



Technische Universität München

Fakultät für Chemie

Fachgebiet: Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

# Strukturchemie und Optimierung von Tetrelverbindungen

**André Markus Utrap**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie  
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Shigeyoshi Inoue

Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. Tom Nilges  
2. Prof. Dr. Thomas Brück

Die Dissertation wurde am 30.01.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 12.02.2018 angenommen.

*„DON'T PANIC“*  
- Douglas Adams



Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde vom März 2013 bis zum März 2017 an der Technische Universität München unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Tom Nilges in der Fachgruppe Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Tom Nilges für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung dieser Arbeit, sein Engagement, die wissenschaftliche Unterstützung sowie die vielen hilfreichen Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit.

Ich möchte all denen danken, die mir während meiner Promotion zur Seite standen. Im Besonderen möchte ich folgenden Personen danken:

- Meinem Doktorvater Prof. Dr. Tom Nilges für das entgegengebrachte Vertrauen, die Freiheit meiner Forschung und die spannenden Diskussionen über die Chemie und alles andere.
- Prof. Dr. Thomas Brück für die Bereitstellung der Serpentin-Gesteine aus aller Welt und der weiteren innovativen Zuschlagsstoffe sowie der Idee für dieses Forschungsthema.
- Dr. Michael Bräu für die Idee zur Lösung der Alit-Struktur und seine Unterstützung bezüglich der Synthese und Charakterisierung der Klinkerphasen.
- Dem jetzigen und ehemaligen AK-Nilges für die schöne Zeit, die gute Forschungsgemeinschaft und die gegenseitige Unterstützung.
- Lucia Weissenborn für die Unterstützung im Kampf gegen die Bürokratie sowie das stets offene Ohr für alle Sorgen und Nöte.
- Dem jetzigen und ehemaligen AK-Fässler für das freundliche Miteinander an Messgeräten, dem Kafferaum, den Seminaren und diversen Ausflügen.
- Dr. Wilhelm Klein, Dr. Viktor Hlukhyy und Dr. Konrad Schäfer für das geteilte Wissen und die Unterstützung rund um dem reziproken Raum.
- Dr. Daniela Köhler und Dr. Franziska Baumer für die vielen EDX-Messungen.
- Dr. Lavina Scherf und Tassilo Reste für die durchgeführten Hochtemperatur-DTA-Messungen.
- Dr. Malte Giller, Dr. Marianne Köpf, Dr. Carolin Grotz, Dr. Maximilian Baumgartner für die entspannte und tolle Laborgemeinschaft sowie Dr. Nathalie Kunkel für die freundliche Bürogemeinschaft.
- Dr. Carolin Grotz für das gemeinsame Kopfzerbrechen über Kristallographieprobleme und die interessanten Labordiskussionen sowie der gemeinsamen Zeit im Campus Chor Garching.
- Meinen Forschungspraktikanten Nathalie Riphaut, Florian Hartman, Katharina Kaiser, Tassilo Restle, Veronika Stiegler, Rodger Rausch, Carsten Aulenbacher und Josua Vieten sowie meinen Bacheloranden Alexander Engbert und Ng Yan Xiang.

- Claudia Ott für die vielen witzigen Gespräche im und ums Labor sowie für das unermüdliche und gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit.
- Sarah Chripunow, Dr. Carina Dressel, Thomas Henneberger, Dr. Hertha Slavik und Dr. Michael Hörmannsdorfer für die Abende voll von Spaß und Spannung.
- Meinen Studienkollegen Andreas Schmidt, Dr. Daniel Weiss, Dr. Patrick Kubryk und Christian Schmid für die vielen gemeinsam bewältigten Stunden in Praktika, Vorlesungen und Übungen aber besonders auch für die vielen Stunden jenseits davon.
- Meinen Freunden, die mir die Zeit hier in München jenseits der Uni zu einem wunderbaren und unvergesslichen Erlebnis gemacht haben.
- Meinen Eltern möchte ich ganz besonders danken, für die unbedingte Unterstützung und den uneingeschränkten Rückhalt während der gesamten Zeit dieses Studiums und der Promotion. Dieser Beistand war mir ein wertvoller Begleiter und hat mir den Weg unendlich erleichtert.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Abstract</b>	<b>15</b>
<b>I</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>Allgemeine Arbeitsmethoden</b>	<b>17</b>
3.1	Festkörperchemische Synthesemethode . . . . .	17
3.2	Optische Analysemethoden . . . . .	18
3.3	Röntgenographische Analysemethoden . . . . .	18
3.3.1	Röntgendiffraktometrie . . . . .	18
3.3.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	20
<b>II</b>	<b>Silicate</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>Nesosilicate - Alit</b>	<b>22</b>
4.1	Einleitung . . . . .	22
4.1.1	Motivation . . . . .	22
4.1.2	Die Phase Alit . . . . .	23
4.2	Experimente . . . . .	28
4.2.1	Chemikalien . . . . .	28
4.2.2	Synthese im offenen Platintiegel . . . . .	28
4.2.3	Röntgenographische Untersuchungen . . . . .	29
4.3	Zusammenfassung . . . . .	34
<b>5</b>	<b>Phyllosilicate - Serpentine</b>	<b>39</b>
5.1	Einleitung . . . . .	39
5.1.1	Motivation . . . . .	39
5.1.2	Die Serpentinegruppe . . . . .	42

5.2	Experimente . . . . .	48
5.2.1	Chemikalien . . . . .	48
5.2.2	Gussformen . . . . .	50
5.2.3	Analyse verschiedener Vorkommen . . . . .	50
5.2.4	Thermische Untersuchungen . . . . .	52
5.2.5	Hydratationsexperimente . . . . .	52
5.2.6	Hydratationsexperimente auf Basis von Serpentinegestein . . . . .	54
5.2.7	Hydratationsexperimente auf Basis von Sorelzementen . . . . .	55
5.2.8	Hydratationsexperimente mit Biozuschlagsstoffen . . . . .	56
5.3	Zusammenfassung . . . . .	61

**III Silicide 63**

**6 Intermetallische Verbindungen mit Silicium 64**

6.1	Einleitung . . . . .	64
6.1.1	Motivation . . . . .	64
6.2	Experimente . . . . .	65
6.2.1	Chemikalien . . . . .	65
6.2.2	Synthesen . . . . .	66
6.2.3	Dotiertes $ZrSi_2$ . . . . .	66
6.2.4	$ZrNi_2Si_2$ . . . . .	69
6.3	Zusammenfassung . . . . .	69

**IV weitere Hauptgruppenchemie 73**

**7 Optimierung der SnIP-Synthese 74**

7.1	Einleitung . . . . .	74
7.1.1	Motivation . . . . .	74
7.1.2	Die Strukturen $SnI_4$ , $SnI_2$ und SnIP . . . . .	75
7.1.3	Postulierter Bildungsmechanismus von SnIP . . . . .	78
7.2	Experimente . . . . .	79
7.2.1	Chemikalien . . . . .	79
7.2.2	Synthesen der Präkursoren . . . . .	80
7.2.3	Synthesen von SnIP . . . . .	81
7.2.4	Analysemethoden . . . . .	81
7.3	Diskussion . . . . .	82

7.4 Zusammenfassung . . . . .	85
<b>V Anhang</b>	<b>87</b>
<b>8 Kristalltabellen</b>	<b>88</b>
<b>9 Pulverdiffraktogramme</b>	<b>95</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>100</b>

# Abbildungsverzeichnis

4.1	Ausschnitt aus dem binären Phasendiagramm von $C/\text{CaO}$ und $S/\text{SiO}_2$ nach Taylor. . . . .	24
4.2	Erweiterte Elementarzelle der hexagonalen $9R$ -Perowskit-Phase $\text{BaRuO}_3$ von der sich die hexagonale Alit-Hochtemperaturmodifikation ( $R$ ) ableitet. . . . .	26
4.3	Aufnahmen des Platintiegels nach abgeschlossener Alit-Synthese. . . . .	30
4.4	Auftragung der Sinterzeit in Stunden über den Flussmittelüberschuss in der Alit-Synthese. . . . .	31
4.5	Schnitt durch die $hk1$ -Ebene des reziproken Raums des Alit-Kristalls IPDS0059. . . . .	35
4.6	Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Alit-Einkristalls IPDS0057. . . . .	36
5.1	SEM-Aufnahmen von Lizardit-Gesteinsprobe. . . . .	45
5.2	SEM-Aufnahmen einer Crysotil-Gesteinsprobe. . . . .	46
5.3	Zwei kaolinittypische Schichten aus der Lizardit-1T Struktur und ausschnitt aus der Überstruktur-Einheitszelle von Antigorit . . . . .	47
5.4	DTA-Kurven einer Serpentinegesteinsprobe. . . . .	53
6.1	Erweiterte Elementarzelle von $\text{ZrNi}_2\text{Si}_2$ . . . . .	70
7.1	Kristallstruktur von $\text{SnI}_4$ und $\text{SnI}_2$ . . . . .	76
7.2	Kieselglas-Ampullen nach erfolgreicher SnIP-Synthese. . . . .	83
7.3	Pulverdiffraktogramme der synthetisierten SnIP-Phasen. . . . .	84
7.4	SEM-Aufnahmen von SnIP-Nadelbüscheln. . . . .	86
9.1	Pulverdiffraktogramm des Serpentinesteins ( $Z$ ) aus Zöblitz, Deutschland. $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ . . . . .	95
9.2	Pulverdiffraktogramm des Serpentinesteins ( $Z$ ) aus Zöblitz, Deutschland. $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ . . . . .	96
9.3	Pulverdiffraktogramm des Serpentinesteins ( $Z$ ) aus Zöblitz, Deutschland. $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ . . . . .	96

9.4	Pulverdiffraktogramm des Serpentinesteins (F) aus der Falcando Mine, Dominikanische Republik. Mo-K <sub>α1</sub> -Strahlung, λ = 0,70930 Å. . . . .	97
9.5	Pulverdiffraktogramm des Serpentinesteins (F) aus der Falcando Mine, Dominikanische Republik. Mo-K <sub>α1</sub> -Strahlung, λ = 0,70930 Å. . . . .	97
9.6	Pulverdiffraktogramm des Serpentinesteins (M) aus dem Val Malenco, Italien. Mo-K <sub>α1</sub> -Strahlung, λ = 0,70930 Å. . . . .	98
9.7	Pulverdiffraktogramm des Serpentinesteins (S) aus der SIBELCO NORDIC Mine in Alvikvegen, Norwegen. Mo-K <sub>α1</sub> -Strahlung, λ = 0,70930 Å. . . . .	98
9.8	Pulverdiffraktogramm des Serpentinesteins (S) aus der SIBELCO NORDIC Mine in Alvikvegen, Norwegen. Mo-K <sub>α1</sub> -Strahlung, λ = 0,70930 Å. . . . .	99



# Tabellenverzeichnis

4.1	Verwendete Chemikalien zur Synthese von Alit. . . . .	28
4.2	Durch Röntgenbeugung analysierte Alitkristalle. . . . .	33
4.3	Kristallographische, Mess- und Verfeinerungs-Daten des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der <i>T1</i> -Modifikation. . . . .	38
5.1	Liste der Mineralien der Serpentinegruppe nach Strunz. . . . .	43
5.2	Vorkommen der verschiedenen, getesteten Gesteinsproben. . . . .	48
5.3	Verwendete Chemikalien zur Untersuchung der Eigenschaften und Wei- terverarbeitung des Serpentinegesteins. . . . .	49
5.4	Verwendete Gussformen zur Untersuchungen der Abbindeigenschaften des verarbeiteten Serpentinegesteins. . . . .	50
5.5	Übersicht über die durchgeführten Hydratationsexperimente auf Basis von Serpentinitmaterialien. . . . .	57
5.5	Übersicht über die durchgeführten Hydratationsexperimente auf Basis von Serpentinitmaterialien. . . . .	58
5.6	Übersicht über die durchgeführten Hydratationsexperimente auf Basis von Sorelzementen. . . . .	59
5.7	Übersicht über die durchgeführten Hydratationsexperimente mit Biozu- schlagsstoffen. . . . .	60
6.1	Verwendete Chemikalien für Synthesen im Zr-Ni-Si-Phasengebiet. . . . .	65
6.2	Verfeinerte Zellparameter der dotierten $ZrSi_2$ . . . . .	67
6.3	Verfeinerungsdaten des nickeldotierten $ZrSi_2$ . . . . .	68
6.4	Kristallographische, Mess- und Verfeinerungsdaten des gemessenen $ZrNi_2Si_2$ - Einkristalls. . . . .	71
6.5	Atomkoordinaten des gemessenen $ZrNi_2Si_2$ -Einkristalls. . . . .	72
6.6	Anisotrope Auslenkungsparameter des gemessenen $ZrNi_2Si_2$ -Einkristalls. . . . .	72
6.7	Interatomare Abstände und zugehörige Koordinationszahlen (KZ) des ge- messenen $ZrNi_2Si_2$ -Einkristalls. . . . .	72

7.1	Verwendete Chemikalien zur SnIP Synthese . . . . .	79
7.2	Parameter der Einheitszellen der synthetisierten SnIP-Phase im Vergleich zur veröffentlichten Einheitszelle. . . . .	83
8.1	Atomkoordinaten des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der <i>T1</i> -Modifikation.	89
8.1	Atomkoordinaten des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der <i>T1</i> -Modifikation.	90
8.1	Atomkoordinaten des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der <i>T1</i> -Modifikation.	91
8.2	Anisotrope Auslenkungsparameter des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der <i>T1</i> -Modifikation. . . . .	92
8.2	Anisotrope Auslenkungsparameter des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der <i>T1</i> -Modifikation. . . . .	93
8.2	Anisotrope Auslenkungsparameter des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der <i>T1</i> -Modifikation. . . . .	94

# 1 Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die strukturellen Eigenschaften von ausgewählten Tetrelverbindungen untersucht. Die charakterisierten Tetrelverbindungen, Verbindungen mit Elementen der 4. Hauptgruppe/Gruppe 14, stammen aus den Materialklassen der Silicate, der Silicide und der Stannide.

Für die Synthese der zu untersuchenden Phasen wurde ein breites Spektrum an Methoden genutzt, wobei der Schwerpunkt auf der Optimierung der Festkörpersynthesen lag. Zur Aufklärung der strukturellen Eigenschaften wurde vor allem die Röntgendiffraktometrie am Pulver oder Einkristall genutzt.

Der erste Teil dieser Arbeit behandelt das Inselsilicat Alit  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , die chemische und massenanteilige Hauptkomponente von Portlandzementklinkern. Die Position der Silicattetraeder in der Struktur stellt die Forschung vor einige Probleme und resultiert in einer Vielzahl von zum Teil fragwürdigen Strukturvorschlägen innerhalb der letzten 50 Jahre. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein eigener, sinnvoller Strukturvorschlag mit neuartigen Strukturkomponenten erarbeitet werden. Zudem wurde ein postulierter, inkommensurabler Ansatz der Struktur kritisch untersucht.

Ein weiterer Abschnitt über Silicatverbindungen befasst sich mit Schichtsilicaten aus der Gruppe der Serpentin-Mineralen, mit der allgemeinen Summenformel  $(\text{Mg, Fe, Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Aus verschiedenen Schürfgeländen akquirierte Proben wurden auf ihre Phasenzusammensetzung und großindustrielle Anwendbarkeit überprüft. Zusätzlich wurde die Reaktivität mit anderen mineralischen Komponenten und bauchemischen Zusatzstoffen systematisch untersucht.

Im Bereich der Silicidverbindungen wurden mittels kinetisch und thermisch kontrollierter Festkörpersynthesen eine Gruppe von intermetallischen Silicid-Phasen mit Zirkon, Nickel und Antimon als weitere Metalle synthetisiert. Dabei wurde eine Fremdionendotierte  $\text{ZrSi}_2$ -Phase mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie analysiert und eine Einkristallstrukturuntersuchung an  $\text{ZrNi}_2\text{Si}_2$ -Phase erfolgreich durchgeführt.

Der letzte Teil der Arbeit behandelt die Optimierung der Synthese von SnIP, der ersten atomar aufgebauten Doppelhelixverbindung in der anorganischen Chemie. Eine Variation des eingesetzten Präkursors zeigte eine deutliche Verbesserung der Produktqualität

## *1 Kurzzusammenfassung*

und eröffnete die Möglichkeit einer Untersuchungen des postulierten Bildungsmechanismus der Phase durch Gas-Phasen-Transportreaktion.

## 2 Abstract

This work addresses the structural and chemical properties of selected tetrel-compounds. The investigated compounds are silicates, silicides and stannides.

A wide spectrum of synthesis methods were used to obtain the desired phases, mostly based on solid-state reactions and being optimized for each compound. The structures were mostly characterized by X-ray-diffraction of powdered or single-crystal samples.

The first part of this work features the nesosilicate alite  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , which is the main compound of Portland clinkers. However, due to disorder phenomena especially present in the silicate-substructure, full and complete structure description is still missing. In the last 50 years, a series of sometimes questionable structure-models and modifications were published. In this work a single-crystal-based structure solution with novel structure-elements was found and described. Additionally, a critical analysis of a proposed incommensurable structure-solution was performed.

An other group of silicates investigated belong to the serpentine-minerals, with the general chemical formula of  $(\text{Mg, Fe, Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Acquired samples of various mining areas were analyzed regarding their composition and their potential usage in industrial production was evaluated. Furthermore, the reactivity of those minerals with other mineral compounds and additional construction-chemistry supplements was studied.

A series of intermetallic silicides containing zirconium, nickel and antimony were synthesized by kinetically and thermally controlled solid-state-methods. During this research a doped  $\text{ZrSi}_2$ -sample was produced and analyzed by powder-X-ray-diffraction. Additionally, a single crystal of the relatively scarcely-analyzed  $\text{ZrNi}_2\text{Si}_2$  was successfully refined including a full description of the anisotropic displacement parameters.

Finally, we optimized the synthesis of  $\text{SnIP}$ , the first inorganic, atomic-scale double helix compound. A substitution of the initially used precursor resulted in an increased product quality and led to a reevaluation of the postulated formation-mechanism during the gas-transport-reaction.

**Teil I**

**Allgemeiner Teil**

## 3 Allgemeine Arbeitsmethoden

### 3.1 Festkörperchemische Synthesemethode

Für Reaktionen mit festen Edukten wurde, wenn im entsprechenden Kapitel nicht abweichend beschrieben, ein gleichbleibender Synthese-Algorithmus angewandt. Die Edukte wurden in hoher Reinheit von Chemikalienlieferanten bezogen und mittels qualitativer Röntgendiffraktometrie auf Phasenreinheit überprüft. Luftempfindliche und Hydrolyseanfällige Verbindungen wurden in Handschuhkästen der Firma MBRAUN unter Argon-Schutzgas-Atmosphäre gelagert und verarbeitet. Die genauen Daten der verwendeten Chemikalien und weitere eduktspezifische Aufbereitungsschritte sind in den Experimental-Abschnitten der einzelnen Kapitel aufgeführt.

Die Einwaage der Chemikalien nach stöchiometrischen Berechnungen erfolgte auf Analysenwaagen des Typs KERN AEJ 220-4M und SARTORIUS AX224 mit einem Wägefehler von jeweils 0,1 mg. Metallstücke wurden zur besseren Handhabbarkeit mittel Bolzen- und Seitenschneider zerkleinert, während Pulver-Aggregate im Achatmörser zur gewünschten Größe zerkleinert wurden. Die gewogenen Chemikalien wurden in einseitig verschlossene Kieselglas-Ampullen (QSIL, 0,1 mm Wand, 0,8 cm Innendurchmesser) überführt und an eine Schlenkapparatur angeschlossen. Nach wiederholtem Evakuieren und Spülen mit Argongas wurden die Ampullen unter geringem Restdruck ( $< 10^{-2}$  bar) mit einer Gesamtlänge zwischen 6 - 8 cm in einer Knallgasflamme abgeschmolzen. Bei flüchtigen und hitzeempfindlichen Edukten, wie zum Beispiel elementares Iod, wurden gegebenenfalls zusätzliche Kühlmaßnahmen angewendet.

Die für die Synthesen verwendeten Muffelöfen der Firma NABERTHERM vom Typ HTC 03/15 für Hochtemperatursynthese bis 1773 K sowie vom Typ L(T) 03/11 für Synthesen bis 1373 K wurden durch P330/P320-Regler angesteuert. Die Hochtemperaturvariante der Öfen enthielt offen liegende, sehr direkt abstrahlende SiC-Heizwendeln, während die restlichen Öfen indirekt heizende, hinter Schamott liegende Heizquellen beinhalteten. Die Ampullen wurden im Ofen in Sprengschutzrohre aus Schamottstein gegeben und in die gewünschte Reaktionslage gebracht.

## 3.2 Optische Analysemethoden

Die optischen Untersuchungen der Reaktionsprodukte wurden an Stereomikroskopen der Firmen NIKON (Typ SMZ645) sowie ZEISS (Typ STEM1508) durchgeführt. Optisch heterogene Proben wurden für weitere Untersuchungen, falls möglich, manuell in ihre Phasen aufgeteilt und einzeln untersucht. Das Mikroskop der Firma ZEISS bot die Option polarisiertes Licht auf/durch die Probe zu werfen und ermöglichte eine genauere Unterscheidung einzelner Phasen und zeigte zum Teil sogar Kristalldomänen bereits in den Voruntersuchungen auf.

## 3.3 Röntgenographische Analysemethoden

Zur qualitativen Untersuchung der Phasenzusammensetzung von Festkörperproben wurden verschiedene Methoden auf Basis von Röntgenstrahlung verwendet. Zum einen Röntgendiffraktometrie an Pulver- sowie Einkristallproben zur Identifikation entstandener, kristalliner Phasen im Produkt und zum anderen energiedispersive Röntgenspektroskopie zur punktuellen Untersuchung der quantitativen, elementarer Zusammensetzung der Probe.

### 3.3.1 Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie nutzt die Beugung der elektromagnetischen Röntgenstrahlung an den Elektronen der Atome im Kristallgitter aus. Die für jede Anordnung von Atomen spezifischen Beugungseigenschaften lassen nach Anwendung von Fouriersynthesen Rückschlüsse auf die vorliegenden Phasen zu. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Röntgendiffraktometer je nach spezifischem Problem eingesetzt. Die Probenvorbereitung lässt sich in die zwei Teilgebiete Pulver- und Einkristalluntersuchung gliedern

**Pulver Röntgendiffraktometrie** Die zu untersuchenden Proben wurden in einem Achtmörser manuell sehr fein zermahlen und die gewonnenen Pulver je nach Anwendung entweder in Transmissions- oder Debye-Scherrer-Geometrie gemessen.

Zur Messung im Transmissionsverfahren wurde das Pulver zwischen zwei Lagen Klebeband (3M, SCOTCH®MAGIC TAPE™ 810) fixiert und nach Zuschnitt in einem Flachbettträger fixiert. Diese Präparationsmethode führt allerdings einen merklichen amorphen Untergrund mit sich, der in niedrigen  $2\theta$ -Bereichen erscheint. Für manche Untersuchungen wurde daher die Acetatfolie der Firma STOE in Kombination mit einem wasserbasierten Polymerkleber eingesetzt, der keinen Untergrund erzeugt. Diese Variante



hat den Nachteil, dass die Probe mit Wasser in Kontakt kommt. Der fertige Flachbettträger wurde anschließend in einer Halterung im Diffraktometer eingespannt und rotiert während der Messung sowohl dauerhaft um den  $\chi$ -Kreis als auch um den  $\omega$ -Kreis mit festem Verhältnis zum Detektor-Winkel.

Zur Vermeidung beider Nachteile wurde ein Teil der Proben in Debye-Scherrer-Geometrie gemessen. Dazu wurde die fein gemahlene Probe in Markröhrchen (HILGENBERG, Borsilicat, 0,3/0,5 mm Außendurchmesser, 0,01 mm Wandstärke) gefüllt und verschlossen. Die gefüllten Kapillaren wurden mittels Heißkleber auf einem Kapillarhalter und anschließend auf einem Goniometerkopf im Diffraktometer fixiert. Anschließend wurde die Kapillare im Röntgenstrahlstrahl zentriert und führte während der gesamten Messdauer ein  $\varphi$ -Rotationsbewegung aus.

Für beide Messgeometrien wurde ein Einzel-Photonen-Flächendetektor (DECTRIS, MYTHEN 1K, Siliciumsensor, 1280 Kanäle) mit Bewegung entlang des  $\theta$ -Kreis zur Messung der auftretenden Beugung genutzt. Als mögliche Strahlungsquellen stand je ein Diffraktometer mit Kupfer- und Molybdän-Röntgenröhre zur Verfügung, die beide sowohl Transmissions- als auch Debye-Scherrer-Geometrie unterstützen. Die Daten wurden mittels der Programmsuite WINXPow ausgewertet.[1]

#### STOE STADI P - Cu- $K_{\alpha 1}$

Das Diffraktometer der Firma STOE vom Typ STADI P ist mit einer Kupfer-Röntgenröhre (SEIFERT, 50 kV, 40 mA) ausgestattet und als Primärstrahl-Monochromator wird ein Ge(111)-Kristall eingesetzt. Der resultierende Strahl hat die Wellenlänge  $\lambda(\text{Cu-}K_{\alpha 1}) = 1,54057 \text{ \AA}$ . Die Messung deckt im Allgemeinen einen  $2\theta$ -Bereich von  $5 - 90^\circ$  ab und dauert für Kurzzeitmessungen zwischen 15 - 60 min, bei Langzeitmessungen zwischen 3 - 7 h.

#### STOE STADI P - Mo- $K_{\alpha 1}$

Das Diffraktometer der Firma STOE vom Typ STADI P ist mit einer Molybdän-Röntgenröhre (SEIFERT, 50 kV, 40 mA) ausgestattet und als Primärstrahl-Monochromator wird ein Ge(111)-Kristall eingesetzt. Der resultierende Strahl hat die Wellenlänge  $\lambda(\text{Mo-}K_{\alpha 1}) = 0,70930 \text{ \AA}$ . Die Messung deckt im Allgemeinen einen  $2\theta$ -Bereich von  $3 - 45^\circ$  ab und dauert für Kurzzeitmessungen zwischen 15 - 60 min, bei Langzeitmessungen zwischen 3 - 7 h.

**Einkristall Röntgendiffraktometrie** Eine genaue Bestimmung der Gitterparameter und die Strukturbestimmung wurde mittels Röntgendiffraktometrie am Einkristall durchgeführt. Dazu wurden aus der Probe manuell Einkristalle oder kristalline Fragmente, falls nötig mit Fixierung durch Paraffinöl, isoliert. Ölrreste wurden vorsichtig mit Aceton

### 3 Allgemeine Arbeitsmethoden

entfernt. Zur Fixierung der von der Probe separierten Einkristalle werden dünn ausgezogene Glasfäden aus Kieselglas mit Bienenwachs in Messing-Hohlzylindern befestigt. Die Spitze der Glasfäden wird in klaren Nagellack getaucht und der Einkristall aufgenommen. Nach Härtung des Nagellacks kann der hergestellte Mess-Stift in einen Goniometerkopf eingespannt und im Strahl zentriert werden.

#### STOE IPDS 2T - Mo-K $_{\alpha 1}$

Das Dreikreis-Diffraktometer der Firma STOE vom Typ IPDS 2T, mit einer Molybdän-Drehanoden-Röntgenröhre (BRUKER NONIUS, Typ FR591, 50 kV, 40 mA), ist mit einem Flächendetektor (Durchmesser 43 cm) mit Röntgenspeicherfolie ausgestattet. Ein Graphit-Monochromator wird eingesetzt um einen Primärstrahl mit der Wellenlänge  $\lambda(\text{Mo-K}_{\alpha 1}) = 0,71073 \text{ \AA}$  zu erhalten. Im Allgemeinen besteht eine Messung aus drei  $180^\circ$   $\omega$ -Läufen mit unterschiedlichen  $\varphi$ -Positionen (meist  $0/30/60^\circ \varphi$ ). Ein aufgenommenes Bild auf der Röntgenspeicherfolie entspricht dabei einer Bewegung um  $1^\circ \omega$  mit circa 0,5 - 5 min Belichtungsdauer, je nach Größe des Kristalls und der Problemstellung. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgt mit der Programmsuite X-AREA der Firma STOE, dem Kristallographieprogramm JANA2006 zusammen mit dem Programm SUPERFLIP.[2-4] Die Visualisierung der Strukturen erfolgte mit dem Programm DIAMOND 3.[5]

### 3.3.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die semiquantitative Untersuchung der chemischen Zusammensetzung einzelner Probestücke wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie durchgeführt. Es wurde dabei die elementspezifische Röntgenstrahl-Emission nach Wechselwirkung der kernnahen Elektronen eines Atoms mit elektromagnetischer Strahlung, zum Beispiel einem Elektronenstrahl, genutzt. Aus dem erhaltenen Spektrum ließen sich Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe an der Aufschlagsoberfläche des Strahls ziehen.

Die Messung erfolgte in einem Rasterelektronenmikroskop der Firma JOEL vom Typ JCM-6000 NEO SCOP<sup>TM</sup> mit integrierter EDS-Einheit, JOEL vom Typ JED-2200. Die verwendete Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahl lag im Allgemeinen bei 15 kV. Wurden Zusammensetzungen gemessen, so wurden wiederholt Punktmessungen an separaten, aber optisch homologen Stellen durchgeführt und der Mittelwert sowie die Standardabweichung berechnet.

**Teil II**

**Silicate**

# 4 Nesosilicate - Alit

## 4.1 Einleitung

### 4.1.1 Motivation

Die Zementindustrie ist mit einem ungefähren Gesamtproduktionsvolumen von 4,2 Milliarden Tonnen im Jahr 2016 eine der wichtigsten Industrien weltweit.[6] Die chinesische Wirtschaft war im gleichen Jahr mit 2,4 Milliarden Tonnen für mehr als 50 % der Produktion verantwortlich, während Indien als zweit größter Produzent 290 Millionen Tonnen erzeugte.

Die Nutzung von Zementphasen durch den Menschen lässt sich allerdings schon auf das antike Rom zurückführen. Der erste noch erhaltene schriftliche Beleg findet sich in der auf 25 v. Chr. datierten zehnbändigen Abhandlung über römische Baukunst durch Vitruv.[7] Doch erst der französische Ingenieur Louis-Joseph Vicat legte mit seiner Arbeit über künstliche, hydraulische Kalke die Grundlagen der modernen Nutzung und Forschung über Zementphasen.[8]

Der grundlegende Zement der modernen Bauindustrie ist der Portlandzement, der hauptsächlich aus Calciumsilicaten besteht. Er stellt die Grundlage für weitere Zementarten dar, die durch verschiedene Zuschlagsstoffe an die Anforderungen ihrer Spezialgebiete angepasst werden.[9]

In der Zementindustrie werden den verschiedenen Klinkerphasen Abkürzungen zugeordnet, die die chemischen Anteile widerspiegeln. Alit, Tricalciumsilicat, wird mit dem Kürzel  $C_3S$  bezeichnet. Dabei steht das  $C$  nicht für das Element Kohlenstoff, sondern für einen Anteil Calciumoxid ( $CaO$ ) in der Phase. Analog repräsentiert  $S$  nicht Schwefel, sondern einen Silicat-Anteil ( $SiO_2$ ). Analog wird Belit, Dicalciumsilicat, als  $C_2S$  abgekürzt. Brownmillerit, eine Calciumaluminatferrit-Phase, wird als  $C_2(A,F)$  bezeichnet, mit  $A$  für  $Al_2O_3$  und  $F$  für  $Fe_2O_3$ . Tricalciumaluminat wird als  $C_3A$  und nur der Freikalk wird mit der chemisch konformen Abkürzung  $CaO$  aufgeführt.[10] Die Phasen im Klinker gehen in unterschiedlichen Anteilen aus der Synthese hervor und nehmen signifikanten Einfluss auf die Abbindeigenschaften des fertigen Zements. So legen zum Beispiel die

Reaktionsprodukte der Alit-Phase mit ihren hohen Anfangshärten die Aushärtungszeit bis zur ersten Belastbarkeit nahezu alleine fest.

Die exakte und schnelle Bestimmung der quantitativen Anteile der Zementphasen ist die Anforderung an jede moderne Analytik in Zementwerken. Das Rietveld-Verfahren zur quantitativen Auswertung von Mehr-Phasen-Pulverdiffraktogrammen wird universell eingesetzt. Eine wichtige Voraussetzung für eine exakte Bestimmung ist allerdings eine genaue Kenntnis der Kristallstrukturen der einzelnen Phasen, was für  $C_2S$ ,  $C_2(A,F)$ ,  $C_3A$  und den Freikalk gegeben ist. Für Alit, mit 45 - 80 Gew.-% der Hauptbestandteil von Portlandzementklinkern, ist allerdings noch keine vollständige Strukturösung bekannt.[9] Diese wäre für zukünftige quantitative Analytik im industriellen Maßstab sehr nützlich.

In dieser Arbeit wird ein postulierter, neuer kristallographischer Ansatz zur Strukturösung, eine inkommensurable modulierende Drillingsstruktur, auf Anwendbarkeit überprüft.

#### 4.1.2 Die Phase Alit

Die synthetisierte Zementklinkerphase Alit ist identisch mit dem natürlich vorkommenden Mineral Hatrurit und beide werden als Tricalciumsilicat beschrieben ( $Ca_3SiO_5$ ).[11] Als einziger Vertreter der Mineralgruppe 9.AG.65 der *Mineralogischen Tabellen* nach Strunz (9. Auflage) fällt Hatrurit in die Klasse der *Silicate* (9) mit der Unterklasse der *Inselsilicate (Nesosilicate) mit zusätzlichen Anionen; Kationen in (meist) [6] und > [6] Koordination* (AG).[12]

Ein Problem bei der Beschreibung von Alit, ist die Tatsache, dass das natürlich vorkommende Mineral und die großtechnisch hergestellte Phase oft Fremdionen enthalten. Beide führen unter anderem Eisen, Magnesium und Aluminium mit sich, die Einflüsse auf die Struktur haben können.

Aus dem Phasendiagramm (Abb. 4.1) ist ersichtlich, dass eine Mindesttemperatur von 1523 K nötig ist um Alit zu synthetisieren, da sich die Phase bei tieferen Temperaturen nicht ausbildet. Kühlt man die Schmelze nach der Reaktion zu langsam ab, kommt es zu einem peritektoiden Zerfall der Alit-Phase zu Calciumoxid ( $CaO$ ) und Belit ( $Ca_2SiO_4$ ). Ein schnelles Abkühlen der Reaktionsmischung, zum Beispiel durch Abschrecken an Raumluft, ist notwendig um Alit zu erhalten.

Die Struktur von Alit und seiner Modifikationen ist Diskussionsbestand vieler Arbeiten. Die erste grundlegende Idee der Struktur wurde 1952 durch Jeffery vorgestellt und entspricht der heutigen angenommenen rhomboedriscen Hochtemperaturphase.[14] Im

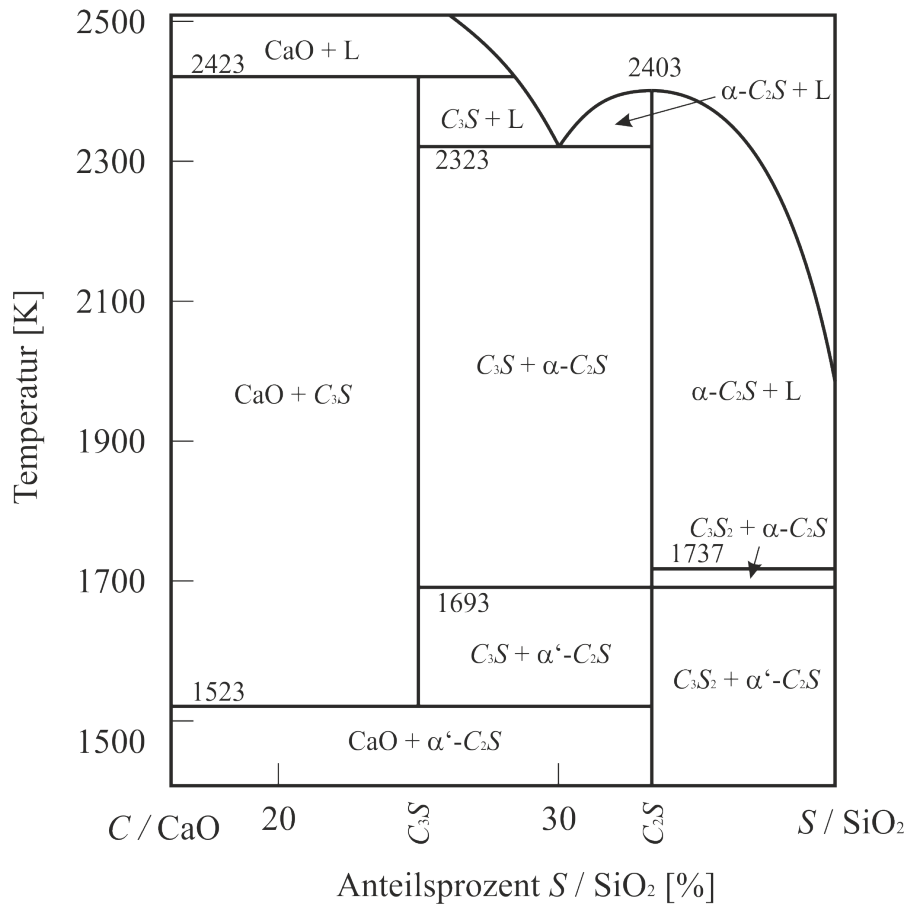
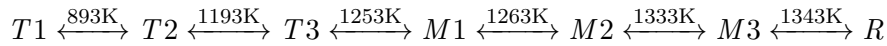


Abbildung 4.1: Ausschnitt aus dem binären Phasendiagramm von  $C/CaO$  und  $S/SiO_2$  nach Taylor.[10] Zu sehen ist der Bereich um die Tricalciumphase Alit ( $Ca_3SiO_5/C_3S$ ) und die Dicalciumsilicatphase Belit ( $Ca_2SiO_4/C_2S$ ) mit Phasenzusammensetzungen und Phasenübergängen.[13]

Laufe der Zeit wurden in Arbeiten eine Reihe weiterer Modifikationen postuliert.[15–18] Viele der durchgeführten Untersuchungen befassen sich dabei allerdings auch mit den durch Fremdionen dotierten Varianten. In der Abhandlung *Cement Chemistry* durch Taylor, die als modernes Grundwerk über die Zementphasen gilt, werden sieben Modifikationen für Alit genannt.[10] Diese werden mit einem Buchstaben entsprechend ihres Raumgruppentyps und einer Zahl entsprechend ihres chronologischen Auftretens während des Erhitzens von Alit benannt.



$T1-3$  steht dabei für drei triklone,  $M1-3$  für drei monokline und  $R$  für die rhomboedrische Hochtemperaturmodifikation. Bemerkenswert sind die thermisch eng zusammen liegenden Übergänge zwischen  $T3/M1/M2$  sowie  $M2/M3/R$  mit jeweils 10 K Unterschied.

Die Struktur der Alit-Phase lässt sich am anschaulichsten an der Hochtemperaturmodifikation im Raumgruppentyp  $R3m$  (160) verstehen, da die Modifikationen bei tieferen Temperaturen laut Taylor lediglich leichte Verzerrungen der Gitterstruktur aufweisen. Die  $R$ -Modifikation ist strukturell ähnlich zur hexagonalen Perowskitstruktur  $BaRuO_3$ . Hierbei sind allerdings die in Perowskiten üblichen Anionen und Kationen vertauscht. Eine analoge Schreibweise der Summenformel Alits zur Perowskitformel ( $ABX_3$ ) führt zu  $[SiO_4]OCa_3$ . Die entsprechenden Elemente auf den analogen Positionen im Perowskit und Alit sind:  $Ba \rightarrow [SiO_4]$ ,  $Ru \rightarrow O$ ,  $O_3 \rightarrow Ca_3$ . Eine Übersicht der  $BaRuO_3$ -Struktur mit hervorgehobenen Oktaeder- und (Anti-)Kubokataeder-Koordinationspolyedern ist in Abbildung 4.2 gegeben.

In der Alitstruktur bildet ein Kationengerüst aus Calciumatomen zwei unterschiedliche Koordinationssphären für die Sauerstoff- und Silicatanionen aus. Die Sauerstoffanionen liegen in oktaedrischer Umgebung vor. Diese Oktaeder sind kantenverknüpft zu Dreier-Oktaederketten, welche wiederum an den Enden mit weiteren Dreierketten eckenverknüpft sind. Nach drei unterschiedlichen Dreierkettenschichten wiederholt sich die Struktur.

Die Silicatanionen sind von einander isoliert in Kuboktaedern oder Antikuboktaedern aus Calcium positioniert. Der Abstand zwischen dem zentralen Siliciumatom und dem Calciumgerüst ist in der Größenordnung von  $3,5 \text{ \AA}$ , während die Sauerstoffatome tetraedrisch im ungefähren Abstand von  $1,6 \text{ \AA}$  liegen.[14] Durch die uniforme Umgebung und

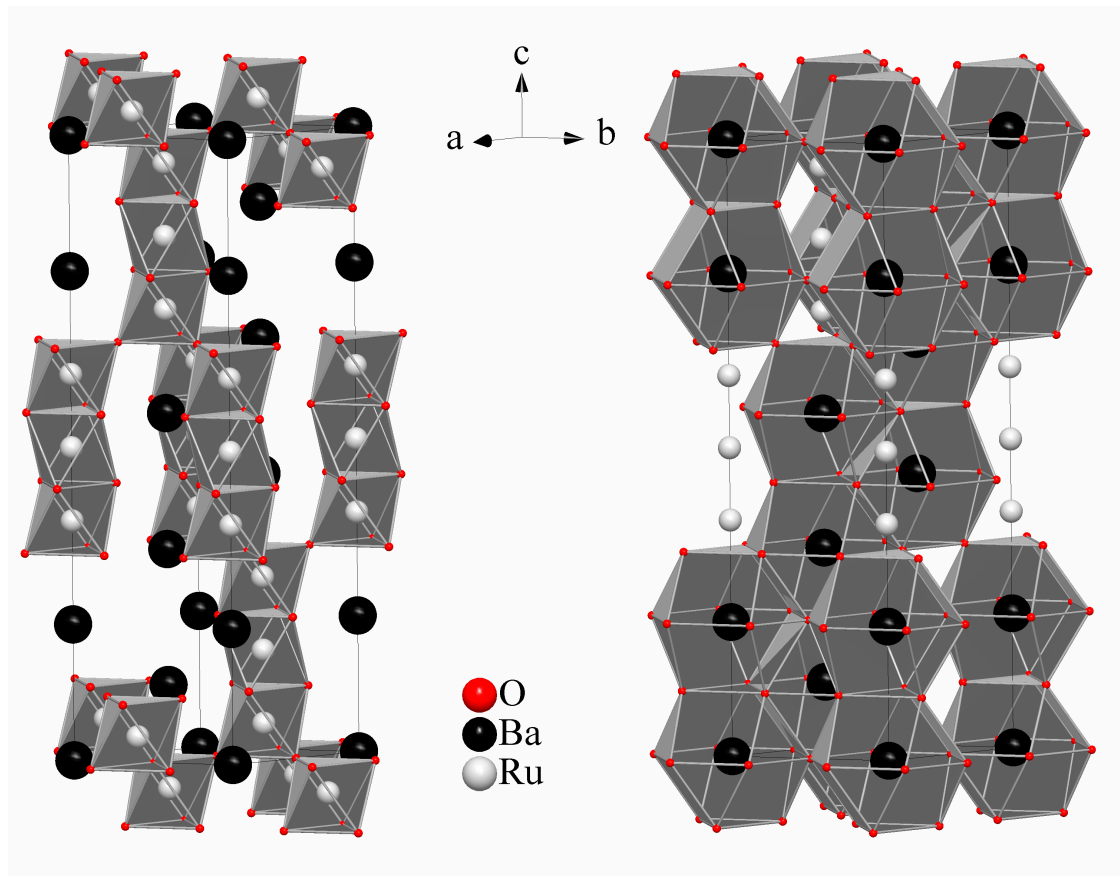


Abbildung 4.2: Erweiterte Elementarzelle der hexagonalen  $9R$ -Perowskit-Phase BaRuO<sub>3</sub> von der sich die hexagonale Alit-Hochtemperaturmodifikation ( $R$ ) ableitet.[19] Die entsprechenden Elemente auf den analogen Positionen im Alit sind: Ba  $\rightarrow$  [SiO<sub>4</sub>], Ru  $\rightarrow$  O, O<sub>3</sub>  $\rightarrow$  Ca<sub>3</sub>. Links: Darstellung der Struktur mit Sauerstoff-Oktaeder (rote Ecken) um Ruthenium (weiß). Entlang der  $c$ -Achse sind seitenverknüpfte Oktaederketten zu erkennen. Nach drei Schichten an Dreierketten wiederholt sich die Struktur. Rechts: Darstellung der Struktur mit Sauerstoff-Polyedern (rote Ecken) um Barium (schwarz), welche die dreifach-Ketten an Antikuboktaeder-Kuboktaeder-Antikuboktaeder entlang der  $c$ -Achse hervorhebt. Nach anderthalb (Anti-)Kuboktaeder-Dreierketten wiederholt sich die Struktur.



da keine sterische Hinderung eine Rotation der Silicatanionen unterbindet, ist die Ausrichtung der Silicatgruppen bei der Bestimmung der korrekten Alitstruktur ein Problem.

**Lösungsvorschläge der Alitstruktur** Die Ausrichtung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ist das entscheidende Problem bei der Lösung der Alitstruktur. In den ersten Strukturlösungen von Jeffery wurden die Silicium-Tetraeder als identisch ausgerichtet angenommen.[14] Dabei sind die Sauerstoffe der Silicat-Tetraeder auf die Dreiecksseiten der (Anti-)Kuboktaeder und je eine Spitze parallel zur  $c$ -Achse ausgerichtet. Andere Arbeiten, wie zum Beispiel die von Il'inets 1985, ändern die gleichgerichteten Positionen leicht ab.[20] In diesem Modell ist ein Tetraeder unverändert zu Jofferys Modell. Der mittlere Tetraeder ist rotiert, sodass drei Sauerstoffe auf Vierecksflächen gerichtet sind und der letzte Tetraeder ist parallel zu  $ab$ -Ebene gespiegelt. Nishi und Takéuchi veröffentlichten im gleichen Jahr einen statistischen Ansatz der Strukturlösung.[21] Sie prognostizierten zwei unterschiedliche Arten von Silicat-Tripeln. Zum einen ein gleichgerichtetes Tripel analog zu Jefferys Struktur und zum anderen ein Tripel ähnlich Il'inets Struktur, mit einer Drehung der Tetraeder über das Tripel.

Der Erfolg des statistischen Ansatzes der Strukturlösung zeigt, dass eine Kristallstruktur der einfachen Hochtemperatur-Elementarzelle wie Jefferys und Il'inets wohl nicht erfolgreich sein wird. Daher wurde versucht einen Superstruktur-Ansatz zu entwickeln. De la Torre *et al.* sind die Ersten, die einen neuen Weg vorschlagen und eine Superzelle der monoklinen Modifikation als Grundlage für eine Strukturlösung nutzen.[22, 23] Als Grundlage der Rechnungen dienen Synchrotron- und Neutronen-Pulver-Diffraktogramme da keine Einkristalle zur Verfügung standen. Trotz adäquater  $R$ -Werte ( $< 10\%$ ) zeigen Rietveld-Analysen, die auf den postulierten Strukturen basieren, ungenaue Ergebnisse.

Der für diese Arbeit grundlegende Lösungsvorschlag basiert auf früheren Arbeiten und Strukturansätzen von Bräu im Bereich von komplexen Mineralstrukturen.[24] Das Ziel ist eine inkommensurable Struktur, welche die auftretende Verdrilligung der Alitphase bei Abstieg aus der rhomboedrischen Hochtemperaturmodifikation in eine monokline Raumtemperaturmodifikation einbezieht. Die postulierte Raumgruppe von Bräu (im weiteren  $M_B$  genannt) ist  $C2/m$  (12),  $a = 9,32 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,10 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,69 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109,7^\circ$ ,  $q = (0,20; 0; 0,13)$ . Um diesen These zu überprüfen, wurde versucht phasen- und domänenreine, fremdionenfreie Alit-Einkristalle zu synthetisieren und röntgenographisch zu vermessen.

## 4.2 Experimente

### 4.2.1 Chemikalien

Die für diese Arbeit verwendeten weiteren Chemikalien und anderen Rohmaterialien sind in Tabelle 4.1 in der Form wie sie vom Hersteller erhalten wurden aufgeführt. Besonderheiten in der Handhabung einzelner Chemikalien werden im Folgenden erörtert. Alle anderen Chemikalien wurden ohne weitere Aufbereitungsschritte verwendet.

Tabelle 4.1: Verwendete Chemikalien zur Synthese von Alit.

Chemikalie	Form	Reinheit <sup>a</sup>	Hersteller
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulver	99,99 %	CHEMPUR
CaCl <sub>2</sub>	Granulat	99+ %	CHEMPUR
CaO	Pulver	99,95 %	CHEMPUR
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulver	99,99 %	CHEMPUR
MgO	Pulver	99,99 %	FLUKAAG
SiO <sub>2</sub>	Granulat	99,99 %	CHEMPUR
SrO	Pulver	99,5 %	ALFA AESAR

<sup>a</sup> lt. Hersteller

**CaCl<sub>2</sub>** CaCl<sub>2</sub> wurde aufgrund des hohen Drangs zur Hydrolyse in einem Trockenofen der Firma VWR bei 473 K gelagert und erst kurz vor der Synthese entnommen.

**SrO** SrO wurde bedingt durch die hohe Empfindlichkeit gegenüber Wasser unter Argon-Schutzgas in einem Handschukasten gelagert werden.

### 4.2.2 Synthese im offenen Platintiegel

Da die benötigten Synthesetemperaturen für eine klassische Synthese in Kieselglasampullen zu hoch sind, wurde auf eine offene Flussmittel-Synthese im Platintiegel ausgewichen. Platin als Tiegelmaterial hat den Vorteil, dass es im Gegensatz zu anderen gängigen Materialien wie Aluminiumoxid oder Graphit inert gegenüber den Edukten ist.

Nach dem Abwiegen der Edukte wurden diese manuell in einem Korundmörser gemahlen und zusammen mit CaCl<sub>2</sub> als Flussmittel in den Platintiegel gegeben. Der Platintiegel wird in die Mitte des Hochtemperaturofens der Firma NABERTHERM vom Typ HTC

03/15 platziert. Die Maße des Tiegels betragen 5,8 cm für den Durchmesser, 4 cm für die Höhe und die Tiegelwände wurden aus einem 1 mm dicken Platinblech geformt.

Während der Synthese wurde durch ein Kieselglasrohr ein kontinuierlicher Gasfluss aus Stickstoff in den Ofen geleitet, um einen Transport von Calciumchlorid an den Rand und die Wände des Tiegels zu begünstigen und die Silicatschmelze zu konzentrieren. Die Synthesetemperatur betrug 1723 K und ist damit oberhalb von 1523 K, da nur so eine Bildung von Alit sichergestellt werden konnte.

Nach einer Reaktionszeit von 2,5 - 10 Stunden wurde der Ofen bei Synthesetemperatur geöffnet und der noch glühende Platintiegel aus dem Ofen entnommen. Dies führte zu einem thermodynamischen Quenchen der Reaktion. Die erhaltenen Produkte sind beispielhaft in Abbildung 4.3 dargestellt und variierten in ihrer Form zum Teil sehr stark. Im Rahmen dieser und einer vorhergegangenen Arbeit wurden die Syntheseparameter wie folgt variiert:[25]

Das Verhältnis von Sinterzeit zu  $\text{CaCl}_2$ -Überschuss wurde in einer Reihe von Synthesen variiert, während die Synthesetemperatur (1723 K) stets konstant gehalten wurde. Die Resultate lassen sich in drei Kategorien einteilen und sind in Abbildung 4.4 aufgetragen. Ist das Verhältniss Sinterzeit zu Flussmittel-Überschuss zu hoch (Symbol  $\square$ ) bilden sich Alit-Kristalle, die jedoch am Tiegelboden stark verwachsen und nicht zerstörungsfrei zu lösen sind (vgl. Abb. 4.3: A und B). Ist das Verhältnis zu klein (Symbol  $\triangle$ ) erstarrt die übrige Schmelze und die Alitkristalle lassen sich nicht extrahieren (vgl. Abb.4.3: D). In einem schmalen Parameterbereich (Symbol  $\diamond$ ) lagen Alitkristalle auf einer dünnen Fluxschicht vor und konnten mechanisch extrahiert werden. Diese Kristalle wurden mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie untersucht.

### 4.2.3 Röntgenographische Untersuchungen

Die aus den Synthesetiegeln extrahierten Einkristalle wurden aufgrund ihrer hydroskopischen Eigenschaften am Tag der Synthese röntgenographisch untersucht. Dazu wurden, so weit optisch zu erkennen, Verwachsungen mechanisch entfernt und die Kristallsplitter auf die in Abschnitt 3.3.1 für Einkristalle aufgeführte Weise zur Messung präpariert und auf einem IPDS2T der Firma STOE gemessen.

Die meisten der gemessenen Kristalle waren Multidomänensysteme oder zeigten eine hohe Anzahl an Fremdreflexen. Dies lässt sich auf die relativ kurze Wachstumszeit der Kristalle und die mechanische Belastung während des thermischen Quenchens der Reaktion zurückführen. Eine Übersicht über die besten Kristalle und dazugehörigen indizierbaren Kristalldomänen ist in Tabelle 4.2 gegeben. Die auftretenden Reflexe konnte

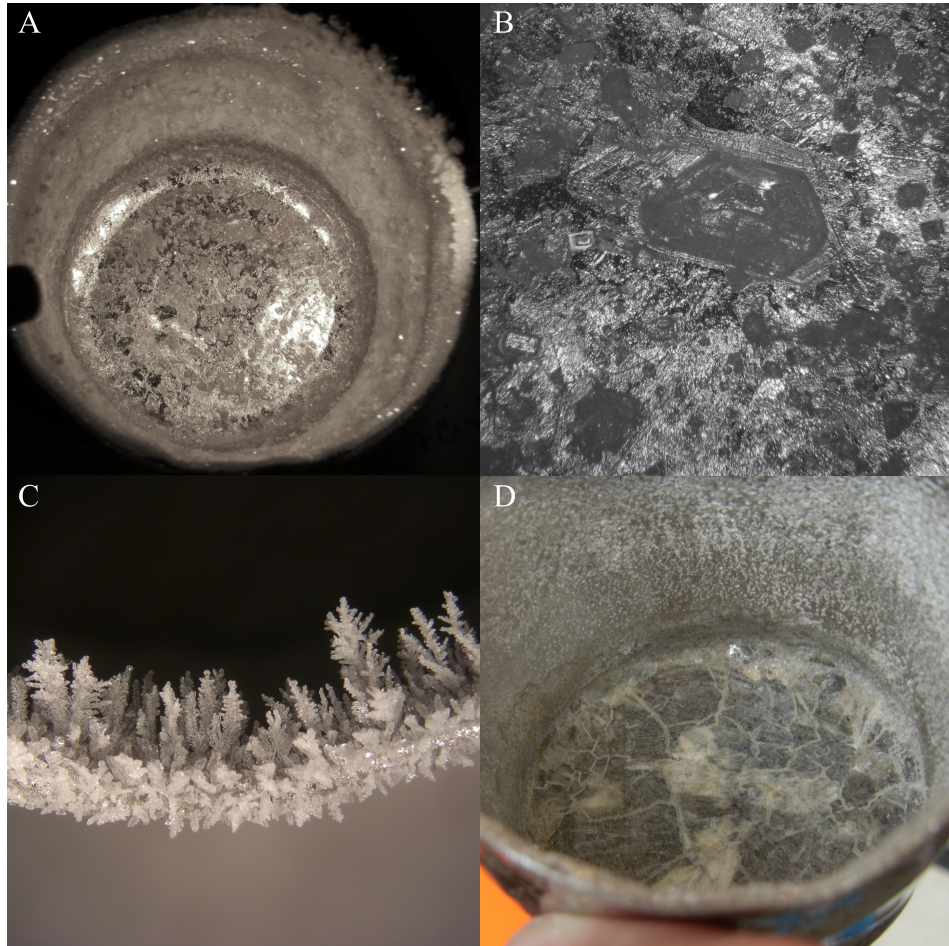


Abbildung 4.3: Beispielhafte Aufnahmen des Platintiegels nach abgeschlossener Alit-Synthese. A: Innenbleuchteter Tiegel mit  $\text{CaCl}_2$ -Kristallen an Wand und Rand sowie Calciumsilicat-Kristallen am Tiegelboden. B: Nahaufnahme der Kristallstrukturen am Boden des Platintiegels (Selber Tiegel wie A). C: Nahaufnahme der  $\text{CaCl}_2$ -Aufwachsungen am Tiegelrand (Selber Tiegel wie A). D: Tiegelinnenseite mit erstarrter Schmelze aus Calcium-Chlorid und Calcium-Silicaten.

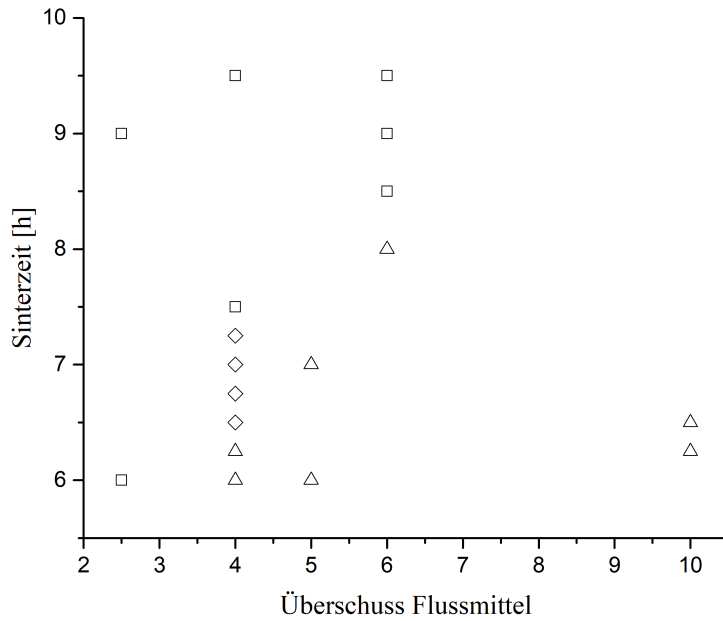


Abbildung 4.4: Auftragung der Sinterzeit in Stunden über den Flussmittelüberschuss in der Alit-Synthese. Als Flussmittel wird  $\text{CaCl}_2$  eingesetzt, das im x-fachen Massenüberschuss zur Eduktmischung in einen Platintiegel gegeben wird. die Sintertemperatur betrug 1723 K. Symbol □: Proben mit vollständig verdampften Flussmittel und am Tiegelboden verwachsenen Alit-Kristallen. Symbol △: Proben mit großem Flussmittelrest, der mit den Alitkristallen zusammen am Boden erstarrt ist. Symbol ◇: Proben mit extrahierbaren Alit-Kristallen auf einer geringen Flussmittel-Schicht.

durch mehrere  $T1$ -Domänen üblicherweise  $>90\%$  abgedeckt werden. Nur ein Kristall, IPDS0057, zeigte lediglich eine einzelne  $T1$  Domäne die auch erfolgreich verfeinert werden konnte. Die Verfeinerung wird im späteren Verlauf des Kapitels diskutiert.

**Multidomänen-Kristalle** Von den möglichen indizierbaren Domänen lag die triklinische Modifikation  $T1$  am häufigsten vor. Hierbei wurde über die verschiedenen Kristalle eine signifikante Varianz der Zellparameter beobachtet. Insbesondere die  $c$ -Achsen weichen zum Teil mit knapp unter  $0,1 \text{ \AA}$  vom verglichenen Literaturwert von Golovastikov *et al.* ab. Auch bei den Zellwinkeln kommt es in Einzelfällen zu Abweichungen von bis zu  $0,5^\circ$ . Diese Abweichungen können durch Fehler der Indizierungsverfeinerung, durch Verzwilligung oder überschneidende Fremdreflexe, verursacht werden. Ein Fehler durch Fremdstoffe ist durch die hochreinen Edukte ausgeschlossen.

Bei einigen Kristallen konnten mehr als drei  $T1$ -Kristalldomänen indiziert werden. Als Beispiel wird hier der Kristall IPDS0059 betrachtet. Die Zwillingsmatrix ist wie folgt für Domäne eins zu Domäne zwei (vgl. Tabelle 4.2). Dabei ist die erste Matrix die empirisch bestimmte und die zweite auf übliche Brüche gerundete Matrix.

$$\begin{pmatrix} -0.33209 & -0.66367 & 0.33408 \\ -0.66752 & 0.66776 & 0.65282 \\ -1.33168 & -0.67720 & -1.66220 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1/3 & -2/3 & 1/3 \\ -2/3 & 2/3 & 2/3 \\ -4/3 & -2/3 & -5/3 \end{pmatrix}$$

Die Abweichungen lassen sich auf die leicht unterschiedlichen Zellparameter der Domänen zurückführen. Die analogen Matrizen für Domäne eins zu Domäne drei (vgl. Tabelle 4.2) in empirischer und gerundeter Form lauten wie folgt.

$$\begin{pmatrix} 0.33272 & 0.66706 & 0.65983 \\ 0.99866 & 0.00522 & -0.48674 \\ -0.66745 & 0.66484 & -0.34163 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/3 & 2/3 & 2/3 \\ 1 & 0 & -1/2 \\ -2/3 & 2/3 & -1/3 \end{pmatrix}$$

In den Kristallen mit verdrilligten  $T1$ -Domänen konnte auch die rhomboedrische Modifikation  $R$  von Jeffery sowie die von Bräu postulierten drei monoklinen Zellen  $M_B$  indiziert werden. Beide zusätzlichen Varianten lieferten ähnliche Abdeckungen der gemessenen Reflexe zum triklinen Drilling und zeigten dann keine möglichen Satellitenreflexe. Die monoklinen Zellen konnten dabei nur mit Mühe und wiederholten Versuchen indiziert werden, da das Verfeinerungsprogramm die triklinen Zellen stets bevorzugte. Es besteht also die Möglichkeit, dass diese Art der triklinen Verdrilligung die Hochtemperaturmodifikationen und die von Bräu gefundenen Zellen nur vortäuscht. In Abbildung

Tabelle 4.2: Durch Röntgenbeugung analysierte Alitkristalle und ihre möglichen, indizierten Kristalldomänen. Die Kristalle wurden durch Fluxsynthese gezüchtet und auf einem IPDS 2T der Firma STOE mit Molybdenstrahlung zwischen 30 min und 12 h gemessen. Die Indizierung erfolgte mit dem Programmpaket X-Area der Firma STOE. Abschließend sind zum Vergleich früher veröffentlichte Gitterparameter der Phasen *T1* und *R* aufgeführt.

Kristall-ID	Domäne	Bravais-Typ	Modifikation	$a$ [Å] <sup>a</sup>	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\alpha$ [°]	$\beta$ [°]	$\gamma$ [°]
IPDS0056	1	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,620	13,647	14,210	104,75	90,11	94,46
	2	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,650	13,639	14,193	104,61	90,13	94,60
IPDS0057	1	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,618	13,642	14,192	104,79	90,15	94,46
IPDS0058	1	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,664	13,668	14,204	104,79	90,09	94,59
	2	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,663	13,686	14,207	105,06	90,06	94,60
	3	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,637	13,675	14,213	104,85	90,02	94,62
IPDS0059	alt.	rhomboedrisch	<i>R</i>	7,082	7,082	25,137	90,00	90,00	120,00
	1	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,647	13,649	14,242	104,59	90,60	95,01
	2	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,655	13,669	14,223	104,90	89,92	94,78
IPDS0062 <sup>b</sup>	3	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,679	13,679	14,190	105,18	89,99	94,71
	alt.	rhomboedrisch	<i>R</i>	7,079	7,079	25,103	90,00	90,00	120,00
	1	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,631	13,660	14,208	104,73	90,11	94,39
IPDS0068	2	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,668	13,631	14,169	104,52	90,20	94,55
	1	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,654	13,653	14,222	104,78	90,28	94,63
<i>T1</i> Lit. <sup>c</sup>	2	triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,661	13,673	14,181	104,88	90,09	94,72
<i>R</i> Lit. <sup>d</sup>		triklin, primitiv	<i>T1</i>	11,67	13,673	14,181	104,88	90,09	94,72
		rhomboedrisch	<i>R</i>	7	7	25	90	90	120

<sup>a</sup>Die indizierten Kristallparameter haben einen geringeren Fehler als angegebene Dezimalstellen.

<sup>b</sup>Ansatz mit Eisen-dotierung

<sup>c</sup>Golovastikov *et al.*, 1975 [16]

<sup>d</sup>Jeffery, 1952 [14]

4.5 wurde in einem  $hk1$ -Schnitt des Reziproken Raums (A) des Kristalls IPDS0059 die rhomboedrische  $R$ -Zelle (B) und die drei monoklinen Zellen  $M_B$  (C-F) eingezeichnet.

**Einkristall** Der Kristall IPDS0057 konnte als einziger der gemessenen Kristalle mit einer einfachen  $T1$ -artigen Einheitszelle indiziert werden. Die Kristallographischen Daten sind in Tabelle 4.3 und Tabelle 8.1 im Anhang 8 angegeben. Das Calcium-Sauerstoff-Gitter ist analog zu den früher veröffentlichten Arbeiten und die Silikat-Sauerstoffe zeigen, wie auch in früheren Veröffentlichungen, die größten Auslenkungsparameter (zu entnehmen aus Tabelle 8.2 im Anhang 8).

Die Ausrichtung der Silikat-Tetraeder ist in dieser Verfeinerung jedoch abweichend. In Abbildung 4.6 sind alle 9 Siliziumpositionen mit ihren umgebenen Sauerstoff-Tetraedern und den Calcium-(Anti-)Kuboktaedern zu sehen. Der Lösungsansatz zeigt drei unterschiedliche Silikat Drillinge. Der erste Drilling (Abbildung 4.6, links) besteht, ähnlich dem einfachen Alit-Modell von Jeffery, aus drei gleichgerichteten Tetraedern mit einer Spitze entlang der Drillingsachse. Einer der Tetraeder ist jedoch im Vergleich zu den anderen um diese Achse um circa  $60^\circ$  verdreht. Das zweite Tripel (Abbildung 4.6, rechts) zeigt zwei zum ersten Tripel identische Tetraeder und lediglich der Dritte Tetraeder ist quergestellt zur Drillingsrichtung. Der letzte Drilling (Abbildung 4.6, mitte) ist analog zu der von Il'inet eingeführten Variante. ein zentraler, querstehender Tetraeder und zwei auf die Mitte gerichtete, punktgespiegelte Tetraeder. Durch das Symmetriezentrum des  $P\bar{1}$ -Raumgruppentyps liegen im Kristall von allen Trippeln auch die invertierten Varianten vor.

Damit wurde neben den zwei von Jeffery und Il'inet bereits bekannten Triplets ein neuer gefunden, der weder in der Arbeit von Golovastikov noch von Torres erwähnt wird. Außerdem zeigt die erfolgreiche Strukturverfeinerung, dass die monokline Zelle  $M_B$  nicht in jedem Alit-Kristall indiziert werden kann, sondern nur in solchen mit Verdrilligung, was die mögliche Existenz dieser Zelle eher unwahrscheinlich.

### 4.3 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Überprüfung der durch Bräu vorgeschlagenen These, die Struktur von Alit auf Basis von drei verdrillingten Monoklinen Einheitszellen mit zusätzlicher inkommensurabler Struktur zu lösen. Die Synthese mittels Flux-Verfahren hat sich jedoch als schwierig herausgestellt. Dennoch konnten einige analysierbare Kristalle gezüchtet werden. Diese konnte erfolgreich mit der bereits veröffentlichten triklinen Modifikation  $T1$  indiziert werden, zeigten allerdings vermehrt multiple Domänen. Ein gemessener Ein-



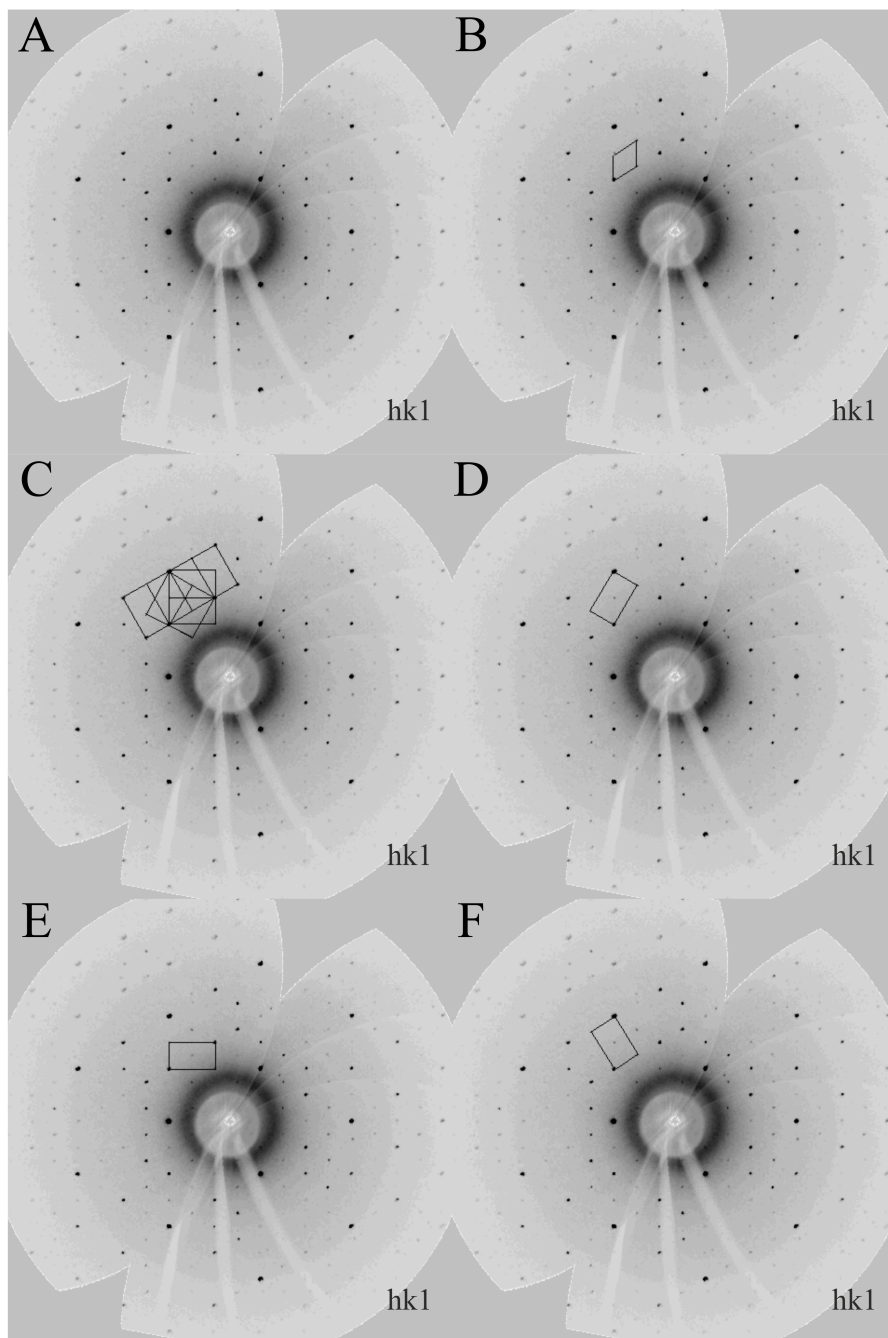


Abbildung 4.5: A: Schnitt durch die  $hk1$ -Ebene des reziproken Raums des Alit-Kristalls IPDS0059. B: Selber Schnitt mit eingezeichneter rhomboedrischer  $R$ -Zelle. C: Selber Schnitt mit eingezeichneter Verdrillung von drei monoklinen Zellen  $M_B$ . D-F: Die in C vorliegenden monoklinen Zellen separiert eingezeichnet.

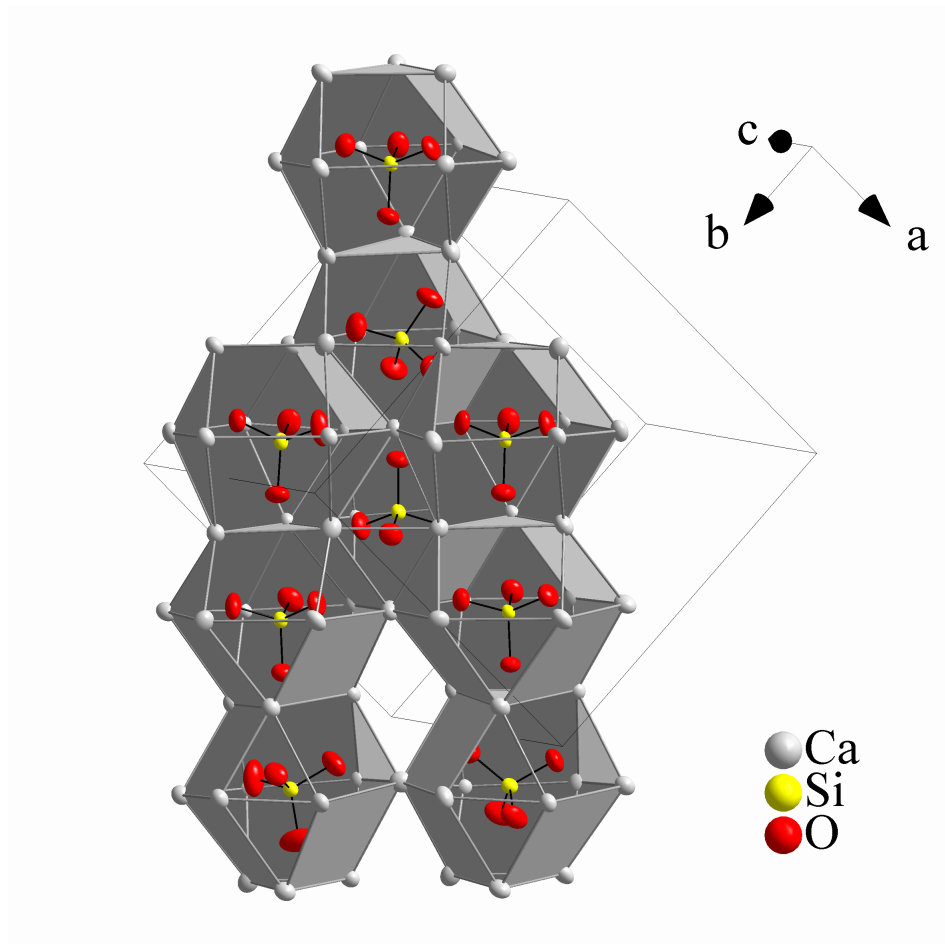


Abbildung 4.6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Alit-Einkristalls IPDS0057 mit Elementarzelle. Zu sehen sind die drei unterschiedlichen Silikat-Triplets (jeweils senkrecht) mit (Anti-)Kuboktaeder Umgebungen. Die Atome sind anisotrop verfeinert und die Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 99 % gezeichnet.

kristall konnte in einer Ab-initio-Verfeinerung auf eine der  $T1$  ähnlichen Struktur, aber mit neuer Silikat-Tetraeder-Trippel-Variante, gelöst werden.

Bei einer häufig vorkommenden Art der Verdrillung der triklinen Modifikation wurde die rhomboedrische Hochtemperaturmodifikation  $R$  und die von Bräu postulierte monokline Zelle  $M_B$  gefunden. Dies deutet darauf hin das beides möglicherweise nur Pseudozellen darstellen. Des Weiteren konnte bei der Indizierung durch drei  $M_B$ -Zellen keine signifikanten Satellitenreflexe beobachtet werden. Die von Bräu beobachteten Satellitenreflexe könnten gegebenenfalls lediglich eine weitere trikline Domäne sein.

Zur endgültigen Klärung der Alit-Struktur müsste in künftigen Arbeit erneut ein Einkristall ähnlich dem hier behandelten gezüchtet werden und bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden. Die Problematik der hydroskopischen Eigenschaften bedingt jedoch eine weitere Präparation unter Schutzatmosphäre.

Außerdem muss von der erhaltenen Strukturlösung eine Überprüfung der Anwendbarkeit für industrielle Rietveld-Analysen an großtechnisch hergestellten Zementklinkern durchgeführt werden. Ähnlich der Untersuchungen von Torre *et al.* ist dies die beste Möglichkeit die Richtigkeit und Nützlichkeit der Strukturlösung zu überprüfen.

Tabelle 4.3: Kristallographische, Mess- und Verfeinerungs-Daten des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der *T1*-Modifikation.

Zusammensetzung	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$
Diffraktometer	IPDS 2T STOE
Strahlung	$\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 1}) = 1,54057 \text{ \AA}$
Temperatur [K]	293
Kristallsystem, Raumgruppe	$P\bar{1} (2)$
Pearson Symbol	$aP162$
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	11,6186(3)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	13,6429(4)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	14,1929(4)
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	104,796(2)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	90,150(2)
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	94,464(2)
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	2167,95(11)
$Z$	18
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	228,3
Berechnete Dichte [ $\text{g cm}^3$ ]	3,1479
Detektorabstand [mm]	100
Belichtungszeit [s]	60
$\omega$ -Bereich / Inkrement [ $^\circ$ ]	0 - 180 / 1
$\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	1,15 - 29,75
$hkl$ -Bereich	$\pm 15, \pm 18, \pm 19$
Absorptionskorrektur	sphärisch
Transmissionsverhältnis (min / max)	0,556 / 0,622
F(000)	2052
Anzahl Reflexe	62165
Unabhängige Reflexe	11661
Reflexe mit $I > 3\delta(I)$	7589
Daten / Parameter	11661 / 736
Goodness of fit ( $F^2$ )	1.02
$R1$ / $wR2(I > 3\delta(I))$	0,0242 / 0,0485
$R1$ / $wR2$ (Alle Reflexe)	0,0461 / 0,0515
Restelektronendichte min / max [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	-0,78 / 0,48

# 5 Phyllosilicate - Serpentine

## 5.1 Einleitung

### 5.1.1 Motivation

In ihrer Veröffentlichung des *Global Carbon Budget 2016* schätzen die Mitglieder des *Global Carbon Projects*, dass 2016 der CO<sub>2</sub>-Ausstoß durch fossile Brennstoffe und Industrie weltweit 36,2(18) Gigatonnen betrug.[26] Die vier größten Produzenten der Emission sind laut ihrer Berechnungen die Regionen China (29%), USA (15%), die EU (10%) und Indien (6,3%). Im Jahr 2015 betrug die CO<sub>2</sub>-Emission 36,4(18) Gigatonnen und ähnliche Werte wurden seit 2010 erhalten. Der ungefähr gleichbleibende Ausstoß ist dennoch problematisch. Von 2006 bis 2015 betrug der Anstieg des CO<sub>2</sub>-Gehalts in der Atmosphäre jährlich durchschnittlich 2,05 ppm.[27] Für das Jahr 2016 ist ein Anstieg von 2,88 ppm errechnet, was deutlich über dem Dekadendurchschnitt liegt, aber eine Verbesserung des Vorjahreswert (2015: 2,95 ppm) ist.

Ein Anstieg des CO<sub>2</sub>-Gehalts hat weitreichende Folgen und auch wenn sich viele Parameter des globalen meteorologischen und ökologischen Systems durch ihre komplexen Zusammenhänge der empirischen Untersuchung und damit einer genauen Prognose entziehen, gibt es zahlreiche Teilerfolge die Zusammenhänge zu verstehen. Unstrittig ist, dass unabhängig von natürlichen Veränderungen eine Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Gehalts durch den Menschen auf Grund von Abforstung und Verbrennung von fossilen Rohstoffen (insbesondere seit der industriellen Revolution) stattfand.[26] Ebenfalls sicher ist, dass ein CO<sub>2</sub>-Anstieg zu einer höheren Absorption der Sonnenenergie in der Erdatmosphäre führt. Kontrovers diskutiert durch Wissenschaft, Wirtschaft und Regierungen sind jedoch die Folgen durch diesen Temperaturanstieg, den Anteil des CO<sub>2</sub>-Anstiegs daran und die Notwendigkeit für Maßnahmen. Mit dem Übereinkommen von Paris von Dezember 2015 wurden durch 195 Staaten Maßnahmen eingeleitet, die zu einer Reduktion des CO<sub>2</sub>-Anstiegs führen sollen.[28]

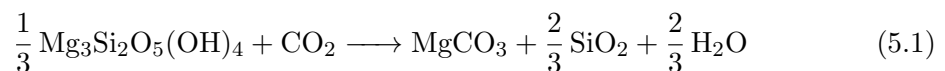
Ein wichtiger Schritt für dieses Ziel ist die CO<sub>2</sub>-Sequestrierung (lateinisch *sequestrare*, (ab)trennen), die Abtrennung und Speicherung, von neuem und bereits in der Atmosphäre vorliegenden Kohlenstoffdioxid durch biologische, physikalische oder chemische

## 5 Phyllosilicate - Serpentine

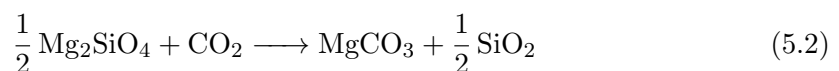
Prozesse. Biologisch lässt sich Kohlenstoffdioxid in Biomasse speichern, wie es in der Natur durch Photosynthese bereits seit 3,5 Milliarden Jahren passiert. Physikalisch wäre eine künstliche Speicherung in großen Lagerkörpern oder sogar porösen Gesteinsschichten möglich, zusätzlich zum bereits stattfindenden Lösen des Gases im Ozean. Chemische Sequestrierung zielt darauf ab, das gasförmige Kohlenstoffdioxid in eine chemisch stabilere Form umzuwandeln und aufzubewahren. Auch hierfür findet sich in der Natur ein Vorbild. Die chemische Verwitterung von Gesteinen ist ein Prozess, bei dem unter anderem Kohlenstoffdioxid in Wasser gelöst mit Gesteinen reagiert und in Form von unlöslichen Carbonaten gebunden wird.[29] Dies wird auch als mineralogische Sequestrierung bezeichnet.

Lackner stellte 1995 umfangreiche Berechnungen über die möglichen chemischen Prozesse der Sequestrierung an und kam zu dem Schluss, dass sich Calcium und Magnesiumcarbonate durch ihre hohe chemische Stabilität, auch gegenüber Löslichkeit in Wasser, besonders eignen.[30] Wie Goff und Lackner bereits 1998 in ihrer Veröffentlichung nahelegten, stellen ultramafische Mineralien (zum Beispiel Olivine und Serpentin Gesteine) auch wirtschafts-geologisch durch günstig zugängliche oder bereits erschlossene Lagerstätten eine sehr gute Grundlage dar.[31] Die von Lackner geführten Berechnungen zeigen für beide Mineralien negative Reaktionsenthalpien (vgl. Reaktionen 5.1 und 5.2).[30] Die aufgeführten Reaktionsenthalpien sind auf ein Mol Kohlenstoffdioxid und 298 K normiert.

Chrysotil (Serpentin Mineral)  $\Delta H = -35$  kJ/mol



Fosterit (Olivin Mineral)  $\Delta H = -88$  kJ/mol



Hervorzuheben ist die Tatsache, dass Lackner von Chrysotilfasern (auch weißer Asbest genannt) als Serpentin-Mineral ausgeht. Die frühere, große industrielle Nutzung der Fasern ist ihrer hohen Hitze- und Säurebeständigkeit zuzuschreiben, die sie zu exzellenten Wärmedämmern und Brandschutz-Baustoffen werden ließ. Heutzutage ist jedoch, die ehemals umstrittene aber inzwischen bestätigte medizinische Gefahr die von Mineralfasern ausgeht, insbesondere die durch sie verursachte Pneumokoniose (umgangssprachlich auch Asbestose oder Staublunge genannt), ein Hauptgrund dafür, dass die industrielle

Anwendung in vielen Ländern nahezu verschwunden ist.[32] Da asbesthaltige Materialien in der Europäischen Union (Verordnung (EG) Nr. 1907/2006) und vielen anderen Regionen nicht mehr gehandelt oder eingesetzt werden dürfen, ist die genaue Untersuchung und Überprüfung des Rohmaterials auf Chrysotilanteile extrem wichtig. Die mögliche Nutzung bereits vorliegender und zukünftiger Chrysotil-Bestände für Sequestrierung wird in dieser Arbeit allerdings nicht weiter diskutiert und eine Nutzung von asbesthaltigem Gestein außen vor gelassen, auch wenn die Umwandlung in Carbonate eine mögliche Art der Entsorgung von ungenutztem Chrysotilmaterial wäre.[31]

Untersuchungen der CO<sub>2</sub>-Sequestrierung durch Serpentin- und Olivin-Materialien zeigen dass eine Vielzahl an Parametern den Grad und insbesondere die Geschwindigkeit der Reaktion beeinflussen.[33] Aus den durchgeführten Untersuchungen an Serpentin-Gestein-CO<sub>2</sub>-Wasser-Dispersionen sind zwei Ergebnisse besonders hervorzuheben. Zum einen erhöht eine Verkleinerung der Partikelgröße durch Mahlvorgänge die Reaktivität, zum anderen führt ein Erhitzen und eine damit verbundene Dehydroxilierung von Serpentin zu einem begünstigten Angriff des gelösten Kohlenstoffdioxids an das, in der Struktur gebundene, Magnesiumion.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Phasenanalyse von verschiedenen Serpentin-Vorkommen mittels röntgenographischen Methoden auf industrielle Nutzbarkeit vorgenommen und grundlegende Untersuchungen auf Anwendbarkeit als Baustoff mit anhaltenden CO<sub>2</sub>-sequestrierenden Eigenschaften durchgeführt. Das langfristige Ziel dieser Forschung wäre die Entwicklung eines Serpentin-Gestein-enthaltenden Baustoffes, der flächendeckend eingesetzt werden kann und dabei nach und nach große Mengen an atmosphärischem CO<sub>2</sub> sequestriert.

Für die grundlegenden Untersuchungen wurde die Reaktivität von Serpentinmaterial nach verschiedenen Behandlungen und Zusätzen mittels bauchemischen Methoden überprüft. In dieser Arbeit wurden Serpentin-Gesteinsproben aus vier verschiedenen Minen untersucht. Um zu unterscheiden welches Gestein in welcher Analyse untersucht wurde wurden den Quellen eine ID in Form eines Buchstabens zugeteilt. Eine Liste der Quellen und der ID-Schlüssel ist im Experimental-Kapitel 5.2.1 *Chemikalien* in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Zusätzlich zur zukünftigen mineralischen Sequestrierung wurden in einigen abschließenden Experimenten Bioabfallstoffe als Zuschlagsstoffe untersucht. Da eine Reaktion mit dem Matrixmaterial allerdings unwahrscheinlich ist, handelt es sich dabei um eine andauernde physikalische Sequestrierung des „kurzzeitig“, biologisch gebundenen Kohlenstoffdioxids.

### 5.1.2 Die Serpentinegruppe

Die Gruppe der Serpentin-Mineralen umfasst die 14 Mitglieder, die der namensgebende Bestandteil und die Hauptminerale des Gesteins Serpentin sind. Der Name Serpentin leitet sich dabei vom lateinischen Wort für Schlange *serpens* ab und es wurde bereits im späten Mittelalter als *gemma* (oder *lapis*) *serpentina* also *Schlangenstein* bezeichnet.[34] Diese Bezeichnung spielt wahrscheinlich auf die typische Musterung des Gesteins an, die einer Schlange ähnelt. Außerdem sprach man dem Gestein eine antitoxische Wirkung bei Schlangenbissen zu. Die Klassifizierung nach Strunz' *Mineralogischen Tabellen* in der 9. Auflage ordnet die Serpentinegruppe mineralogisch die Kennung 9.ED.15 zu.[12] Damit fällt sie unter die Klasse der *Silicate* (9) und der Unterklasse der *Schichtsilicate* (*Phyllosilicate*) mit *[Kaolinit]-Schichten, zusammengesetzt aus tetrahedralen oder octahedralen Netzen* (ED). Die Mitglieder dieser Gruppe sind in Tabelle 5.1 mit ihren chemischen und kristallographischen Eigenschaften aufgelistet. Die allgemeine Strukturformel der Serpentine ist  $(\text{Mg, Fe, Ni})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , wobei einige Homologe auch andere Metalle enthalten können. Des Weiteren bilden manche Minerale feste Lösungen untereinander aus und die entstehenden Gefüge sind nicht eindeutig einer Spezies zuzuweisen.

Serpentin wird beschrieben als ein metamorphes Gestein aus ultramafischen Ausgangsmaterialien; selten auch ein metasomatisches Gestein.[35] Metamorphie beschreibt dabei die Entstehung des endgültigen Gesteins aus anderen Mineralien unter veränderten Bedingungen, aber bei gleichbleibender chemischer Zusammensetzung wie zum ursprünglichen Bildungszeitpunkt und wird deshalb auch isochemische Metamorphie genannt. Bei der Bildung von Serpentin, die petrografisch auch Serpentinisierung genannt wird, handelt es sich streng genommen um eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Metasomatose. Metasomatische Gesteine verändern bei ihrer Bildung ihre chemische Zusammensetzung gegenüber dem Ausgangsgefüge.

Die typischen Ausgangsgesteine, petrologisch auch Muttergestein genannt, für Serpentin sind ultramafische magmatische Gesteine. Das heißt, dass das Gestein zu über 90% aus mafischen Mineralen besteht, die sich namentlich von ihrem hohen Anteil an Magnesium (*ma-gnesia*) und Eisen (*f-errum*) ableiten. Die wichtigsten Vertreter sind die Pyroxene (Kettensilicate in Ortho- und Klino-Varianten,  $(\text{Mg, Mn, Fe, Ca, Al, Na, Li...})_2(\text{Si, Al, Fe})_2\text{O}_6$ ) und Olivine (Inselsilicate,  $(\text{Mg, Mn, Fe})_2[\text{SiO}_4]$ ) wobei hier insbesondere der Peridot (auch Chrysolith genannt,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) eine besonders reaktive Spezies darstellt. Bei der Metamorphose bindet sich im Gestein eine große Menge an Wasser, was die bereits erwähnte aber unübliche Einstufung als Metasomatose nahelegt. Die Reaktion beginnt dabei zwi-



Tabelle 5.1: Liste der Mineralien der Serpentinegruppe nach Strunz.[12] Die reinen magnesiumhaltigen Varianten sind fett hervorgehoben und gegebenenfalls ihre Polytypen aufgelistet.

Name	Chemische Zusammensetzung	Raumgruppentyp
Amesit	$\text{Mg}_2\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_5(\text{OH})_4$	$C1^a$
<b>Antigorit</b>	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$Cm$
Berthierin	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$C2/m$
Brindleyit	$(\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Al}(\text{SiAl})\text{O}_5(\text{OH})_4$	$-^b$
<b>Chrysotil</b>	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	
<i>Klinochrysotil</i>	„	$C2/m$
<i>Orthochrysotil</i>	„	$Ccm2_1$
<i>Parachrysotil</i>	„	$-^b$
Cronstedtit	$\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SiFe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$	$P31m^a$
Fraipontit	$(\text{Zn}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$-^b$
Greenalith	$(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_{2-3}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$Cm$
Karyopilit	$\text{Mn}_3^{2+}\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$Cm$
Kellyit	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$P6_3$
<b>Lizardit</b> <sup>c</sup>	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	
<i>Lizardit-1M</i>	„	$Cm$
<i>Lizardit-1T</i>	„	$P31m$
<i>Lizardit-2H1</i>	„	$P6_3cm$
Manandonit	$\text{Li}_2\text{Al}_4[(\text{Si}_2\text{AlB})\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	$C1$
Népoit	$(\text{Ni}, \text{Mg})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$Ccm2_1$
Pecorait	$\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$-^b$
Guidottiit	$\text{Mn}_2\text{Fe}^{3+}(\text{SiFe}^{3+})\text{O}_5(\text{OH})_4$	$P6_3$

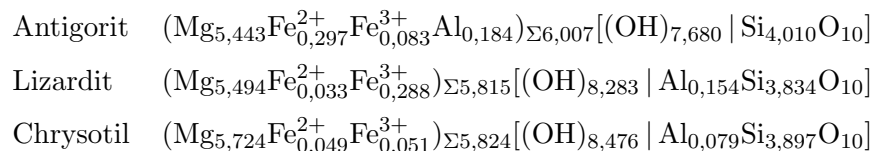
<sup>a</sup> beispielhafter Raumgruppentyp eines Polytyps, weitere nicht gelistet

<sup>b</sup> genauer Raumgruppentyp nicht bekannt

<sup>c</sup> weitere sekundäre Varianten sind Lizardit-6T1 und Lizardit-2H2

schen 573 - 773 K, wobei höherer Druck eine geringere Reaktionstemperatur ermöglicht. Als erstes reagiert der Olivin in dem sich in Rissen feine Chrysotilfasern ausbilden und Magnetit ausgeschieden wird. Im weiteren Verlauf bildet sich Lizardit aus und Orthopyroxene reagieren als zweites Ausgangsmineral. Erst bei höheren Temperaturen findet eine Umwandlung zum Antigorit statt und Klinopyroxen metamorphisiert. Diese Reaktionsreihenfolge führt dazu, dass viele der auf diesem Weg geformten Gesteine immer noch größere Mengen an Chrysotil enthalten. Zusätzlich zu dieser Art der Entstehung durchlaufen Serpentinogesteine öfter eine natürliche CO<sub>2</sub>-Metasomatose, (vgl. 5.1.1) die zu Magnesit (Mg[CO<sub>3</sub>]) und Dolomit (CaMg[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) als Nebengesteinen im Gefüge führt.

**Chrysotil, Lizardit und Antigorit** Die drei reinen Magnesiumvarianten der Serpentinogruppe Chrysotil, Lizardit und Antigorit sind zugleich ihre häufigsten und meist diskutierten Vertreter. Ihre chemische Zusammensetzung Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (mineralogisch auch Mg<sub>6</sub>[(OH)<sub>8</sub> | Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]) ist dabei nahezu identisch, weshalb sie lange Zeit als Polytypen desselben Minerals angesehen wurden. Lizardit wurde sogar erst später als eigenständige Gefügekomponente eingestuft, nachdem zuvor nur Antigorit als Blätterserpentin und Chrysotil als Faserserpentin unterschieden wurden. Wittaker und Zussman waren 1956 die ersten die mittels Röntgendiffraktometrie eine saubere Unterteilung in die drei distinktiven Minerale und Untertypen festlegten.[36] 1968 zeigten genaue Untersuchungen der einzelnen Bestandteile von Gesteinsproben durch Page Unterschiede auf, die eine Aufteilung in 3 getrennte Minerale auch chemisch rechtfertigten.[37] Es folgen die aus Pages Messungen bestimmten Durchschnittsformeln, wie sie in Strunz aufgelistet sind.[12]



Die Namen von Antigorit und Lizardit stammen von ihren Fundorten/Typlokalitäten, dem Antigoriotal in der norditalienischen Region Piemont, beziehungsweise der Lizard Halbinsel in der englischen Grafschaft Cornwall.[34, 36] Chrysothil, auch weißer Asbest genannt, leitet sich vom griechischen χρυσός (*chrysós*) Gold und τιλος (*tilos*) Faser ab. Dies bezieht sich auf die Morphologie des Gesteins, die sich durch viele dünne seidendglänzende mineralische Fasern (wie für Asbest üblich) auszeichnet. Antigorit und Lizardit hingegen haben eine eher schuppige oder schichtartige Struktur. Die SEM-

Aufnahmen in Abbildung 5.1 und 5.2 von Lizardit und Chrysotil zeigen den typischen Gesteinshabitus bis in den  $\mu\text{m}$  Bereich.

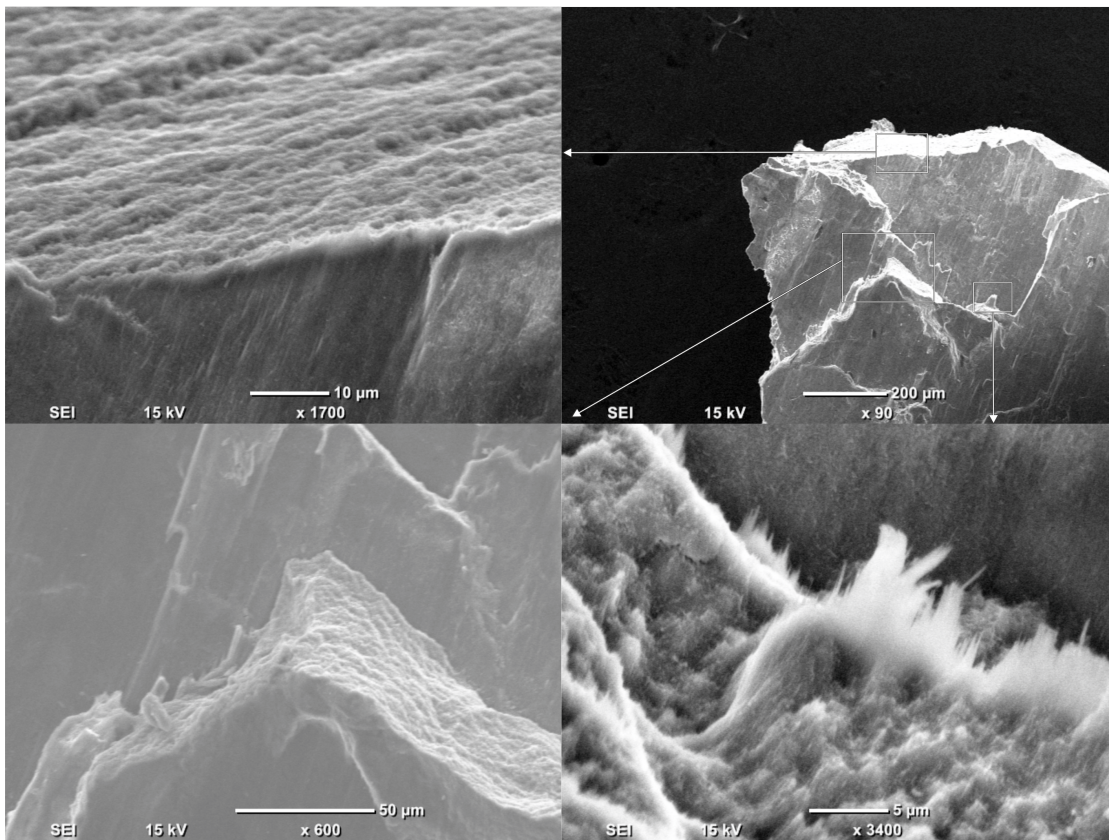


Abbildung 5.1: SEM-Aufnahmen von Lizardit-Gesteinsprobe (S). Die Beschleunigungsspannung beträgt jeweils 15 kV. Oben rechts: 90-fache Vergrößerung der Gesteinsprobe. Oben links, unten links, unten rechts: 1700-, 600- und 3400-fache Vergrößerung der Gesteinskanten mit Blick auf die offene Schichtstruktur.

Die eigentliche Kristallstruktur ändert sich zwischen den unterschiedlichen Mineralen nur gering und weist als Hauptmotiv die für Kaolinit typischen Doppelschichten auf. Eine Stapelung von Kaolinitischen ist in Abbildung 5.3 beispielhaft an Lizardit-1T gezeigt.[38] Die Doppelschicht besteht dabei aus zwei markanten Seiten. Die Silicat-Seite besteht aus eckenverknüpften  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, deren nach außen gerichtete Grundflächen ein leicht verdrehtes Kagome-Netz aufspannen. Die innenseitigen Sauerstoffatome verbrücken zur Magnesiumhydroxid-Seite, die aus kantenverknüpften  $[\text{MgO}_2(\text{OH})_4]$ -Oktaedern besteht, wobei die nicht-verbrückenden Sauerstoffe als Hydroxide vorliegen. Im Lizardit findet sich eine einfache Stapelung dieser Schichten.[36, 40] Antigorit besitzt

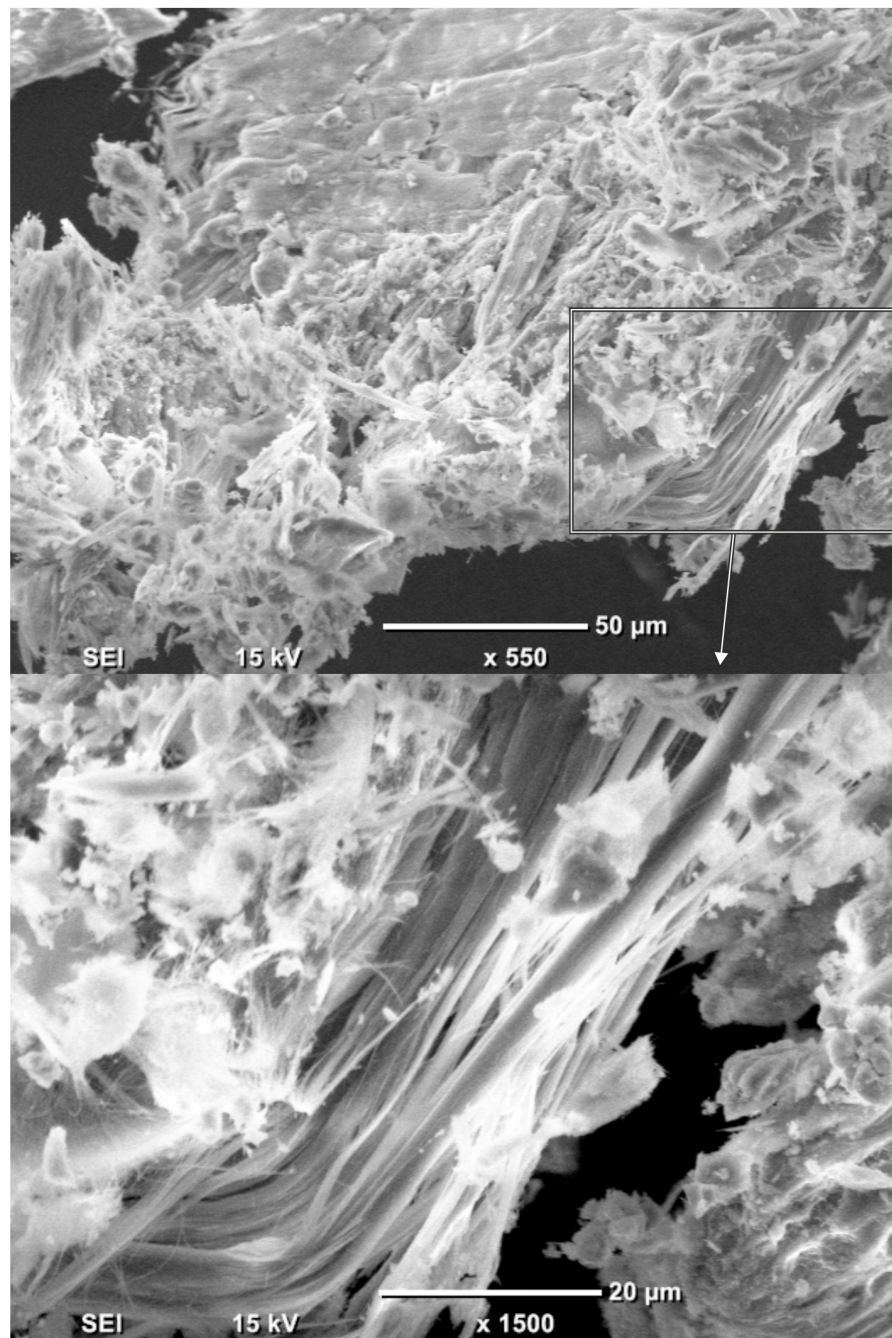


Abbildung 5.2: SEM-Aufnahmen einer Crysotil-Gesteinsprobe (S) in verschiedenen Vergrößerungen. Die Beschleunigungsspannung beträgt jeweils 15 kV. Oben: 550-fache Vergrößerung der Gesteinsprobe. Unten: 1500-fache Vergrößerung der offen liegenden Gesteinsfasern.

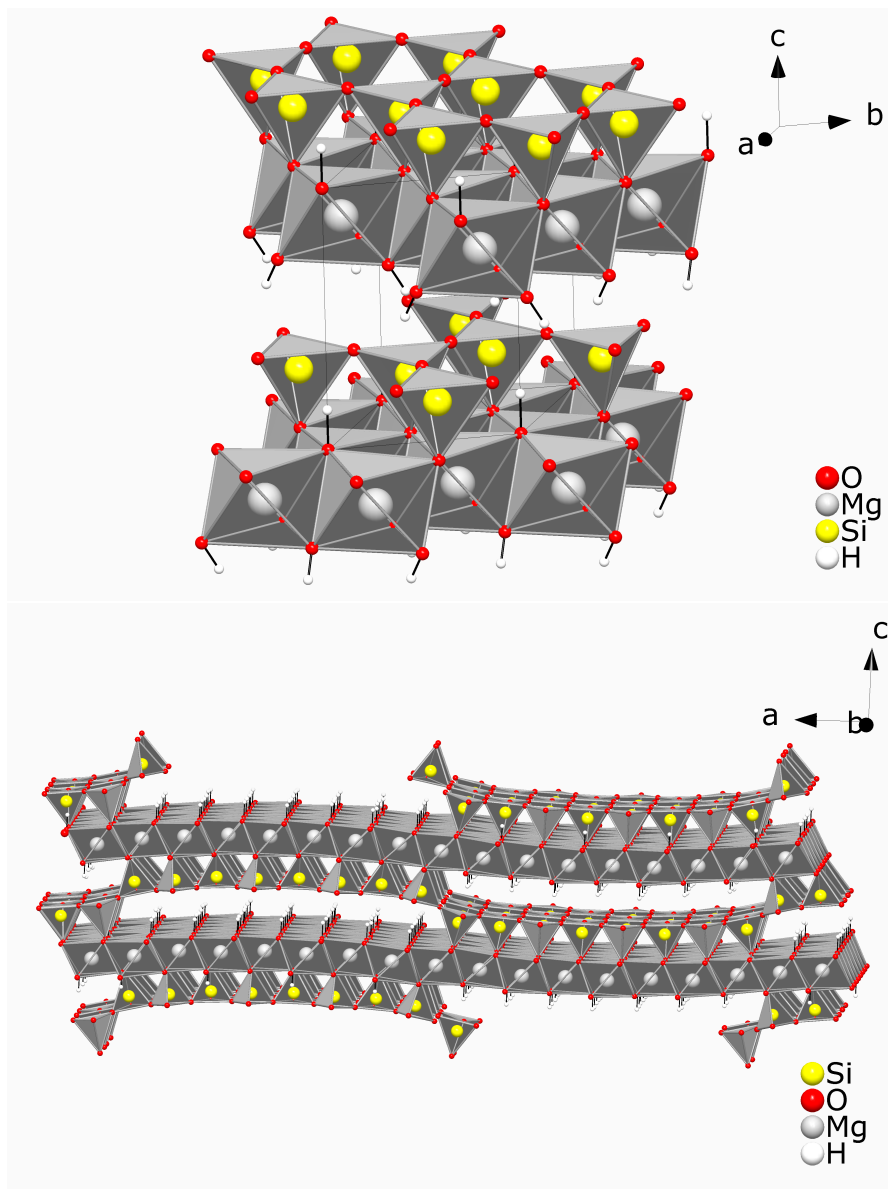


Abbildung 5.3: Oben: Zwei kaolinittypische Schichten aus der Lizardit-1T Struktur. Eckenverknüpfte  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder und kantenverknüpfte  $[\text{MgO}_2(\text{OH})_4]$ -Oktaeder bilden Doppelschichten aus, die sich parallel anordnen. Die H-Positionen sind experimentell aus Einkristalldaten bestimmt.[38] Unten: Ausschnitt aus der Überstruktur-Einheitszelle von Antigorit mit well-pappenartige Verknüpfung der kaolinittypischen Schichten.[39]



eine wellpappenartige Variante der Struktur, bei der die Silicatschicht alternierend an zwei Magnesiumhydroxid-Schichten gebunden ist. Ein Ausschnitt aus der Überstruktur-Einheitszelle ist in Abbildung 5.3 abgebildet. Die Kristall-Achse entlang der Wellrichtung ist mit 35 - 81 Å deutlich vergrößert.[39, 41] Im Chrysotil verstärkt sich die Krümmung und die Ebenen rollen sich zu tubularen Kristallen zusammen, wie in den SEM-Bildern in Abbildung 5.2 zu sehen ist.[42] Die daraus resultierenden Mineralfasern sind für die positiven Eigenschaften und die Gefahren des Asbests verantwortlich.[43]

## 5.2 Experimente

### 5.2.1 Chemikalien

Es wurden verschiedene Gesteinsquellen nach einem asbestfreien Vorkommen von qualitativ hochwertigem Serpentinegestein untersucht. Eine Auflistung der Ursprungsorte sowie Ursprungsländer ist in Tabelle 5.2 zu finden. Die Analyseergebnisse der Pulver-Röntgendiffraktometrie folgt in Kapitel 5.2.3. Die Reihenfolge der Quellen in der Tabelle entspricht der chronologischen Reihenfolge, in der die Gesteine zur Untersuchung zur Verfügung standen.

Tabelle 5.2: Vorkommen der verschiedenen, getesteten Gesteinsproben.

ID	Ursprungsort	Ursprungsland	Form
Z	Zöblitz, sächsisches Erzgebirge	Deutschland	Quader 3 x 3 x 1 cm <sup>3</sup>
F	Falcando Mine, Bonao	Dominikanische Republik	Split 5 - 10 mm
M	Valmalenco, Veltlin	Italien	Split 1 - 2 cm
S	Sibelco Nordic, Alvikvegen	Norwegen	Split 3 - 5 cm

Da keine Serpentinproben in Pulverform vorlagen, wurden weitere Zerkleinerungsschritte durchgeführt. Für eine große Charge von (M)-Serpentin wurde ein Backenbrecher verwendet um Split < 0,5 cm zu erhalten. Die meisten Proben wurden mittels eines Stahlmörserers manuell zerkleinert. Ein kleiner Teil der Proben wurde in einem Wolframcarbid Becher (250 ml) mit Wolframcarbid Kugeln (Durchmesser 20 mm) der Firma FRITSCH in einer PULVERISETTE 6 für 2 Stunden bei 300 rpm zermahlen.

Die für diese Arbeit verwendeten weiteren Chemikalien und anderen Rohmaterialien sind in Tabelle 5.3 in der Form wie sie vom Hersteller erhalten wurden aufgeführt. Zur Verwendung in Synthesen wurden bis auf Lignin die Chemikalien ohne zusätzliche Schritte verarbeitet.

Tabelle 5.3: Verwendete Chemikalien zur Untersuchung der Eigenschaften und Weiterverarbeitung des Serpentinegesteins.

Chemikalie	Form <sup>a</sup>	Reinheit <sup>b</sup>	Hersteller
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pulver	99,99 %	CHEMPUR
Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Pulver	aus Gestein	FLUKAR
CaCl <sub>2</sub>	Granulat	99+ %	CHEMPUR
CaCO <sub>3</sub>	Pulver	für Analyse	MERCK
CaO	Pulver	99,95 %	CHEMPUR
MgCl <sub>2</sub>	Granulat	für Analyse	VWR
MgCO <sub>3</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub>	Pulver	für Analyse	MERCK
Mg <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]	Pulver	aus Gestein	SIBELCO NORDIC AB
MgO	Pulver	99,99 %	CHEMPUR
SiO <sub>2</sub>	Granulat	99,99 %	CHEMPUR
Zement	Pulver	-	SIBELCO
Biogasrückstand	loses Gemenge <sup>c</sup>	-	- <sup>d</sup>
Lignin	Presslinge	-	CLARIANT

<sup>a</sup> von Hersteller<sup>b</sup> lt. Hersteller<sup>c</sup> neutralisiert mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>d</sup> Hersteller möchte nicht genannt werden.

**Lignin** Die Weizen gras-Lignin-Presslinge mit 1 cm Dicke und unterschiedlicher Größe (circa 4 - 7 cm) wurden im Stahlmörser manuell zerkleinert und mit Wasser vermengt. Die resultierende, zähflüssige Suspension wurde zur weiteren Verwendung genutzt.

### 5.2.2 Gussformen

Zur Durchführung der Hydratationsexperimente wurden verschiedene Formen genutzt. Eine Auflistung der Maße findet sich in Tabelle 5.4. Für die größten Mengen an Produkt wurden dünnwandige Plastikscha len in Form eines umgekehrten Pyramidenstumpfes eingesetzt. Der Großteil der Versuche mit mittleren Mengen wurde in Plastikscha len für Eiswürfel, ebenfalls in Form eines Pyramidenstumpfes, durchgeführt. Die geringsten Probenmengen, zur maschinellen Untersuchung der Festigkeit, wurden in einer modularen Messing-Gießform in Form von Würfeln gegossen.

Zum Anrühren der Mischungen wurden 100-ml-Probenbecher aus Plastik und Laborbesteck aus rostfreiem Edelstahl eingesetzt.

Tabelle 5.4: Verwendete Gussformen zur Untersuchungen der Abbinde eigenschaften des verarbeiteten Serpentinegesteins.

Material	Form/Maße	Volumen [ml]
Plastik	Pyramidenstumpf, Grundfläche: 16x8 cm <sup>2</sup> , Höhe 3,5 cm	280
Plastik	Pyramidenstumpf, Grundfläche: 8x8 cm <sup>2</sup> , Höhe 3,5 cm	130
Plastik	Pyramidenstumpf, Grundfläche: 4x3 cm <sup>2</sup> , Höhe 3 cm	20
Messing	Würfel, Kantenlänge: 1,5 cm	3

### 5.2.3 Analyse verschiedener Vorkommen

Für eine Nutzung im kommerziellen Maßstab ist es nötig, dass die Lagerstätte frei von Chrysotil-Anteilen ist. Dazu wurden aus den vorliegenden Gesteinen jeweils einige Stichproben entnommen und untersucht. Es wurde darauf geachtet, dass bei etwaigen unterschiedlichen Gesteinshabitus innerhalb einer Charge von jedem Anteil eine Analyse durchgeführt wurde. Für die röntgenographischen Phasenanalysen wurden die Proben zermahlen und anschließend auf einem Diffraktometer als Pulver in Kapillaren mit Molybdän- oder Kupfer-Strahlungsquelle gemessen. Die Probenvorbereitung und Messgeräte sind in Kapitel 3.3.1 im Abschnitt der allgemeinen Arbeitsmethoden aufgeführt.

Für jede Probe wurde eine Vergleichsanalyse der gemessenen Diffraktogramme mit bekannten Phasen der Datenbank des *International Centre for Diffraction Data* (ICDD)



angestellt. Es sei angemerkt, dass die angewandte Röntgendiffraktometrie nicht als Rietveld-Analyse durchgeführt wurde und eher einen qualitativen Charakter hat. Die Zellparameteränderungen durch leicht veränderte Anteile an Metallionen oder durch Spuren von Fremdionen wie Aluminium sind minimal und wurden nicht genauer untersucht.

Die gemessenen Pulverdiffraktogramme sind im Anhang aufgeführt. Siehe Kapitel 9, Seite 95 bis 99.

**Zöblitz, sächsisches Erzgebirge (Z)** Die Serpentin-Gesteinsproben aus Zöblitz im sächsischen Erzgebirge wurden in Form von flachen Quadern  $3 \times 3 \times 1 \text{ cm}^3$  geliefert. Das hauptsächlich schwarze Gestein ist von grünen und weißen Adern durchzogen. Das Gestein besitzt einen deutlichen Chrysotilanteil ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) und kann somit nicht im industriellen Maßstab verwendet werden. Als weitere Phasen konnten Lizardit-1T ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) und Klinochlor ( $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3[(\text{OH})_2|\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$ ) festgestellt werden.

**Falcando Mine, Bonao (F)** Das Gestein der britischen Firma FALCONBRIDGE aus der Falcando Mine in Bonao in der Dominikanischen Republik wurde als kleiner Split geliefert. Auch diese Proben zeigen einen Großteil an schwarzem Gestein mit geringen Teilen an grünen Ablagerungen. Die Phasen mit der höchsten Intensität im Pulver-Röntgendiffraktogramm sind Lizardit-1T ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) sowie Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Als Nebenphase mit sehr geringer Intensität wurde Klinochrysozil ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) festgestellt. Es wurden zwar einige Versuche mit diesen Proben unternommen, nach Erhalt von asbestfreien Gesteinen wurde jedoch auf weitere Nutzung verzichtet.

**Valmalenco, Veltlin (M)** Das Gestein aus dem Alpental Valmalenco im Norden der italienischen Region Lombardei wurde in Form von Split mit einer Größe von 1 - 2 cm geliefert. Die Steine zeigen ein schwarzes Muttergestein und sind zu großen Teilen mit einem grünen Mineral durchzogen. Eine röntgenographische Untersuchung zeigt als Hauptphasen Lizardit-1T ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) und Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Als Nebenphasen das Inselsilikat Klinochlor ( $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3[(\text{OH})_2|\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3(\text{OH})_6$ ), das Kettensilikat Diopsid ( $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ) und Magnesoferrit ( $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ). Es konnte kein Chrysotil-Anteil festgestellt werden.

**Sibelco Nordic, Alvikvegen (S)** Die Probe aus der norwegischen Mine der Firma SIBELCO NORDIC besteht aus Split mit 3 - 5 cm Größe. Das schwarze Muttergestein ist zu großen Teilen mit breiten Bändern grünen Gesteins durchzogen. In röntgenographischen

Untersuchungen konnte kein Chrysotil nachgewiesen werden. Das mafische Ausgangsmaterial Forsterit ( $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ ) bildet die Hauptphase, während das Serpentin-Mineral in Form des Lizardit-1T ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) und das Muttergestein Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) als Nebenphasen zu finden sind.

### 5.2.4 Thermische Untersuchungen

Zur weiteren Untersuchung des Gesteins wurde eine dynamische Differenz-Thermoanalyse (DTA) an einer DSC 404 C der Firma NETZSCH durchgeführt. Dafür wird ein kleiner Teil der fein gemahlene Gesteinsprobe (M), 66 mg, im Vakuum in einen kleinen Niobtiegel eingeschmolzen. Zusammen mit einem Referenztiegel wird der Proben Tiegel im Kalorimeter mit 10 K/min zweimal auf 1173 K erhitzt und wieder auf 434 K abgekühlt. Zur Unterdrückung von Oxidationsreaktionen am Niobtiegel wird ein Argonstrom von 75 ml/min im Gerät angelegt. In Abbildung 5.4 ist der aus der Temperaturdifferenz resultierende Spannungsunterschied der Thermolemente am Referenz- und Proben Tiegel gegen die Messtemperatur aufgetragen. Zwei irreversible Signale treten während des ersten Aufheizens auf. Bei 954 K ist ein endothermer Effekt zu erkennen und um 1090 K erscheint ein exothermes Signal. Die scheinbaren Effekte beim Abkühlen der Probe um 500 K und 900 K sind gerätespezifische Messfehler. Während des zweiten Aufheizens tritt kein Effekt ein.

Eine Phasenanalyse durch Vergleich von aufgenommenen Diffraktogrammen mit der ICDD Datenbank zeigt, dass vor der Untersuchung das Gestein hauptsächlich aus Lizardit-1T ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) sowie Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bestand. Nach der Messung finden sich Forsterit ( $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ ) und Fayalit ( $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ ) als Hauptphasen. Dieses Ergebnis deckt sich mit früheren Ergebnissen, dass starkes Erhitzen von Serpentinergestein die ursprünglichen peridotitischen Minerale wiederherstellt.[35] Die beiden Signale der DTA resultieren daher wahrscheinlich aus der Wasserausscheidungs-Metasomatose des Lizardit und der Silicat-Metasomatose des Magnetit. Der schneller ablaufende endotherme Effekt bei 954 K ist der Entwässerung zuzuordnen, während das exotherme, breite Signal bei 1090 K der komplexeren Silicatmetasomatose zugeschrieben werden kann.

### 5.2.5 Hydratationsexperimente

Zur modellhaften Untersuchung der Eigenschaften des Serpentinergesteins in bauchemischen Reaktionen wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt. Dafür wurden mit wechselnden Serpentinergesteinen, Wasser-zu-„Zement“-Verhältnissen (w/z-Verhältniss), Mahlgraden, Sintertemperaturen und Zuschlagsstoffen gearbeitet. Des Weiteren wurden

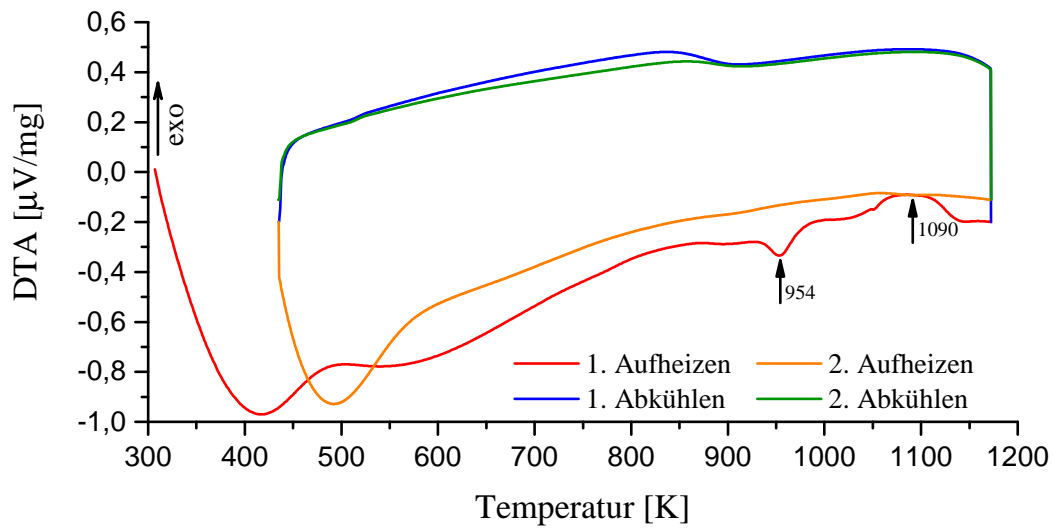


Abbildung 5.4: DTA-Kurven einer Serpentineprobe (M). Es wurden je zwei Heiz/Abkühlzyklen mit je 10 K/min gefahren. Die Probe aus 66 mg gemörsertem Gestein wurde in einem Niobtiegel eingeschmolzen. Als Schutzgas wurde ein Argonstrom mit 75 ml/min eingesetzt. Zwei irreversible Effekte sind beim ersten Aufheizen zu erkennen. Bei 954 K ist ein endothermer und bei 1090 K ein exothermer Effekt aufgetreten. Die Anomalien in den Abkühlkurven bei 500 K und 900 K sind gerätespezifisch und keinem chemischen Effekt geschuldet.

Experimente zur Verwendung von Sorelzementen als mögliche weitere Basis für Serpentinzuschläge durchgeführt. Diese Art von Zementen basiert auf Magnesiumoxid/-chlorid und nicht wie Portlandzement auf Calciumoxid. Dadurch lassen sich auch Gemische frei von Calcium herstellen, was eine Untersuchung der weiteren chemischen Eigenschaften der Magnesiumsilicate ohne Nebenreaktionen von Calciumverbindungen gestattet. Eine vollständige Übersicht über die durchgeführten Experimente und die Ergebnisse ist in den Tabellen 5.5 bis 5.7 aufgeführt. Wie in Abschnitt 5.1.1 bereits erwähnt, wurde es als vorteilhaft angesehen, das Serpentinmaterial physikalisch durch einen hohen Mahlgrad und chemisch mittels Dehydroxilierung durch Sintern zu aktivieren. Die Untersuchung der Farbe der Materialien nach Abschluss der Reaktionen hat weitestgehend ästhetische Gründe und wurde nicht chemisch/physikalisch untersucht.

**Genormte Festigkeitsuntersuchungen** Die Festigkeit der Proben wurde in der vorliegenden Arbeit nur durch haptische Untersuchungen wie Zerreiben oder Zerschlagen per Hand überprüft. Eine maschinelle Untersuchung mit genormten Probeformen mit kommerziell erhältlichem Zement als Referenz war nicht erfolgreich. Die Probekörper aus den experimentellen Mischungen wiesen nach der Trocknung zu starke Schwund-Erscheinungen auf und eine einheitliche Oberfläche zur Berechnung der Druckfestigkeit war nicht gewährleistet.

### 5.2.6 Hydratationsexperimente auf Basis von Serpentinegestein

Für die Versuche mit gemahlenem und gebranntem Serpentinestein wurden zwei verschiedene Serpentinquellen genutzt. Zum einen Proben aus der Falcando Mine (F) und zum anderen Gestein aus dem Valmalenco (M). Für diese Versuchsreihe wurde Serpentinmaterial analog zu klassischem Portlandzement verwendet, um eine Hydratation, basierend auf Silicaten und Aluminaten, zu überprüfen. Das Gestein wurde manuell, mit einem Backenbrecher oder einer Planetenmühle zermahlen. Anschließend wurden abwechselnd Sinterschritte durchgeführt oder weitere Zusätze hinzugegeben. Diese Zuschläge dienen dazu andere Ionen, wie sie im Portlandzement üblich sind, einzubringen und dadurch die Festigkeit zu steigern.

So wurde zum Beispiel Aluminium, das im Portlandzement eine wichtige Rolle als Teil der Alumino-Ferrit-Bindematrix spielt, in Form von elementarem Aluminium, Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oder Kaolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) eingebracht. Das fertige Gemisch wurde mit Wasser versetzt und in Gussformen gegeben. Nach circa 1-2 Wochen wurden die Gießstücke aus den Formen gelöst und begutachtet. Die Probeneinwaagen und Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 gelistet.

Proben mit Serpentin aus der Falcando Mine (F) wurden gebrannt, mit Aluminium oder Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) versetzt, erneut gesintert, zum Teil mit Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) versetzt und mit einem w/z-Wert von 0,6 abgebunden. Die Proben zeigten nur geringe Festigkeiten. Die Farben der Produkte entsprachen zum Großteil den braun-beigen Farbtönen des gebrannten Serpentin. Anschließend wurden Proben mit Serpentinproben aus dem Valmalenco (M) umgesetzt. Als Zuschlagsstoffe wurden Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ), Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Sand getestet. Des Weiteren wurden unterschiedliche w/z-Werte im Bereich zwischen 0,4 - 0,7 für gleiche Probenzusammensetzungen getestet. Im Allgemeinen zeigten die abgebundenen Gusskörper das gleiche, ungewünschte Festigkeitsprofil. Sandzuschlag führte zu einer Verringerung der Festigkeit und ein Großteil der Proben zerfiel bei Entnahme aus den Abbindegefäßen. Die Farben der Produkte entsprechen denen der vorangegangenen Experimenten (beige bis hellbraun). Proben mit Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) und Gemische mit industriell gefertigtem Zementanteil waren in ihrer Belastbarkeit zufriedenstellend. Die abgebundenen zementgrauen Blöcke der Zement/Serpentin-Mischung waren in Haptik und Druckfestigkeit vergleichbar mit Referenzmaterialien aus reinem Zement.

### 5.2.7 Hydratationsexperimente auf Basis von Sorelzementen

Als weitere Versuchsreihe wurden Experimente mit Sorelzement als mögliche Baustoffmatrix durchgeführt. In der Versuchsreihe wurden verschiedene Mischungen von Oxiden, Chloriden, Carbonaten und Silicaten auf Farbe und Festigkeit nach der Zugabe von Wasser geprüft. Die Probeneinwaagen und Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 gelistet. Die meisten Proben zeigen nach dem Abbinden eine rein weiße Farbe.

Versuche zeigten, dass eine Verringerung des 5:2-Verhältnisses von Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) und Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ ) für gleiche rheologische Eigenschaften der mit Wasser versetzten Mischung eine Erhöhung des w/z-Wertes auf 2,3 benötigen. Eine Substitution des Magnesiumchlorid durch Kaolinit ( $KA / \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) führte bei einem w/z-Wert von 10 zu einem harten, spröden Material. Die Substitution von Magnesiumoxid durch Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) führt zu einem sehr festen, grauen Gussstück. Die höchsten Festigkeiten von calciumfreien Proben sind Mischungen aus Magnesiumhydrogencarbonat ( $MHC / \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$ ), Kaolinit und Magnesiumchlorid mit einem w/z-Wert von 1 und 2,5 sowie einer Mischung aus gebranntem Magnesiumhydrogencarbonat mit Magnesiumchlorid bei einem w/z-Wert von 0,7. Es wurden Versuche durchgeführt in diese Mischung verschiedene Mengen an gemahlenem und gesintertem Serpentin einzubringen. Die resultierenden hellbraunen Proben zeigen eine reduzierte Festigkeit und

hielten einer manuellen Druckbelastung im Gegensatz zu der reinen Mischung nicht stand.

### 5.2.8 Hydratationsexperimente mit Biozuschlagsstoffen

Als letzte Versuchsreihe wurde eine Matrix aus Calciumoxid (CaO), Magnesiumoxid (MgO), Fosterit (*FOS* /  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ ) und Kaolinit (*KA* /  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) auf Nutzbarkeit überprüft. In die stabilste Matrixmischung und in andere Mischungen wurde Biomaterialrückstände aus Biogasanlagen sowie Weizenlignin eingebracht und die resultierenden Gussstücke untersucht.

Die stabilste Matrixmischung zeigte nach Zugabe von 1 % Biomaterial aus Biogasanlagen ein ähnliches Abbinde und Festigkeitsverhalten wie die zuschlagsfreie Referenz. Allerdings trieb ein Großteil des Materials während des Abbindens an die Oberfläche. Die Erhöhung des Biozuschlags auf 5 und 10 % führte zu einer stark reduzierten beziehungsweise keiner Druckfestigkeit. Auch hier trieb nahezu das gesamte Material nach Wasserzugabe an die Oberfläche. Eine Mischung, bei der Kaolinit durch Serpentin substituiert und gebrannt wurde, konnte mit 5 % Biomasse und 10 % Weizenlignin versetzt werden und zeigte mäßige Druckfestigkeit. Ein weiterer Versuch Serpentin und Zement mit 5 % Lignin zu versetzen führte zu einer losen Masse.

Tabelle 5.5: Übersicht über die durchgeführten Hydratationsexperimente auf Basis von Serpentinmaterialien. Serpentinesteine (SE) aus verschiedenen Quellen (Falcando Mine(F), Valmalenco(M), vgl. Tabelle 5.2) wurden gesintert, gemahlen und zusammen mit anderen Zusatzstoffen mit Wasser vermergt und in Gussformen gefüllt.

$SE^a$ [g]	Vor Sintern		Sintern		Nach Sintern		Nach Hydratation		Vorbereitung	
	Edukte [g]		[K] × [h]		Edukte [g]	w/z	Farbe	Form / Härte <sup>b</sup>	Mahlschritte <sup>c</sup>	
(F) 0,9 <sup>d</sup>	0,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1023×64		0,05 CaCl <sub>2</sub>	0,6	Hellbraun	Rissbildung / 1		HM
(F) 0,9 <sup>d</sup>	0,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1023×64			0,6	Hellbraun	Rissbildung / 1		HM
(F) 0,9 <sup>d</sup>	0,1 Al		1023×64		0,05 CaCl <sub>2</sub>	0,6	Hellbraun	Rissbildung / 1		HM
(F) 0,9 <sup>d</sup>	0,1 Al		1023×64			0,6	Hellbraun	Rissbildung / 1		HM
(F) 1 <sup>d</sup>			1023×64		0,05 CaCl <sub>2</sub>	0,6	Hellbraun	Rissbildung / 1		HM
(F) 1 <sup>d</sup>			1023×64			0,6	Hellbraun	Rissbildung / 1		HM
(F) 1 <sup>d</sup>			1023×64			0,6	Hellbraun	Rissbildung / 1		HM
(M) 12			1023×6			0,6	Hellbraun	Rissbildung / 1		HM
(M) 12	0,3 CaCl <sub>2</sub>		1023×6			0,6	Hellbraun	Rissbildung / 1		HM
(M) 12	1,3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1023×6			0,6	Hellbraun	Rissbildung / 1		HM
(M) 12	0,3 CaCl <sub>2</sub> + 1,3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1023×6			0,6	Hellbraun	Rissbildung / 1		HM
(M) 4			1023×6		8 SiO <sub>2</sub>	0,4	Beige	sehr lose / 0		HM
(M) 4			1023×6		8 SiO <sub>2</sub>	0,5	Beige	sehr lose / 0		HM
(M) 4	0,4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1023×6		12 SiO <sub>2</sub>	0,4	Beige	sehr lose / 0		HM
(M) 4	0,4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1023×6		12 SiO <sub>2</sub>	0,5	Beige	sehr lose / 0		HM
(M) 4	0,4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1023×6		12 SiO <sub>2</sub>	0,6	Beige	sehr lose / 0		HM

<sup>a</sup> SE : Serpentinestein

<sup>b</sup> Haptisch bestimmte Festigkeit mit subjektivem Wert von 0 - 5

<sup>c</sup> des Serpentinesteins; HM : Handzermahlen, PM : Planetenmühle bei 2 h×300 rpm, BB : Backenbrecher

<sup>d</sup> Serpentin aus der Falcando Mine wurde zusätzlich vor Verwendung bei 1023 K für 3,5 h gesintert

Tabelle 5.5: Übersicht über die durchgeführten Hydratationsexperimente auf Basis von Serpentinmaterialien.  
(Fortsetzung)

$SE^a$ [g]	Vor Sintern		Sintern		Nach Sintern		Nach Hydratation		Vorbereitung
	Edukte [g]		[K]×[h]		Edukte [g]	w/z	Farbe	Form / Härte <sup>b</sup>	
(M) 13,6			1023×6			0,66	Hellbraun	Rissbildung / 1	HM + PM
(M) 15,18			1023×6			0,66	Hellbraun	Rissbildung / 1	HM + PM
(M) 14,3			1023×6			0,7	Hellbraun	Rissbildung / 1	HM + PM
(M) 4,8			1023×6			0,5	Hellbraun	Rissbildung / 1	HM + PM
(M) 13,8			1023×6		9,8 CaCO <sub>3</sub>	0,5	Hellbraun	spröde / 4	HM + PM
(M) 5	5 SiO <sub>2</sub>		1023×6			0,5	Hellbraun	sandig, lose / 1	BB + PM
(M) 5	5 SiO <sub>2</sub>		1023×6			0,6	Hellbraun	sandig, lose / 1	BB + PM
(M) 5	5 SiO <sub>2</sub>		1023×6			0,4	Hellbraun	sandig, lose / 1	BB + PM
(M) 5	5 SiO <sub>2</sub>		1023×6			0,45	Hellbraun	sandig, lose / 1	BB + PM
(M) 5	5 SiO <sub>2</sub>		1023×6			0,45	Hellbraun	sandig, lose / 1	BB + PM
(M) 20	20 SiO <sub>2</sub>		1023×6			0,6	Hellbraun	sandig, lose / 1	BB + PM
(M) 89	45 SiO <sub>2</sub>		1023×6		10 CaCO <sub>3</sub>	0,34	Hellbraun	brüchig / 2	BB + PM
(M) 360	40 H <sub>2</sub> O		1253×6		650 Zement	0,34	Grau	sehr fest / 5	BB + PM
(M) 207	23 H <sub>2</sub> O		1253×6		230 Zement	0,34	Grau	sehr fest / 5	BB + PM
(M) 89	89 SiO <sub>2</sub> + 20 H <sub>2</sub> O		1253×6			0,34	Lehmbräun	sandig, lose / 1	BB + PM

<sup>a</sup> SE : Serpentinergestein<sup>b</sup> Haptisch bestimmte Festigkeit mit subjektivem Wert von 0 - 5<sup>c</sup> des Serpentinergesteins; HM : Handermahlen, PM : Planetenmühle bei 2 h×300 rpm, BB : Backenbrecher



Tabelle 5.6: Übersicht über die durchgeführten Hydratationsexperimente auf Basis von Sorel-  
zementen.

Vor Sintern		Sintern	Nach Sintern		Nach Hydratation	
Edukte <sup>a</sup> [g]		[K] × [h]	Edukte [g]	w/z	Farbe	Form / Härte <sup>b</sup>
9 MgO + 3 CaCl <sub>2</sub> + 60 SiO <sub>2</sub>	-	-	0,5		Weiß	brüchig / 2
10 MgO + 4 MgCl <sub>2</sub>	-	-	1		Weiß	mäßig fest / 2
10 MgO + 2,8 MgCl <sub>2</sub>	-	-	2,3		Weiß	mäßig fest / 2
10 MgO + 4 MgCl <sub>2</sub>	-	-	0,7		Weiß	mäßig fest / 2
10 CaO + 4 MgCl <sub>2</sub>	-	-	1		Grau	sehr fest / 5
2,7 MgO + 0,3 KA	-	-	10		Weiß	fest / 3
2 MgO + 2 KA	-	-	2,5		Weiß	leichte Risse / 3
2 MgO + 2 KA + 0,8 MgCl <sub>2</sub>	-	-	2,5		Weiß	leichte Risse / 4
2 MgO + 2 KA + 0,8 MgCl <sub>2</sub>	-	-	1		Weiß	leichte Risse / 4
5 MgO + 1 KA + 1,5 MgCl <sub>2</sub>	1373 × 5		2		Weiß	leicht pulvrig / 3
5 MgO + 2 KA + 1,5 MgCl <sub>2</sub>	1373 × 5		1,4		Weiß	leicht pulvrig / 3
5 MHC	1373 × 5		2 MgCl <sub>2</sub>	1	Weiß	stark pulvrig / 1
5 MHC	1373 × 5		2 MgCl <sub>2</sub>	0,7	Weiß	leicht brüchig / 1
5 MHC	1373 × 5		4 MgCl <sub>2</sub>	0,7	Weiß	sehr fest / 5
5 MHC + 2 MgCl <sub>2</sub>	-	-	2		Weiß	stark pulvrig / 1
4 MHC + 2 MgCl <sub>2</sub> + 2 SiO <sub>2</sub>	-	-	1,7		Weiß	stark pulvrig / 1
3 KA + 3 MgCl <sub>2</sub>	-	-	1,4		Weiß	stark pulvrig / 3
10 MHC + 1 KA + 1 (M) SE	1373 × 5		8 MgCl <sub>2</sub>	0,7	Hellbraun	Rissbildung / 2
10 MHC + 2 KA + 2 (M) SE	1373 × 5		8 MgCl <sub>2</sub>	0,63	Hellbraun	Rissbildung / 2
10 MHC + 4 KA + 4 (M) SE	1373 × 5		8 MgCl <sub>2</sub>	0,58	Hellbraun	Rissbildung / 2

<sup>a</sup> MHC : Magnesiumhydrogencarbonat MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>, KA : Kaolinit Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>b</sup> Haptisch bestimmte Festigkeit mit subjektivem Wert von 0 - 5

Tabelle 5.7: Übersicht über die durchgeführten Hydratationsexperimente mit Biozuschlagstoffen.

Vor Sintern		Sintern	Nach Sintern		Nach Hydratation	
Edukte <sup>a</sup> [g]	[K] × [h]	Edukte [g]	w/z	Farbe	Form / Härte <sup>b</sup>	
2,4 CaO + 1,6 MgO + 1,6 FOS + 1,6 KA	-	0,4	0,4	weiß	Rissbildung / 2	
2,8 CaO + 1,9 MgO + 1,9 FOS + 1,9 KA	-	0,5	0,5	weiß	Rissbildung / 2	
4,1 CaO + 2,7 MgO + 2,7 FOS + 2,7 KA	-	0,6	0,6	weiß	pulvrig / 1	
5,0 CaO + 3,4 MgO + 3,4 FOS + 3,4 KA	-	0,6	0,6	weiß	pulvrig / 1	
4,7 CaO + 2,3 MgO + 2,3 FOS + 2,3 KA	-	0,4	0,4	weiß	spröde / 3	
5,1 CaO + 2,5 MgO + 2,5 FOS + 2,5 KA	-	0,5	0,5	weiß	Rissbildung / 2	
5,5 CaO + 2,8 MgO + 2,8 FOS + 2,8 KA	-	0,6	0,6	weiß	Rissbildung / 2	
4,9 CaO + 2,4 MgO + 2,4 FOS + 2,4 KA	-	0,7	0,7	weiß	pulvrig / 1	
3,1 CaO + 1,6 MgO + 9,3 FOS + 1,6 KA	-	0,55	0,55	weiß	Rissbildung / 2	
2,1 CaO + 1,1 MgO + 6,4 FOS + 1,1 KA	-	0,6	0,6	weiß	spröde / 3	
2,5 CaO + 1,2 MgO + 7,4 FOS + 1,2 KA	-	0,65	0,65	weiß	spröde / 3	
2,4 CaO + 1,2 MgO + 7,3 FOS + 1,2 KA	-	0,7	0,7	weiß	spröde / 3	
4,4 CaO + 1,5 MgO + 5,9 FOS + 1,5 KA	-	0,7	0,7	weiß	Rissbildung / 2	
3,6 CaO + 1,2 MgO + 4,8 FOS + 1,2 KA	-	0,1 Bio	0,7	weiß	spröde / 3	
3,7 CaO + 1,2 MgO + 5,0 FOS + 1,2 KA	-	0,5 Bio	0,7	weiß	Rissbildung / 2	
3,5 CaO + 1,2 MgO + 4,7 FOS + 1,2 KA	-	1,1 Bio	0,7	weiß	lose / 1	
21,3 CaO + 21,3 MgO + 42,5 FOS + 84,5 (M) SE	1773 × 6	7,5 Bio + 15,5 Lignin	0,47	beige-grau	mäßig fest / 3	
90 (M) SE + 16,8 Zement	-	5,6 Lignin	0,6	beige-grau	pulvrig / 1	

<sup>a</sup> FOS : Forsterit Mg<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>], KA : Kaolinit Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, SE : Serpentinigestein

<sup>b</sup> Haptisch bestimmte Festigkeit mit subjektivem Wert von 0 - 5

## 5.3 Zusammenfassung

Es wurde eine Reihe von Untersuchungen zur Reaktivität von Serpentin Materialien (Magnesiumsilicat-Hydroxide) durchgeführt. Das gestellte Serpentin Gesteinsmaterial wurde auf Asbestgehalt untersucht und Proben, die frei von gesundheitsschädlichen Phasen waren, wurden weiter verarbeitet. Die Hälfte der untersuchten Proben zeigten keinen signifikanten Asbestanteil, der lediglich in Proben aus Zöblitz (Z) und der Falcando Mine (F) festgestellt werden konnte. Die Qualität des Materials, Anteil und Ausbildung der Serpentin-Mineralphasen, ist von den zuerst erhaltenen Proben aus Zöblitz bis zu den zuletzt zur Verfügung stehenden Gesteinen von Sibelco Nordic (S) stetig gestiegen, wobei letztere aus zeitlichen Gründen nicht mehr verarbeitet wurden.

Die Serpentinsteine wurden maschinell oder manuell zerkleinert und gemahlen. Anschließend fanden drei bauchemische Versuchsreihen statt, die zum einen auf klassischem Portlandzement, zum anderen auf Sorelzement und zuletzt auf Zement mit Biozuschlagstoffen basieren. Serpentin Pulver wurde gesintert und mit verschiedenen Zusatzstoffen gemischt. Die fertigen Mischungen aus Aluminaten, Silicaten, Calciumverbindungen, Biozuschlägen und kommerziellem Zement wurden mit Wasser in verschiedenen Verhältnissen abgebunden und auf Druck- und Formfestigkeit überprüft.

Die Experimente zeigten, dass Serpentin Material erfolgreich in verschiedene Matrixsysteme wie Portland- und Sorelzement, sowie in Kombination mit Biozuschlägen eingebracht werden kann. Es zeigt sich jedoch der Trend, dass Proben mit hohem Anteil an verarbeitetem Serpentinmaterial eine verringerte Festigkeit aufweisen. Dafür sind verschiedene Faktoren verantwortlich. Ein Problem des Serpentinesteins ist seine Paragenese, also die entstehungsbedingte Vergesellschaftung, mit den mafischen Ausgangsmaterialien wie Magnetit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), welche chemisch inert sind. Bei den Proben aus Zöblitz (Z) und der Falcando Mine (F) fand sich ein großer Anteil dieses Muttergesteins. Bei den Proben aus dem Valmalenco (V) und von Sibelco Nordic (S) ist der Anteil der gewünschten Serpentin-Phasen höher. Die nach dem Brennen vorliegende, eisenreiche Magnesiumsilicatphase ist chemisch ebenfalls stabil. Es konnte nicht genau geklärt werden, in wie weit eine chemische Reaktion des Serpentinmaterials mit der Bindematrix stattgefunden hat oder ob lediglich eine physikalische Vermischung stattfand. Der Zusatz der Biomaterialien war für geringe Prozente Zuschlag erfolgreich, führte bei zu hohen Anteilen allerdings zu Inhomogenitäten. In diesem Fall konnte der Biogasmaterialrückstand nicht gleichmäßig in der Mischung dispergiert werden und führte, ebenso wie Weizenlignin, zu einer Verringerung der Festigkeit.

In Mischungen mit kommerziellem Zement als Hauptphase ließ sich, bei sehr guter

## 5 *Phyllosilicate - Serpentine*

Druckfestigkeit, erfolgreich ein Anteil von 35 % Serpentinmaterial homogen einbringen. In Sorelzementen konnte, bei geringer Druckfestigkeit, ein Anteil von 15 % im fertigen Material erreicht werden. In einer Mischung mit Calciumcarbonat konnte ein festeres, sprödes Material mit 58 % Serpentinmaterial erzielt werden. Die zukünftige Fähigkeit der eingebrachten Magnesiumverbindungen Kohlenstoffdioxidsequestrierung durchzuführen, konnte im Rahmen der Arbeit nicht überprüft werden und muss in zukünftigen Arbeiten getestet werden.

**Teil III**

**Silicide**

# 6 Intermetallische Verbindungen mit Silicium

## 6.1 Einleitung

### 6.1.1 Motivation

Das Ziel der in diesem Abschnitt behandelten Arbeit war die Synthese der zum Polyantimonid  $Zr_3NiSb_7$  homologen Polysilicid Verbindung  $Zr_3NiSi_7$ . Im späteren Verlauf wurde mittels Festkörpersynthese die quarternäre Mischreihe  $Zr_3NiSb_{7-x}Si_x$  untersucht.

$Zr_3NiSb_7$  wurde 2008 als erstes durch Romaka *et al.* beschrieben.[44] Als Polyantimonid ist es, wie andere Verbindungen dieses Typs, auf Grund seiner elektrochemischen Eigenschaften in den Fokus des wissenschaftlichen Interesses gerückt.[45] Eine wichtige Rolle spielt die Fähigkeit Lithium in die Struktur aufzunehmen. Momentan sind in Lithium-Ionen-Batterien Graphitanoden durch ihre hohe Leitfähigkeit und Schichtstruktur, in der sich Lithium-Interkalation stattfinden kann, noch der Standard der Batterieindustrie.  $Zr_3NiSb_7$  weist gewellte 4.4-Antimonschichten in seiner Struktur auf und könnte damit eine ähnliche Interkalationsfunktion erfüllen. Die 4.4-Schichtstruktur ist in der Zirconium-Silicium-Verbindung  $ZeSi_2$  schon lange ebenfalls bekannt.[46] Die Struktur unterscheidet sich aber dadurch, dass das Netz planar und nicht gewellt ist. Ebenen aus planaren Netzen sollten aber für die Einbringung von Lithium sterisch vorteilhafter sein und eine teilweise Substitution von Silicium könnte die gewellte Polyantimonstruktur begradigen. Ein weiterer Vorteil wäre die gute Leitfähigkeit von Silicium, welche den nachträglichen Überzug mit Kohlenstoff unnötig machen könnte.

Im Laufe früherer Arbeiten hat sich allerdings gezeigt, dass solch eine quarternäre Verbindung auf einfachem, thermodynamisch kontrolliertem Reaktionsweg nicht herzustellen ist und andere Strukturen bevorzugt ausgebildet werden. Deshalb wurde für diese Arbeit eine Synthese im Lichtbogenofen gewählt, die einen schnellen Zugang auch zu metastabilen Phasen ermöglicht. Anschließend wurden die Proben zur Steigerung der Kristallinität in Muffelöfen unter inerten Bedingungen getempert.

In einer quantitativen Charakterisierung der Produkte durch energiedispersiver Röntgenspektroskopie

konnten einige mögliche quaternäre Phase gemessen werden. Allerdings ließen sich von diesen Verbindungen keine reproduzierbaren oder röntgenographisch eindeutig charakterisierbaren Proben synthetisieren. Es wurden jedoch einige ternäre und binäre Phasen wiederholt erhalten.

Von den gefundenen Verbindungen waren zwei von größerem Interesse und wurden weiter charakterisiert. Als erstes wurde eine mit Nickel oder Antimon dotierte  $\text{ZrSi}_2$ -Phase die wiederholt bei den Synthesen als Nebenphase auftrat, röntgenographisch am Pulver verfeinert. Das seit 1954 bekannte Disilizid wurde in anderen Arbeiten bereits mit weiteren Metallen wie Lithium, Cer, Kupfer oder auch Nickel versetzt, kristallisierte dann aber in andere Raumgruppentypen.[46–50] Die hier gefundene Dotierung kristallisiert in der ursprünglichen, orthorhombische Zelle.

Des Weiteren konnten von der Phase  $\text{ZrNi}_2\text{Si}_2$  Einkristalle isoliert werden. Da diese Phase das letzte mal im Jahr 1967 von Voroshilov *et al.* veröffentlicht wurde, wurde es als sinnvoll angesehen eine genauere Lösung inklusive anisotroper Auslenkungsparameter zu erhalten.[51]

## 6.2 Experimente

### 6.2.1 Chemikalien

Die für diesen Teil der Arbeit zur Synthese verwendeten Chemikalien sind, in der Form wie sie vom Hersteller erhalten wurden, in Tabelle 7.1 aufgelistet. Falls zur Verwendung in Synthesen die Chemikalien aufgereinigt wurden, wird dies im Folgenden beschrieben.

Tabelle 6.1: Verwendete Chemikalien für Synthesen im Zr-Ni-Si-Phasengebiet.

Chemikalie	Form <sup>a</sup>	Reinheit <sup>b</sup>	Hersteller
Sb	Schrot 1 - 3 mm	99,999 %	CHEMPUR
Ni	Pulver	99,99 %	CHEMPUR
Si	Stücke 1 - 3 cm	99,9999 %	ALFA AESAR
Zr	Granulat	99,8 %	ABCR

<sup>a</sup> von Hersteller

<sup>b</sup> lt. Hersteller

**Si** Die Siliziumstücke wurden vor der Synthese manuell mit einem Seitenschneider geteilt, anschließend in einem Achatmörser gemahlen und das erhaltene Pulver in den

weiteren Synthesen eingesetzt.

**Zr** Um etwaige Oxidverunreinigungen zu entfernen, wurde das Zirconium zwei mal im Lichtbogenofen (vgl. Kapitel 6.2.2) kurz aufgeschmolzen. Das an die Oberfläche gewanderte Oxid wurde vorsichtig mechanisch abgetrennt.

### 6.2.2 Synthesen

Der Großteil der Synthesen der Arbeiten zu diesem Projekt, so auch der Ansatz aus dem die vergrößerte  $\text{ZrSi}_2$ -Phase entstand, wurden in einem Lichtbogenofen durchgeführt. Dazu wurden die Elemente eingewogen, in einem Achatmörser gemahlen und in einer manuellen, hydraulischen MP150 Presse der Firma MAASSEN für circa 10 Minuten mit einer Tonne Druck zu einem Pellet mit einem Durchmesser von 10 mm gepresst. Das erhaltene Pellet mit einer Masse von circa 0,5 g wurde in einer selbstgebauten Lichtbogenofenappartur mittig in einen wassergekühlten Kupfertiegel gegeben. Nach dreimaligen Evakuieren und Fluten der Reaktionskammer mit Argon wurde ein Argonrestdruck von 600 mbar eingestellt. Über eine kommerziell erhältliche Elektrode aus  $\text{CeO}_2$ -dotiertem Wolfram und einem Transformator mit Hochfrequenzzündung der Firma LORCH (HANDY, TIG 201-DC) wurde dreimal für ein bis zwei Sekunden ein Strom von 70 A durch das Pellet geleitet. Danach wurde die Kammer belüftet, der Schmelzregulus gewendet und der Vorgang wiederholt. Der fertige Regulus wurde zertrümmert und zum weiteren Tempern wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben für Festkörpersynthese unter inerten Bedingungen präpariert.

Der zweite Teil der Synthesen wurde ausschließlich in Festkörpersynthese unter inerten Bedingungen in Kieselgasampullen durchgeführt. Für den Ansatz, aus dem der gemessene  $\text{ZrNi}_2\text{Si}_2$ -Kristall stammt wurden 0,25 g der stöchiometrisch zusammengesetzten Mischung unter Vakuum in einer Glasampulle eingeschlossen und innerhalb von 10 Stunden auf 1423 K erhitzt, für 2 Tage gehalten und innerhalb von 10 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt.

### 6.2.3 Dotiertes $\text{ZrSi}_2$

Die Probe, aus der die charakterisierte nickeldotierte  $\text{ZrSi}_2$ -Phase stammt, wurde wie folgt präpariert. Die exakte Einwaage des Ansatzes war vor der Reaktion im Lichtbogenofen  $\text{Zr}_3\text{NiSi}_{5,5}\text{Sb}_{1,5}$  mit einem Gesamtgewicht von 0,5112 g. Nach dem Aufschluss im Lichtbogenofen betrug das Gewicht noch 0,4016 g was einen Massenverlust von 0,1096 g bedeutet. Da Antimon den geringsten Schmelzpunkt und die höchste Flüchtigkeit der



eingesetzten Edukte aufweist wird vermutet, dass es für den Hauptanteil des Massenverlustes verantwortlich ist. Das erhaltene Produkt wurde mit je 10 Stunden Auf- und Abkühlzeit für 72 Stunden bei 1423 K in einem Muffelofen getempert.

Die Endprodukte nach dem Tempersschritt waren ein graues Pulver am Boden und eine silber-metallische Antimon-Abscheidungen an der nach oben gerichteten Ampullenspitze. Ein aufgenommenes Pulverdiffraktogramm des grauen Feststoffs zeigte die Reflexe einer vergrößerten  $\text{ZrSi}_2$ -Phase. Die anschließende Langzeitmessung und Verfeinerung der Zellparameter mit dem Programm ASIN ergab eine Zellvergrößerung von circa 3,23 %.[52] Welche Dotierung und in welchem Umfang diese vorlag, konnte leider im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr überprüft werden. Dazu wäre eine elementaranalytische Untersuchung erforderlich, die technisch nicht möglich war. Zusätzlich sollte eine Untersuchung einer erneut synthetisierten Mischreihe durchgeführt werden.

Tabelle 6.2: Verfeinerte Zellparameter der dotierten  $\text{ZrSi}_2$  verglichen mit der Strukturlösung von Zatorska *et al.* von 2002.[47]

	Dotiertes $\text{ZrSi}_2$	Undotiertes $\text{ZrSi}_2$
Kristallsystem, Raumgruppe	$Cmcm$ (63)	$Cmcm$ (63)
$a$ [Å]	3,7475(4)	3,706(1)
$b$ [Å]	14,852(2)	13,735(3)
$c$ [Å]	3,7186(4)	3,672(1)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	206,9	200,5

6 Intermetallische Verbindungen mit Silicium

Tabelle 6.3: Verfeinerungsdaten des nickeldotierten  $\text{ZrSi}_2$ .  
Verglichen wurde die synthetisierte Phase mit  
der Strukturlösung von Zatorska *et al.* von  
2002.[47]

h	k	l	$2\theta_{calc.}$	$2\theta_{obs.}$	$I_{calc.}$	$I_{obs}$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$
1	1	0	24,48	24,49	16,4	19	3,6335	3,6324
0	2	1	26,79	26,79	34,5	31	3,3251	3,3244
1	3	0	29,88	29,88	14,8	10	2,9880	2,9874
1	1	1	34,48	34,48	9,6	12	2,5989	2,5991
0	6	0	36,26	36,27	16,4	15	2,4755	2,4745
1	3	1	38,62	38,64	100,0	100	2,3292	2,3280
0	6	1	43,90	43,90	16,7	17	2,0607	2,0605
2	0	0	48,55	48,53	16,1	15	1,8737	1,8742
0	0	2	48,95	48,91	15,8	17	1,8593	1,8605
2	4	0	54,83	54,82	2,1	2	1,6728	1,6731
0	8	1	55,25	55,25	8,6	7	1,6611	1,6612
1	1	2	55,47	55,49	4,1	3	1,6552	1,6546
2	2	1	56,31	56,33	10,1	5	1,6324	1,6317
1	3	2	58,41	58,42	5,0	1	1,5786	1,5785
1	9	0	61,33	61,32	10,6	6	1,5103	1,5104
2	6	0	62,07	62,06	8,1	5	1,4940	1,4943
0	6	2	62,41	62,39	8,0	5	1,4867	1,4872
1	5	2	64,04	64,05	11,5	7	1,4528	1,4526
1	9	1	66,79	66,79	3,7	4	1,3993	1,3995
2	6	1	67,51	67,51	11,6	6	1,3863	1,3862
2	8	0	71,47	71,46	1,8	5	1,3188	1,3191
1	11	0	74,65	74,68	3,2	1	1,2703	1,2700
2	8	1	76,59	76,59	9,0	4	1,2430	1,2429
3	3	0	78,98	78,98	1,5	0	1,2112	1,2112
1	11	1	79,70	79,70	9,0	3	1,2021	1,2021
1	9	2	82,15	82,12	13,5	4	1,1723	1,1726
2	6	2	82,81	82,84	10,6	3	1,1646	1,1642
3	3	1	83,96	83,93	19,1	6	1,1516	1,1519
1	3	3	84,56	84,56	19,1	4	1,1449	1,1449

### 6.2.4 ZrNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

Aus den silbrig-glänzenden Schmelzreguli der Synthesen konnten schwarze, glasartige Kristallstücke extrahiert werden. Nach Probemessungen wurde der ZrNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-Einkristall mit den besten Intensität-zu-Rausch Verhältnis zur Langzeitmessung ausgesucht.

Der Raumgruppentyp von ZrNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> ist  $I4/mmm$  (139) mit dem Protoyp CeAl<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Die experimentell erhaltenen kristallographischen Daten sind in den Tabellen 6.4 und 6.5 aufgelistet. In der Struktur liegen Schichten aus kantenverknüpften "NiSi<sub>4</sub>"-Tetraedern vor, zwischen denen Zirconium in tetragonaler Silizium Koordination liegt (vgl. Abbildung 6.1). Der Abstand zwischen zwei Tetraederschichten beträgt 2,31 Å. Der Zr-Zr-Abstand innerhalb einer Zwischenschicht ist circa 3,75 Å, während der Zr-Si-Abstand mit ungefähr 2,89 Å deutlich kürzer ist. Ausgewählte interatomare Abstände sind in Tabelle 6.7 aufgelistet.

Die gefundenen und verfeinerten Zellparameter passen sehr gut zu denen der 1967 veröffentlichten Phase. Da diese von Voroshilov *et al.* mittels Debeye-Scherrer Film verfeinert wurden, ist die durchgeführte Einkristallmessung an einem modernen Diffraktometer eine gute Bestätigung und Verfeinerung der alten Strukturlösung.

## 6.3 Zusammenfassung

Obwohl die ursprünglich gewünschte, quaternäre Phase nicht synthetisiert werden konnte, wurden einige interessante Untersuchungen an den erhaltenen Nebenprodukten durchgeführt. So wurde eine ZrSi<sub>2</sub>-Phase mit deutlich vergrößerten Zellparametern erhalten. Dies legt nahe, dass eine Dotierung des Disilizids wahrscheinlich möglich ist und diese sollte in weiteren Untersuchungen genauer auf technisch interessante Eigenschaften, wie elektrische und thermische Leitfähigkeit überprüft werden. Zusätzlich wurde ein Einkristall der Phase ZrNi<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> charakterisiert und mit neueren röntgenographischen Methoden, die zur Zeit der letzten Strukturbeschreibung nicht zur Verfügung standen, untersucht. Auch hier sollte eine neuere Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften in Betracht gezogen werden, da eine Reihe interessanter Strukturkomponenten vorliegt.

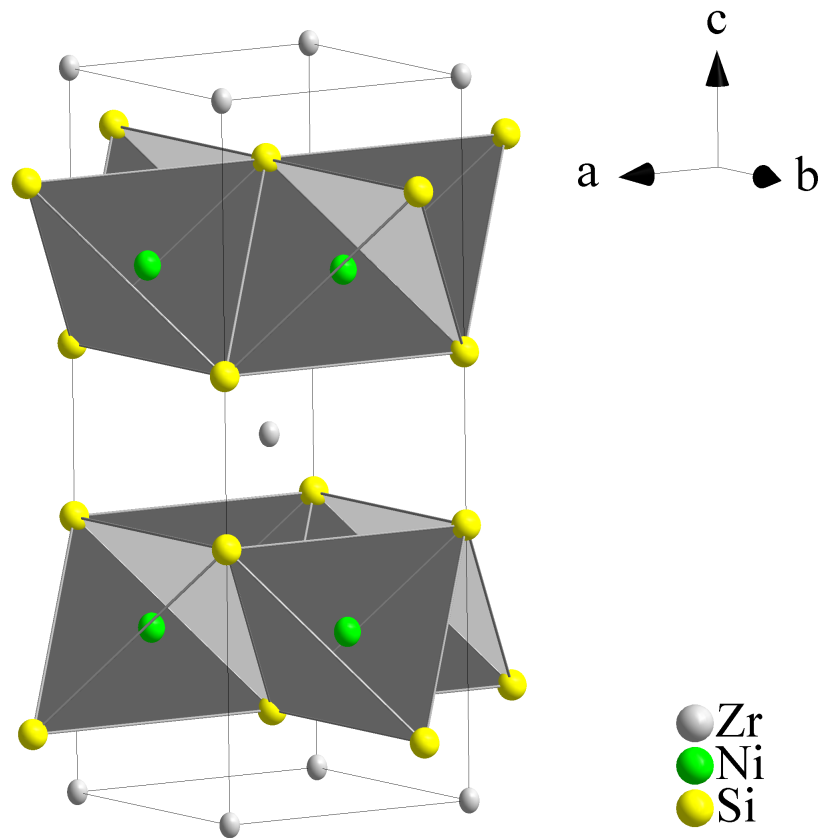


Abbildung 6.1: Erweiterte Elementarzelle von  $\text{ZrNi}_2\text{Si}_2$ . Zwischen Schichten aus kantenverknüpften " $\text{NiSi}_4$ "-Tetraedern liegen Zirconium-Atome in tetragonaler Silizium Koordination. Die Atome sind als Ellipsoide mit anisotropen Auslenkungsparametern und 99 % Wahrscheinlichkeit eingezeichnet.

Tabelle 6.4: Kristallographische, Mess- und Verfeinerungsdaten des gemessenen  $\text{ZrNi}_2\text{Si}_2$ -Einkristalls.

Zusammensetzung	$\text{ZrNi}_2\text{Si}_2$
Diffraktometer	IPDS 2T STOE
Strahlung	$\lambda(\text{Cu-K}_{\alpha 1}) = 1,54057 \text{ \AA}$
Temperatur [K]	293
Kristallsystem, Raumgruppe	$I4/mmm$
Pearson Symbol	$tI10$
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	3,7511(8)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	3,7511(8)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	9,6759
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90
$\beta$ [ $^\circ$ ]	90
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	90
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	136,15(4)
$Z$	2
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	264,8
Berechnete Dichte [ $\text{g cm}^3$ ]	6,4587
Detektorabstand [mm]	100
Belichtungszeit [s]	60
$\omega$ -Bereich / Inkrement [ $^\circ$ ]	0 - 180 / 1
$\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ]	1,15 - 29,75
$hkl$ -Bereich	-3 - 3, 0 - 5, 0 - 13
Absorptionskorrektur	numerisch
F(000)	248
Anzahl Reflexe	102
Unabhängige Reflexe	74
Reflexe mit $I > 3\delta(I)$	7589
Daten / Parameter	74 / 8
Goodness of fit ( $F^2$ )	3,71
$R1$ / $wR2(I > 3\delta(I))$	0,0323 / 0,0904
$R1$ / $wR2$ (Alle Reflexe)	0,0327 / 0,0904
Restelektronendichte min / max [ $\text{e \AA}^{-3}$ ]	-4,78 / 1,30

Tabelle 6.5: Atomkoordinaten des gemessenen  $\text{ZrNi}_2\text{Si}_2$ -Einkristalls.

Atom	$x$	$y$	$z$	Lage
Zr1	0	0	0	$2a$
Ni1	0	0,5	0,25	$4d$
Si1	0,5	0,5	0.1195(4)	$2e$

Tabelle 6.6: Anisotrope Auslenkungsparameter des gemessenen  $\text{ZrNi}_2\text{Si}_2$ -Einkristalls.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Zr1	0,0016(7)	0,0016(7)	0,0026(8)	0	0	0
Ni1	0,0028(7)	0,0028(7)	0,0036(9)	0	0	0
Si1	0,0034(11)	0,0034(11)	0,0038(16)	0	0	0

Tabelle 6.7: Interatomare Abstände und zugehörige Koordinationszahlen (KZ) des gemessenen  $\text{ZrNi}_2\text{Si}_2$ -Einkristalls.

Atom 1	Atom 2	KZ	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
Zr1	Zr1	4	3,7511
Zr1	Si1	8	2,8936
Ni1	Si1	4	2,2608
Si1	Si1	1	2,3133

## **Teil IV**

# **weitere Hauptgruppenchemie**

# 7 Optimierung der SnIP-Synthese

## 7.1 Einleitung

### 7.1.1 Motivation

Dieser Teil der Arbeit befasst sich mit dem Verständnis und der Optimierung der Synthese der von SnIP. Vom Jahr 1999 bis zum Jahr 2016 war im ternären Phasendiagramm Zinn-Phosphor-Iod nur die von Shatruk *et al.* in Moskau entdeckte Clathrat-I-Phase  $\text{Sn}_{12}\text{P}_{9,65}\text{I}_4$  bekannt.[53] Bei der Veröffentlichung der 1:1:1-Phase SnIP im Jahr 2016 durch Pfister *et al.* handelt es sich also um eine zweite Zinn-Phosphor-Iod-Phase, die zudem eine einzigartige Struktur aufweist.[54]

Die Struktur, bestehend aus doppelhelikalen Strängen in hexagonaler Stab Anordnung, ist nur über schwache intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten, was eine leichte Auffaserung der Kristallbüschel bedingt. Im Kristall liegt dabei ein geordnetes Racemat aus links- und rechtsdrehenden Doppelhelices vor. Die Stränge selbst bestehen aus zwei Helices: einer inneren Helix aus reinem Phosphor und einer äußeren Helix die alternierend aus kovalent verknüpftem Zinn und Iod aufgebaut ist. Zwischen den beiden Strängen gibt es Van-der-Waals-Kräfte welche die Doppelhelix zusammenhalten. Unter Betrachtung der Symmetrie kann man die Phase als eine Verbindung aus 1-dimensionalen Ketten verstehen.[55]

Mit einer Bandlücke von 1,86 eV und der Möglichkeit, durch gezielte Delaminierung theoretisch nanometerdicke einzelne Stränge zu extrahieren, eröffnen sich neben den bereits patentierten Anwendungen auch weitere interessante Nutzungsfelder wie Photokatalyse oder Nano-Elektronik, wie Saleh *et al.* vorschlagen.[56, 57]

Ein synthetisch einfacher und sauberer Zugang zu großen Mengen des Reinproduktes ist unerlässlich zur Überprüfung der Anwendbarkeit und für Substitutionsexperimente. Diese scheinen sehr erfolgsversprechend, da bereits über 20 verschiedene Phasen im homologen Strukturtyp mit der Formel  $MXP_n$  ( $M$  = Tetrele/Gruppe 14 Elemente,  $X$  = Halogene/Gruppe 17 Elemente,  $P_n$  = Pnictogene/Gruppe 15 Elemente) mittels quantenchemischer Berechnungen als stabil vorhergesagt wurden.[58, 59]



Die ursprünglich von Pfister *et al.* veröffentlichte Syntheseroute geht von gemahlener roten Phosphor, Zinngranalien und Zinn(IV)iodid ( $\text{SnI}_4$ ) aus, die im abgeschlossenen Reaktionsgefäß bei 923 K reagieren. Im folgenden wird experimentell die These überprüft, ob  $\text{SnI}_2$  oder  $\text{SnI}_4$  bei ähnlichen Reaktionsparametern der zu bevorzugende Prekursor ist. Außerdem werden die Eigenschaften der beiden Präkursoren  $\text{SnI}_2$  und  $\text{SnI}_4$ , insbesondere deren Phasenübergänge bei höheren Temperaturen, betrachtet. Aus den gewonnenen Informationen ergibt sich eine konkrete Vorstellung über den Bildungsmechanismus von SnIP und den vorhergehenden chemischen und physikalischen Übergängen.

Diese Arbeit wurde 2017 im *Journal of Crystal Growth* unter dem Titel „A yield-optimized access to double-helical SnIP via a Sn/SnI<sub>2</sub> approach“ veröffentlicht.[60]

### 7.1.2 Die Strukturen $\text{SnI}_4$ , $\text{SnI}_2$ und SnIP

Das Phasendiagramm von Zinn und Iod wurde bereits 1912 von Reinders, de Lange und van Kloosters ausgiebig untersucht, wobei letzterer zu dem Schluss kam, dass die Arbeiten *bis dato* „verwirrt und einander widersprechend“ waren.[61, 62] Die Gleichgewichtsbeziehungen bei höheren Temperaturen zwischen  $\text{SnI}_2$  und  $\text{SnI}_4$ , insbesondere aber auch die Bildung und Reaktivität des metastabilen  $\text{SnI}_2$ , waren besonders problematisch.

**SnI<sub>4</sub>**  $\text{SnI}_4$  bildet leuchtend rot-orange Kristalle und besitzt eine kubische Einheitszelle ( $P\bar{a}3$  (205),  $a = 12,23 \text{ \AA}$ ).[63] (vgl. Abb. 7.1 oben)

Die Struktur zeichnet sich durch isolierte Tetraeder aus, deren zentrales Zinn-Atom von 4 Iod-Atomen umgeben ist. Der Sn-I-Abstand beträgt dabei ungefähr  $2,62 \text{ \AA}$ . [63] Der kürzeste I-I-Abstand ist mit circa  $4,20 \text{ \AA}$  zwischen zwei Iod-Atomen unterschiedlicher Tetraeder. Er liegt deutlich über dem in kristallinen Iod vorliegenden intramolekularen Iod-Iod-Abstand im Dimer von  $2,72 \text{ \AA}$  und sogar dem intermolekularem Dimer-Dimer-Abstand von  $3,49 \text{ \AA}$ . [65] Man kann somit davon ausgehen, dass lediglich Van-der-Waals-Kräfte zwischen den  $\text{SnI}_4$ -Tetraedern wirken und keine kovalenten Kräfte.

Die schwachen Wechselwirkungen zeigen sich auch in den physikalischen Eigenschaften. Bei 416 K geht  $\text{SnI}_4$  nahezu ohne Dichteänderung in eine Schmelze über. [66] Über 613 K liegt eine Gasphase mit monomeren  $\text{SnI}_4$ -Tetraedern vor. [67] Es ist jedoch anzumerken, dass bereits bei Raumtemperatur eine geringe Sublimation zu beobachten ist und bei Temperaturen von 453 K und höher mit genügend Zeit ein vollständiger Stofftransport beobachtet werden kann. [67] Der Dampfdruck bei 421 K beträgt 4,1 Torr. [68]

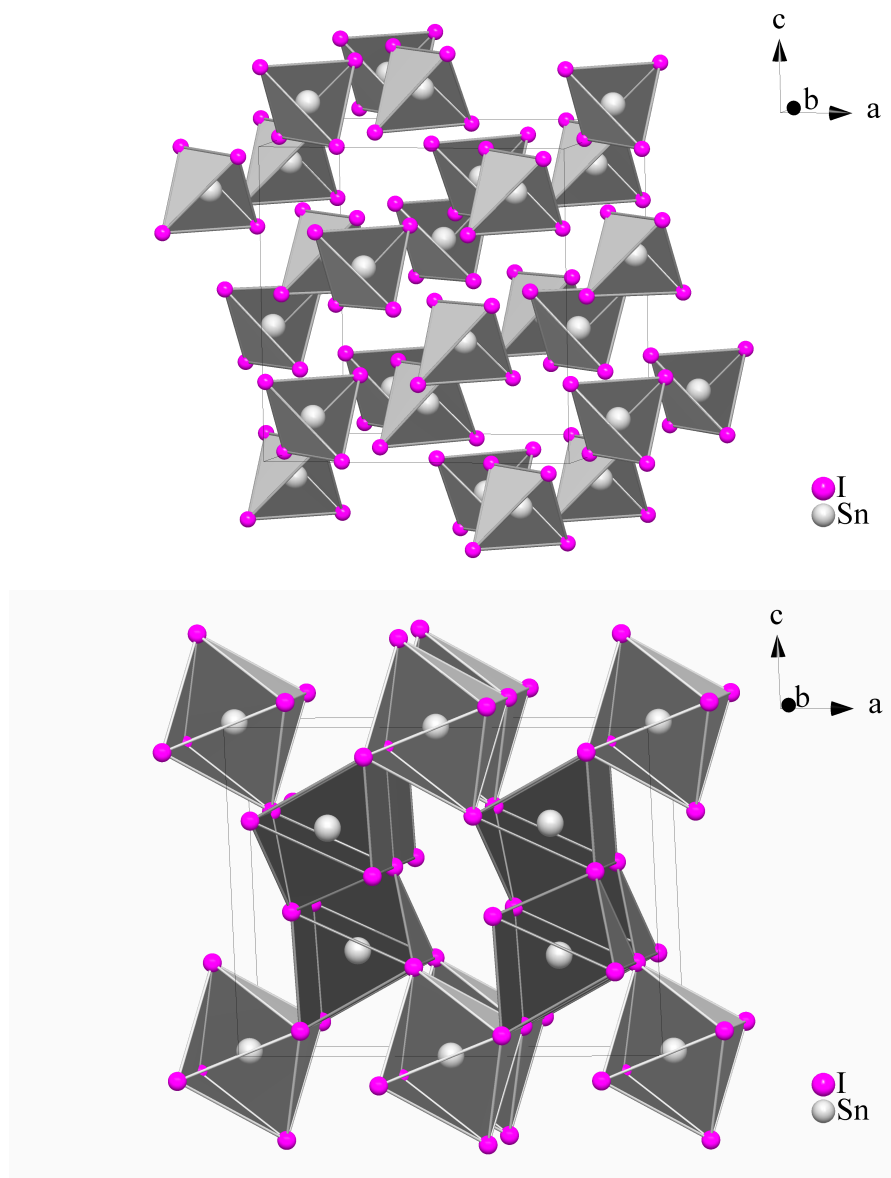


Abbildung 7.1: Kristallstruktur von SnI<sub>4</sub> (oben) und SnI<sub>2</sub> (unten). Oben: Die Kristallstruktur von SnI<sub>4</sub> zeigt isolierte SnI<sub>4</sub> Tetraeder mit einem zentralen Zinn-atom (grau) umgeben von 4 Iod-atomen (violett) die über Van-der-Waals-Kräfte verknüpft sind ( $Pa\bar{3}$  (205),  $a = 12,23 \text{ \AA}$ ).[63] Unten: In der Kristallstruktur von SnI<sub>2</sub> sind 2/3 der Zinn-Positionen (grau) oktaedrisch von 6 Iod-Atomen (violett) umgeben und 1/3 der Zinn-Atome liegen in einfach überkappten trigonalen Prismen bestehend aus 7 Iod-Atomen ( $C2/m$  (12),  $a = 14,17(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,53(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,87(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,0(2)^\circ$ ).[64]

**SnI<sub>2</sub>** Die Kristalle von SnI<sub>2</sub> haben eine hellrot Farbe und sind aus monoklinen Einheitszellen aufgebaut ( $C2/m$  (12),  $a = 14,17(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,53(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,87(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92,0(2)^\circ$ ).[64] (vgl. Abb. 7.1 unten)

Dabei findet man in der Struktur im Gegensatz zu der von SnI<sub>4</sub> ein stark kovalent gebundenes Netzwerk aus Zinn und Iod. Interessant sind die unterschiedlichen Koordinationssphären der  $4i$  und  $2b$  Wyckoff-Positionen des Zinns, die von 7 und respektive 6 Iod-Atomen umgeben sind.  $2/3$  der Zinn-Atome, die der  $4i$ -Lage, sind von einem einfach überkappten trigonalen Prisma aus 7 Iod-Atomen umgeben und bilden entlang der  $b$ -Achse eine Doppelkette. Ein einzelner Strang ist über die Grundflächen der Prismen seitenverknüpft, während die zwei Stränge zickzack-förmig über zwei zum überkappenden Iod-Atom gerichteten Kanten kantenverknüpft sind. Das übrige  $1/3$  der Zinn-Atome, auf der  $2b$ -Lage, ist von je 6 Iod-Atomen in leicht verzerrter oktaedrischer Koordination umgeben, die entlang der  $b$ -Achse kantenverknüpften Strang formen. Jeder Oktaederstrang ist zu vier Doppelsträngen verknüpft, wobei je zwei gegenüberliegende Kanten und die übrigen gegenüberliegenden Ecken mit dem trigonalen Prisma des Doppelstrangs kanten- bzw. eckenverknüpft sind. Im Oktaeder ist der Sn-I-Abstand  $3,17 \text{ \AA}$ . Im Doppelstrang finden sich Abstände von  $3,02 \text{ \AA}$  zum überkappenden Iod und  $3,19 - 3,73 \text{ \AA}$  zum trigonalen Prisma. Der pseudo-molekulare Charakter von SnI<sub>4</sub> ist in SnI<sub>2</sub> eindeutig nicht gegeben.

Die daraus resultierende geringe Flüchtigkeit zeigt sich in den physikalischen Eigenschaften. SnI<sub>2</sub> schmilzt bei  $593 \text{ K}$  und kocht ab  $993 \text{ K}$ . [69] Der Dampfdruck beträgt bei  $711 \text{ K}$  nur  $5 \text{ Torr}$ . [70] Nach dem Übergang in die Gasphase liegen monomere SnI<sub>2</sub>-Einheiten mit einem Molekülwinkel von  $95^\circ$  vor. [71]. Bei Raumtemperatur ist SnI<sub>2</sub> jedoch höchst oxidationsanfällig und bereits Spuren von Wasser reichen aus um Sn(II) zu Sn(IV) zu oxidieren.

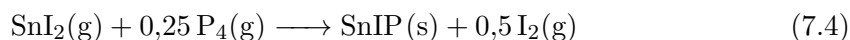
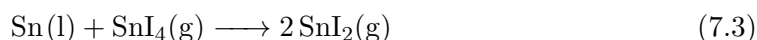
**SnI<sub>4</sub> und SnI<sub>2</sub> im Gleichgewicht** Trotz seiner hohen Reaktivität, führen Reinders und de Lange eine Gleichgewichtsreaktion zwischen SnI<sub>4</sub> und SnI<sub>2</sub> als Beweis an, dass SnI<sub>2</sub> als stabile Verbindung anzusehen ist. Bei Temperaturen von  $633 \text{ K}$  kann man eine recht langsame Reaktion von elementarem Zinn und SnI<sub>4</sub> zu SnI<sub>2</sub> beobachten. Dabei handelt es sich um eine Komproportionierung von Sn(0) und Sn(IV) zu Sn(II). [61] (vgl. Gleichung 7.1) Das Gleichgewicht der Reaktion verschiebt sich dabei laut Klooster bei steigender Temperatur weiter auf die Seite von SnI<sub>2</sub>. [62] Bei einer Temperaturen von  $713 \text{ K}$  und 3 Stunden Reaktionszeit konnte SnI<sub>2</sub> mit minimalen Mengen an Zinnrest ( $0,01 \text{ g}$ ) erhalten werden.



Die Reaktion von elementarem Zinn und elementarem Iod führt zur raschen Bildung von  $\text{SnI}_4$  und ist der Reaktion zu  $\text{SnI}_2$  gegenüber bevorzugt. (vgl. Gleichung 7.2) Erst nach sehr langen Reaktionszeiten lassen sich auch Spuren von  $\text{SnI}_2$  finden. Unter den richtigen Reaktionsbedingungen ist es jedoch möglich, schnell und einfach reines  $\text{SnI}_2$  zu synthetisieren; die Synthese wird im Kapitel 7.2.3 erörtert.

### 7.1.3 Postulierter Bildungsmechanismus von SnIP

Zieht man die Eigenschaften von  $\text{SnI}_4$  und  $\text{SnI}_2$  sowie die Syntheseparameter von SnIP in Betracht, ist es sinnvoll  $\text{SnI}_2$  als direkten SnIP-Präkursor anzunehmen. Bei höheren Temperaturen liegt das Gleichgewicht auf Seiten von  $\text{SnI}_2$ , was als ersten Reaktionsschritt die Komproportionierung von geschmolzenem, elementarem Zinn mit gasförmigen  $\text{SnI}_4$  nahe legt. (vgl. Gleichung 7.3) Anschließend findet die Bildung von SnIP statt, wobei  $\text{SnI}_2$  wahrscheinlich mit gasförmigen weißen  $\text{P}_4$ -Phosphor reagiert. (vgl. Gleichung 7.4) Die Dissoziation von  $\text{P}_4$  zu  $\text{P}_2$ -Fragmenten ist bei 923 K vernachlässigbar.[65] Das aus der Reaktion überschüssige Iod steht wieder zur Reaktion mit elementarem Zinn zur Verfügung. Da die Bildung von  $\text{SnI}_4$  schneller ist als die von  $\text{SnI}_2$ , wird sich dieses zuerst bilden und die Reaktionskaskade von vorne beginnen bis alles elementare Zinn reagiert hat oder die Reaktionstemperatur zu weit gefallen ist. (vgl. Gleichung 7.5)



Diffusionsbedingt sollten die Schritte die eine flüssige Reaktionskomponente beinhalten langsamer ablaufen als die Reaktion zwischen zwei Gasphasen-Komponenten. Das elementare Zinn muss dabei zwei mal seine Oxidationsstufe ändern; von 0 (elementar) auf IV ( $\text{SnI}_4$ ) dann auf II ( $\text{SnI}_2$ ) und weiter als II in SnIP. Die Oxidationsstufe von II in SnIP ist nur bei strenger ionischer Betrachtung sinnvoll und entspricht nicht der realen

Elektronenverteilung bei der die freien Elektronenpaare des Phosphorstrangs als Elektronendonoren zum Zinn fungieren sodass eine Oxidationstufe von  $<II$  am Zinn vorliegt.[54] Der geschwindigkeitslimitierende Schritt ist wahrscheinlich die Komproportionierungsreaktion. Diese wurde bereits im Kapitel 7.1.2 erörtert. Eine Reduktion des elementaren Zinns und die Vorwegnahme der Komproportionierungsreaktion, durch Austauschen von  $SnI_4$  durch  $SnI_2$  als Präkursor, sollten also eine Verbesserung der Reaktion bewirken.

## 7.2 Experimente

### 7.2.1 Chemikalien

Die für diese Arbeit zur Synthese verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 7.1 in der Form wie sie vom Hersteller erhalten wurden aufgeführt. Zur Verwendung in Synthesen wurden die Chemikalien wie im Folgenden beschrieben weiterbearbeitet.

Tabelle 7.1: Verwendete Chemikalien zur SnIP Synthese

Chemikalie	Form <sup>a</sup>	Reinheit <sup>b</sup>	Hersteller
Sn	Granalien	99,98+ %	VWR CHEMIKALIEN
P <sub>rot</sub>	Stücke	99,99+ %	CHEMPUR
I <sub>2</sub>	Pulver	99,8+ %	CHEMPUR
Toluol	Flüssigkeit	99 %	MERCK
HCl	Wässrige Lösung	37 %	MERCK

<sup>a</sup> von Hersteller

<sup>b</sup> lt. Hersteller

**Sn** Zur genauen Einwaage, Verringerung etwaiger Diffusionswege und besseren Homogenisierung der Proben wurden die vorliegenden 5 - 7 mm großen Zinngranalien mittels eines Seitenschneiders in 1 - 2 mm große Stücke zerkleinert. Minimale Oxidationsspuren sind an der Granalienoberfläche zu erkennen, da das Metall an Raumluft gelagert wird. Eine chemische Aufarbeitung des Zinn hat jedoch nicht stattgefunden. Die vom Hersteller angegebene maximale Verunreinigung von 0,02 % Antimon (Sb) konnte im Verlauf der Experimente nicht nachgewiesen werden.

**P<sub>rot</sub>** Der vom Hersteller gelieferte, 1 mm dünne Bruch aus kleinen Stücken mit bis zu 1 cm<sup>2</sup> Seitenfläche wurde zur besseren Homogenisierung der Probe zermahlen. Dabei wurden die Stücke in einem Achatmörser unter einer Schutzschicht aus Cyclohe-

## 7 Optimierung der SnIP-Synthese

xan per Hand zu einem Pulver verarbeitet. Der Ausschluss von Sauerstoff durch das Lösungsmittel reicht aus, damit der mechanische Stress nicht zu einer Entzündung führt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das Pulver in einem luftdichten Gefäß gelagert. Die genaue Größenverteilung des Pulvers ist nicht bekannt.

**I<sub>2</sub>** Iod wurde in Pulverform, bestehen aus kleinen Kristalliten, ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Es wurde jedoch darauf geachtet, dass Iod erst kurz vor Verschließen der Reaktionsgefäße eingewogen wurde, um den Massenverlust aufgrund der raschen Sublimation zu minimieren. Ferner wurde für iodhaltige Ansätze während des Evakuierens und abschließenden Versiegeln der Kieselglas-Ampulle eine Kühlung mittels nahe zum Gefrierpunkt gekühlten Aceton und respektive Flüssigstickstoff verwendet.

**Toluol** Das vom Hersteller gelieferte Toluol wurde in einer Lösungsmittel-Aufbereitungs-Anlage der Firma MBRAUN (MBRAUN SPS) von Wasser und Sauerstoff befreit und anschließend wie in den Synthese-Abschnitten beschrieben verwendet.

**HCl** Die 37-prozentige Salzsäurelösung wurde wie vom Hersteller erhalten ohne weitere Bearbeitungsschritte wie in den Synthese-Abschnitten beschrieben verwendet.

### 7.2.2 Synthesen der Präkursoren

Beide Präkursoren wurden nach Synthesen basierend auf Angaben in der Literatur synthetisiert und qualitativ durch Röntgendiffraktometrie auf Fremdphasen überprüft bevor sie für die Experimente eingesetzt wurden.

**SnI<sub>4</sub>** Die Synthese von SnI<sub>4</sub> wurde nach einer abgeänderten Vorschrift aus Brauers *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* durchgeführt.[72] 12 g Zinn werden mit 40 g Iod in 75 ml Toluol unter Lösungsmittelrückfluss über Nacht bei 393 K gekocht. Die heiße gelbe Lösung wird vom Zinnüberschuß abdekantiert und anschließend im Eisbad gekühlt. Nach Filtration der gekühlten Lösung wurde im Rotationsverdampfer eine zweite Fraktion aus der Lösung gewonnen. Das ausgefallene SnI<sub>4</sub> wird auf dem Filterpapier erst im Ofen bei 283 K danach im Schlenkrohr bei angelegtem Vakuum über Nacht getrocknet. Es bilden sich leuchtend rot-orange Kristalle.

**SnI<sub>2</sub>** Eine saubere und einfache Methode zur SnI<sub>2</sub>-Synthese wurde 1972 durch Howie *et al.* veröffentlicht und neben anderen Methoden in Brauers *Handbuch der Präparativen*

*Anorganischen Chemie* aufgelistet.[64] Die von Reinders *et al.* und Fischer *et al.* vorgeschlagene Route über Iodwasserstoffsäure führte bei Vorversuchen aufgrund von ungewollten Oxidationsreaktionen nicht zur gewünschten Reinheit.[61, 70] Das verwendete  $\text{SnI}_2$  wurde über die Reaktion in verdünnter Salzsäure erhalten. Dazu werden im Schlenk-Kolben 10 g Zinngranalien und 14 g Iodpulver in 90 ml 2 molare Salzsäure gegeben. Der Kolben und der aufgesetzte Rückflusskühler werden von unten mit Argon als Schutzgas geflutet. Die geflutete Apparatur wird mit einem Überdruckventil abgeschlossen und für mindestens 3 Stunden auf 373 K erhitzt. Die noch heiße leuchtend gelbe Lösung wird mittels Filter und Kanüle unter andauernden Schlenkbedingungen vom überschüssigen Zinn abgesaugt. Beim Kühlen bilden sich hellrot-orangene Kristalle die über eine Glassfritte abfiltriert, mit stark verdünnter Salzsäure gewaschen und bei angelegtem Vakuum über Nacht getrocknet werden. Das fertige  $\text{SnI}_2$  wird zur Oxidationsvermeidung unter Argon-Atmosphäre gelagert.

### 7.2.3 Synthesen von SnIP

Für die Synthese von SnIP wurde bis auf angepasste Massen die Synthese via Gasphasen-Transport-Reaktion von Pfister *et al.* ungeändert angewendet.[54] Für die Synthese mit  $\text{SnI}_2$  als Präkursor werden 33,6 mg gemörserter Phosphor, 64,4 mg Zinnstücke und 202,0 mg  $\text{SnI}_2$  in einer Kieselglas-Ampulle (8 mm Außendurchmesser, 1 mm Wandstärke) mit angelegtem Vakuum eingeschlossen. Das so hergestellte Reaktionsgefäß mit einer Länge von 6,5 - 7,5 cm wird horizontal in einem Muffelofen innerhalb von 8 Stunden auf 923 K erhitzt. Durch die Lage im Ofen ergibt sich ein ungefährender Temperaturgradient von 20 K vom heißeren, wandseitigen Ende der Ampulle, in welchem das Ausgangsmaterial liegt, zum kälteren, innen liegenden Ende. Nach 5 Stunden wird der Ofen langsam mit ungefähr 1,3 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Referenzsynthese mit  $\text{SnI}_4$  als Präkursor wurde im selben Reaktionsvorgang, im selben Ofen, durchgeführt.

### 7.2.4 Analysemethoden

**Röntgendiffraktometrie am Pulver (PXRD)** Die qualitative Röntgendiffraktometrie wurde am STOE STADI P im Fachbett-Pulver-Verfahren durchgeführt. Die genauen Spezifikationen des Gerätes und die allgemeine Probenvorbereitung sind im entsprechenden Paragraph in Kapitel 3.3.1 aufgeführt. Für die Messungen wurde ein  $2\theta$ -Bereich von 5 - 90° mit einer Schrittweite von 0,1° und einer Belichtungszeit von 30 Sekunden pro Schritt gewählt, woraus sich eine Gesamtmesszeit von 8,5 Stunden ergibt.

**Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)** Die quantitative Analyse der Proben mittels Energiedispersive Röntgenspektroskopie fand an einem JOEL JCM 6000PLUS statt. Die genauen Spezifikationen des Gerätes und die allgemeine Probenvorbereitung werden im entsprechenden Paragraph in Kapitel 3.3.2 aufgeführt. Die angelegte Beschleunigungsspannung für alle hier durchgeführten Experimente beträgt 15 kV.

### 7.3 Diskussion

Zur Veranschaulichung der Ergebnisse werden 2 Synthesen mit SnI<sub>2</sub> als Präkursor mit 3 Synthesen mit SnI<sub>4</sub> als Präkursor verglichen. Abbildung 7.2 zeigt die Ampullen nach der Reaktion. Die Gefäße mit der Beschriftung 1 und 2 enthalten SnI<sub>2</sub> als Zinnhalogenid. Die Ansätze 3 - 5 enthielten stattdessen SnI<sub>4</sub>, was der klassischen Synthese entspricht. Die Längen der Ampullen sind auf Grund des manuellen Abschmelzens leicht unterschiedlich, mit: Ampulle 1 = 8,0 cm; Ampulle 2 = 7,5 cm, Ampulle 3 = 6,8 cm, Ampulle 4 = 6,9 cm, Ampulle 5 = 7,0 cm. Deutlich zu erkennen sind die zwei unterschiedlichen Produktgruppen. Links, an der Eduktseite, schlägt sich als dunkelbraune-schwarze Kristalle SnIP nieder, während rechts die rot-orangen Kristalle von Zinnhalogenide zu sehen sind. Ampulle 1 und 2 zeigen eine deutlich geringere Menge an nichtreagiertem Zinnhalogenid, was einen vollständigeren Umsatz der Edukte nahelegt.

Zur Überprüfung der Phasenreinheit der mit den verschiedenen Präkursoren synthetisierten SnIP-Phasen wurden Pulver-Röntgendiffraktometrie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie an den erhaltenen Kristallen durchgeführt. Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie sind in Abbildung 7.3 und in Tabelle 7.2 dargestellt.

Im Vergleich der synthetisierten Phasen mit einem berechneten Diffraktogramm aus Einkristalldaten von Pfister *et al.* (Abbildung 7.3 oben) sind keine Fremdreflexe erkennbar.[54] Der amorphen Untergrund bei kleinen  $2\theta$ -Winkeln ist wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben präparationsbedingt. Eine Messung des Residuums an der kälteren Seite der SnI<sub>4</sub> Ampullen zeigt, dass es sich um überschüssiges SnI<sub>2</sub> handelt. (Abbildung 7.3 unten)

Die in den Pulverdiffraktogrammen aufgenommenen Reflexe wurden auf Basis der Literatur-Kristalldaten indiziert und die Gitterparameter verfeinert. Eine Auflistung der resultierenden Einheitszellen ist in Tabelle 7.2 zu sehen. Beide Syntheserouten zeigten auch hier eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert.

Als quantitative Analyse wurden von SnI<sub>2</sub>- und SnI<sub>4</sub>-haltigen Proben an einem JOEL JCM 6000PLUS EDX-Messungen vorgenommen. Die aufgenommen SEM-Bilder (Abbildung 7.4) zeigen für beide Proben den gleichen, typischen SnIP-Kristallhabitus von



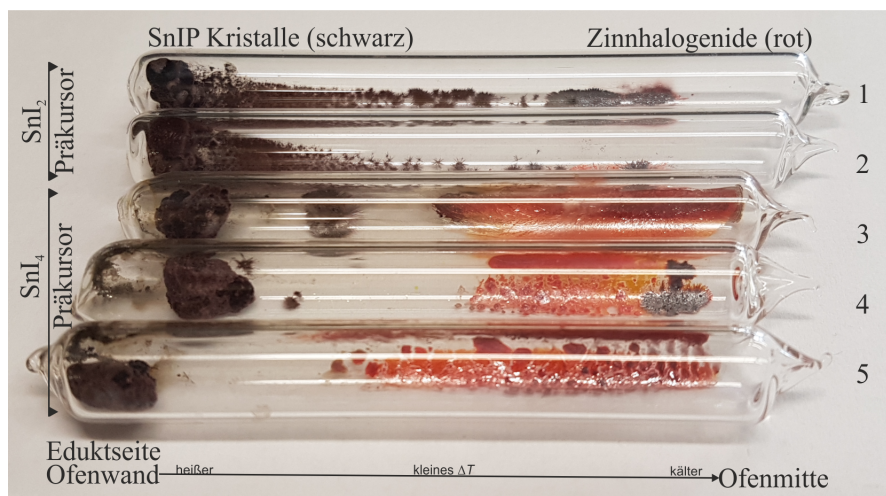


Abbildung 7.2: Kieselglas-Ampullen nach erfolgreicher SnIP-Synthese. Links liegt die zur Ofenwand gerichtete Eduktseite. Rechts liegt die zum Ofeninneren gerichtete, anfangs leere Ampullenseite. Ansatz 1 und 2 enthielten Phosphor, Zinn und  $\text{SnI}_2$  als Edukte. Die Ansätze 3 - 5 enthielten die Edukte Phosphor, Zinn und  $\text{SnI}_4$ . Links, an der Eduktseite, schlägt sich als dunkelbraune-schwarze Kristalle SnIP nieder, während rechts die rot-orangen Kristalle von Zinnhalogenide zu sehen sind.

Tabelle 7.2: Parameter der Einheitszellen der synthetisierten SnIP-Phase im Vergleich zur veröffentlichten Einheitszelle.[54] Die Literaturwerte wurden aus einer Einkristallmessung gewonnen. Die experimentellen Werte wurden aus Pulvermessungen bestimmt.

Probe	Raumgruppe	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\beta$ [°]
Lit.	$P2/c$ (13)	7,934(2)	9,802(3)	18,493(9)	110,6(5)
$\text{SnI}_2$ Prä.	$P2/c$ (13)	7,936(7)	9,800(4)	18,542(8)	110,11(7)
$\text{SnI}_4$ Prä.	$P2/c$ (13)	7,936(4)	9,800(3)	18,436(5)	110,02(3)

## 7 Optimierung der SnIP-Synthese

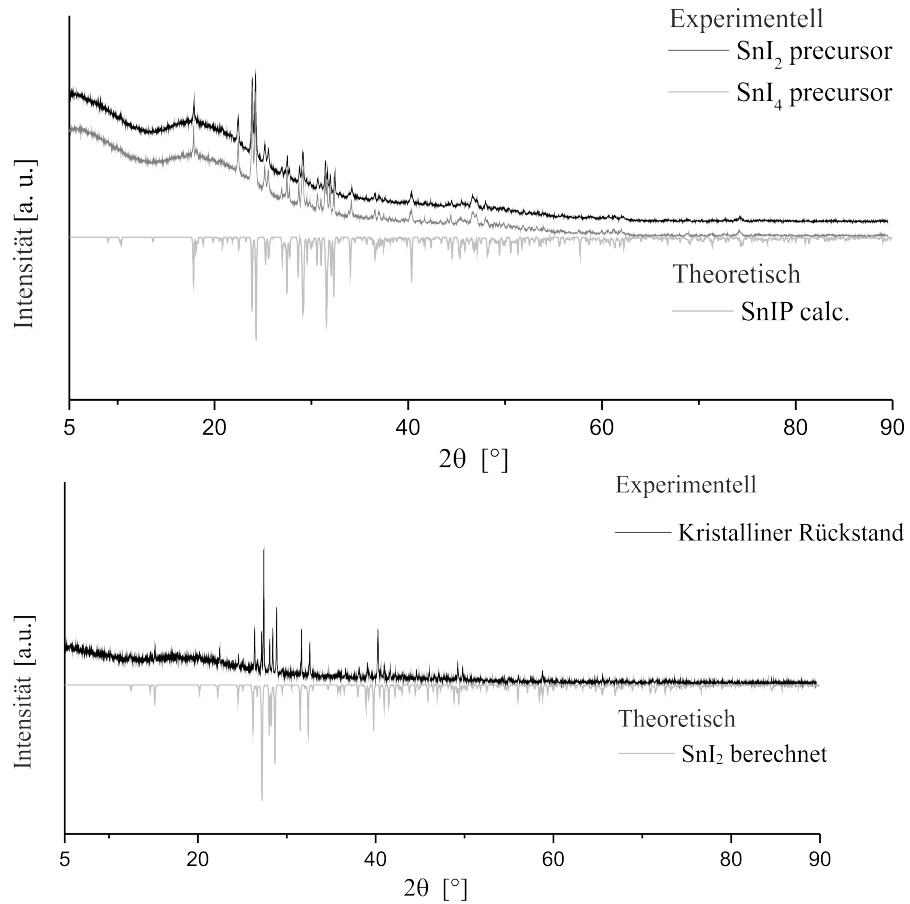


Abbildung 7.3: Pulverdiffraktogramme der synthetisierten Phasen. Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$  für beide Teile. Oben: Vergleich der SnIP-Kristalle aus Syntheseansätzen mit SnI<sub>2</sub> (schwarz) und SnI<sub>4</sub> (dunkelgrau) mit einem Referenz-Diffraktogramm in negativer Intensität berechnet aus Einkristallmessungen von Pfister *et al.* (hellgrau).[54] Unten: Vergleich der Messung des rot-orangen Residuums am kalten Ende der Ampulle (schwarz) mit dem aus Literaturwerten berechneten Referenz-Diffraktogramm von SnI<sub>2</sub> in negativer Intensität (hellgrau).[64]

langen, dünnen, aufsplittenden Nadeln. Für beide Kristallbüschel wurden die gleichen atomaren Anteile gefunden: P = 39(4) at.%, Sn = 33(4) at.% und I = 28(4) at.%. Der überschätzte Phosphoranteil und der geringe Iodwert sind typisch für die Methode und sind auch bei früheren SnIP-Messungen aufgetreten.

## 7.4 Zusammenfassung

Betrachtet man alle Ergebnisse ergibt sich ein gutes Bild über den Bildungsmechanismus von SnIP und die Vorteile die SnI<sub>2</sub> als Präkursor aufweist. Egal welcher Präkursor vorliegt, entsteht SnIP, was durch gleiche Gitterparameter und Zusammensetzung im Produkt bestätigt wurde. Die Synthese mit SnI<sub>2</sub> zeigt allerdings deutlich weniger Zinnhalogenid-Residuum bei gleicher Reaktionszeit. Dies lässt sich auf zwei Faktoren zurückführen die sich positiv auf die Reaktion auswirken.

1. Durch den Einsatz von SnI<sub>2</sub> wird die stöchiometrisch nötige Menge an elementarem Zinn für die Reaktion verringert. Das Verhältnis SnI<sub>2</sub>:Sn ist nur 1:1 während es bei SnI<sub>4</sub>:Sn 1:3 ist. Die geringere Masse an flüssigem Zinn, die mit der Gasphase reagieren muss, beschleunigt die vollständige Umsetzung zu SnIP.
2. Es muss nur noch 50 % des Zinns die Komproportionierungsreaktion in die reaktive Oxidationsstufe II durchlaufen, was ebenfalls eine vollständige Umsetzung beschleunigt.

Als mögliche weitere Experimente wäre zu überprüfen, ob durch den Wechseln zu SnI<sub>2</sub> als Transportmittel, Mineralisator und Präkursor eine geringere Reaktionszeit oder Temperatur möglich ist, da eine vollständige Umsetzung bereits früher eintritt.

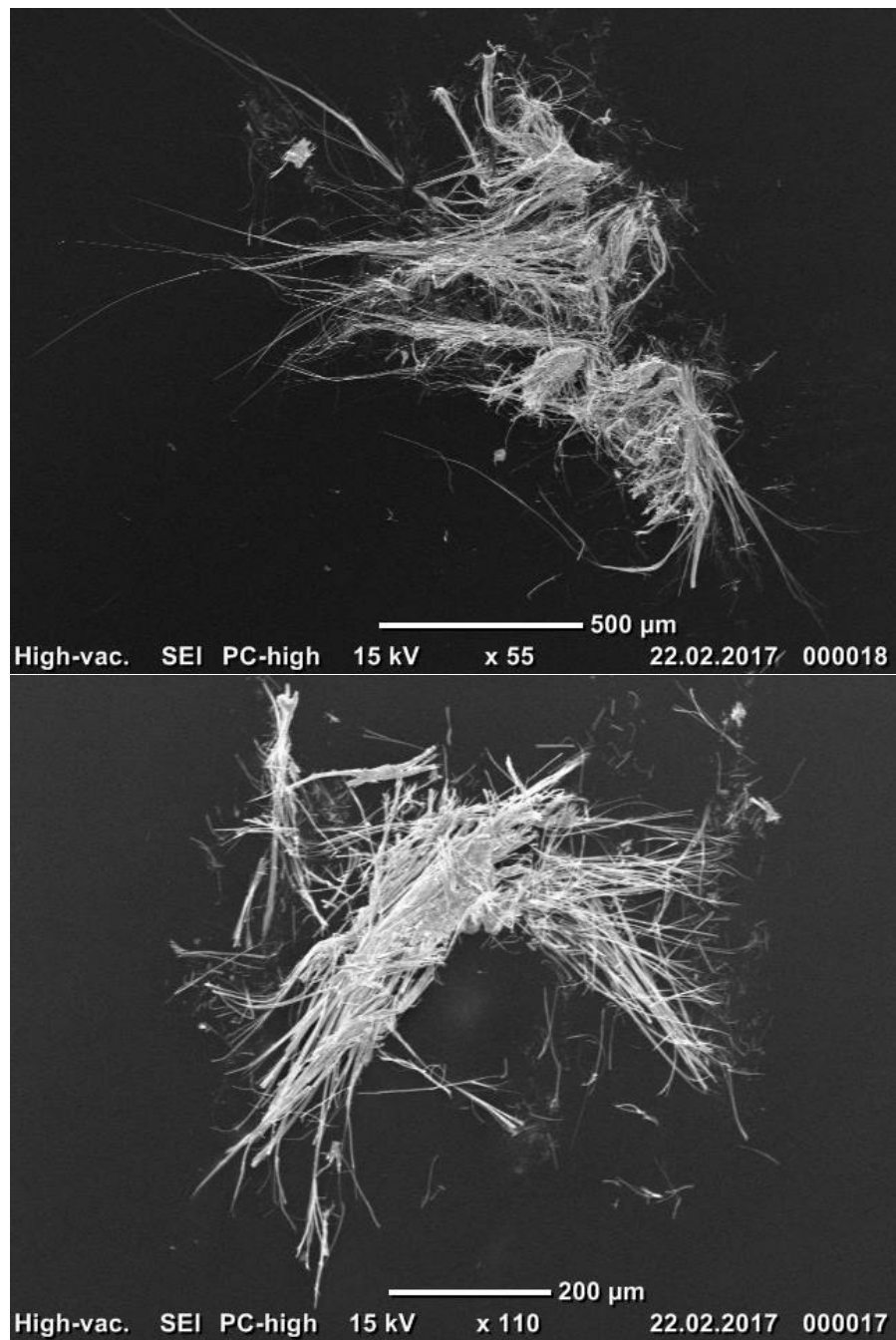


Abbildung 7.4: SEM-Aufnahmen von SnIP-Nadelbüscheln. Die Beschleunigungsspannung beträgt jeweils 15 kV. Oben: 110-fache Vergrößerung von Kristallen einer SnI<sub>4</sub>-haltigen Probe. Unten: 55-fache Vergrößerung von SnIP-Kristallen einer SnI<sub>4</sub>-haltigen Probe.

**Teil V**

**Anhang**

## 8 Kristalltabellen

Tabelle 8.1: Atomkoordinaten des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der  $T1$ -Modifikation.

Atom	$x$	$y$	$z$	Lage
Ca1	0.11753(4)	0.69595(4)	0.15326(3)	$2i$
Ca2	0	0.5	0	$1c$
Ca3	0.14025(4)	0.71034(4)	0.44499(3)	$2i$
Ca4	0.5	1	0.5	$1f$
Ca5	0	0.5	0.5	$1g$
Ca6	0.5	1	0	$1d$
Ca7	0.44565(4)	0.38135(4)	0.33431(3)	$2i$
Ca8	0.14431(4)	0.72158(4)	0.68006(4)	$2i$
Ca9	0.19501(4)	0.97527(4)	0.22376(4)	$2i$
Ca10	-0.03831(4)	0.84937(4)	0.08447(3)	$2i$
Ca11	0.47959(4)	1.00970(4)	0.23902(3)	$2i$
Ca12	-0.14847(4)	0.66526(4)	0.41809(4)	$2i$
Ca13	0.20108(4)	0.95884(4)	-0.01228(3)	$2i$
Ca14	0.14580(4)	0.34721(4)	0.34631(4)	$2i$
Ca15	0.45128(4)	0.37598(4)	0.10320(4)	$2i$
Ca16	0.22510(4)	0.96879(4)	0.73738(3)	$2i$
Ca17	0.37306(4)	0.81637(4)	0.58060(3)	$2i$
Ca18	0.30669(4)	0.51671(4)	-0.25400(4)	$2i$
Ca19	0.21019(4)	0.97334(4)	0.50419(4)	$2i$
Ca20	0.36207(4)	0.81499(4)	0.07406(3)	$2i$
Ca21	-0.46909(4)	0.62457(4)	0.39710(4)	$2i$
Ca22	-0.03486(4)	0.85164(4)	0.59142(4)	$2i$
Ca23	-0.16798(4)	0.65002(4)	-0.08964(4)	$2i$
Ca24	0.53390(4)	0.63267(4)	0.16622(4)	$2i$
Ca25	-0.17910(4)	0.66604(4)	0.17785(4)	$2i$
Ca26	0.12222(4)	0.71156(4)	-0.08571(4)	$2i$
Ca27	0.31026(4)	1.18373(4)	0.17180(4)	$2i$
Ca28	0.28562(4)	0.53452(4)	0.25848(4)	$2i$
Ca29	-0.34564(4)	0.83087(4)	0.33523(4)	$2i$

Tabelle 8.1: Atomkoordinaten des Alit-Einkristalls  
 IPDS0057 in der  $T1$ -Modifikation.  
 (Fortsetzung)

Atom	$x$	$y$	$z$	Lage
Si1	0.34775(5)	0.79537(5)	0.31874(5)	$2i$
Si2	-0.33010(6)	0.83518(6)	0.08397(5)	$2i$
Si3	-0.33933(6)	0.81799(6)	0.57884(5)	$2i$
Si4	0.30876(5)	0.55074(5)	0.00270(5)	$2i$
Si5	0.37393(5)	0.78306(5)	-0.17881(5)	$2i$
Si6	-0.02594(5)	0.87178(5)	-0.15626(5)	$2i$
Si7	0.29966(5)	0.54635(6)	0.51890(5)	$2i$
Si8	-0.02328(6)	0.87823(5)	0.34411(5)	$2i$
Si9	0.00737(5)	0.49584(6)	0.25244(5)	$2i$
O1	-0.01808(15)	0.37299(14)	0.23308(13)	$2i$
O2	0.08357(14)	0.51631(14)	0.16158(12)	$2i$
O3	-0.10070(16)	0.83278(15)	0.74300(12)	$2i$
O4	0.08625(15)	0.53501(14)	0.35303(12)	$2i$
O5	0.11258(14)	0.86269(14)	-0.17394(13)	$2i$
O6	-0.06115(15)	0.80414(14)	-0.08035(12)	$2i$
O7	0.05591(15)	1.01084(14)	0.11062(13)	$2i$
O8	-0.18674(16)	0.53019(17)	0.48085(16)	$2i$
O9	-0.15219(14)	0.91913(14)	0.35220(12)	$2i$
O10	0.34209(14)	1.01447(14)	0.10872(12)	$2i$
O11	0.60840(14)	0.47383(14)	0.40343(12)	$2i$
O12	-0.30237(14)	0.66495(13)	0.31711(12)	$2i$
O13	-0.10963(15)	0.55440(15)	0.26076(13)	$2i$
O14	0.21883(13)	1.07972(13)	-0.10516(12)	$2i$
O15	0.18509(14)	0.59923(14)	0.00170(12)	$2i$
O16	0.55255(14)	0.89576(14)	0.09882(12)	$2i$
O17	0.27776(14)	0.35602(13)	0.22999(12)	$2i$
O18	0.27324(14)	0.68858(14)	-0.19845(12)	$2i$
O19	0.23923(14)	0.70784(14)	0.29251(12)	$2i$
O20	0.00329(13)	0.67502(13)	0.55478(12)	$2i$



Tabelle 8.1: Atomkoordinaten des Alit-Einkristalls  
 IPDS0057 in der  $T1$ -Modifikation.  
 (Fortsetzung)

Atom	$x$	$y$	$z$	Lage
O21	0.46718(14)	0.73860(14)	0.30622(12)	$2i$
O22	0.26798(15)	0.66404(14)	0.55037(13)	$2i$
O23	0.36227(14)	0.85741(14)	-0.07036(12)	$2i$
O24	-0.32131(14)	0.76015(14)	-0.02489(12)	$2i$
O25	0.16709(14)	0.85454(13)	0.59400(12)	$2i$
O26	0.49946(14)	0.73596(14)	-0.19231(12)	$2i$
O27	0.36094(14)	0.85173(14)	0.74467(12)	$2i$
O28	0.31704(15)	0.48843(14)	0.08575(12)	$2i$
O29	0.33928(14)	1.11449(14)	0.30878(12)	$2i$
O30	0.49083(13)	0.50556(13)	0.24189(11)	$2i$
O31	0.16341(14)	0.82419(14)	0.06836(12)	$2i$
O32	-0.45098(14)	0.73203(14)	0.55856(12)	$2i$
O33	0.35298(16)	0.52663(16)	0.41097(13)	$2i$
O34	0.41471(14)	0.64309(14)	0.02789(12)	$2i$
O35	0.60497(13)	1.00005(13)	0.36062(12)	$2i$
O36	0.07843(14)	0.97395(14)	0.36977(13)	$2i$
O37	0.34171(15)	0.86010(14)	0.43241(12)	$2i$
O38	-0.32652(14)	0.76873(14)	0.16444(12)	$2i$
O39	-0.05760(14)	0.66268(13)	0.04860(12)	$2i$
O40	-0.22149(14)	0.76128(15)	0.55760(12)	$2i$
O41	0.35317(15)	1.10741(14)	0.49324(12)	$2i$
O42	-0.00992(14)	0.80846(14)	0.42045(12)	$2i$
O43	0.34212(14)	0.86939(14)	0.24508(12)	$2i$
O44	-0.01042(16)	0.80976(15)	0.23330(12)	$2i$
O45	0.32552(15)	0.47399(14)	-0.10391(12)	$2i$

Tabelle 8.2: Anisotrope Auslenkungsparameter des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der *T1*-Modifikation.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ca1	0,0088(2)	0,0072(3)	0,0065(2)	0,00177(17)	-0,00017(16)	0,00182(18)
Ca2	0,0092(3)	0,0052(4)	0,0083(3)	0,0013(2)	-0,0010(2)	0,0012(3)
Ca3	0,0084(2)	0,0080(2)	0,0066(2)	0,00151(17)	0,00021(16)	0,00203(18)
Ca4	0,0093(3)	0,0082(4)	0,0087(3)	0,0021(3)	0,0015(2)	0,0034(3)
Ca5	0,0086(3)	0,0065(4)	0,0090(3)	0,0005(2)	-0,0005(2)	0,0021(3)
Ca6	0,0097(3)	0,0082(4)	0,0077(3)	-0,0003(3)	-0,0002(2)	0,0036(3)
Ca7	0,0088(2)	0,0072(3)	0,0071(2)	0,00083(17)	-0,00055(16)	0,00143(18)
Ca8	0,0111(2)	0,0097(3)	0,0077(2)	0,00022(18)	-0,00084(17)	0,00381(18)
Ca9	0,0095(2)	0,0125(3)	0,0080(2)	0,00209(18)	-0,00024(17)	0,00337(19)
Ca10	0,0078(2)	0,0061(2)	0,0062(2)	0,00148(17)	-0,00050(16)	0,00149(17)
Ca11	0,0079(2)	0,0082(3)	0,0068(2)	0,00113(17)	-0,00094(16)	0,00042(18)
Ca12	0,0096(2)	0,0076(3)	0,0069(2)	-0,00011(18)	-0,00166(16)	0,00213(18)
Ca13	0,0101(2)	0,0068(3)	0,0071(2)	0,00039(18)	-0,00033(17)	0,00232(18)
Ca14	0,0098(2)	0,0115(3)	0,0095(2)	0,00164(19)	0,00176(17)	0,00458(19)
Ca15	0,0110(2)	0,0065(3)	0,0069(2)	0,00125(18)	-0,00089(17)	0,00075(18)
Ca16	0,0093(2)	0,0067(2)	0,0064(2)	0,00144(17)	-0,00040(16)	0,00103(18)
Ca17	0,0087(2)	0,0059(2)	0,0067(2)	0,00083(17)	-0,00037(16)	0,00125(17)
Ca18	0,0089(2)	0,0061(2)	0,0094(2)	0,00154(17)	0,00018(16)	0,00225(18)
Ca19	0,0107(2)	0,0070(3)	0,0080(2)	0,00257(18)	0,00179(17)	0,00224(18)
Ca20	0,0078(2)	0,0087(3)	0,0066(2)	0,00078(17)	-0,00007(16)	0,00262(18)
Ca21	0,0095(2)	0,0066(3)	0,0077(2)	0,00144(18)	0,00006(16)	0,00160(18)
Ca22	0,0080(2)	0,0073(2)	0,0076(2)	0,00107(17)	0,00019(16)	0,00192(18)
Ca23	0,0097(2)	0,0073(3)	0,0081(2)	-0,00012(18)	-0,00303(16)	0,00149(18)
Ca24	0,0112(2)	0,0067(3)	0,0086(2)	0,00252(18)	0,00190(17)	0,00252(18)
Ca25	0,0095(2)	0,0099(3)	0,0097(2)	0,00257(18)	0,00117(17)	0,00469(19)
Ca26	0,0110(2)	0,0083(3)	0,0079(2)	0,00259(18)	-0,00115(17)	0,00075(18)
Ca27	0,0129(2)	0,0060(3)	0,0092(2)	0,00059(18)	-0,00027(17)	0,00161(19)
Ca28	0,0105(2)	0,0069(3)	0,0071(2)	0,00144(18)	-0,00021(17)	0,00164(18)
Ca29	0,0097(2)	0,0055(2)	0,0075(2)	0,00087(17)	-0,00010(16)	0,00115(17)

Tabelle 8.2: Anisotrope Auslenkungsparameter des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der  $T1$ -Modifikation. (Fortsetzung)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Si1	0,0056(3)	0,0047(3)	0,0040(3)	0,0006(2)	-0,0003(2)	0,0010(2)
Si2	0,0053(3)	0,0037(3)	0,0045(3)	0,0007(2)	0,0001(2)	0,0009(2)
Si3	0,0058(3)	0,0048(3)	0,0045(3)	0,0012(2)	0,0000(2)	0,0014(2)
Si4	0,0059(3)	0,0043(3)	0,0052(3)	0,0016(2)	0,0007(2)	0,0009(2)
Si5	0,0057(3)	0,0039(3)	0,0045(3)	0,0008(2)	-0,0003(2)	0,0010(2)
Si6	0,0062(3)	0,0051(3)	0,0048(3)	0,0002(2)	-0,0005(2)	0,0018(2)
Si7	0,0051(3)	0,0045(3)	0,0054(3)	0,0008(2)	-0,0007(2)	0,0016(2)
Si8	0,0063(3)	0,0052(3)	0,0045(3)	0,0016(2)	0,0003(2)	0,0013(2)
Si9	0,0058(3)	0,0049(3)	0,0049(3)	0,0013(2)	-0,0001(2)	0,0010(2)
O1	0,0154(8)	0,0072(9)	0,0129(8)	-0,0015(7)	-0,0034(6)	0,0021(7)
O2	0,0132(8)	0,0117(9)	0,0073(7)	0,0020(7)	0,0023(6)	0,0028(7)
O3	0,0204(9)	0,0140(10)	0,0104(8)	-0,0030(7)	-0,0059(7)	0,0048(7)
O4	0,0158(8)	0,0122(10)	0,0068(7)	-0,0016(7)	-0,0029(6)	0,0016(7)
O5	0,0088(8)	0,0099(9)	0,0157(8)	0,0010(6)	0,0007(6)	0,0024(7)
O6	0,0195(9)	0,0099(9)	0,0074(8)	-0,0014(7)	0,0008(6)	0,0037(7)
O7	0,0135(8)	0,0072(9)	0,0127(8)	0,0027(7)	0,0016(6)	0,0002(7)
O8	0,0135(9)	0,0210(12)	0,0381(12)	-0,0032(8)	-0,0053(8)	0,0187(9)
O9	0,0087(7)	0,0097(9)	0,0111(8)	0,0038(6)	0,0002(6)	0,0016(7)
O10	0,0107(8)	0,0095(9)	0,0063(7)	0,0016(6)	-0,0004(6)	0,0007(6)
O11	0,0113(8)	0,0103(9)	0,0090(8)	0,0016(6)	-0,0043(6)	0,0031(7)
O12	0,0089(7)	0,0068(9)	0,0093(8)	0,0016(6)	-0,0013(6)	0,0037(6)
O13	0,0116(8)	0,0153(10)	0,0144(8)	0,0067(7)	-0,0004(6)	0,0039(7)
O14	0,0072(7)	0,0071(9)	0,0078(7)	-0,0010(6)	-0,0003(6)	0,0024(6)
O15	0,0090(7)	0,0102(9)	0,0111(8)	0,0051(6)	0,0026(6)	0,0039(7)
O16	0,0090(7)	0,0090(9)	0,0091(8)	0,0037(6)	0,0007(6)	0,0029(7)
O17	0,0100(7)	0,0071(9)	0,0075(7)	-0,0009(6)	-0,0013(6)	0,0011(6)
O18	0,0099(8)	0,0067(9)	0,0136(8)	-0,0012(6)	-0,0007(6)	0,0018(7)
O19	0,0095(8)	0,0083(9)	0,0105(8)	-0,0020(6)	-0,0015(6)	0,0024(7)
O20	0,0089(7)	0,0073(9)	0,0069(7)	0,0012(6)	-0,0002(6)	0,0013(6)

Tabelle 8.2: Anisotrope Auslenkungsparameter des Alit-Einkristalls IPDS0057 in der *T1*-Modifikation. (Fortsetzung)

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O21	0,0092(8)	0,0103(9)	0,0119(8)	0,0050(6)	0,0022(6)	0,0027(7)
O22	0,0154(8)	0,0077(9)	0,0153(8)	0,0030(7)	-0,0036(7)	0,0016(7)
O23	0,0141(8)	0,0087(9)	0,0054(7)	0,0023(6)	-0,0004(6)	-0,0009(6)
O24	0,0123(8)	0,0098(9)	0,0078(8)	0,0009(7)	-0,0004(6)	-0,0005(7)
O25	0,0089(7)	0,0070(9)	0,0082(7)	0,0008(6)	0,0001(6)	0,0021(6)
O26	0,0096(8)	0,0112(9)	0,0099(8)	0,0032(6)	-0,0003(6)	0,0035(7)
O27	0,0139(8)	0,0117(9)	0,0081(8)	0,0040(7)	0,0015(6)	0,0053(7)
O28	0,0140(8)	0,0119(10)	0,0091(8)	0,0039(7)	0,0000(6)	0,0054(7)
O29	0,0128(8)	0,0111(9)	0,0057(7)	0,0031(7)	0,0001(6)	-0,0005(6)
O30	0,0093(7)	0,0059(9)	0,0073(7)	0,0000(6)	-0,0015(6)	0,0016(6)
O31	0,0089(7)	0,0079(9)	0,0090(8)	0,0012(6)	0,0005(6)	0,0029(6)
O32	0,0099(8)	0,0088(9)	0,0111(8)	-0,0012(6)	-0,0008(6)	0,0018(7)
O33	0,0204(9)	0,0219(11)	0,0090(8)	0,0111(8)	0,0017(7)	0,0028(7)
O34	0,0098(8)	0,0096(9)	0,0129(8)	-0,0021(7)	-0,0010(6)	0,0025(7)
O35	0,0090(7)	0,0068(9)	0,0089(7)	0,0010(6)	0,0006(6)	0,0027(6)
O36	0,0092(8)	0,0085(9)	0,0174(9)	-0,0016(6)	-0,0007(6)	0,0044(7)
O37	0,0143(8)	0,0118(10)	0,0057(7)	0,0048(7)	-0,0005(6)	-0,0002(7)
O38	0,0133(8)	0,0091(9)	0,0078(8)	0,0018(7)	0,0000(6)	0,0046(7)
O39	0,0093(7)	0,0064(9)	0,0086(7)	0,0007(6)	-0,0015(6)	0,0009(6)
O40	0,0092(8)	0,0132(10)	0,0111(8)	0,0056(7)	0,0000(6)	-0,0005(7)
O41	0,0170(8)	0,0103(10)	0,0098(8)	0,0010(7)	-0,0016(6)	0,0042(7)
O42	0,0135(8)	0,0130(10)	0,0091(8)	0,0041(7)	-0,0003(6)	0,0071(7)
O43	0,0127(8)	0,0100(9)	0,0083(8)	0,0011(7)	-0,0009(6)	0,0048(7)
O44	0,0222(9)	0,0173(11)	0,0071(8)	0,0114(8)	-0,0002(7)	0,0018(7)
O45	0,0150(8)	0,0111(10)	0,0071(8)	0,0059(7)	0,0009(6)	-0,0007(7)

## 9 Pulverdiffraktogramme

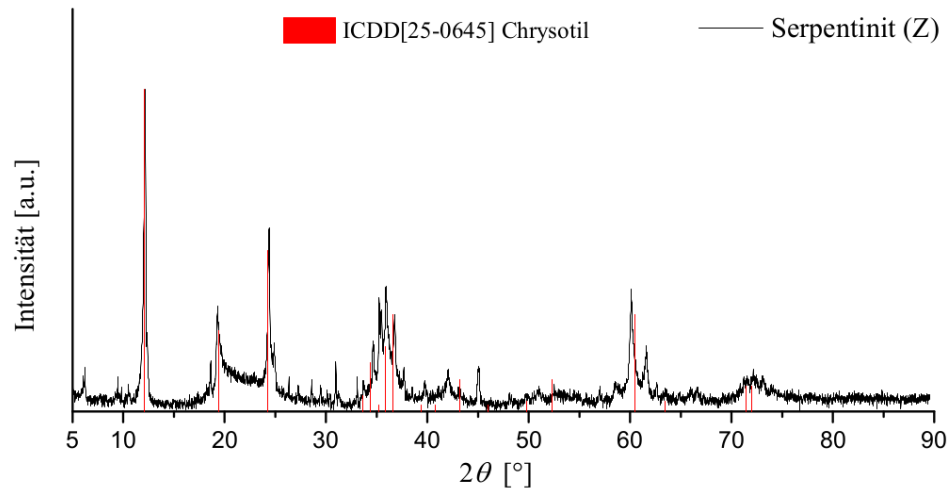


Abbildung 9.1: Pulverdiffraktogramm des Serpentin (Z) aus Zöblitz, Deutschland. Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ .

## 9 Pulverdiffraktogramme

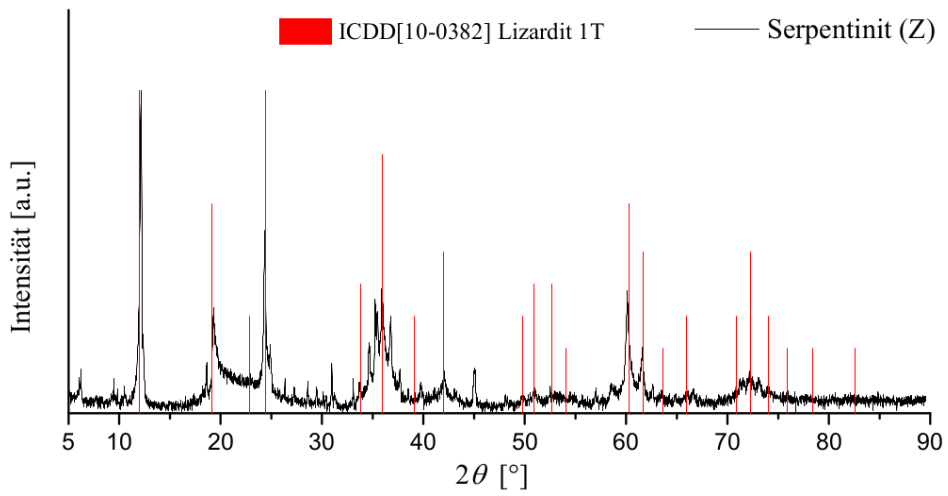


Abbildung 9.2: Pulverdiffraktogramm des Serpentin (Z) aus Zöblitz, Deutschland. Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ .

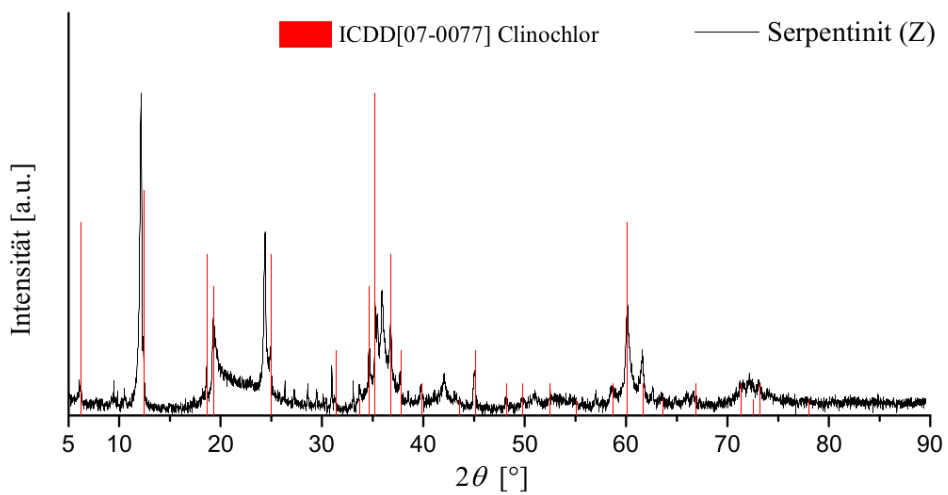


Abbildung 9.3: Pulverdiffraktogramm des Serpentin (Z) aus Zöblitz, Deutschland. Cu-K<sub>α1</sub>-Strahlung,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ .

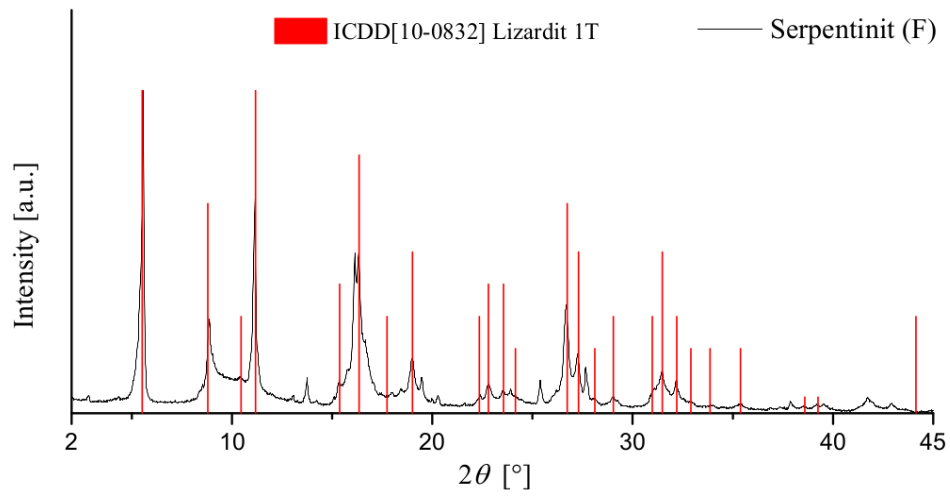


Abbildung 9.4: Pulverdiffraktogramm des Serpentinitegesteins (F) aus der Falcando Mine, Dominikanische Republik. Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$ .

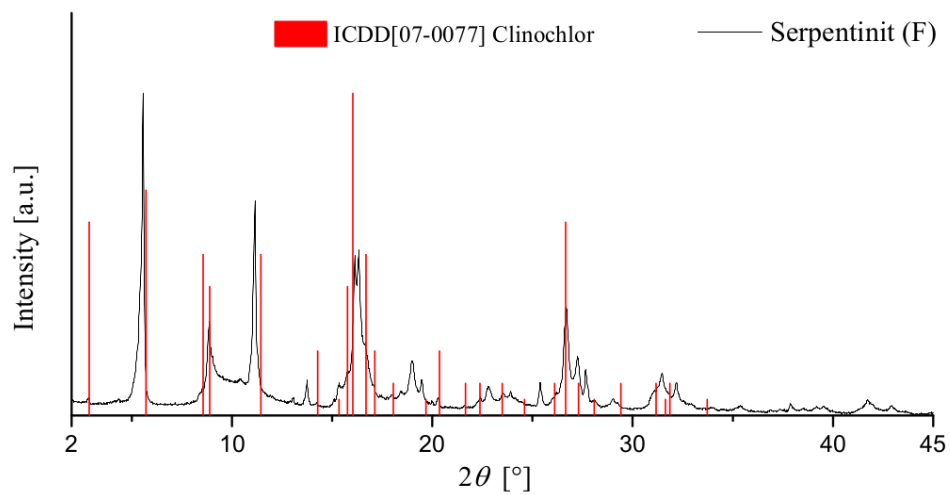


Abbildung 9.5: Pulverdiffraktogramm des Serpentinitegesteins (F) aus der Falcando Mine, Dominikanische Republik. Mo-K $\alpha_1$ -Strahlung,  $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$ .

## 9 Pulverdiffraktogramme

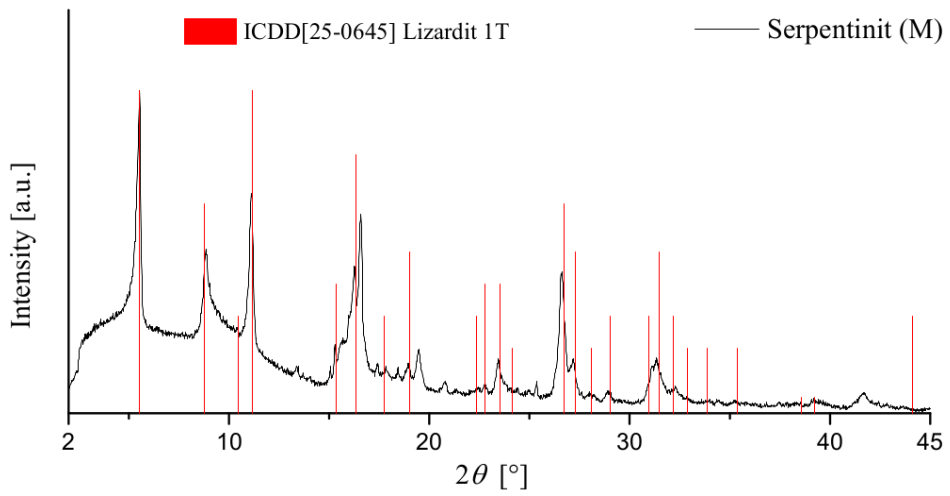


Abbildung 9.6: Pulverdiffraktogramm des Serpentin (M) aus dem Val Malenco, Italien. Mo-K<sub>α1</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$ .

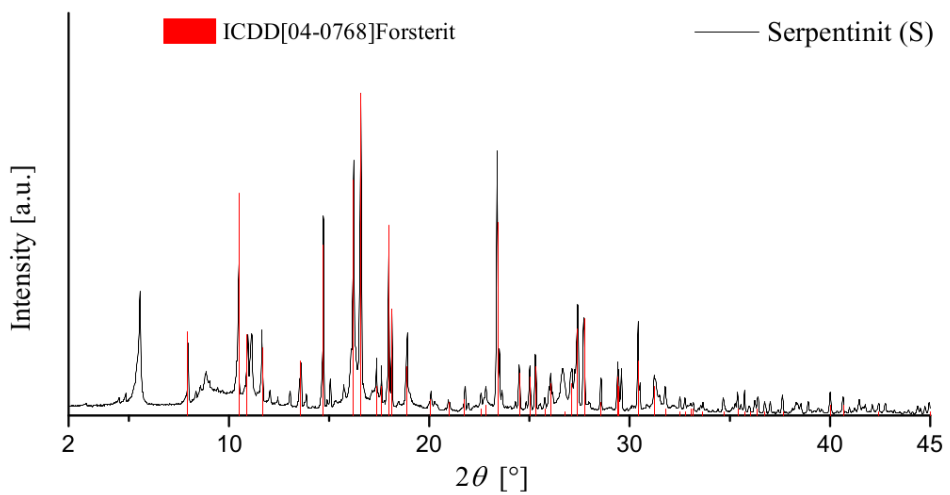


Abbildung 9.7: Pulverdiffraktogramm des Serpentin (S) aus der SIBELCO NOR-DIC Mine in Alvikvegen, Norwegen. Mo-K<sub>α1</sub>-Strahlung,  $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$ .



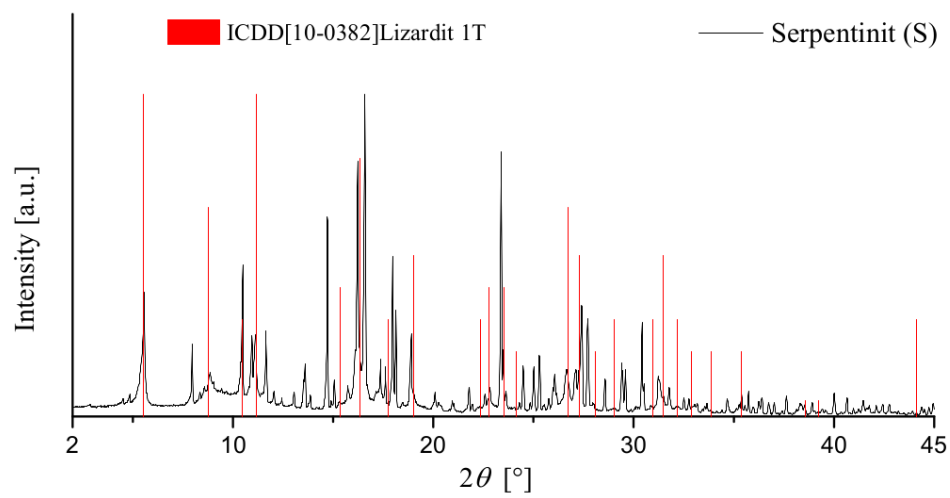


Abbildung 9.8: Pulverdiffraktogramm des Serpentinogesteins (S) aus der SIBELCO NORDIC Mine in Alvikvegen, Norwegen. Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $\lambda = 0,70930 \text{ \AA}$ .

## Literaturverzeichnis

- [1] WinXPOW, Version 3.0.2.1, *Stoe & Cie Darmstadt Germany* **2011**.
- [2] X-area, Version 1.56 und 1.76, *Stoe & Cie Darmstadt Germany* **2011**.
- [3] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014**, *5*, 345–352.
- [4] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786–790.
- [5] K. Brandenburg, H. Putz, *Crystal Impact GbR Postfach 1251 D-53002 Bonn Germany* **2005**.
- [6] U.S. Geological Survey, *Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey*, U.S. Geological Survey, <https://doi.org/10.3133/70180197>, **2017**.
- [7] Vitruv, *De architectura libri decem*, Vitruv, **0025**.
- [8] L. Vicat, *Experimentelle Untersuchungen über Baukalke, Betone und gewöhnliche Mörtel*, Didot, **1818**.
- [9] V. D. Zementwerke, *Zement-Taschenbuch*, **2002**.
- [10] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, Telford, London, **1997**.
- [11] Geological Survey of Israel Bulletin, *Geological Survey of Israel Bulletin* **1977**, *70*, 35.
- [12] H. Strunz, E. H. Nickel, *Mineralogical Tables*, 9. Aufl., Schweizerbart Sche Vlgsb., **2001**.
- [13] A. Wesselsky, O. M. Jensen, *Cement and Concrete Research* **2009**, *39*, 973–980.
- [14] J. Jeffery, *Acta Crystallographica* **1952**, *5*, 26–35.
- [15] M. Bigaré, A. Guinier, C. Mazières, M. Regourd, N. Yannaquis, W. Eysbl, T. H. Hahn, E. Woermann, *Journal of the American Ceramic Society* **1967**, *50*, 609–619.
- [16] N. I. Golovastikov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1975**, *20*, 441–445.
- [17] W. G. Mumme, *Neues Jahrb. Mineral. Mh.* **1995**, *4*, 145–160.
- [18] M. N. de Noirfontaine, F. Dunstetter, M. Courtial, G. Gasecki, M. Signes-Frehel, *Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials* **2003**, *218*, 8–11.

- [19] P. C. Donohue, L. Katz, R. Ward, *Inorganic Chemistry* **1965**, *4*, 306–310.
- [20] A. Il'inets, Y. Malinovskii, N. Nevskii, *Soviet Physics Doklady* **1985**, *30*, 191.
- [21] F. Nishi, Y. Takéuchi, IwaoMaki, *Zeitschrift fuer Kristallographie - Crystalline Materials* **1985**, *172*, 297–314.
- [22] Á. G. De La Torre, S. Bruque, J. Campo, M. A. G. Aranda, *Cement and Concrete Research* **2002**, *32*, 1347–1356.
- [23] Á. G. De la Torre, R. N. De Vera, A. J. M. Cuberos, M. A. G. Aranda, *Cement and Concrete Research* **2008**, *38*, 1261–1269.
- [24] M. F. Bräu, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, *636*, 2051–2051.
- [25] A. M. Utrap, Magisterarb., Technische Universität München, **2013**.
- [26] C. Le Quéré, R. M. Andrew, J. G. Canadell, S. Sitch, J. I. Korsbakken, G. P. Peters, A. C. Manning, T. A. Boden, P. P. Tans, R. A. Houghton, R. F. Keeling, S. Alin, O. D. Andrews, P. Anthoni, L. Barbero, L. Bopp, F. Chevallier, L. P. Chini, P. Ciais, K. Currie, C. Delire, S. C. Doney, P. Friedlingstein, T. Gkritzalis, I. Harris, J. Hauck, V. Haverd, M. Hoppema, K. Klein Goldewijk, A. K. Jain, E. Kato, A. Körtzinger, P. Landschützer, N. Lefèvre, A. Lenton, S. Lienert, D. Lombardozzi, J. R. Melton, N. Metzl, F. Millero, P. M. S. Monteiro, D. R. Munro, J. E. M. S. Nabel, S.-I. Nakaoka, K. O'Brien, A. Olsen, A. M. Omar, T. Ono, D. Pierrot, B. Poulter, C. Rödenbeck, J. Salisbury, U. Schuster, J. Schwinger, R. Séférian, I. Skjelvan, B. D. Stocker, A. J. Sutton, T. Takahashi, H. Tian, B. Tilbrook, I. T. van der Laan-Luijkx, G. R. van der Werf, N. Viovy, A. P. Walker, A. J. Wiltshire, S. Zaehle, *Earth System Science Data* **2016**, *8*, 605–649.
- [27] E. Dlugokencky, P. Tans, NOAA ESRL, ([www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)), **2017**.
- [28] Vereinte Nationen, Historic Paris Agreement on Climate Change, Pressekonferenz des 12. Dezembers, **2015**.
- [29] F. Ahnert, *Einführung in die Geomorphologie*, UTB GmbH, **2015**, 458 S.
- [30] K. Lackner, C. Wendt, D. Butt, E. Joyce Jr., D. Sharp, *Energy* **1995**, *20*, cited By 476, 1153–1170.
- [31] F. Goff, K. S. Lackner, *Environmental Geosciences* **1998**, *24*, 89–101.
- [32] B. T. Mossman, J. B. L. Gee, *The New England Journal of Medicine* **1989**.
- [33] A.-H. A. Park, Diss., The Ohio State University, **2005**.

- [34] H. Luschen, *Die Namen der Steine: Das Mineralreich im Spiegel der Sprache*, Ott Verlag, Thun, **1979**.
- [35] W. Wimmenauer, *Petrographie der magmatischen und metamorphen Gesteine*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1985**.
- [36] E. J. W. Whittaker, J. Zussman, *Mineralogical Magazine* **1956**, *31*, 107–126.
- [37] N. J. Page, *The American Mineralogist* **1968**, *53*, 201–216.
- [38] M. Mellini, P. F. Zanazzi, *European Journal of Mineralogy* **1989**, *1*, 13–20.
- [39] G. C. Capitani, M. Mellini, *American Mineralogist* **2006**, *91*, 394–399.
- [40] I. Krstanović, *Zeitschrift für Kristallographie* **1968**, *126*, 163–169.
- [41] I. Dódony, M. Pósfai, P. R. Buseck, *American Mineralogist* **2002**, *87*, 1443–1457.
- [42] T. F. Bates, L. B. Sand, J. F. Mink, *Science* **1950**, *111*, 512–513.
- [43] B. Mossman, J. Bignon, M. Corn, A. Seaton, J. Gee, *Science* **1990**, *247*, 294–301.
- [44] V. Romaka, A. Tkachuk, L. Romakaa, *Acta Crystallogr Sect E* **2008**.
- [45] M. Greiwe, T. Nilges, *Progress in Solid State Chemistry* **2014**.
- [46] S. H., N. H., K. H., *Monatshefte der Chemie* **1954**.
- [47] G. Zatorska, G. Dmytriv, V. Pavlyuk, A. Bartoszak, M. Jaskolski, *Journal of Alloys and Compounds* **2002**, *346*, 154–157.
- [48] W. Yang, Y. Zhan, M. Pang, C. Li, y. Du, *J. Phase. Quilib. Diffus.* **2011**, *32*, 435–440.
- [49] M. Setton, J. V. D. Spiegel, *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 193–197.
- [50] R. Mittal, S. Si, K. Gupta, *J. Less-Common Met.* **1987**, *60*, 75–82.
- [51] Y. V. Voroshilov, V. Markiv, E. Gladyshevskii, *Inorg. Mater.* **1967**, *3*, 1224–1228.
- [52] M. Möller, *Universität Münster* **1983**.
- [53] M. M. Shatruk, K. A. Kovnir, A. V. Shevelkov, I. A. Presniakov, B. A. Popovkin, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, PMID: 11671088, 3455–3457.
- [54] D. Pfister, K. Schäfer, C. Ott, B. Gerke, R. Pöttgen, O. Janka, M. Baumgartner, A. Efimova, A. Hohmann, P. Schmidt, S. Venkatachalam, L. van Wüllen, U. Schürmann, L. Kienle, V. Duppel, E. Parzinger, B. Miller, J. Becker, A. Holleitner, R. Wehrich, T. Nilges, *Advanced Materials* **2016**, *28*, 9783–9791.
- [55] U. Müller, *Acta Crystallographica Section B* **2017**.

- [56] T. Nilges, D. Pfister, C. Ott, K. Schäfer, M. Baumgartner, R. Wehrich, *Pat.*, WO2017008979 A1, WO Patent App. PCT/EP2016/063,615, **2017**.
- [57] L. M. A. Saleh, R. Dziedzic, A. M. Spokoyny, *ACS Central Science* **2016**, *2*, 685–686.
- [58] M. Baumgartner, R. Wehrich, T. Nilges, *Chemistry – A European Journal* **2017**, DOI 10.1002/chem.201700929.
- [59] X. Li, Y. Dai, Y. Ma, M. Li, L. Yu, B. Huang, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 8484–8492.
- [60] A. Utrap, N. Y. Xiang, T. Nilges, *Journal of Crystal Growth* **2017**, *475*, 341–345.
- [61] W. Reinders, S. de Lange, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1912**, *79*, 230–238.
- [62] H. S. van Klooster, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1912**, *79*, 223–229.
- [63] R. G. Dickinson, *Journal of the American Chemical Society* **1923**, *45*, 958–962.
- [64] R. A. Howie, W. Moser, I. C. Trevena, *Acta Crystallographica Section B* **1972**, *28*, 2965–2971.
- [65] N. Wiberg, A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [66] R. E. Wood, H. L. Ritter, *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 1763–1764.
- [67] T. Moeller, D. C. Edwards, R. L. Brandt, J. Kleinberg in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **1953**, S. 119–121.
- [68] A. Kabesh, R. S. Nyholm, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1951**, 3245–3252.
- [69] L. Gmelin, *Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie Band, Bd. 46 C1*, Springer Verlag, Berlin, **1972**.
- [70] W. Fischer, R. Gewehr, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1939**, *242*, 188–192.
- [71] M. W. Lister, L. E. Sutton, *Transactions of the Faraday Society* **1941**, *37*, 406–419.
- [72] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, **1975**.

## Literaturverzeichnis

Zur Wahrung der Priorität wurden die im Rahmen dieser Promotion angefertigten Veröffentlichungen folgend aufgelistet:

A yield-optimized access to double-helical SnIP via a Sn/SnI<sub>2</sub> approach

*A. Utrap, Ng Yan Xiang, Tom Nilges*

*J. Crystal Growth* **2017**, *475*, 341-345.

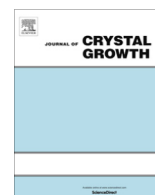
Phosphor, von rot bis Doppelhelix

*André Utrap, Tom Nilges*

*Nachr. aus der Chemie* **2017**, *65*, 430-433. Veröffentlicht.

Im Rahmen dieser Promotion wurden folgende Tagungen, Konferenzen und Workshops besucht:

Hemdsärmelkolloquium	2014	Universität Köln
	2015	Technische Universität München
	2016	Karlsruhe Institut of Technology
	2017	Universität Augsburg
AMS Winterschool	2014	Hirschegg
AMS Winterschool	2015	Hirschegg
8th Workshop on Aperiodic Crystals	2015	Universität Bayreuth
Jana2006 Workshop at FRM II	2014	FRM2 Garching b. München
MLZ Workshop Crystal structure solution using FOX	2015	Gate Garching b. München



# A yield-optimized access to double-helical SnIP via a Sn/SnI<sub>2</sub> approach



André Utrap<sup>a</sup>, Ng Yan Xiang<sup>b</sup>, Tom Nilges<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Technische Universität München, Department of Chemistry, Lichtenbergstraße 4, 85748 Garching b. München, Germany

<sup>b</sup> Technical University of Munich Asia, Singapore Institute of Technology, SIT@SP Building 510 Dover Road #05-01, Singapore 139660, Singapore

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 8 May 2017

Received in revised form 6 July 2017

Accepted 20 July 2017

Available online 21 July 2017

Communicated by D.W. Shaw

### Keywords:

A1. Growth models

A2. Growth from vapor

B1. Phosphides

B1. Halides

B1. Tin compounds

B2. Semiconducting ternary compound

## ABSTRACT

Herein we report on the optimized synthesis process of SnIP, the first inorganic double helix compound which shows high mechanical flexibility, a strong tendency for cleavage or delamination and intriguing electronic properties. In this work we analyzed the influence of SnI<sub>2</sub> as a reaction promotor or mineralizer compound for the synthesis of SnIP. In previous studies Sn/SnI<sub>4</sub> was used as a precursor and chemical transport agent for the SnIP synthesis but significant amounts of non-reacted tin halide (SnI<sub>2</sub> and SnI<sub>4</sub>) remained after the formation of the target compound reducing its quality and yield. Significantly less tin halide residue can be observed which suggests a reduction of side-reactions. While the Sn/SnI<sub>4</sub> couple works perfectly for the synthesis of the two-dimensional material phosphorene precursor black phosphorus the Sn/SnI<sub>2</sub> couple is beneficial for the one-dimensional ternary polyphosphide SnIP. These results strongly encourage the theory of SnI<sub>2</sub> as the important reaction intermediate in the synthesis of covalently-bonded polyphosphide substructures and element allotropes at elevated temperatures.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In 2016, SnIP was introduced as the first atomic-scale, pure inorganic double helical compound featuring a new structure type in main group inorganic chemistry [1]. SnIP shows a hexagonal rod array of double helices, formed by an inner phosphorus helix and an outer tin iodine helix (Fig. 1 lower part). It can be classified as a one-dimensional chain compound according to symmetry considerations [2]. The double helices are characterized by covalent intra- and van der Waals-like intermolecular binds resulting in a variety of useful properties. The weak van der Waals type intra-chain interactions leads to a pronounced fiber-like behavior which results in a strong cleavage tendency. This feature gives access to one-dimensional double helical fibers of only a few nano meter in diameter. The SnIP bandgap of 1.86 eV for example together with its chemical and mechanical stability shows great prospect for usage in photocatalysis, sensors or nanostructured electronics [3]. These and other cutting edge applications, some of which have already been patented, encouraged us to take a closer look at its formation and synthesis parameters [4].

More than 20 structure *MXPn* homologues, with *M* = group 14 elements, *X* = group 17 elements and *Pn* = group 15 elements have been predicted based on quantum chemical calculations [5]. However, none of them have been synthesized yet. Because of these

intriguing features and perspectives it may be worthwhile to optimize the synthesis route and search for novel approaches to it.

The SnIP synthesis is most likely based on chemical gas phase transport. At the reaction temperature of 650 °C (923 K) which is commonly used, both, phosphorus and the tin halides, are predominantly transferred into the gas phase where the phase formation takes place. The general field of transport reactions is well established and pioneered by Schäfer in the 1960s [6]. The most crucial aspects for transport reactions are the choice of a suitable transport agent and the temperature gradient [7]. Many studies deal solely with the evaluation of good transport compounds or synthesis conditions. Metal halides often provide the needed volatility and chemical reactivity to fabricate transition metal and main group polypnictides. [8–13]. A continuous progress has been made in the past years leading to low-dimensional semiconductors and an easy access to element allotropes [14–16]. Especially the synthesis of the phosphorene precursor black phosphorus has been widely optimized under the framework of the mineralizator concept by varying different mineralizator additives [17].

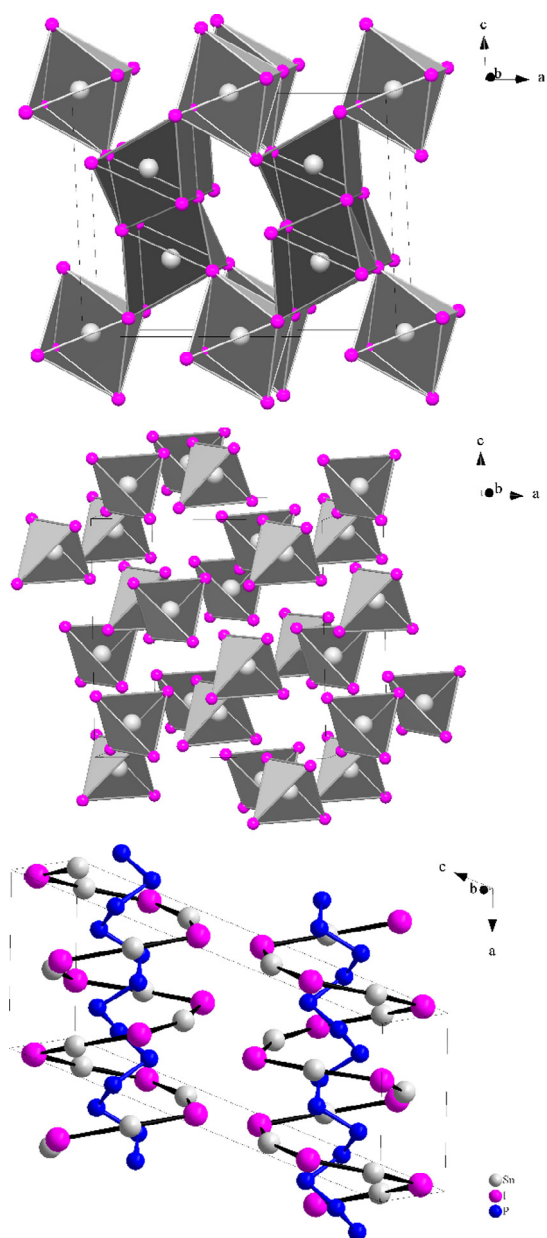
## 2. Materials and methods

### 2.1. Synthesis of SnI<sub>2</sub>

We prepared SnI<sub>2</sub> using a slightly modified synthesis route of Howie et al. as described in Brauers Handbook of Preparative Inorganic Chemistry [18,19].

\* Corresponding author.

E-mail address: [tom.nilges@lrz.tu-muenchen.de](mailto:tom.nilges@lrz.tu-muenchen.de) (T. Nilges).



**Fig. 1.** Crystal structure sections of  $\text{SnI}_2$  (upper),  $\text{SnI}_4$  (middle), and  $\text{SnIP}$  (lower). Upper part: Structure of  $\text{SnI}_2$  featuring 2/3 tin (gray) positions in octahedral iodine (violet) coordination and 1/3 tin positions in a mono capped trigonal prism iodine coordination. ( $C2/m$  (12),  $a = 14.17(5)$  Å,  $b = 4.53(2)$  Å,  $c = 10.87(4)$  Å,  $\beta = 92.0(2)^\circ$ ) [19]. Middle part: Structure of  $\text{SnI}_4$  featuring isolated  $\text{SnI}_4$  tetrahedrons with tin (gray) surrounded by iodine (violet) connected by van der Waals forces. ( $Pa\bar{3}$  (2 0 5),  $a = 12.23$  Å) [25]. Lower part: Structure of  $\text{SnIP}$  featuring a hexagonal rod array of alternately clockwise and anti-clockwise twisting double helices, formed by an inner phosphorus (blue) helix and an outer tin (gray) iodine (violet) helix. ( $P2/c$  (13),  $a = 7.934$  Å,  $b = 9.802$  Å,  $c = 18.439$  Å,  $\beta = 110.6^\circ$ ) [1]. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$\text{SnI}_2$  was prepared by dissolving 10 g Sn pellets (84.25 mmole, 99.999%, Chempur) and 14 g crystalline iodine (110.32 mmole, 99.8%, Chempur) in 90 mL 2 M hydrochloric acid. The apparatus was connected to a Schlenk line and operated under an inert gas atmosphere (Argon, 99.9%). After a few minutes the solution was then heated to reflux at  $100^\circ\text{C}$  (373 K) for approximately 3 h. Afterwards, the still hot, bright yellow solution was vacuum filtered to remove any residual elemental tin. After cooling to room temperature the resulting red crystals were separated from the

solution through a glass filter and carefully washed with highly diluted hydrochloric acid ( $\sim 0.1$  M). The crystals were dried in vacuum and further handled in a glove-box in an inert atmosphere (Argon, 99.9%).

## 2.2. Synthesis of SnIP

In accordance with the classical mineralizer assisted synthesis [1] but accounting for the different tin halide precursor, 33.6 mg (1.10 mmole, 99.999%, Chempur) finely ground red phosphorus, 64.4 mg (0.65 mmole, 99.999%, Chempur) tin pellets and 202.0 mg (0.65 mmole)  $\text{SnI}_2$  are sealed in evacuated fused silica ampoules (inner diameter 8 mm, glass thickness 1 mm). The ampoules (lengths of ampoule 1: 8.0 cm; ampoule 2: 7.5 cm, ampoule 3: 6.8 cm, ampoule 4: 6.9 cm, ampoule 5: 7.0 cm) are stacked horizontally in a muffle furnace and heated to  $650^\circ\text{C}$  (923 K) in 8 h. An estimated temperature gradient on 20 K were present at that final temperature between the position of starting material placement (hot side) and the other end (cold side) of the ampoule. After keeping the reaction at this temperature for 5 h a slow cooling process ( $\sim 1.3$  K/h) to room temperature is started to facilitate an effective crystallization process. Ampoules containing a synthesis with the classical precursor  $\text{SnI}_4$  were added to the same furnace and reaction condition, acting as reference material.

## 2.3. Powder X-ray phase analysis (PXRD)

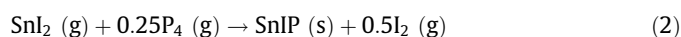
For phase analysis by power X-ray diffraction we used a STOE STADI P diffractometer with  $\text{CuK}\alpha 1$ -radiation ( $\lambda = 1.54051$  Å), a Ge(1 1 1)-monochromator and a DECTRIS MYTHEN DCS 1 K detector in transmission mode. The measurements cover a  $2\theta$ -range of  $5$ – $90^\circ$  with a step size of  $0.1^\circ$  and an exposure time of 30 s per step. The complete measurement time was 8.5 h. Ground samples were embedded between two layers of 3 M Scotch Magic Tape 810 and fixated in flat bed sample holders.

## 2.4. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

Semi-quantitative elemental analysis was conducted using a JEOL JCM 6000Plus NeoScope Benchtop with an OXFORD X-MAX EDX and a JEOL JED 2200 BEI detector. The acceleration voltage was 15 kV for all measurements. Samples were fixated on a carbon carrier film on top of a carbon sample holder.

## 3. Results and discussion

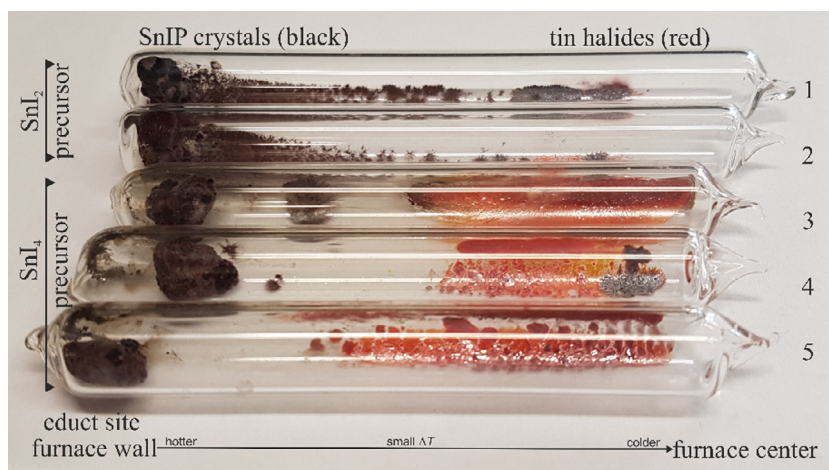
$\text{SnIP}$  was successfully prepared from the elements in ideal amounts to form small crystals [1]. Large aspect ratios for the needle-shaped  $\text{SnIP}$  can be achieved by using Sn and  $\text{SnI}_4$  in a mineralizer-assisted short way transport reaction. This synthesis method has been established earlier on for polyphosphides [17,20,21]. In the first study on  $\text{SnIP}$ ,  $\text{SnI}_4$  was chosen as a reaction promoter to avoid impurities other than the ones needed for  $\text{SnIP}$  [1] adapted from the mineralizer-assisted route to the phosphorene precursor black phosphorus [14,17,20,21]. However, taking a look at the most likely reaction path to  $\text{SnIP}$ , the comproportionation reaction of solid Sn and  $\text{SnI}_4$  (Eq. (1)) has to occur before the formation of  $\text{SnIP}$  can take place. In Eqs. (1)–(3) the whole set of gas phase driven reactions are summarized.



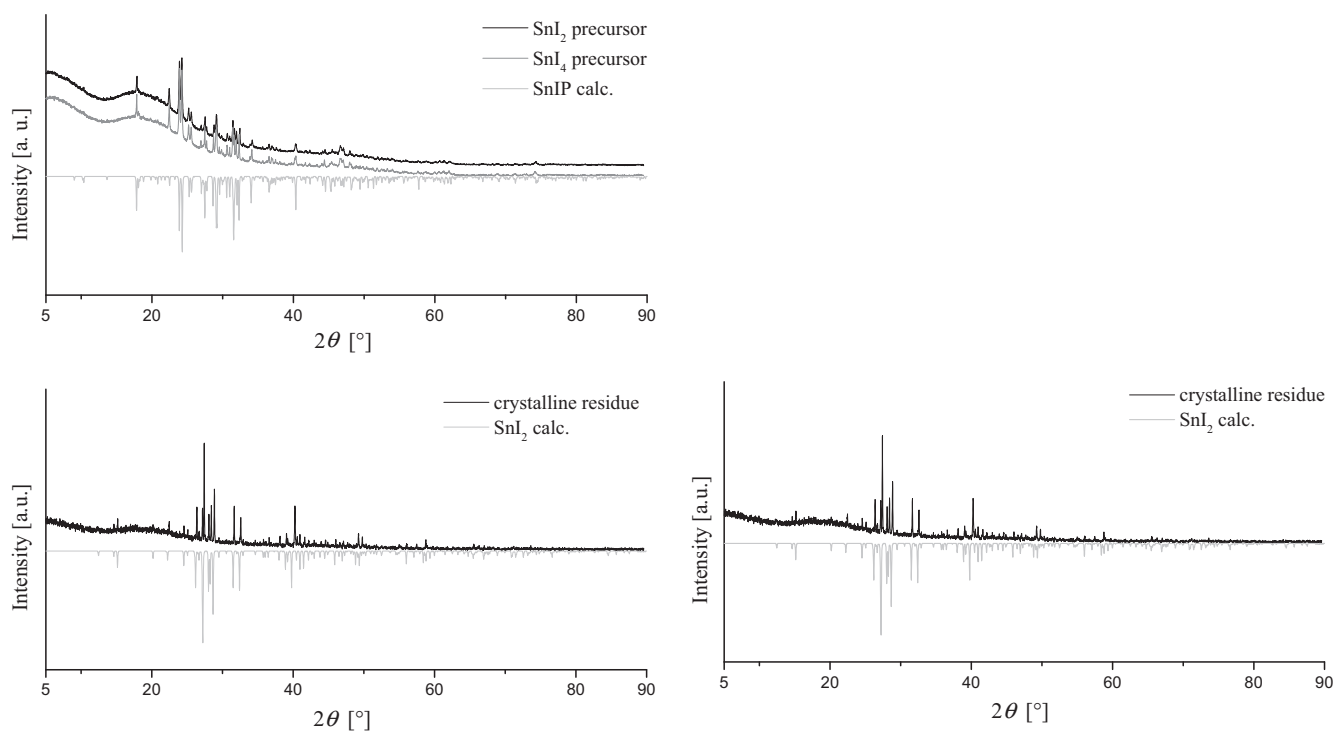


The binary system tin-iodine was nicely described by Reinders, de Lange, and van Klooster in 1912, the latter deeming the previous works done on it as “confused and contradictory” [22–24]. Especially, the relationship of  $\text{SnI}_2$  and  $\text{SnI}_4$  is extensively discussed as there is a complex equilibrium between them.  $\text{SnI}_4$  is a highly volatile molecular phase. Its solid form comprises individual tin-halide tetrahedrons with only van der Waals interactions between them, resulting in cubic unit cell. [25] ( $P\bar{a}3$  (No. 205),  $a = 12.23 \text{ \AA}$ ; (Fig. 1 middle part). It melts at  $143 \text{ }^\circ\text{C}$  (416 K) to a liquid with little to no difference in density [26]. At a temperature higher than the boiling point of  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  (613 K), a gas phase with isolated monomeric  $\text{SnI}_4$

tetrahedrons is formed [27]. However, sublimation starts at room temperature and complete transport over time can be observed at  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  (453 K) [27]. At  $148 \text{ }^\circ\text{C}$  (421 K),  $\text{SnI}_4$  has a vapor pressure of 4.1 torr [28].  $\text{SnI}_2$ , due to its unique crystal structure, is less volatile. It crystallizes monoclinically in space group  $C2/m$ , with strong covalent bonds throughout the structure. ( $C2/m$  (12),  $a = 14.17(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.53(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.87(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.0(2)^\circ$ ) Two distinct tin environments can be observed with 6 and 7 iodine neighbors on a  $2b$  and  $4i$  Wyckoff position, respectively. The first one is an octahedral arrangement of iodine around tin with small deviation from perfect symmetry. These octahedron form a string by bonding of edges



**Fig. 2.** Silica ampoules after a successful SnIP synthesis. The left part of each ampoule contained the educts and was placed close to the furnace wall. The right part faced towards the center of the furnace and was subsequently a bit colder, resulting in a small temperature gradient in the ampoule. Ampoules 1 and 2 contained  $\text{SnI}_2$  as reaction promotor. Ampoules 3–5 were loaded with  $\text{SnI}_4$  as precursor species. Different lengths (and slightly different temperature gradients) were applied to check the effectiveness of the vapor transport of SnIP and residual tin halide.



**Fig. 3.** Results from X-ray powder phase analysis. Upper part: SnIP from the reaction with  $\text{SnI}_2$  (black) and  $\text{SnI}_4$  (dark gray) as precursor. The calculated diffraction pattern, based on reported SnIP single crystal data [1] is shown with negative intensities (light gray). Lower part: Red crystalline  $\text{SnI}_2$  residue, taken from the right side of ampoules 3–5 (black). The calculated diffraction pattern, based on literature is shown with negative intensities (light gray). ( $\text{CuK}\alpha_1$ -radiation,  $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$  for both parts).

along the crystallographic *b*-axis. The second coordination sphere is a mono capped trigonal prism of iodine around tin. These form a double strand along the *b*-axis with the capped atom incorporated into the coupled strand. The octahedron string is connected to four double strands by two opposing edges and two opposing corners. (Fig. 1 upper part). It is not quite clear whether a second allotrope exists or not with contradictory findings by different authors [24].

SnI<sub>2</sub> melts at 320 °C (593 K) and boils at 720 °C (993 K) [22]. At 438 °C (711 K) the vapor pressure is only 5 torr [29]. It is however highly prone to oxidization to tin(IV) especially in the presence of even trace amounts of water. In the gas phase SnI<sub>2</sub> exists as monomeric angulated molecules with an angle of 95° [30].

A reliable procedure to produce pure SnI<sub>2</sub> without SnI<sub>4</sub> or other impurities is by dissolving elemental iodine and Sn in hydrochloric-acid and heating until crystal precipitation. Afterwards, the crystals have to be handled and dried in an inert atmosphere [22]. A detailed description of the SnI<sub>2</sub> synthesis used in this work can be found in Section 2.1.

Despite its high reactivity Reinders and de Lange note that SnI<sub>2</sub> is indeed a stable compound, as it is the product of a comproportionation reaction between elemental tin and SnI<sub>4</sub> (Eq. (1)). At 360 °C (633 K) a noticeable reaction of tin and SnI<sub>4</sub> to SnI<sub>2</sub> can be observed, although the process is stated to be quite slow [22]. This explains why literally no reports can be found dealing with the formation of SnI<sub>2</sub>. If reactions between elemental tin and iodine are discussed, they mostly mention SnI<sub>4</sub> instead of SnI<sub>2</sub>. The formation of SnI<sub>4</sub> is much quicker and only after a long time one would get noticeable amounts of SnI<sub>2</sub> (Eq. (3)). Klooster stated that higher temperatures favor the comproportionation [23].

Based on these observations the formation of SnIP is likely dependent on the formation of SnI<sub>2</sub>. By comproportionation the elemental tin reacts with the precursor SnI<sub>4</sub> to SnI<sub>2</sub> which forms, together with P<sub>4</sub> molecules in the gas-phase, SnIP and one equivalent of iodine is set free. It reacts with elemental tin first to SnI<sub>4</sub> then to SnI<sub>2</sub>, thus completing a reaction circle until the reaction is complete (cf. Eqs. (1)–(3)).

Putting SnI<sub>2</sub> directly into the synthesis procedure might improve the formation. Choosing SnI<sub>2</sub> as an already available precursor should benefit the reaction in two ways:

1. It reduces the amount of elemental tin necessary for the reaction as more tin is already in a chemically more reactive and accessible SnI<sub>2</sub> state.
2. Less amount of elemental Sn has to be pre-reacted prior to the SnIP formation. The *ex situ* formed SnI<sub>2</sub> facilitate the formation of SnIP as compared with the slow comproportionation of Sn and SnI<sub>4</sub> to SnI<sub>2</sub>

Only 50% of tin needs to participate in the comproportionation reaction, compared to 100% in the original synthesis route. A quicker reaction with less side reactions should occur.

The results of a successful synthesis are shown in Fig. 2. On the left side of each ampoule, where the educts were placed, a spherical bulk of SnIP can be found. Next to it, along the ampoule wall large crystal bundles of SnIP are grown by chemical vapor transport. On the right side of ampoule 3–5, residual SnI<sub>2</sub> crystals con-

joined with small SnIP ones can be found (cf. PXRD analyses as shown in Fig. 3 lower part). This side was located at the colder center of the furnace chamber, resulting in a small temperature gradient of approximately 40 K within the ampoule at the final temperature before the cool down.

A noticeable difference can be observed regarding the quantity of residual tin halides. Ampoules 1 and 2 containing Sn/SnI<sub>2</sub> as precursor show no visible amounts of residual tin halides after a successful synthesis in contrast to ampoules 3–5 where Sn/SnI<sub>4</sub> was applied. The amount of residual tin halides as estimated based on the area of residual tin halides at the top of the reaction ampoule (and assuming a similar thickness of deposition) is larger than >95 atomic %. This finding promotes the beneficial impact of Sn/SnI<sub>2</sub> as a precursor system on the synthesis of SnIP. Based on this modified synthesis approach, a phase pure synthesis of SnIP

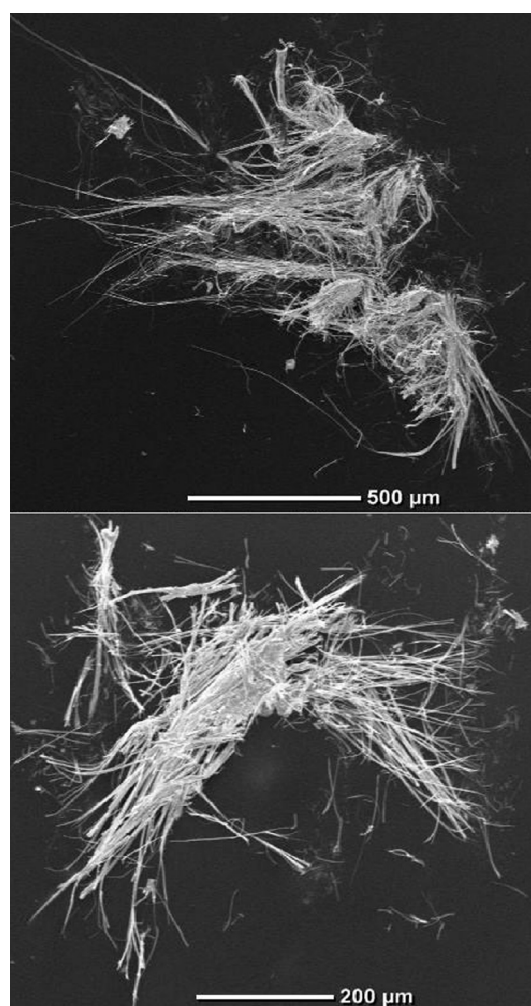


Fig. 4. Upper part: SEM picture of SnIP synthesized with Sn/SnI<sub>4</sub> as precursor, 15 kV acceleration voltage at 110× magnification. Lower part: SEM picture of SnIP synthesized with Sn/SnI<sub>2</sub> as precursor, 15 kV acceleration voltage at 55× magnification.

**Table 1**  
Comparison of the unit cell parameters of SnIP, taken from the original publication [1] which was acquired by X-ray single crystal diffractometry and X-ray powder phase analyses of the samples got from Sn/SnI<sub>4</sub> and Sn/SnI<sub>2</sub> procedures.

Sample	Space group	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>β</i> [°]
Lit.[1]	<i>P2/c</i> (13)	7.934	9.802	18.439	110.6
SnI <sub>2</sub> prec.	<i>P2/c</i> (13)	7.936(7)	9.800(4)	18.452(8)	110.11(7)
SnI <sub>4</sub> prec.	<i>P2/c</i> (13)	7.936(4)	9.800(3)	18.436(5)	110.02(3)

is possible. The pure product can be used for any application without further isolation or purification step which was not possible by using the classical synthesis approach. This finding is of great benefit for the fabrication of mechanically or chemically delaminated SnIP double helix fibers after the optimized synthesis procedure which are necessary to address quantum confinement one-dimensional semiconductor fibers of SnIP.

To verify the quality of the resulting SnIP crystals, X-ray powder diffraction (PXRD) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) were conducted on SnI<sub>2</sub> facilitated samples (ampoule 1 and 2) and were compared to reference material (ampoule 3–5).

A comparison of both synthesis routes to the calculated pattern based on single crystal diffraction verifies an identical SnIP phase with no discernable shift in cell parameters (Fig. 3).

Our refined cell parameters are: (P2/c (13),  $a = 7.936(7)$  Å,  $b = 9.800(4)$  Å,  $c = 18.452(8)$  Å,  $\beta = 110.11(7)^\circ$ ) for Sn/SnI<sub>2</sub> facilitated SnIP and (P2/c (13),  $a = 7.936(4)$  Å,  $b = 9.800(3)$  Å,  $c = 18.436(5)$  Å,  $\beta = 110.02(3)^\circ$ ) for Sn/SnI<sub>4</sub> facilitated SnIP. An overview of the unit cell parameters can be found in Table 1.

This result is also validated by EDS which gives for both samples the same atomic percentage (P = 39(4) at.%, Sn = 33(4) at.%, I = 28(4) at.%). It is frequently observed for semi-quantitative EDS measurements of SnIP to display an increased phosphorus and a reduced iodine amount.

Scanning electron microscopy (SEM) pictures taken during the EDS measurement show the same crystal habitus for both samples (Fig. 4).

#### 4. Conclusion

SnI<sub>2</sub> in combination with Sn is a suitable precursor for the SnIP synthesis. Similar to the previously reported Sn/SnI<sub>4</sub> precursor system, an identical SnIP phase with no compositional change or modulations of cell parameters occurs. However, a significant reduction of tin halide side phases and an improvement of yield has been observed for the Sn/SnI<sub>2</sub> couple. The slow comproportionation reaction of Sn and SnI<sub>4</sub> to SnI<sub>2</sub>, prior to the SnIP formation, has been replaced by an *ex situ* synthesis of SnI<sub>2</sub>, which acts as a reactive precursor and transport agent instead. In the light of possible applications for SnIP this optimized synthesis procedure can be of benefit.

#### Acknowledgement

The support by the DFG is gratefully acknowledged. A.U. thanks the TUM Graduate School for financial support.

#### References

- [1] D. Pfister, K. Schäfer, C. Ott, B. Gerke, R. Pöttgen, O. Janka, M. Baumgartner, A. Efimova, A. Hohmann, P. Schmidt, S. Venkatachalam, L. van Wüllen, U. Schürmann, L. Kienle, V. Duppel, E. Parzinger, B. Miller, J. Becker, A. Holleitner, R. Wehrich, T. Nilges, Inorganic double helices in semiconducting SnIP, *Adv. Mater.* 28 (2016) 9783–9791.
- [2] U. Müller, Die Symmetrie von Spiralketten, *Acta Cryst.* B73 (2017) 443–452.
- [3] L.M.A. Saleh, R. Dziedzic, A.M. Spokoyny, An inorganic twist in nanomaterials: making an atomically precise double helix, *ACS Cent. Sci.* 2 (2016) 685–686.
- [4] Patent Technische Universität München, Inorganic Semiconducting Compounds, WO 2017/008979 A1, 2017.
- [5] M. Baumgartner, R. Wehrich, T. Nilges, Inorganic SnIP-type double helices in main group chemistry, *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 6452–6457.
- [6] H. Schäfer, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1962.
- [7] Michael Binnewies, Robert Glaum, Marcus Schmidt, Peer Schmidt, *Chemical Vapor Transport Reactions*, DeGruyter, Berlin, 2012.
- [8] M. Bawohl, T. Nilges, Phosphorus rich d<sup>10</sup> ion polyphosphides and selected materials, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 641 (2015) 304–310.
- [9] C. Grotz, K. Schäfer, M. Baumgartner, R. Wehrich, T. Nilges, 1D-[P<sub>15</sub>] tubes in layered semiconducting AgP<sub>15</sub>, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 10794–10800.
- [10] K. Schäfer, K. Köhler, F. Baumer, R. Pöttgen, T. Nilges, Synthesis and structure determination of the first lead arsenide phosphide Pb<sub>2</sub>As<sub>x</sub>P<sub>14-x</sub> ( $x \sim 3.7$ ), *Z. Naturforsch. B* 71 (2016) 603–609.
- [11] C.C. Stoumpos, L. Mao, C.D. Malliakas, M.G. Kanatzidis, Structure-band gap relationships in hexagonal polytypes and low-dimensional structures of hybrid tin iodide perovskites, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 56–73.
- [12] E. Ahmed, M. Ruck, Homo- and heteroatomic polycations of groups 15 and 16. Recent advances in synthesis and isolation using room temperature ionic liquids, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2892.
- [13] R. Pöttgen, W. Hönl, H.G. von Schnering, in: R.B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, vol. VIII, second ed., Wiley, Chichester, 2005.
- [14] S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, Au<sub>3</sub>SnP<sub>7</sub>@Black phosphorus: an easy access to black phosphorus, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 4028–4035.
- [15] N. Eckstein, A. Hohmann, T. Nilges, P. Schmidt, Synthesis and phase relations of single-phase fibrous phosphorus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639 (2013) 2741–2743.
- [16] O. Osters, T. Nilges, F. Bachhuber, F. Pielhofer, R. Wehrich, M. Schöneich, P. Schmidt, Synthese und Identifizierung metastabiler Verbindungen: schwarzes Arsen – Fiktion oder Wirklichkeit?, *Angew. Chem.* 124 (2012) 3049–3052; *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 2994–2997.
- [17] T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeifer, A fast low-pressure transport route to large black phosphorus single crystals, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1707–1711.
- [18] Georg Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975.
- [19] R.A. Howie, W. Moser, I.C. Trevena, The crystal structure of tin(II) iodide, *Acta Cryst. B* 28 (1972) 2965–2971.
- [20] S. Lange, M. Bawohl, R. Wehrich, T. Nilges, Mineralisator-Konzept für Polyphosphide: Cu<sub>2</sub>P<sub>20</sub> und Cu<sub>5</sub>InP<sub>16</sub>, *Angew. Chem.* 120 (2008) 5736–5739; *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 5654–5657.
- [21] M. Köpf, N. Eckstein, D. Pfister, C. Grotz, I. Krüger, M. Greiwe, T. Hansen, H. Kohlmann, T. Nilges, Mineralisator-Konzept für polyphosphide: Cu<sub>2</sub>P<sub>20</sub> und Cu<sub>5</sub>InP<sub>16</sub>, *J. Crystal Growth* 405 (2014) 6–8.
- [22] W. Reinders, S. de Lange, Das system Zinn-Jod, *Z. Anorg. Chem.* 79 (1912) 230–238.
- [23] H.S. van Kloosters, Über das system Zinn und Jod, *Z. Anorg. Chem.* 79 (1912) 223–229.
- [24] L. Gmelin, *Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie Band 46 C1*, Springer Verlag, Berlin, 1972, pp. 443–492.
- [25] R.G. Dickinson, The crystal structure of tin tetra-iodide, *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 958–962.
- [26] R.E. Wood, H.L. Ritter, X-Ray studies of fused salt systems. III. Tin(IV) iodide, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1763–1764.
- [27] T. Moeller, D.C. Edwards, R.L. Brandt, J. Kleinberg, Tin(IV) Iodide, *Inorg. Syn.* New York, 1953.
- [28] A. Kabesh, R.S. Nyholm, 716. Studies in co-ordination chemistry. Part X. The vapour pressure and heats of vaporisation of the stannic halides, *J. Chem. Soc.* (1951) 3245–3252.
- [29] W. Fischer, R. Gewehr, Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 13. Sättigungsdrucke von Zinn II-halogeniden, *Z. Anorg. Chem.* 242 (1939) 188–192.
- [30] M.W. Lister, L.E. Sutton, The investigation by electron diffraction of some dihalides of cadmium, tin and lead, *Trans. Faraday Soc.* 37 (1941) 406–419.



150 Jahre  
GDCh

# Nachrichten

aus der Chemie



03 | 2017

Zeitschrift der  
Gesellschaft  
Deutscher  
Chemiker

65. Jahrgang  
März 2017  
S. 217 - 412

**Trendberichte 2016**

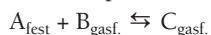


## Phosphor, von rot bis Doppelhelix

André Utrap, Tom Nilges

*Durch Reaktionen zwischen Festkörper und Gasphase lassen sich Phosphorverbindungen kinetisch kontrolliert herstellen. Deren Strukturen reichen von molekular über Schichten bis zu Spiralen. Daraus resultieren interessante physikalische Eigenschaften: Sie sind Supraleiter oder lassen sich um 180° biegen.*

◆ Die über die Gasphase verlaufende Transportreaktion<sup>1)</sup>



eignet sich besonders, um in Reaktionszeiten von wenigen Minuten bis einigen Tagen reine Verbindungen in sehr guter Kristallqualität und in einkristalliner Form herzustellen. Auch Phosphorallotrope und -modifikationen sowie etliche binäre und ternäre Phosphide und Polyphosphide sind über diesen Syntheseweg zugänglich. In der Regel verwendet man Halogene, Interhalogenverbindungen oder Metallhalogenide für diese Umsetzungen, da sie eine ausreichende Transportrate garantieren.

### Kurzreichweitentransport von Phosphorallotropen

◆ In den letzten Jahren wurden verstärkt Metallhalogenide eingesetzt, um Elementallotrope des

Phosphors darzustellen oder ineinander umzuwandeln. Dazu eignet sich das Mineralisatorkonzept.<sup>2)</sup> Dabei werden durch Kurzreichweitentransport oder Kristallisationsvermittlung unterschiedliche Elementallotrope erzeugt. Kristallisationsvermittlung heißt, dass das Produkt durch das eingesetzte Metallhalogenid auf dem Reaktionsgefäßboden auskristallisiert. Die resultierenden Phosphorallotrope sind rein, kristallin und einfach erhältlich, sodass sie für Anwendungen infrage kommen (Abbildung 1).

Mit  $\text{CuCl}_2$  entsteht aus amorphem rotem Phosphor über das Mineralisatorkonzept reiner, faserförmiger, roter Phosphor.<sup>3)</sup> Diese auch

als Ruck'scher Phosphor bezeichnete Verbindung ist ähnlich wie der violette oder Hittorf'sche Phosphor<sup>4)</sup> photokatalytisch aktiv und eignet sich, um Wasserstoff aus Wasser zu erzeugen.<sup>5)</sup>

Mit schwarzem Phosphor lassen sich Monoschichten herstellen, die in Anlehnung an Graphen auch als Phosphoren bezeichnet werden, ohne jedoch Doppelbindungen zu enthalten. Zugänglich sind die Monoschichten durch mechanische, chemische oder elektrochemische Delamination.<sup>6)</sup> Bei der Synthese schwarzen Phosphors eignet sich besonders  $\text{SnI}_2$  als Transportmittel. Schon im Jahr 2007 wurde diese Reaktion erstmals beschrieben, bei den Synthesetemperaturen von et-

### QUERGELESEN

- » Die erste anorganische Doppelhelixverbindung ist aus atomaren SnI- und P-Helices aufgebaut. Die Verbindung eignet sich als flexibles Halbleitermaterial für Displays, Solarzellen oder Sensoren.
- » Werden 83 Prozent des Phosphors in Phosphoren durch Arsen ausgetauscht, entsteht Multischicht- $\text{As}_{0,83}\text{P}_{0,17}$ , das einen bisher unzugänglichen Bandlückenbereich abdeckt.
- » Metallhalogenide sind effiziente Transportreagenzien, um anorganische Materialien herzustellen – etwa Elementallotrope des Phosphors.

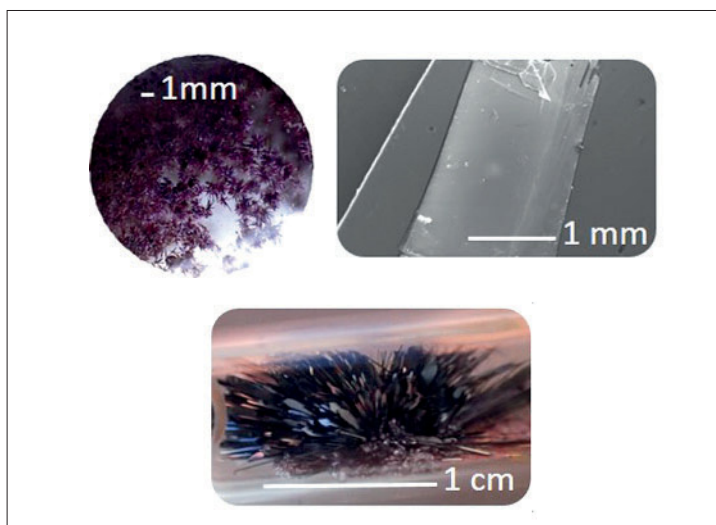


Abb. 1. Faserförmiger Phosphor (links), rasterelektronenmikroskopische (Mitte) und lichtmikroskopische Aufnahmen (rechts) von schwarzem Phosphor, hergestellt durch Kurzreichweitentransport mit unterschiedlichen Transportmitteln in Silicaglas-Ampullen in einem schmalen Temperaturgradienten.

wa 500 bis 550°C entsteht SnI<sub>2</sub> aus Sn und SnI<sub>4</sub>.<sup>7)</sup> Ein allgemeines Reaktionsschema für diese Art des Kurzreichweitentransports zeigt Abbildung 2.

### Synthese von Phosphoren

◆ Kommerziell vertriebener schwarzer Phosphor wird nahezu ausschließlich durch die Kurzreichweitentransportreaktion hergestellt und dient anschließend zur Synthese von Phosphoren. Im Jahr 2014 entdeckten Wissenschaftler die hohen Ladungsträgermobilitäten in Phosphoren und entwickelten erste Feldeffekttransistoren.<sup>8)</sup> Damit war ein Forschungsfeld zu 2-D-Halbleitern entstanden, das neue Anwendungen für Multi- und Monolagen des schwarzen Phosphors und dotierter Materialien liefert.<sup>9)</sup> So adsorbiert und desorbiert schwarzer Phosphor Gase so empfindlich, dass etwa NO<sub>2</sub> in ppb-Konzentrationen detektiert wird<sup>10)</sup> – es koordiniert an die Oberfläche und ändert so die elektronischen Eigenschaften des Phosphorens.

Werden bis zu 83 Prozent des Phosphors in den Schichten gegen Arsen ausgetauscht – es entsteht

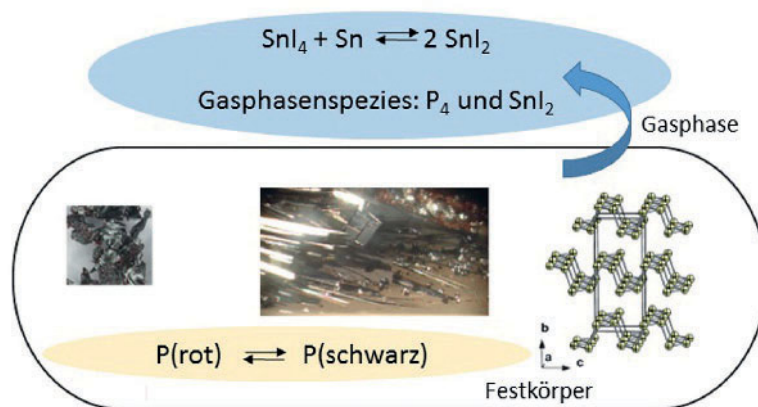


Abb. 2. Reaktionsschema zur mineralisatorgestützten Kurzreichweitentransportreaktion in einer Silicaglas-Ampulle, illustriert am Beispiel der Umsetzung von rotem zu schwarzem Phosphor.

Multischicht-As<sub>0,83</sub>P<sub>0,17</sub> –, sinkt die Bandlücke des Phosphorens von mehr als 1,5 eV auf 0,15 eV.<sup>11)</sup> Diese liegt zwischen der von Graphen (keine Bandlücke), Phosphoren und Molybdändichalkogeniden wie MoS<sub>2</sub> (etwa 1,7 eV)<sup>12)</sup> und somit in dem Bereich der 2-D-Schichtmaterialien, der vorher nicht abgedeckt war.

Derzeit arbeiten Forscher daran, die Top-down-Synthese über schwarzen Phosphor zum Phosphoren durch eine Bottom-up-Synthese zu ersetzen. Mit einer Bottom-up-Strategie, bei der sich direkt Mono- oder Multischichten

von Phosphoren bilden, soll Phosphoren gezielt und flexibel dotierbar werden.

### Binäre und ternäre Verbindungen

◆ Die verschiedenen Strukturmotive von Phosphorverbindungen führen etwa zu Supraleitfähigkeit, komplexen magnetischen Wechselwirkungen oder zu thermoelektrischen Eigenschaften. Viele der Verbindungen sind Metalle oder Halbleiter wie Ag<sub>3</sub>P<sub>11</sub><sup>[19]</sup> oder [P<sub>9</sub>]<sup>+</sup>[AlORF]<sup>-[20]</sup>, wobei insbesondere Anionen- und Kationenstrukturen der Halbleiter komplex auf-

Mit Mikroalgen in eine grüne Zukunft

Die Subitec-Story: Das Spin-Off des Fraunhofer Instituts kultiviert Mikroalgen in Photobioreaktoren und schafft damit eine nachhaltige Alternative gegen die Verknappung herkömmlicher Ressourcen.

Der Subitec Photobioreaktor  
subitec

Die Idee ist gut, was fehlt sind Kapital, Gründungs Know-how und Netzwerk. Das alles kommt vom High-Tech Gründerfonds. Wir machen aus der Idee eine Story.  
htgf.de

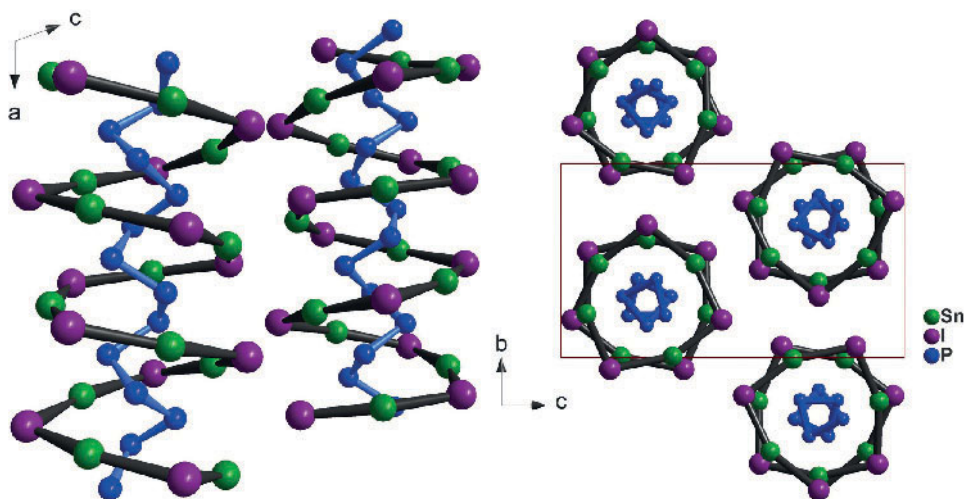


Abb. 3. Kristallstruktur von SnIP, eines aus [SnI]- und [P]-Helices aufgebauten Halbleiters.

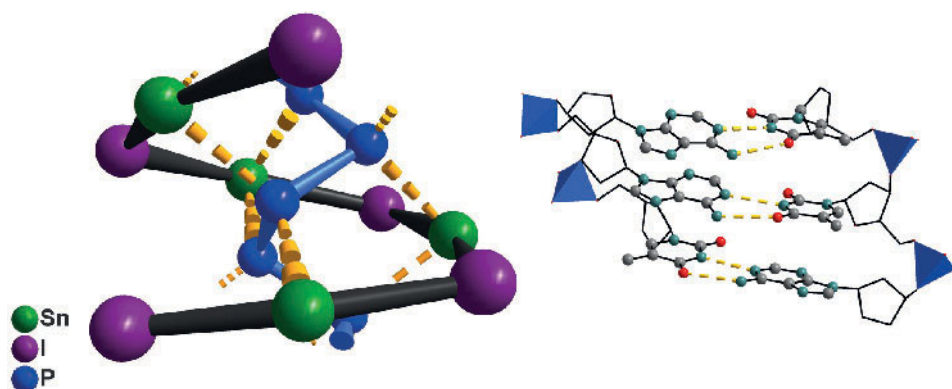


Abb. 4. Helix-Wechselwirkungen zwischen den [SnI]- und [P]-Helices in SnIP und im Wasserstoffbrückensystem der DNA.

gebaut sind. Die Teilstrukturen in binären und ternären Verbindungen bestehen aus molekularen (formal nulldimensionalen), polymeren (eindimensionalen) oder schichtartigen (zweidimensionalen) Einheiten.

Eine Polymerisation in festem Zustand geht  $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CuP}_{10}$  ein, das adamantananaloge, molekulare  $[\text{P}_{10}]$ -Polyphosphid-Baueinheiten enthält: Diese wandeln sich durch Erhitzen auf  $600^\circ\text{C}$  in eine kristalline Verbindung mit polymeren  $[\text{P}_{26}]$ -Einheiten und  $[\text{P}_6]$ -Ringen um.<sup>14)</sup> Die Reaktion lässt sich mit In-situ-Röntgenpulverdiffraktometrie verfolgen.

### Doppelhelixverbindungen

◆ Auch in der unbelebten Welt gibt es wie bei DNA Doppelhelixstrukturen, und Wissenschaftler versuchten oft, diese Struktur auf

anorganische Verbindungen zu übertragen. Etliche Elemente und Moleküle lassen sich als Helices und Doppelhelices synthetisieren, meistens haben sie Durchmesser von mehreren 10 bis 1000 nm oder sind durch Template in ihre Form gezwungen worden.<sup>16)</sup> Beispiele sind Nanodrähte aus Edelmetallen oder Oxiden. Durch Templatsynthese ließen sich kleinste Mengen einer Se-Doppelhelix in Kohlenstoffnanoröhren synthetisieren.

Wissenschaftler um Boldyrev haben kürzlich eine theoretische Abhandlung über doppelhelikales LiP veröffentlicht,<sup>17)</sup> was die Suche nach anorganischen Doppelhelixverbindungen befeuerte. Inspiriert von den Versuchen und Berichten haben wir schließlich SnIP, die erste aus atomar aufgebauten Helices bestehende anorganische Doppelhelixverbindung synthetisiert (Abbildung 3).<sup>18)</sup>

### DNA, anorganisch?

◆ Rechts- und linkshändige, jeweils chirale Doppelhelices in SnIP stapeln sich in einer hexagonalen Stabpackung nebeneinander und werden nur durch schwache Van-der-Waals-artige Wechselwirkungen stabilisiert. Die Atome in den einzelnen Helices sind über kovalente Bindungen verknüpft, mit einer Wechselwirkung zwischen den beiden Helixsträngen, die dativen und ionischen Charakter hat. Diese Wechselwirkung (Abbildung 4) wird in der DNA durch Wasserstoffbrückenbindungen realisiert.

Aus der Struktur resultieren außergewöhnliche mechanische Eigenschaften für SnIP: Zum einen lassen sich nadelförmige, mikrometerdicke Kristalle mit Klebeband mechanisch delaminieren. Zum anderen lässt sich SnIP mit Lösungsmitteln suspendieren. Auf diese Weise entstehen Nanodrähte mit fünf nebeneinanderliegenden Doppelhelixsträngen, die Aspektverhältnisse größer als 1000 haben. Das Aspektverhältnis ist das Verhältnis aus Höhe oder Tiefe einer Struktur und ihrer kleinsten lateralen Ausdehnung. Generell gilt: Je größer das Aspektverhältnis und je kleiner die absolute Größe der Struktur, desto schwieriger ist es, sie herzustellen. Ein Aspektverhältnis über 1000 ist interessant für eindimensional aufgebaute Halbleitermaterialien.

Mikrometerdicke und einige Millimeter lange SnIP-Kristalle sind mechanisch derart belastbar, dass sie sich ohne erkennbare Degradierungserscheinungen um  $180^\circ$  biegen lassen. Wegen dieser Eigenschaft kommen sie für flexible Halbleiteranwendungen wie Displays, Solarzellen oder Sensoren infrage. Experimentelle Bestimmung und Berechnung der elektronischen Struktur klassifizieren Bulk-SnIP als Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,8 eV. Diese weitet sich auf 2,2 eV, wenn das Material als Nanodraht vorliegt, wie Rechnungen zeigen. Damit unterscheidet sich SnIP von anderen, zweidimensionalen Halbleitermaterialien



wie Phosphoren, da sich die Bandlücke beim Ausdünnen des Materials nicht drastisch verändert, sondern annähernd gleich bleibt. In dieser Beständigkeit ähnelt SnIP der DNA: Eine Stapelung im Festkörper beeinflusst diese ideale Baueinheit nur wenig. Eine anorganische DNA, wie schon oft zu lesen war, ist SnIP jedoch nicht.

#### Literatur

- 1) M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, Chemische Transportreaktionen, DeGruyter Verlag, Berlin, 2011.
- 2) S. Lange, M. Bawohl, R. Wehrich, T. Nilges, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 5654.
- 3) N. Eckstein, A. Hohmann, T. Nilges, P. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 2013, 639, 2741.
- 4) H.-S. Tsai, C.-C. Lai, C.-H. Hsiao et al., Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 13723.
- 5) Z. Hu, L. Yuan, Z. Liu et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 9580.
- 6) L. Li, Y. Yu, G. J. Ye, et al., Nat. Nanotechnol. 2014, 9, 372.
- 7) S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, Inorg. Chem. 2007, 46, 4028.
- 8) H. Liu, A.-T. Neal, Z. Zhu et al., ACS Nano 2014, 8, 4033.
- 9) V. Eswaraiah, Q. Zeng, Y. Long, Z. Liu, Small 2016, 12, 3480.
- 10) A. N. Abbas, B. Liu, L. Chen et al., ACS Nano 2015, 9, 5618.
- 11) B. Liu, M. Köpf, A. A. Abbas et al., Adv. Mater. 2015, 27, 4423.
- 12) W. Bensch, Nachr. Chem. 2012, 60, 422.
- 13) R. Pöttgen, W. Hönle, H. G. von Schnering, Phosphides: Solid State Chemistry. In: Encyclopedia of Inorg. Chem. [Hrsg.: R. B. King], John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2005, Vol. VII, 4255.
- 14) M. Bawohl, P. Schmidt, T. Nilges, Inorg. Chem. 2013, 52, 11895.
- 15) J. D. Watson, F. H. Crick, Nature 1953, 171, 737.
- 16) M.-Q. Zhao, Q. Zhang, G.-L. Tian et al., Nanoscale 2014, 6, 9339.
- 17) A. S. Ivanov, A. J. Morris, K. V. Bozhenko et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 8330.
- 18) D. Pfister, K. Schäfer, C. Ott et al., Adv. Mater. 2016, doi: 10.1002/adma.201603135
- 19) M. H. Möller, W. Jeitschko, Inorg. Chem. 1981, 20, 828.
- 20) T. Köchner, T. A. Engesser, H. Scherer et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 6529.

**Tom Nilges**, Jahrgang 1971, studierte Chemie in Siegen und diplomierte bei Hans-Jörg Deiseroth in anorganischer Festkörperchemie.



Nach einer dreijährigen Promotion und einer kurzen Postdoc-Zeit bei Arno Pfitzner habilitierte er an der Universität Münster. Im Jahr 2010 erhielt er einen Ruf auf eine W2-Professur für anorganische Chemie an der TU München, an der er bis heute tätig ist. Seine Forschungsinteressen sind Thermoelektrika, feste Ionenleiter, Batteriematerialien und halbleitende Hauptgruppenmetallverbindungen.

**André Utrap**, Jahrgang 1987, studierte ab dem Jahr 2007 Chemie an der TU München und promoviert seit 2013 in der Arbeitsgruppe von Tom Nilges. Unter anderem erforscht er Reaktionen mit Hauptgruppen- und Übergangsmetallhalogeniden.



**SHIMADZU**  
Excellence in Science



**simplify**

Ein System, zwei Methoden: HPLC plus UHPLC mit der Nexera-i MT

Die neue Nexera-i MT vereinfacht den Transfer bestehender HPLC- in schnellere UHPLC-Methoden. Die Nexera-i MT basiert auf den HPLC- und UHPLC-Systemen der kompakten i-Series und ist ideal für eine Vielzahl industrieller Anwender.

#### HPLC- und UHPLC-Analyse in einem System

mit zwei Flusslinien für die automatische HPLC- und UHPLC-Umschaltung

#### Neue Software-Funktionen

maximieren die Leistungsfähigkeit

#### Kompakt und vielseitig

mit mehreren Detektoren und verfügbaren Software-Treibern



Nexera-i MT

[www.shimadzu.de/nexera-i-mt](http://www.shimadzu.de/nexera-i-mt)