br$ ) und violett ( $I$ ), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 71
- 5.7 Links sind die DTA-TG Messungen der Eduktmischungen  $K_2MoO_4 + MoO_3 + KX$  ( $X = Cl, Br$  und  $I$ ) abgebildet, während rechts die Messungen der Produkte  $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$  gezeigt sind. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $K_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , während die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen rot und die zugehörigen Erstarrbereiche blau (nur rechts) markiert sind. Die Phasenumwandlung von  $K_2MoO_4$  ist mit einem Kreis und eine Zersetzung (nähere Informationen siehe Haupttext) mit einem Dreieck gekennzeichnet. . . . . 74
- 5.8 Rietveld-Verfeinerungen der PXRD Daten für die Produkte aus den Reaktionen von  $K_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $KX$  ( $X = Cl, Br, I$ ) im Verhältnis 1:1:1. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün ( $Cl$ ), gelb ( $Br$ ) und violett ( $I$ ), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 76

- 5.9 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten ( $R_{wp} = 12.3$ ,  $gof = 0.08$ ) des Produkts aus der Reaktion von  $K_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $KCl$  im Verhältnis 1:1:1 und anschließendem Quenchen der Schmelze an Luft. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in orange, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 77
- 5.10 Oben ist der erste Zyklus der DTA-TG Messungen der Eduktmischungen  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) abgebildet, während unten jeweils der zweite Zyklus gezeigt ist. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , während die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  rot und die zugehörigen Erstarrbereiche blau (nur unten) unterlegt sind. Die Phasenumwandlung von  $K_2MoO_4$  ist mit einem Kreis und das Erstarren der Salzeinschlussverbindung mit einem Stern in der ersten Heizkurve gekennzeichnet. . . . . 80
- 5.11 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus den Reaktionen von  $A_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $A^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) im Verhältnis 1:1:1. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in Grüntönen, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 83
- 5.12 Oben ist der erste Zyklus der DTA-TG Messungen der Eduktmischungen  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) abgebildet, während unten jeweils der zweite Zyklus der gebildeten Produkte gezeigt ist. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , während die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  rot und die zugehörigen Erstarrbereiche blau (nur unten) unterlegt sind. Die Phasenumwandlung von  $K_2MoO_4$  ist mit einem Kreis und die Erstarrpunkte der Salzeinschlussverbindungen in der ersten Heizkurve (oben) sind mit einem Stern gekennzeichnet. . . . . 86
- 5.13 Rietveld-Verfeinerungen der PXRD Daten für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  (1, 3, 4 und 6 aus Reaktion in einer Ampulle, 2 und 5 Produkte aus der DTA-Messung). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in Brauntönen, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phasen gezeigt sind. . . . . 88
- 5.14 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten der Produkte  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  (Ampullenreaktion bei  $600\text{ }^\circ C$ ) mit  $A/A^* = Cs/K^*$  (links,  $R_{wp} = 8.64$ ,  $gof = 0.04$ ) und  $K/Cs^*$  (rechts,  $R_{wp} = 7.34$ ,  $gof = 0.04$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in Brauntönen, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 90
- 5.15 Oben ist der erste Zyklus der DTA-TG Messungen der Eduktmischungen  $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) abgebildet, während unten jeweils die Messung des Produktes  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  gezeigt ist. Die Heizkurven sind in rot und die Kühlkurven in blau abgebildet. Grau unterlegt ist die Bildung der Vorstufe  $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ , während die Schmelzbereiche der Salzeinschlussverbindungen rot und die zugehörigen Erstarrbereiche blau (nur unten) unterlegt sind. Die Phasenumwandlung von  $K_2MoO_4$  ist mit einem Kreis und die Erstarrpunkte der Salzeinschlussverbindung in der ersten Heizkurve (oben) sind mit einem Stern gekennzeichnet. . . . . 91

- 5.16 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus den Reaktionen von  $A_2MoO_4$ ,  $MoO_3$  und  $A^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) im Verhältnis 1:1:1. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in violett, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phasen gezeigt sind. Für die Reaktion  $K_2MoO_4 + MoO_3 + RbI$  wurde die folgende Zusammensetzung erhalten:  $K_{1.6}Rb_{0.4}Mo_2O_7 \cdot K_{0.4}Rb_{0.6}I$  (27 mol%),  $K_{0.67}Rb_{0.33}MoO_4 \cdot MoO_3$ -HT (33 mol%) und  $K_{0.67}Rb_{0.33}I$  (40 mol%). . . . . 93
- 5.17 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten der Produkte  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  (Ampullenreaktionen bei 550 °C) mit  $A/A^* = Cs/K^*$  (links,  $R_{wp} = 10.7$ ,  $gof = 0.05$ ) und  $K/Cs^*$  (rechts,  $R_{wp} = 10.9$ ,  $gof = 0.05$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in violett, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 95
- 5.18 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten für  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl_{0.7}I_{0.3}$  mit gemischter Halogenidbesetzung. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in grün, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 97
- 5.19 Oben: Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  bzw.  $c$  von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot, Hetero-Honigwabe) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot ACl$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Unten: Abhängigkeit der effektiven Koordinationszahlen (ECoN) von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot ACl$  mit  $A = Cs, Rb, K$  und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ). Die grauen Linien dienen als visuelle Hilfsmittel. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [115] entnommen. . . . . 101
- 5.20 Oben: Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  bzw.  $c$  von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot, Hetero-Honigwabennetz) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Unten: Abhängigkeit der effektiven Koordinationszahlen (ECoN) von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ). Graue Linien dienen als visuelle Hilfsmittel. . . . . 103
- 5.21 Oben: Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  bzw.  $c$  von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot, Hetero-Honigwabennetz) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb$  und  $K$ ). Unten: Abhängigkeit der effektiven Koordinationszahlen (ECoN) von den effektiven Ionenradien (MEFIR) der A2 (rot) bzw. A1 (blau) Lage für die Verbindungen des Typs  $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$  ( $A = Cs, Rb, K$ ) und  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ). Die grauen Linien dienen als visuelle Hilfsmittel. . . . . 105
- 6.1 Stammbaum nach *Bärnighausen* für die Gruppen-Untergruppe-Beziehung zwischen den Raumgruppen  $P6_3/mmc$  und  $Cmcm$  inklusive der Aufspaltung der einzelnen Lagen. Die Abbildung ist aus [208] entnommen. . . . . 110
- 6.2 Strukturmotiv für  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  in der Raumtemperaturmodifikation ( $P6_3/mmc$ ) links und in der Tieftemperaturmodifikation ( $Cmcm$ ) rechts. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen. . . . . 112

- 6.3 Polarisierte Einkristall Ramanspektren (xx und xy) für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsI}$  bei 4 K. Mit einem vertikal polarisiertem Laserstrahl wurden zwei unterschiedliche Orientierungen des länglichen Einkristalls gemessen. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen. 113
- 6.4 Unpolarisierte Raman-Spektren für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  (grün), Br (gelb) und I (rosa) bei 300 K. Die Intensitäten wurden auf die Mode mit der höchsten Intensität ( $\approx 930 \text{ cm}^{-1}$ ) normiert. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen. . . . . 115
- 6.5 Unpolarisierte Ramanspektren für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  und I im Temperaturbereich von 300 K bis 15 K bzw. 4 K. Die Intensitäten wurden auf die Mode mit der höchsten Intensität ( $\approx 930 \text{ cm}^{-1}$ ) normiert. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen. 116
- 6.6 Temperaturabhängigkeit der Frequenz, Halbwertsbreite (FWHM) und der integralen Intensität für ausgewählte Moden. Die Ramanspektren der Pulverproben von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  (grün) und I (violett) im Temperaturbereich von 300 K bis 15 K bzw. 4 K sind in Abbildung 6.5 gezeigt. Bereiche, die im Text weiter erläutert werden, sind farbig markiert. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen. . . . . 117
- 6.7 Unpolarisierte Ramanspektren der Pulverproben von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$ ,  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{RbCl}$  und  $\text{Cs}_{1.1}\text{K}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Cl}$  bei 300 K im Bereich der Gittermoden bis  $110 \text{ cm}^{-1}$ . . . 118
- 6.8 Auftragung  $C_p/T$  der Daten aus der spezifischen Wärme in Messpunkten für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  (grün) und I (violett). Zusätzlich sind als Linie die Fits aus den *Debye-Einstein* Anpassungen aufgetragen. Als Inset ist der Temperaturbereich ab 150 K mit der Abweichung der Fit-Daten (hier in schwarz) von den experimentellen Daten für  $X = \text{Cl}$  gezeigt. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [208] entnommen. . . . . 120
- 7.1 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  aus der Festkörperreaktion von  $\text{FeMoO}_4$  und  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  im molaren Verhältnis 2:1. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in braun, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in braun gezeigt sind. . . . . 123
- 7.2 Links ist die Elementarzelle von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  und rechts ist das doppelte Trilliumnetzwerk bezogen auf die Verknüpfung von Fe1 und Fe2 gezeigt. . . . . 125
- 7.3 Koordination der zwei kristallographisch unterscheidbaren Fe-Lagen, sowie interatomare Abstände und Winkel der  $[\text{FeO}_6]$ -Polyeder in  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . . . . . 125
- 7.4 Oben sind die berechneten Werte für die effektiven magnetischen Momente  $\mu_{\text{eff}}$  der beiden Fe-Lagen gegen die Temperatur aufgetragen. Zusätzlich ist der Tieftemperaturbereich vergrößert dargestellt. Unten ist die jeweilige Anisotropie in Bezug auf die magnetischen Momente als Ellipsoide für die beiden Fe-Lagen bei  $T = 2 \text{ K}$ ,  $20 \text{ K}$  und  $100 \text{ K}$  gezeigt. . . 127
- 7.5  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauerspektren von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  im Temperaturbereich von 4–250 K. Eingezeichnet sind zudem die Quadrupolaufspaltungen bei 4 K für die drei Eisenkomponenten. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [43] entnommen. . . . . 128
- 7.6 Links ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität  $\chi$  pro mol Fe für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  unterhalb von 100 K gezeigt. Auf der rechten Seite ist die Temperaturabhängigkeit von  $\chi^{-1}$  für verschiedene Felder pro mol Fe im gesamten Temperaturbereich abgebildet. Oberhalb von 150 K ist ein Curie-Weiss-Fit eingezeichnet. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [43] entnommen. . . . . 129
- 7.7 Links sind die Magnetisierungskurven ( $T = 1.8, 5, 10, 15$  und  $20 \text{ K}$ ) von  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  abgebildet. Auf der rechten Seite ist jeweils die Ableitung vom Feld der Magnetisierungskurven gebildet worden. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [43] entnommen. . . . . 130

- 7.8 Auftragung von  $C_p/T$  gegen  $T$  für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  bei verschiedenen Feldern ( $\mu_0 H = 0, 1, 3, 5$  und  $8$  T). Zusätzlich ist der phononische Beitrag zur Wärmekapazität eingezeichnet. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [43] entnommen. . . . . 131
- 7.9 Links ist die Temperaturabhängigkeit von  $C_m/T$  für  $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  pro mol Fe gezeigt. Auf der rechten Seite ist die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Entropie für verschiedene Felder pro mol Fe abgebildet. Hier wurde auf die universelle Gaskonstante  $R$  normiert und die Daten auf das theoretische Spin-Only Limit von  $S = 2$  ( $\ln(2S+1) = \ln(5)$ ) verschoben. Die Abbildung wurde abgewandelt aus [43] übernommen. . . . . 132
- 8.1 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $\text{FeMoO}_4$  in der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Modifikation (links:  $R_{\text{wp}} = 7.35$ ,  $\text{gof} = 0.06$  und rechts:  $R_{\text{wp}} = 8.04$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . 135
- 8.2 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten ( $R_{\text{wp}} = 7.13$ ,  $\text{gof} = 0.07$ ) für einen Teil des Produktes aus der Reaktion  $\text{FeMoO}_4 + \text{CsCl} + \text{BaCl}_2$  bei  $550$  °C für  $7$  d. Hierfür wurden vom Pressling separierte violette und gelbe Kristalle für die Messung präpariert. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Das Diffraktogramm wurde auf Grund des hohen Anteils an  $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$  für die Anpassung des Strukturmodells dieser Verbindung genutzt. . . . . 136
- 8.3 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte nach der Reaktion von  $x$   $\text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei  $550$  °C für  $7$  d (links:  $x = 2$ ,  $R_{\text{wp}} = 8.20$ ,  $\text{gof} = 0.07$  und rechts:  $x = 3$ ,  $R_{\text{wp}} = 6.28$ ,  $\text{gof} = 0.05$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 137
- 8.4 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus der Reaktion von  $x$   $\text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei  $600$  °C für  $7$  d (links:  $x = 2$ ,  $R_{\text{wp}} = 7.10$ ,  $\text{gof} = 0.05$  und rechts:  $x = 3$ ,  $R_{\text{wp}} = 5.25$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 137
- 8.5 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus der Reaktion von  $x$   $\text{CsCl} + \text{FeMoO}_4$  bei  $600$  °C für  $7$  d (links:  $x = 2$ ,  $R_{\text{wp}} = 11.4$ ,  $\text{gof} = 0.07$  und rechts:  $x = 3$ ,  $R_{\text{wp}} = 12.4$ ,  $\text{gof} = 0.08$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Breite Fremdreﬂexe sind potentielle auf eine Reaktion mit dem Kieselglas zurückzuführen. . . . . 138
- 8.6 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus der Reaktion von  $3$   $\text{CsCl} + \text{FeMoO}_4 + x$   $\text{BaCl}_2$  bei  $600$  °C für  $7$  d (links:  $x = 0.25$ ,  $R_{\text{wp}} = 15.6$ ,  $\text{gof} = 0.09$  und rechts:  $x = 0.125$ ,  $R_{\text{wp}} = 11.8$ ,  $\text{gof} = 0.07$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phasen gezeigt sind. Breite Fremdreﬂexe sind potentielle auf eine Reaktion mit dem Kieselglas zurückzuführen. . . . . 138
- 8.7 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten ( $R_{\text{wp}} = 7.13$ ,  $\text{gof} = 0.07$ ) für  $\text{CsVO}_3$ . Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in gelb, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in gelb gezeigt sind. . . . . 139

- 8.8 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten ( $R_{\text{wp}} = 12.2$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ) für das Produkt aus der Reaktion  $\text{CsCl} + \text{FeMoO}_4 + \text{CsVO}_3$  bei  $550\text{ °C}$  für 96 h mit einer Kühlrate von 60 K/h. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in rot, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 139
- 8.9 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für das Produkt aus dem Quellenbereich (rechts:  $R_{\text{wp}} = 6.09$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ,  $T_{\text{Quelle}} = 530 \pm 10\text{ °C}$ ) und aus dem Senkenbereich (links:  $R_{\text{wp}} = 5.45$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ,  $T_{\text{Senke}} = 390\text{--}340 \pm 10\text{ °C}$ ) für die Reaktion von  $\text{FeMoO}_4 + 3\text{ CsCl}$ . Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 140
- 8.10 Rietveld-Verfeinerungen für das Produkt aus dem Quellenbereich (rechts:  $R_{\text{wp}} = 5.93$ ,  $\text{gof} = 0.06$ ,  $530 \pm 10\text{ °C}$ ) und aus dem Senkenbereich (links:  $R_{\text{wp}} = 10$ ,  $\text{gof} = 0.1$ ,  $340\text{--}320 \pm 10\text{ °C}$ ) für die Reaktion von  $\text{FeMoO}_4 + 3\text{ CsCl} + 0.5\text{ BaCl}_2$ . Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rot, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 140
- 8.11 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten von  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  ( $R_{\text{wp}} = 6.08$ ,  $\text{gof} = 0.07$ ),  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$  ( $R_{\text{wp}} = 1.31$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ) und  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  ( $R_{\text{wp}} = 9.03$ ,  $\text{gof} = 0.05$ ). Die Daten sind als schwarzen Messpunkten wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme und Bragg-Positionen in Brauntönen und die Differenzlinien in grau gezeigt sind. . . . . 141
- 8.12 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für die Produkte aus den DTA-TG Messungen von  $\text{A}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$  mit  $\text{A} = \text{Cs}$  ( $R_{\text{wp}} = 9.25$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ),  $\text{Rb}$  ( $R_{\text{wp}} = 2.50$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ). Die Daten sind als schwarzen Messpunkten wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme und Bragg-Positionen in Brauntönen und die Differenzlinien in grau gezeigt sind. Die Probe mit  $\text{A} = \text{Rb}$  enthält zudem in geringen Anteilen noch eine Verunreinigung, die nicht identifiziert werden konnte. . . . . 141
- 8.13 Links Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-RT}$  aus der Synthese unterhalb des Schmelzpunktes ( $R_{\text{wp}} = 15.2$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ), bei der keine vollständige Umsetzung stattfand. Rechts Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-RT}$ , welches durch Quenchen aus der Schmelze erhalten wurde ( $R_{\text{wp}} = 16.2$ ,  $\text{gof} = 0.1$ ). Die Daten sind als schwarzen Messpunkten wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme und Bragg-Positionen in orange und die Differenzlinien in grau gezeigt sind. . . . . 142
- 8.14 Rietveld-Verfeinerung von PXRD Daten von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-RT}$  nach der DSC-Messung des Phasengemisches bestehend aus beiden Modifikationen von  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  ( $R_{\text{wp}} = 6.30$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ). Die Daten sind als schwarzen Messpunkten wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm und die Bragg-Positionen in rosa und die Differenzlinie in grau gezeigt sind. 142
- 8.15 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\text{-CsX}$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  nach der DTA-TG Messung. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün ( $\text{Cl}$ ,  $R_{\text{wp}} = 5.48$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ), gelb ( $\text{Br}$ ,  $R_{\text{wp}} = 5.20$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ) und violett ( $\text{I}$ ,  $R_{\text{wp}} = 7.81$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 143

- 8.16 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten nach der Reaktion von  $\text{Rb}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  und  $\text{RbI}$  im Röhrenofen mit Temperaturgradienten, wobei links das Produkt aus dem Quellbereich ( $610 \pm 10$  °C,  $R_{\text{wp}} = 2.09$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ) und rechts das Produkt aus dem Senkenbereich ( $270 \pm 10$  °C,  $R_{\text{wp}} = 3.05$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ) gezeigt ist. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in violett bzw. grau, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 143
- 8.17 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD-Daten für  $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{RbX}$  mit  $X = \text{Cl}$  (Kapillarmessung),  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  (nach DTA-TG Messung). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün ( $\text{Cl}$ ,  $R_{\text{wp}} = 2.89$ ,  $\text{gof} = 0.04$ ), gelb ( $\text{Br}$ ,  $R_{\text{wp}} = 1.24$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ) und violett ( $\text{I}$ ,  $R_{\text{wp}} = 1.76$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 144
- 8.18 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD-Daten für die Produkte aus den Reaktionen von  $\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{KX}$  ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  und  $\text{I}$ ) nach einem Zeitraum von circa 2 Jahren ( $\text{Cl}$ ), bzw. nach Auskühlung der Produkte in Kapillaren in flüssig  $\text{N}_2$  ( $\text{Br}$  und  $\text{I}$ ). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in rosa ( $\text{Cl}$ ,  $R_{\text{wp}} = 7.82$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ,  $\text{Br}$ ,  $R_{\text{wp}} = 11.1$ ,  $\text{gof} = 0.12$ ,  $\text{I}$ ,  $R_{\text{wp}} = 13.4$ ,  $\text{gof} = 0.08$ ), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Es kommt in allen drei Fällen zur vollständigen Zersetzung der Salzeinschlussverbindung in  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{MoO}_3$ -RT und  $\text{KX}$ , wobei für  $X = \text{Br}$  nicht alle Produkte identifiziert werden konnten. . . . . 145
- 8.19 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten der Produkte nach der DTA-TG Messung der Eduktmischungen  $\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3 + \text{KX}$  mit  $X = \text{Br}$  (links) und  $\text{I}$  (rechts). Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in braun ( $\text{Br}$ ,  $R_{\text{wp}} = 2.90$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ) bzw. violett ( $\text{I}$ ,  $R_{\text{wp}} = 7.96$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ), die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. . . . . 145
- 8.20 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{Cl}$  ( $A = \text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{K}$ ) nach der DTA-TG Messung. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in grün, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind.  $A/A^* = \text{Cs/Rb}^*$   $R_{\text{wp}} = 6.70$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ,  $\text{Cs/K}^*$   $R_{\text{wp}} = 10.5$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ,  $\text{Rb/Cs}^*$   $R_{\text{wp}} = 3.80$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ,  $\text{Rb/K}^*$   $R_{\text{wp}} = 2.37$ ,  $\text{gof} = 0.01$ ,  $\text{K/Cs}^*$   $R_{\text{wp}} = 15.8$ ,  $\text{gof} = 0.05$ , and  $\text{K/Rb}^*$   $R_{\text{wp}} = 4.95$ ,  $\text{gof} = 0.03$  . . . . . 146
- 8.21 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{Br}$  ( $A = \text{Cs}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{K}$ ) nach der DTA-TG Messung. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in braun, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Für  $A/A^* = \text{Rb/K}^*$  konnte eine geringe Verunreinigung an  $\text{KBr}$  festgestellt werden.  $A/A^* = \text{Cs/Rb}^*$   $R_{\text{wp}} = 3.30$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ,  $\text{Rb/Cs}^*$   $R_{\text{wp}} = 2.25$ ,  $\text{gof} = 0.02$ ,  $\text{Rb/K}^*$   $R_{\text{wp}} = 2.70$ ,  $\text{gof} = 0.03$ ,  $\text{K/Rb}^*$   $R_{\text{wp}} = 3.78$ ,  $\text{gof} = 0.04$  . . . . . 148
- 8.22 Lineare Anpassung der Volumina nach dem Gesetz von Vegard von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{CsBr}$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{KBr}$ ,  $\text{K}_{1.7}\text{Cs}_{0.3}\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{K}_{0.3}\text{Cs}_{0.7}\text{Br}$  und  $\text{Cs}_{1.15}\text{K}_{0.85}\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot \text{Cs}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{Br}$ . . . . . 150

- 8.23 Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten für  $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$  mit  $A = Cs, Rb, K$  nach der DTA-TG Messung. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während die berechneten Diffraktogramme in violett, die Differenzlinien in grau und die Bragg-Positionen in den Farben der jeweiligen Phase gezeigt sind. Für  $A/A^* = Cs/K^*, Rb/K^*, K/Cs^*$  und  $K/Rb^*$  konnte eine geringe Verunreinigung an AI festgestellt werden.  $A/A^* = Cs/Rb^*$   $R_{wp} = 5.85$ ,  $gof = 0.02$ ,  $Cs/K^*$   $R_{wp} = 10.4$ ,  $gof = 0.03$ ,  $Rb/Cs^*$   $R_{wp} = 2.82$ ,  $gof = 0.02$ ,  $Rb/K^*$   $R_{wp} = 2.77$ ,  $gof = 0.02$ ,  $K/Cs^*$   $R_{wp} = 7.11$ ,  $gof = 0.02$  und  $K/Rb^*$   $R_{wp} = 3.90$ ,  $gof = 0.02$  . . . . . 151
- 8.24 Lineare Anpassung der Volumina nach dem Gesetz von *Vegard* von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsI, K_2Mo_2O_7 \cdot KI, K_{1.7}Cs_{0.3}Mo_2O_7 \cdot K_{0.3}Cs_{0.7}I$  und  $Cs_{1.2}K_{0.8}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.8}K_{0.2}I$ . . . . . 153
- 8.25 Änderung der Gitterkonstanten in Abhängigkeit der Temperatur aus den Rietveld-Verfeinerungen von PXRD Daten von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  in der Raumgruppe *Cmcm*. Hierfür wurde jeweils auf die Gitterkonstanten aus der 300 K Messung normiert. Die Messfehler liegen innerhalb der Punktgrößen. . . . . 157
- 8.26 Rietveld-Verfeinerung von PXRD-Daten der Tieftemperaturmodifikation von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$  bei 150 K. Die Daten sind als schwarze Messpunkte wiedergegeben, während das berechnete Diffraktogramm in türkis, die Differenzlinie in grau und die Bragg-Positionen in türkis gezeigt sind. . . . . 157
- 8.27 Unpolarisierte Ramanspektren der Pulverproben von  $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl, Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbCl$  und  $Cs_{1.1}K_{0.9}Mo_2O_7 \cdot Cs_{0.9}K_{0.1}Cl$  bei 300 K. . . . . 160

# Tabellenverzeichnis

2.1	Eingesetzte Verbindungen bzw. Eduktmischungen der einzelnen DTA-TG Messungen mit Anzahl der Messzyklen, sowie der Höchsttemperatur. . . . .	8
2.2	Reaktionsbedingungen für die Synthesen der Reaktivitätsuntersuchungen. . . . .	11
2.3	Reaktionsbedingungen für die Synthese von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*X$ ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ und $X = Cl, Br, I$ ) mit gemischter Alkalimetallbesetzung. . . . .	12
2.4	Für die Anpassung in den Rietveld-Verfeinerungen von Pulverdiffraktionsdaten genutzte Literaturdaten. . . . .	15
3.1	Massen $m$ der Produkte im Quellen- bzw. Senkenbereich, sowie des Presslings vor der Synthese für die Reaktionen $FeMoO_4 + x CsCl (+ 0.5 BaCl_2)$ mit $x = 2$ und $3$ . Aus diesen, sowie der Reaktionszeit $t = 168(5)$ h wurde die Transportrate $\sigma_{TR, exp}$ berechnet. . . . .	43
4.1	Gitterkonstanten der Hochtemperaturmodifikation von $K_2Mo_2O_7$ im Vergleich zu $K_2Mo_2O_7$ -RT aus der Literatur. [39]. Zusätzlich sind die Raumgruppen, Formeleinheiten $Z$ , molare Massen $M$ und kristallographische Dichten $\rho$ gegeben, sowie der $R_{wp}$ und $gof$ Wert für die Anpassung von $K_2Mo_2O_7$ -HT. . . . .	50
4.2	Kristallographische Daten der Hochtemperaturmodifikation von $K_2Mo_2O_7$ . Mit * markierte Werte wurden während der Anpassung festgehalten. . . . .	51
4.3	Interatomare Abstände der Molybdätpolyeder für $K_2Mo_2O_7$ -HT. In Klammern ist die Häufigkeit der auftretenden interatomaren Abstände gegeben. . . . .	52
4.4	Coulombanteil der Gitterenergie (MAPLE) in kJ/mol für die Dimolybdate der Alkalimetalle $A_2Mo_2O_7$ ( $A = Cs, Rb$ und $K$ ), sowie deren Bestandteile. Die prozentuale Abweichung wurde zwischen dem theoretisch erwarteten Wert (Summe Coulombanteile der Gitterenergien der Bestandteile) und dem Wert beruhend auf dem jeweiligen Strukturmodell berechnet. Die Werte wurden mit Hilfe des Programms MAPLE [70] aus dem jeweiligen Strukturmodell ermittelt. . . . .	54
4.5	MEFIR, ECoN und die naiven Koordinationszahlen KZ für die Alkalimetalldimolybdate $A_2Mo_2O_7$ ( $A = Cs, Rb$ und $K$ ). Die Werte wurden mit Hilfe des Programms MAPLE [70] aus dem jeweiligen Strukturmodell ermittelt. . . . .	54
4.6	Abweichung von der idealen Ladungsverteilung bezogen auf die Kationen bzw. Anionen für die Alkalimetalldimolybdate $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ mit $A = Cs, Rb, K$ . . . . .	57
4.7	Schmelzpunkte der Alkalimetalldimolybdate $A_2MoO_4 \cdot MoO_3$ ( $A = Cs, Rb, K$ ) aus der DTA-TG Messung als On-Set-Temperaturen. Die Werte sind vergleichbar zu den gegebenen Schmelzpunkten aus der Literatur. . . . .	59
5.1	Aus der DTA-TG Messung von $Cs_2MoO_4 + MoO_3 + CsX$ ( $X = Cl, Br, I$ ) bestimmte On-Set Temperaturen der Intermediate und Salzeinschlussverbindungen. Sofern die Temperaturen nicht mit exo (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte. . . . .	64

5.2	Gitterkonstanten, molare Massen $M$ , kristallographische Dichten $\rho$ , sowie die $R_{wp}$ und $gof$ Werte für die Rietveld-Verfeinerungen von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$ mit $X = Cl, Br$ und $I$ . . . . .	66
5.3	Kristallographische Daten für $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$ mit $X = Cl, Br$ und $I$ . Die $B_{iso}$ -Werte wurden für $O$ und $Cl$ auf feste Werte (*) gesetzt. . . . .	67
5.4	Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$ ( $X = Cl, Br$ und $I$ ). In Klammern sind die Häufigkeiten der interatomaren Abstände und Winkel angegeben. . . .	68
5.5	Aus der DTA-TG Messung von $Rb_2MoO_4 + MoO_3 + RbX$ ( $X = Cl, Br, I$ ) bestimmte On-Set Temperaturen der Intermediate und Salzeinschlussverbindungen. Sofern die Temperaturen nicht mit <i>exo</i> (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte. . . . .	70
5.6	Gitterkonstanten, molare Massen $M$ , kristallographische Dichten $\rho$ , sowie die $R_{wp}$ und $gof$ Werte für die Rietveld-Verfeinerungen von $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$ ( $X = Cl, Br$ und $I$ ). . . . .	72
5.7	Kristallographische Daten für $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$ ( $X = Cl, Br$ und $I$ ). Die $B_{iso}$ -Werte wurden für die Anionen auf feste Werte (*) gesetzt. . . . .	72
5.8	Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von $Rb_2Mo_2O_7 \cdot RbX$ ( $X = Cl, Br$ und $I$ ). In Klammern sind die Häufigkeiten der interatomaren Abstände und Winkel gegeben. . .	73
5.9	Aus der DTA-TG Messung von $K_2MoO_4 + MoO_3 + KX$ ( $X = Cl, Br, I$ ) bestimmte On-Set Temperaturen der Intermediate und Salzeinschlussverbindungen. Sofern die Temperaturen nicht mit <i>exo</i> (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte. . . . .	75
5.10	Gitterkonstanten, molare Massen $M$ , kristallographische Dichten $\rho$ , sowie die $R_{wp}$ und $gof$ Werte für die Rietveld-Verfeinerungen von $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$ ( $X = Cl, Br$ und $I$ ). . . . .	77
5.11	Kristallographische Daten für $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$ ( $X = Cl, Br$ und $I$ ). Die $B_{iso}$ -Werte wurden für die Anionen auf feste Werte* gesetzt. . . . .	78
5.12	Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von $K_2Mo_2O_7 \cdot KX$ ( $X = Cl, Br$ und $I$ ). In Klammern sind die Häufigkeiten für die interatomaren Abstände und Winkel gegeben. . .	78
5.13	Aus den DTA-TG Messungen von $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Cl$ ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) bestimmte On-Set Temperaturen für Schmelzpunkte der Intermediate und Salzeinschlussverbindungen. Sofern die Temperaturen nicht mit <i>exo</i> (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte. . . . .	82
5.14	Gitterkonstanten und anteilige Besetzung der Alkalimetalllagen ( $x, y$ ) für Salzeinschlussverbindungen des Typs $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$ ( $A \neq A^* = Cs, Rb$ und $K$ ). Zusätzlich sind die molaren Massen $M$ , die kristallographischen Dichten $\rho$ und die $R_{wp}$ und $gof$ Werte aus den Rietveld-Verfeinerungen gegeben. . . . .	84
5.15	Volumeninkremente für $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Cl$ ( $A \neq A^* = Cs, Rb$ und $K$ ). Zusätzlich wurde die Differenz zu den Salzeinschlussverbindungen mit nur einem Alkalimetall $A_2Mo_2O_7 \cdot ACl$ mit $A = Cs, Rb, K$ gebildet. . . . .	84
5.16	Aus den DTA-TG Messungen von $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*Br$ ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) bestimmte On-Set Temperaturen. Sofern die Temperaturen nicht mit <i>exo</i> (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte. . . . .	87
5.17	Gitterkonstanten und anteilige Besetzung der Alkalimetalllagen ( $x, y$ ) für Salzeinschlussverbindungen des Typs $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$ ( $A \neq A^* = Cs, Rb$ und $K$ ). Zusätzlich sind die molaren Massen $M$ , kristallographischen Dichten $\rho$ und die $R_{wp}$ und $gof$ Werte der Rietveld-Verfeinerungen gegeben. . . . .	89
5.18	Volumeninkremente für $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$ ( $A \neq A^* = Cs, Rb$ und $K$ ). Zusätzlich wurde die Differenz zu $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$ mit $A = Cs, Rb, K$ gebildet. . . . .	89

5.19	Gitterkonstanten für die Entmischungsprodukte von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*Br$ ( $A/A^* = Cs/K^*$ und $K/Cs^*$ ). Zusätzlich sind die Gitterkonstanten von $A_2Mo_2O_7 \cdot ABr$ ( $A = Cs, K$ ) gegeben. Der prozentuale Anteil an Cs und K würde über einen linearen Fit der Zellvolumina von Produkten bekannter Zusammensetzung bestimmt. . . . .	90
5.20	Aus den DTA-TG Messungen von $A_2MoO_4 + MoO_3 + A^*I$ ( $A \neq A^* = Cs, Rb, K$ ) bestimmte On-Set Temperaturen. Sofern die Temperaturen nicht mit exo (exothermer Effekt) gekennzeichnet sind, handelt es sich um endotherme Effekte . . . . .	92
5.21	Gitterkonstanten und anteilige Besetzung der Alkalimetalllagen ( $x, y$ ) für Salzeinschlussverbindungen des Typs $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$ ( $A \neq A^* = Cs, Rb$ und $K$ ). Zusätzlich sind die molaren Massen $M$ , die kristallographischen Dichten $\rho$ und die $R_{wp}$ und gof Werte aus den Rietveld-Verfeinerungen gegeben. . . . .	94
5.22	Volumeninkremente für $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$ ( $A \neq A^* = Cs, Rb$ und $K$ ). Zusätzlich wurde die Differenz zu den Salzeinschlussverbindungen mit nur einem Alkalimetall $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$ ( $A = Cs, Rb, K$ ) gebildet. . . . .	94
5.23	Gitterkonstanten für die Entmischungsprodukte von $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*I$ . Zusätzlich sind die Gitterkonstanten von $A_2Mo_2O_7 \cdot AI$ ( $A = Cs, K$ ) gegeben. Der prozentuale Anteil an Cs und K wurde über einen linearen Fit der Zellvolumina von Produkten bekannter Zusammensetzung bestimmt. . . . .	96
5.24	Gitterkonstanten von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl_{0.7}I_{0.3}$ . Zusätzlich ist die molare Masse $M$ , die kristallographische Dichte $\rho$ , sowie der $R_{wp}$ und gof Wert aus der Rietveld-Verfeinerung aufgeführt. . . . .	97
5.25	Kristallographische Daten für $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl_{0.7}I_{0.3}$ . Die Basis-Werte wurden für die Anionen auf feste Werte* gesetzt. . . . .	98
5.26	Coulombanteil der Gitterenergie (MAPLE) in kJ/mol für die Salzeinschlussverbindungen des Typs $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$ und $A_{2-x}A_x^*Mo_2O_7 \cdot A_{1-y}A_y^*X$ ( $A \neq A^* = Cs, Rb$ und $K$ und $X = Cl, Br$ und $I$ ). Die prozentuale Abweichung wurde zwischen dem theoretisch erwarteten Wert (Summe Coulombanteile der Gitterenergien der Edukte) und dem Wert beruhend auf dem jeweiligen Strukturmodell berechnet. Die Werte wurden mit Hilfe des Programms MAPLE [70] ermittelt. Die Tieftemperaturmodifikation von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$ wird in Kapitel 6 behandelt. . . . .	99
5.27	Aus den Strukturdaten berechnete Ladungen $Q$ und Abweichungen von der idealen Ladungsverteilung bezogen auf die Kationen bzw. Anionen für Salzeinschlussverbindungen des Typs $A_2Mo_2O_7 \cdot AX$ ( $A = Cs, Rb, K$ und $X = Cl, Br$ und $I$ ). Die Berechnungen wurden mit Hilfe des Programms Chardi [76] durchgeführt. Auf die Tieftemperaturmodifikation von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$ wird in Kapitel 6 eingegangen. . . . .	106
6.1	Literaturbeispiele für Polymorphie mit Änderung in der Konformation der Pyroeinheit $[X_2O_7]^{n-}$ . . . . .	108
6.2	Thermische Ausdehnungskoeffizienten der Gitterkonstanten $a$ ( $\alpha_a$ ) und $c$ ( $\alpha_c$ ) für den Temperaturbereich 100-300 K ( $\Delta T = 200$ K) für $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsX$ mit $X = Cl$ und $I$ . . . . .	109
6.3	Gitterkonstanten für die Tieftemperaturmodifikation von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$ . Zusätzlich sind die Raumgruppe, Formeleinheit $Z$ , sowie die $R_{wp}$ und gof Werte für die Rietveld-Verfeinerung gegeben. . . . .	110
6.4	Vergleich ausgewählter interatomarer Abstände und Winkel für die beiden Modifikationen von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsCl$ in den Raumgruppen $Cmcm$ (TT) und $P6_3/mmc$ (RT). In Klammern sind die Häufigkeiten der interatomaren Abstände und Winkel angegeben. Fett markiert sind die Werte für den Brückenbindungswinkel (Mo-O2-Mo). . . . .	111
6.5	Zuordnung der Moden für die polarisierten Raman-Spektren von $Cs_2Mo_2O_7 \cdot CsI$ bei 4 K. . . . .	114

6.6	Frequenzen der Moden für $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$ ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ und $\text{I}$ ) aus Lorentz-Fits der Raman-Spektren gemessen an Pulverproben bei 300 K. $\star$ wurden nicht beobachtet. . . . .	114
6.7	Frequenzen der Moden für $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$ , $\text{Rb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{RbCl}$ und $\text{Cs}_{1.1}\text{K}_{0.9}\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{Cs}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Cl}$ aus Lorentz-Fits der Raman-Spektren gemessen an Pulverproben bei 300 K. $\star$ wurden nicht beobachtet. $\Delta$ werden im Haupttext erläutert. . . . .	119
6.8	Parameter aus der Anpassung der spezifischen Wärmedaten für $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$ mit $X = \text{Cl}$ und $\text{I}$ nach dem kombinierten <i>Debye-Einstein</i> -Modell. $\ast$ wurden nicht verfeinert. Für $\theta_{\text{D}}$ und $\theta_{\text{E}1-3}$ ist der Fehler kleiner 3 K, für $\theta_{\text{E}4}$ beträgt der Fehler $\pm 10$ K. Die Fehler für die Anzahl der Einsteinmoden liegen bei $\pm 0.1$ . . . . .	120
7.1	Gitterkonstanten für $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Zusätzlich sind die molare Masse $M$ , die Anzahl an Formeleinheiten $Z$ , die kristallographische Dichte $\rho$ , sowie der $R_{\text{wp}}$ und $\text{gof}$ Wert für die Rietveld-Verfeinerung der Pulverdaten gegeben. . . . .	124
7.2	Kristallographische Daten für die Anpassung der Pulverdaten mittels Rietveld-Verfeinerung von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . . . . .	124
7.3	Temperaturen $\theta_{\text{D,E}}$ und Anzahl der Moden $m, n$ aus der Anpassung von $\text{Cs}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ mit einem kombinierten <i>Debye-Einstein</i> -Fit. Mit $\ast$ markierte Werte wurden nicht angepasst, sondern aus der Anpassung der nicht magnetischen isotypen Verbindung $\text{Cs}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ übernommen. . . . .	131
8.1	Gitterkonstanten von $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$ . Zusätzlich ist die molare Masse $M$ , die Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle $Z$ , die kristallographische Dichte $\rho$ , sowie der $R_{\text{wp}}$ und $\text{gof}$ Wert aus der Verfeinerung gegeben. . . . .	135
8.2	Kristallographische Daten für $\text{Cs}_2\text{FeCl}_4$ . Mit $\ast$ markierte Werte wurden während der Anpassung festgehalten. . . . .	136
8.3	Kristallographische Daten für $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{Cl}$ ( $\text{A} \neq \text{A}^* = \text{Cs}, \text{Rb}$ und $\text{K}$ ). Die $B_{\text{iso}}$ -Werte wurden an die Werte der Verfeinerungen von $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{ACl}$ ( $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$ und $\text{K}$ ) angeglichen. . . . .	147
8.4	Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{Cl}$ mit $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ . . . . .	148
8.5	Kristallographische Daten für $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{Br}$ ( $\text{A} \neq \text{A}^* = \text{Cs}, \text{Rb}$ und $\text{K}$ ). Die $B_{\text{iso}}$ -Werte wurden an die Werte der Verfeinerungen von $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{ABr}$ ( $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$ und $\text{K}$ ) angeglichen. . . . .	149
8.6	Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{Br}$ mit $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ . . . . .	150
8.7	Kristallographische Daten für $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{I}$ ( $\text{A} \neq \text{A}^* = \text{Cs}, \text{Rb}$ und $\text{K}$ ). Die $B_{\text{iso}}$ -Werte wurden an die Werte der Verfeinerungen von $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{AI}$ mit $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$ und $\text{K}$ angeglichen. . . . .	152
8.8	Vergleich interatomarer Abstände und Winkel von $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{I}$ mit $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$ . . . . .	153
8.9	MEFIR- und ECoN-Werte für die Alkalimetall- und Halogenidlagen für $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsCl}$ und $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{Cl}$ ( $\text{A} \neq \text{A}^* = \text{Cs}, \text{Rb}$ und $\text{K}$ ). . . . .	154
8.10	MEFIR- und ECoN-Werte für die Alkalimetall- und Halogenidlagen von $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{ABr}$ und $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{Br}$ ( $\text{A} \neq \text{A}^* = \text{Cs}, \text{Rb}$ und $\text{K}$ ). . . . .	154
8.11	MEFIR- und ECoN-Werte für die Alkalimetall- und Halogenidlagen für $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{AI}$ und $\text{A}_{2-x}\text{A}_x^*\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{A}_{1-y}\text{A}_y^*\text{I}$ ( $\text{A} \neq \text{A}^* = \text{Cs}, \text{Rb}$ und $\text{K}$ ). . . . .	155

- 
- 8.12 Gitterparameter in Abhängigkeit der Temperatur aus den *Pawley* Fits von PXRD-Daten von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$  mit  $X = \text{Cl}$  und  $\text{I}$  angepasst in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$ . . . . . 156
- 8.13 Parameter aus den Lorentzfits der polarisierten (xx, xy) Raman-Messungen von einem Einkristall von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsI}$  bei 4 K. Mit einem vertikal polarisiertem Laserstrahl wurden zwei unterschiedliche Orientierungen des Einkristalls (vertikal und horizontal) gemessen. . 158
- 8.14 Parameter aus den Lorentzfits der Raman-Messungen an Pulvern von  $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7\cdot\text{CsX}$  ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  und  $\text{I}$ ) bei 300 K. Die Intensitäten wurden auf die Mode mit der höchsten Intensität  $930\text{ cm}^{-1}$  normiert. . . . . 159