

2.4. Synthesen

2. Reaktionen und Synthesen von Festkörpern

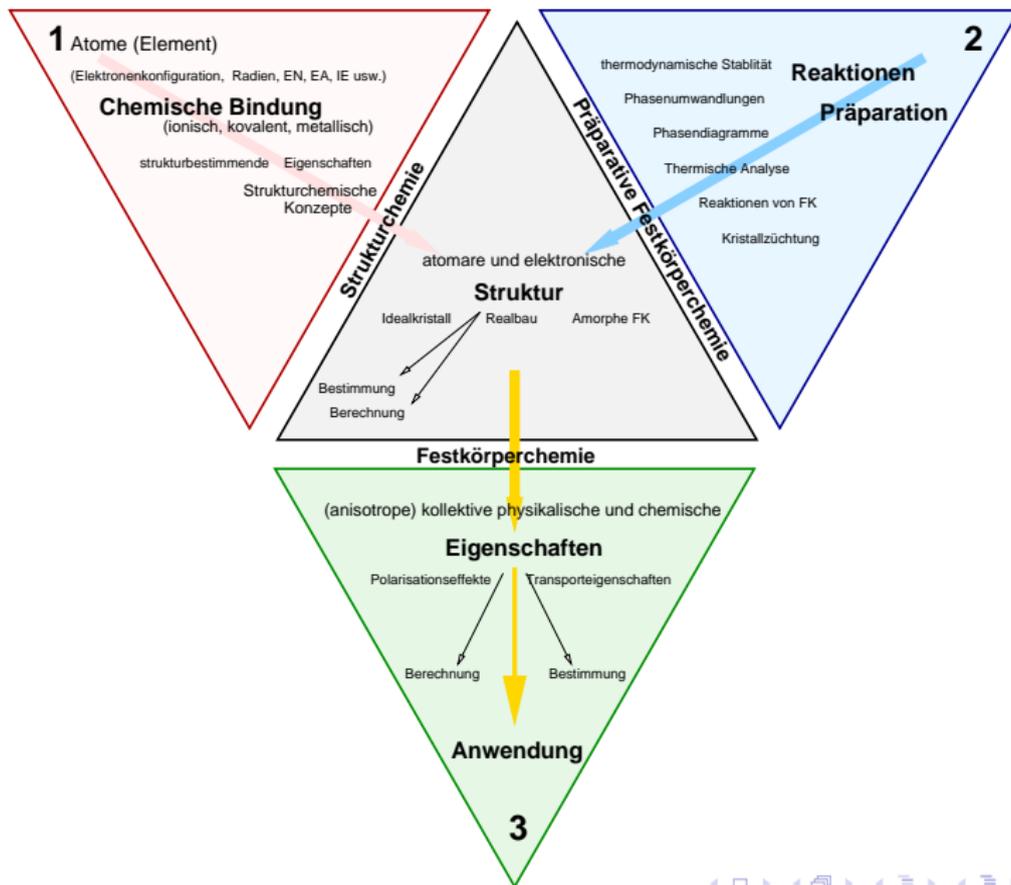


Caroline Röhr

Vorlesung: Festkörper-Chemie, SS 2022

- 1. Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen**
 - 1.1. Idealkristalle ✓
 - 1.2. Realkristalle ✓
 - 1.3. Amorphe Festkörper ✓
- 2. Reaktionen und Synthesen von Festkörpern**
 - 2.1. Phasendiagramme (Einstoffsysteme) ✓
 - 2.2. Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme) ✓
 - 2.3. Thermische Analyse (TA, DTA, DSC, TG) ✓
 - 2.4. Reaktionen/Synthesen von Festkörpern ▶▶
 - 2.5. Einkristallzüchtung
 - 2.6. Spezielle Verfahren
- 3. Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. Übersicht
 - 3.2. Polarisierungseffekte (statischer Response)
 - 3.3. Transporteffekte (dynamischer Response)
 - 3.4. Optische Eigenschaften

Themen der Festkörperchemie/Materialchemie



- ▶ A. R. West: Solid state chemistry and it's application, 2. Aufl., Wiley, 2014 (Kap. 4)
- ▶ R. D. Tilley: Understanding solids: The science of materials, 3. Aufl., Wiley, 2021 (Kap. 6.8.)
- ▶ U. Schubert, N. Hüsing: Synthesis of Inorganic Materials, VCH, 2004.
- ▶ S. Engels: Anorganische Festkörperreaktionen, Akademie-Verlag Berlin, 1989.
- ▶ H. Schmalzried: Festkörperreaktionen - Chemie des festen Zustands.
- ▶ G. Hofmann (Ed.): Kristallisation in der industriellen Praxis, Wiley & VCH, 2004.

- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen

② Festkörper-Reaktionen

Übersicht

① Homogenreaktionen

② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen

③ Heterogenreaktionen

③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)

④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen

Übersicht

① Kristallisation aus Schmelzen

② Kristallisation aus Lösungen

③ Sol-Gel-Verfahren

⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)

⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation

Übersicht

① Intercalation

② (Ionen-)Austausch

▶ Herstellung von Festkörpern

- allgemein: Festkörper-Synthese
- aus festen (s) und/oder flüssigen (l) und/oder gasförmigen (v) Edukten
- bei kristallinen Feststoffen → Kristallisation

Kriterien

▶ **chemisch:** Zusammensetzung, Stöchiometrie, Reinheit, ...

▶ **Struktur:** gewünschtes Polymorph, amorph/glasartig

▶ **Morphologie**

• größere (Ein-)Kristalle

- Charakterisierung durch (Einkristall)-Beugung
- Anwendung physikalischer Tensoreigenschaften (piezo/pyro)
- Erzielen hoher chemischer Reinheit (z.B. Halbleitern)
- Defekt-arm (z.B. Laser)
- mit bestimmten Defekten (z.B. dotierte Halbleiter)
- unterschiedliche Größe, Form, kristallogr. Orientierung oder Aspektverhältnis

• Pulver (grosse Zahl sehr kleiner Kristalle)

- gleichmäßige Korngrößenverteilung ('monodispers')
- große Oberfläche (z.B. Katalysatoren, Waschmittel, ...)
- spezielle Aspektverhältnisse (z.B. Plättchen, Nadeln, ...)
- streufähig, gut transportierbar und handhabbar
- bestimmte optische Eigenschaften (Pigmente)
- Charakterisierung durch (Pulver)-Beugung

• Keramik (polykristalline Stücke)

- mit definiertem/homogenem Gefüge
- große Zahl an Kristallen in verschiedenen Orientierungen

• weitere Formen: nano-dispers, dünne Filme, ...

Reaktionstypen zur Bildung von Festkörpern

Reaktion	Bezeichnung	Beispiel
$L \longrightarrow S$	Gefrieren, Erstarren	$H_2O(l) \xrightarrow{T = 0^\circ C} H_2O(s)$
$V \longrightarrow S$	Resublimation	$I_2(g) \longrightarrow I_2(s)$
$S_1 \longrightarrow S_2$ $S_{\text{amorph}} \longrightarrow S_{\text{kristallin}}$	Phasenumwandlung Rekristallisation	$\alpha\text{-Sn} \xrightarrow{13.2^\circ C} \beta\text{-Sn}$ 'Zinnpest' Entglasung
$S_1 + S_2 \longrightarrow S_3$	Festkörper-Reaktion	$MgO + Al_2O_3 \xrightarrow{1500^\circ C} MgAl_2O_4$
$S_1 \longrightarrow S_2 + \sum V_i$	Zersetzungs-Rkt.	$CaCO_3 \xrightarrow[\text{Kalkbrennen}]{> 908^\circ C} CaO + CO_2$
$S_1 + \sum V_i \longrightarrow S_2$	Bildungs-Reaktion	$CaO + CO_2 \xrightarrow[\text{Aushärten}]{< 908^\circ C} CaCO_3$ $2Cu + O_2 \xrightarrow{1000^\circ C} 2CuO$
$S_1 + \sum V_i \longrightarrow S_2 + \sum V_j$	Austausch-Reaktion	$MnO_2 + CO \xrightarrow{1000^\circ C} MnO + CO_2$
$S_1 + S_2 \longrightarrow S_3 + \sum V_i$	Festkörper-Reaktion	$Fe_2(C_2O_4)_3 + ZnC_2O_4 \xrightarrow{1000^\circ C} ZnFe_2O_4 + CO + 4CO_2$
$\sum V_i \longrightarrow S$	Abscheidung (CVD)	$HCl + NH_3 \xrightarrow{\text{Labornebel}} NH_4Cl$
$\sum V_i \rightleftharpoons \sum V_j + S$	Chemischer Transport	$CrI_2 \xrightleftharpoons{\text{VAN ARKEL}} Cr + I_2(g)$

Reaktionstypen zur Bildung von Festkörpern (Forts.)

Reaktion	Bezeichnung	Beispiel
$S_1 \longrightarrow S_2 + \sum L_i$	Zersetzung	
$S_1 + \sum L_i \longrightarrow S_2$	Bildung	$2\text{Hg}(l) + \text{K}(s) \longrightarrow \text{KHg}_2$
$S_1 + L_1 \longrightarrow S_2 + L_2$	Austausch-Rkt.	
$\sum L_i \longrightarrow S$	Auskristallisieren	Molekülchemie
$\sum L_i + \sum V_i \longrightarrow S$		$8\text{Cl}_2 + 46\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{0\text{ }^\circ\text{C}} (\text{Cl}_2)_8(\text{H}_2\text{O})_{46}$
$S_1(l) \xrightarrow{1} S_1$	Lösungs-	Umkristallisieren von Molekülkristallen
$S_1(l) + S_2(l) \xrightarrow{1} S_3$	kristallisation	$\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4](\text{aq}) + \text{Na}_2[\text{SiO}_3](\text{aq}) + \text{NaOH}(\text{aq})$ $\xrightarrow{200\text{ }^\circ\text{C}} \text{Na}_x[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (z.B. Zeolithe)

S = Solid; L = flüssig; V = gasförmig; $i = 1$ bis n

① Energie-Bilanz (Thermodynamik)

- ▶ bei p und T const. \mapsto Minimum des GIBBS'schen Potentials G
- ▶ \mapsto Reaktion, wenn GIBBS'sche freie Enthalpie $\Delta G < 0$
- ▶ Beschreibung der Thermodynamik: T/x -Diagramme \mapsto Phasenbeziehungen (s. Kap. 2.1. bis 2.3.)
- ▶ Phasendiagramme $2/3/N$ -komponentiger Systeme (bei HT-Synthesen meist $T - x$ -Diagramme ausreichend)

② Reaktionsweg (Kinetik)

- ▶ Transport von Materie im Festkörper bestimmt Reaktivität fester Stoffe
- ▶ Bewegung der Gitterbausteine \mapsto Diffusion
- ▶ aber: idealer Kristall nur als Ganzes bewegbar (keine Einzelschritte für Fortbewegung der Gitterbausteine erlaubt)
- ▶ daher: Materietransport im FK = f(Abweichungen vom Ideal-Kristall)
- ▶ relevant für Geschwindigkeitskonstanten \mapsto Transportkoeffizienten und atomare Fehlordnung

- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen

② Festkörper-Reaktionen

Übersicht

① Homogenreaktionen

② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen

③ Heterogenreaktionen

③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)

④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen

Übersicht

① Kristallisation aus Schmelzen

② Kristallisation aus Lösungen

③ Sol-Gel-Verfahren

⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)

⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation

Übersicht

① Intercalation

② (Ionen-)Austausch

► Definition

- Reaktionen mit lokalem Massetransport in kristallinen Phasen (SCHMALZRIED¹)
- Festkörpersynthese mit (mindestens) einem festen Reaktanden
- Beteiligung von l/g-Phasen erlaubt
(z.B. Zersetzungs-Reaktionen, Oxidation von Metallen, ...)
- Stofftransport durch Diffusion ↓
- Reaktionsgeschwindigkeiten sehr klein \mapsto Reaktionen isotherm führbar

► Einteilung von FK-Reaktionen

- ① Homogen-Reaktionen
- ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
- ③ Heterogen-Reaktionen (mit Phasengrenzen, über die Stoffe transportiert werden)

► dabei:

- ① und ② eher von theoretischem Interesse, aber Teilschritte von ③
- ③ für FK-Präparationen wichtigster Reaktionstyp

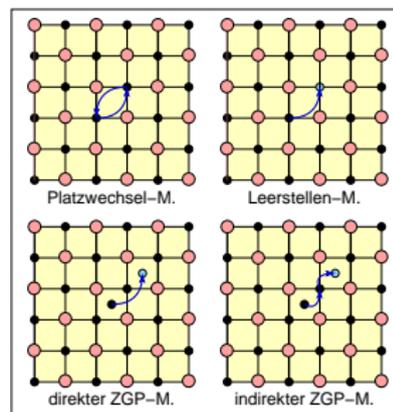
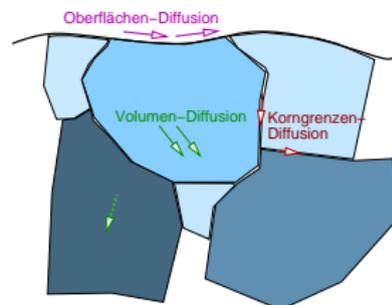
¹ Hermann Schmalzried, *1932, Univ. Hannover

► verschiedene Diffusions-Mechanismen

- a) Volumendiffusion (0D Fehler)
- b) Korngrenzendiffusion (2D Fehler)
- c) Oberflächendiffusion

a) Volumendiffusion

- basierend auf 0D Baufehlern \Rightarrow
 - vergleichsweise einfach zu beschreiben
 - T -Abhängigkeit der Zahl der Fehlstellen s. Realkristalle/Festkörperthermodynamik
 - **Mechanismen/Kinetik**
1. **Platzwechsel-M.:** i.A. (besonders bei Ionenkristallen) nicht relevant
 2. **Leerstellen-M.:** gekoppelt an FRENKEL-Defekte; z.B. Eigen/Substitutions-Diffusion bei Metallen/Legierungen
 3. **direkter/indirekter ZGP-M.:** gekoppelt an Zahl der SCHOTTKY-Defekte dominierend bei Salzen und interstitiellen Phasen (z.B. C/B etc. in Stahl)



► verschiedene Diffusions-Mechanismen

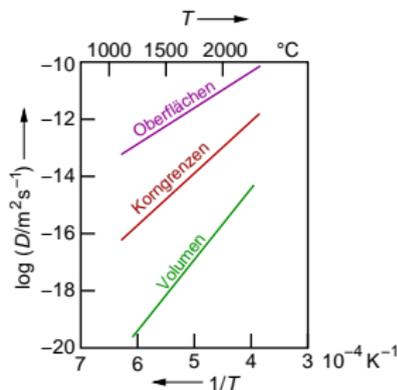
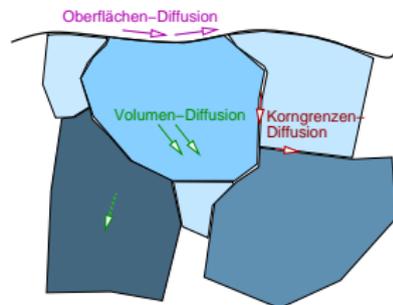
- Volumendiffusion (0D Fehler)
- Korngrenzendiffusion (2D Fehler)
- Oberflächendiffusion

b) Korngrenzendiffusion

- basierend auf 2D Baufehlern
- E_A reduziert gegenüber a)
- höhere Diffusionskoeffizienten, 10^{-8} bis 10^{-11} m^2/s

c) Oberflächendiffusion

- weiter vergrößerte Diffusionskoeffizienten, 10^{-5} bis 10^{-8} m^2/s
- \rightarrow im Bereich von Flüssigkeiten !
- bei tiefen Temperaturen dominierend
- Einfluß der Gasphase (N_2 , O_2 , Ar, Vakuum)



► 1. FICK'sches Gesetz

$$\vec{J} = -D \operatorname{grad} c \quad \dots \text{ bzw. in 1D } \dots \quad \frac{\delta n}{\delta t} = -DF \frac{\delta c}{\delta x}$$

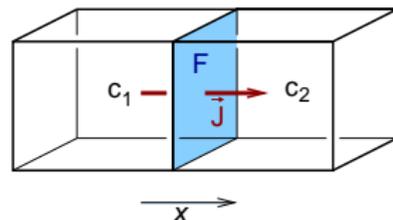
mit

\vec{J} : Teilchenfluß, in $[\text{kg m}^2 \text{ s}^{-1}]$

c : Konzentration, in $[\text{kg m}^{-3}]$

D : Diffusionskoeffizient, in $[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$

t : Zeit, in $[\text{s}]$



► 2. FICK'sches Gesetz

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \operatorname{div} (D \operatorname{grad} c) \quad \dots \text{ bzw. in 1D } \dots \quad \frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}$$

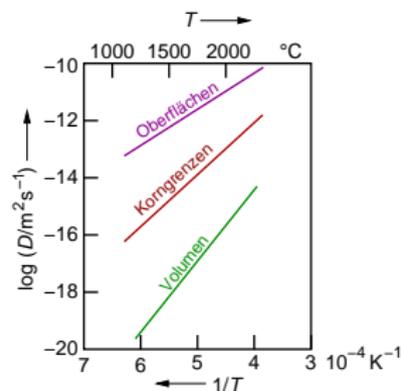
► T-Abhängigkeit von D (ARRHENIUS)

$$D = D_0 e^{-\frac{E_A}{RT}}$$

mit

D_0 : Frequenzfaktor

E_A : Aktivierungsenergie



Diffusionskoeffizienten (bei FK: Volumendiffusion)

Substanz		D bei RT [m ² /s]	D_0 [m ² /s]	E_A [kJ/mol]
Gase		ca. 10^{-3} bis 10^{-4}		
Flüssigkeiten		ca. 10^{-8}		
H ₂ O	Na ⁺	1.3×10^{-9}		
Cu	Cu	2.29×10^{-39}	3.4×10^{-5}	195.6
Zn in Pb	Zn	10^{-10}		
β -Sn	Sn	1.5×10^{-22}	7.7×10^{-4}	107.1
		4.85×10^{-22}	1.07×10^{-3}	105
GaAs	Ga		2×10^{-10}	400
	As		7.0×10^{-5}	309
AgCl	Ag ⁺	10^{-10} (400 °C)	1.5×10^{-4}	85.9
	Cl ⁻	10^{-14} (400 °C)		
NaCl	Na ⁺		8.4×10^{-8}	189
	Cl ⁻		0.17×10^{-4}	245
MgO	Mg ²⁺		2.5×10^{-9}	330
	O ²⁻		4.3×10^{-13}	343
Ferrite	Fe ³⁺	10^{-9} (1300 °C)	1×10^{-3}	313
	O ²⁻	10^{-20} (1300 °C)		

- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

① Homogenreaktionen

- ▶ **Merkmals:** Reaktion innerhalb einer homogenen Phase
 - Grundschrift vieler kombinierter Reaktionen
 - diverse mathematische Modelle
 - keine echte 'Präparation'

- ▶ **Beispiele:**

1. Kationenverteilung in Ni-Spinell NiAl_2O_4

RT Normal-Spinell: O^{2-} von f.c.c.; Ni^{2+} in $\frac{1}{8}$ der TL, Al^{3+} in $\frac{1}{2}$ der OL

HT Invers-Spinell: Al^{3+} in $\frac{1}{8}$ der TL, Al^{3+} und Ni^{2+} in $\frac{1}{2}$ der OL

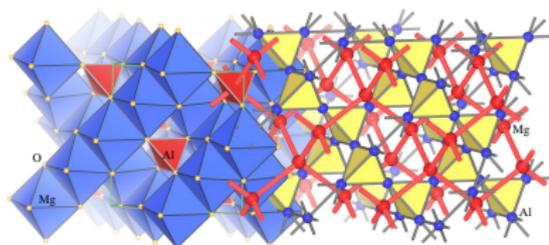
d.h bei T -Änderung \rightarrow Kationenumverteilung:



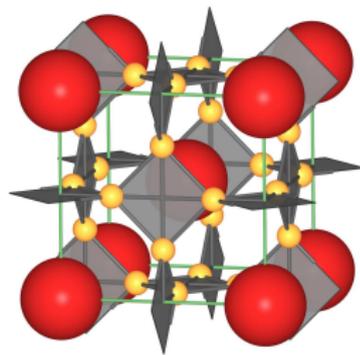
- Verlauf: Diffusion über freie TL/OL
- insgesamt komplizierter Prozeß
- wichtig: Fehlstellengleichgewichte

2. FRENKEL-Fehlordnung in AgBr/AgI

- AgBr/AgI: X^- b.c.c.
- Ag^+ als $f(T)$ auf Lücken statistisch verteilt
- sog. 'Untergitterschmelzen'



Spinell-Struktur (MgAl_2O_4)



Struktur von AgI

- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen

- ▶ **Merkmal:** Diffusions-Vorgänge im einphasigen System, aufgrund von Konzentrationsgradienten

- ▶ **Beispiele:**

1. Diffusion von C in Fe

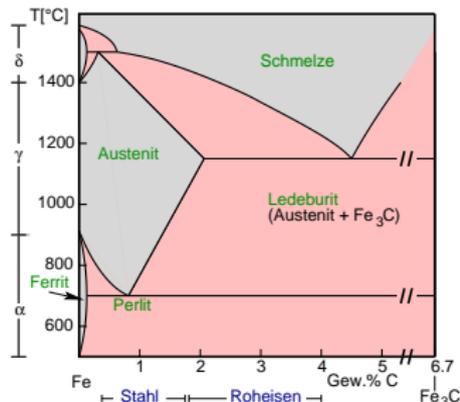
- Oberflächenhärtung von Fe/Stählen:
- Fe in C auf 950 °C erhitzen
- oberflächliche Bildung von Austenit (γ -Fe + C, thermodynamisch stabil)
- Rkt.: Diffusion von C ins Material-Innere = Rkt. im einphasigen inhomogenen System
- Abkühlen: Martensit (= α -Fe + C, metastabil)

2. Dotierung von Halbleitern

- *p/n*-Dotierung mittels Diffusionsverfahren

3. Diffusionsglühung von MgO + NiO

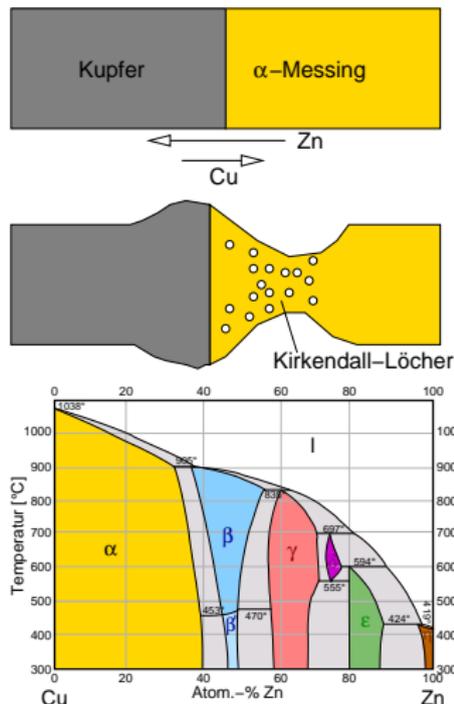
- MgO + NiO (beide NaCl-Typ) bilden lückenlose Mischkristallreihe
- Rkt.: Einstellung des GG \leftrightarrow Bildung der homogene Phase $Mg_xNi_{1-x}O$ (ohne Gradient in x)



Fe-C-Diagramm (Ausschnitt)

② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen

- ▶ Geschwindigkeit der Reaktion \mapsto bestimmt durch Beweglichkeit der Teilchen
- ▶ bei unterschiedlicher Mobilität der Atome \mapsto **KIRKENDALL-Effekt**
 - Volumen- und Formveränderung \Rightarrow
 - z.B. Cu/ α -Messing
 \mapsto Zn beweglicher als Cu
 - besonders bei Metallen/Legierungen
 - bei Salzen wegen Elektroneutralität weniger ausgeprägt



- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② **Festkörper-Reaktionen**
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ **Heterogenreaktionen**
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

③ Heterogenreaktionen

▶ Merkmal:

- feste Ausgangsstoffe, Produkte durch Phasengrenzen separiert
- wichtig für präparative Festkörperchemie
- für alle hochschmelzenden, unlöslichen Festkörper, vor allem Oxide
- i.a. unwirtschaftlich, aber oft unvermeidbar

▶ Praktisch:

- Erhitzen von gemahlene Pulvermischungen
- langsame Kinetik \mapsto (sehr) hohe T erforderlich (1000 bis 1500 °C)
- lange Reaktionszeiten (mehrere Tage)
- Produkte: nur Pulver
- thermodynamisch eindeutig (exotherm)

▶ Beispiele:

1. Bildung des III/V-Halbleiters AlSb

- sehr unterschiedliche Struktur (Al: f.c.c.; Sb: α -As-Typ)
- Verpressen von Al und Sb und Erhitzen
- Produkt einkristallin, aber mit polykristallinen Grenzschichten

2. Spinellbildung

③ Heterogenreaktionen (Forts.)

► Beispiele:

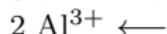
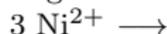
1. Bildung des III/V-Halbleiters AlSb

2. Spinellbildung

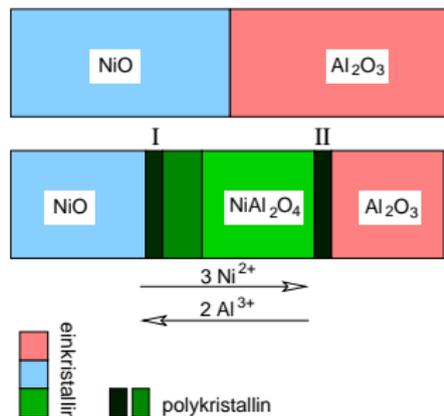
- sehr typische Festkörperreaktion (z.B. THÉNARDS-Blau, CoAl_2O_4 , Ferrite etc.)
- lokale Elektroneutralität bestimmt Produktbildung
- Vers.: NiO- und Al_2O_3 -Platte zusammendrücken
- $T = 1400\text{-}1500\text{ }^\circ\text{C}$
- Gesamtreaktion: $4\text{NiO} + 4\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 4\text{NiAl}_2\text{O}_4$
- Teilreaktionen bei



- wegen Elektroneutralität:



- Al_2O_3 -Seite wächst $3\times$ schneller $\mapsto 3\times$ mehr Spinell bei II als bei I
- Ionen-Diffusion durch Produktschichten



③ Heterogenreaktionen (Forts.)

▶ wichtige Parameter

- ❶ Kontaktfläche zwischen Reaktanden
- ❷ Keimbildungsraten
- ❸ Diffusion der Ionen durch Grenzschichten (Reaktionskinetik)

▶ zu den einzelnen Punkten + Folgerungen für Praxis daraus:

③ Heterogenreaktionen: ① Kontaktfläche

- ▶ Reaktionsrate etwa \propto Oberfläche
- ▶ Größe der Oberfläche = f(Partikelgröße)
 - 1 g Einkristall (Würfel): 10^{-4} m^2
 - 1 g Pulver aus $10 \mu\text{m}$ Würfelchen: 10^{-1} m^2
 - 1 g Pulver aus 100 \AA (z.B. nach langem Mahlen): 100 m^2
- ▶ d.h. zur Optimierung der Reaktion **praktisch**:
- ▶ **Mahlen oder Mörsern**
 - möglichst feines Pulver
 - \mapsto große Oberfläche
 - \mapsto mehr Fehlorderungen und Oberflächendefekte
 - \mapsto Zwischenmahlen gegen Blockierschichten (zwischen Glühphasen)
 - Labor: Mörser
 - Technik: (Brecher), Kugelmühlen, Schüsselmühlen, Stabmühlen, ..., ggf. mit Klassierung
- ▶ **Pressen** (Heißpressen), bei Keramiken
 - größere Kontaktfläche zwischen Kristalliten

③ Heterogenreaktionen: ② Keimbildung

- ▶ Keimbildung begünstigt durch strukturelle Verwandtschaft ('Passung')
Reaktanden \longleftrightarrow Produkte
- ▶ Art/Ausmaß der strukturellen Umbildung bestimmt Reaktionsgeschwindigkeit
- ▶ **Passungen:**
 - ↪ erhöhte Reaktionsgeschwindigkeiten
 - ↪ Vorzugsorientierungen der Produkte
- ▶ **Arten der Passung:**

1. Epitaxie

- 2D-Passung, nur an Grenzflächen
- gleiche Oberflächenstruktur
- ähnliche Gitterparameter (max. 15 % Abweichung)

2. Topotaxie

- 3D-Passung
- Edukt und Produkt mit gleicher (Teil)-Struktur
- ▶ **Beispiel:** Spinellbildung (s.o.)
 - O^{2-} aller Reaktanden dicht gepackt \mapsto hexagonale O^{2-} -Schichten bilden Keim
 - NiO-Seite: identische Stapelfolge (f.c.c./||:ABC:|), epitaktisches Wachstum
 - Al_2O_3 -Seite: gleiche Schicht, aber h.c.p./||:AB:|-Schichtenfolge, topotaktisches Wachstum

③ Heterogenreaktionen: ③ Diffusion/Kinetik

- ▶ Diffusion über Leerstellen bzw. Kristallbaufehler (s.o.)
- ▶ stark vom System abhängig und experimentell schwer zu beeinflussen
- ▶ generell: T möglichst groß
- ▶ 3 Teilschritte:
 1. Transport von Materie an die Reaktionsfläche
 2. Reaktion an der Grenzfläche
 3. Transport von Materie von der Grenzfläche weg
- ▶ Experimentelles, Edukte
 - meist komplexer Reaktionsmechanismus
 - \mapsto zahlreiche Tricks und empirisch ermittelte Details (T -Programm, Mörsern etc.)
 - a) einfachster (?) Weg: 'Mixed-Oxide'-Route
 - b) besser: Einsatz von Präkursoren (Carbonate/Oxalate)
 - nicht hygroskopisch (wie viele Oxide)
 - feinere Verteilung der M -Kationen (Cofällung)
 - größere Oberfläche
 - gute Durchmischung der Ionen
 - z.B. TM-Carbonate: Zersetzung bei 700 °C
 - c) noch besser: Präkursoren mit passenden M -Verhältnissen, z.B. für Spinelle
 - für Spinelle: $\text{Ni}_3\text{Fe}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{17}\text{O}_3\text{OH}\cdot 12\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{MnCr}_2\text{O}_7\cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
 - für Perowskite: $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$
 - bei 400 °C: Ausbrennen der Organik
 - bei 1000 °C: Spinell-Bildung

▶ Tiegelmaterialien (Labor)

- Pt (! Rkt. mit Übergangsmetalloxiden, BaO und Li₂O)
- Korund (sehr HT-stabil)
- Quarzglas (bis maximal 1200°C, Rkt. mit Alkalimetalloxiden)

▶ Apparate

- für Pulver: Mühlen, Drehrohrofen (Labor: Mörser, Rohrofen)
- für Keramiken: Mühlen, (Heiß)Pressen (Formgebung), Brennofen

▶ !! vermeiden, da langsam + hohe T erforderlich \mapsto teuer !!

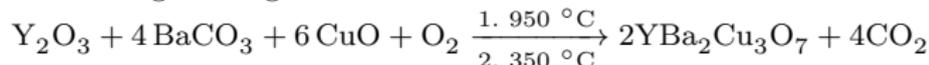
▶ für hochschmelzende **hochpreisige Verbindungen** unabdingbar

▶ Beispiele

- Perowskite, z.B. BaTiO₃: Elektrokeramik (Thermistoren, Piezoelektrika, Dielektrika, PZT-Keramiken)
- Oxidische Supraleiter, z.B. YBa₂Cu₃O_{7- δ} ↓
- diverse Spinelle, z.B. als Buntpigmente
- magnetische Fe-Invers-Spinelle (Ferrite, Transformatorenkerne, Datenspeicher)
- β -Alumina (Festelektrolyte) ↓
- Granate, z.B. YAG (Y₃Al₅O₁₂), YIG, GGG usw.

▶ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: Supraleiter

- Reaktionsgleichung:



P+L: BaCO_3 : hohe Calciniertemperatur, Rückreaktionen möglich
⇒ Arbeiten in CO_2 -freier Atmosphäre oder $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ als Edukt

P+L: CuO : Reaktion mit vielen Tiegelmaterien
⇒ verpresste Tabletten der Edukte auf fertigem YBCO-Unterlage erhitzen

P+L: Sauerstoffgehalt δ variabel, aber entscheidend für T_C
⇒ Nacherhitzen bei $350\text{ }^\circ\text{C}$

▶ β -Alumina: Na^+ -Ionenleiter

- Reaktionsgleichung: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + x\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1500\text{ }^\circ\text{C}} \text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}(\beta) + \text{NaAl}_5\text{O}_8(\beta')$

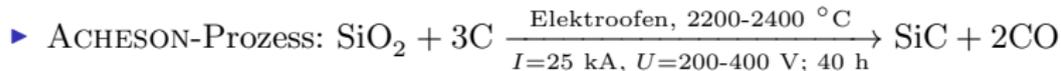
P: Na_2O leicht flüchtig, zugleich $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sehr inert

L: Vorreaktion bei $700\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ zu Grünlingen, Reaktion mit Abdeckung durch β -Alumina selber bei $1500\text{ }^\circ\text{C}$

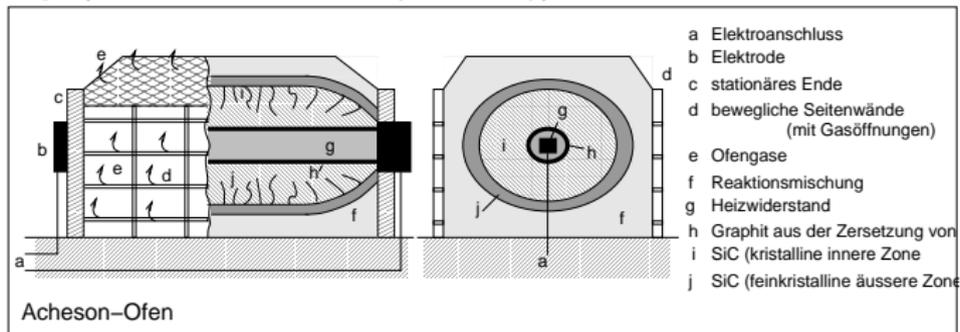
L: Einsatz von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Böhmit) mit Spinellstruktur, Reaktion partiell topotaktisch

- ▶ Herstellung von Carbiden, Boriden und Nitriden

- ▶ **Carbide und Boride: Carbothermische Reduktion**



- stark endothermer Prozess: +618 kJ/mol
- Beteiligung von SiO (g)
- Anlage ([Video 1](#) und [Video 2 \(von 1920\)](#))



- ▶ analog: Al_4C_3 , B_{13}C_2 , TiC, WC und Mo_2C

- ▶ **Boride:**

- aus B_2O_3 , Reduktion mit zugesetztem C
- z.B. für AlB_{12} , VB, VB_2 und TiB_2

- ▶ **Nitride:**

- Reaktionen im Stickstoffstrom (z.B. BN, AlN, Si_3N_4 , TiN)

Verwendung von SiC

Bereich	Anwendungsbeispiele
Schleifmittel	Schleifpapier, -scheiben, -gewebe, -pulver
Schneidtechnik	Schneiden mit losem Korn
Poliertechnik	Läppen von Metallen, Feinschleifen (Optik, Glasindustrie)
Elektrotechnik	Heizstäbe, -rohre, -elemente, Überspannungs- und Blitzschutzkörper für Hochspannungsleitungen und Transformatoren, Varistoren, Thermoelemente, Thermistoren
Feuerfestindustrie	SiC-Steine mit hoher Wärmeleitfähigkeit in Muffel- und Kanalöfen; Brennhilfsmittel für Keramikherstellung
Chemie	Grundprodukt zur SiCl_4 - und Siliconherstellung; Trägermaterial für Katalysatoren; Füllkörper für Destillationskolonnen; Filterplatten für Flüssigkeiten und Gase
Metallurgie	Desoxydationsmittel bei Graugußschmelzen, Isoliermaterial (SiC-Schaum) für Schmelzöfen; abriebfeste Ofenteile (z.B. Hochofengicht); Schmelzgefäße (Bundmetallurgie); Silicierungsmittel; Komponente für hochfeste Halbzeuge; Härtung von Metallschichten durch Einlagerung ultrafeiner SiC-Körner (Motorenteile); Legierungsbestandteil
Maschinenbau	Düsen, Turbinenschaufeln, Isoliermaterial (SiC-Schaum)
Farbenindustrie	Pigment
Bau	Einlagerung in Zement und Kunstharzanstriche, Straßenbau, abriebfeste Zementofenteile
Medizintechnik	Dentalbohrer, -schleifscheiben

- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

- ▶ Synthese in kontrollierten (?), stark exothermen Prozessen
- ▶ (Neben)-Produkte mit hoher Gitterenergie \mapsto Abtrennung !
- ▶ SHS: 'self-propagating high temperature synthesis'
- ▶ SSM: 'solid state metathesis'
- ▶ Beispiele:
 - 'Thermit'-Reaktion: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Al} \longrightarrow 2 \text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$
 - Ferrite durch Erhitzen der Metallnitratre mit Harnstoff
 - Nitride: $5\text{Li}_3\text{N} + 3\text{TaCl}_5 \longrightarrow 3\text{TaN} + 15\text{LiCl} + \text{N}_2$
 - Carbide: $3\text{ZrCl}_4 + \text{Al}_4\text{C}_3 \longrightarrow 3\text{ZrC} + 4\text{AlCl}_3$
 - Silicide: $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{Mg}_2\text{Si} + \text{CaSi}_2 \longrightarrow 2\text{VSi}_2 + 4\text{MgO} + \text{CaO}$
 - hochschmelzende Oxide: $\text{HfCl}_4 + 2\text{Na}_2\text{O} \longrightarrow \text{HfO}_2 + 4\text{NaCl}$

- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

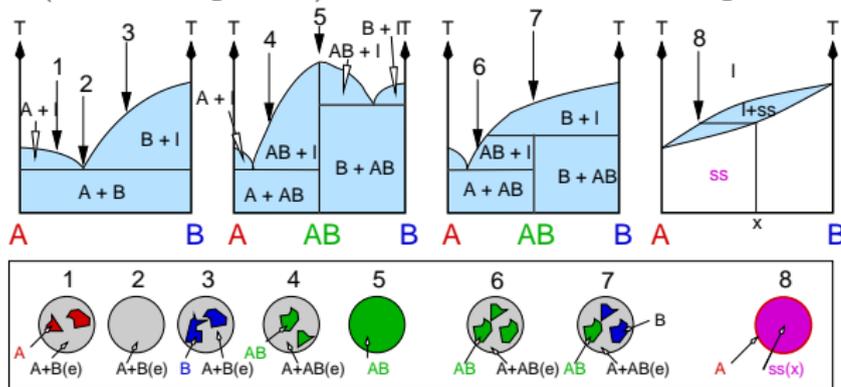
- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

- ▶ \uparrow Festkörper-Reaktionen \mapsto Synthesen unterhalb Liquidus-Linie
- ▶ \downarrow Ausnutzen der Mobilität der Teilchen in flüssiger Phase
- ▶ einfachste/häufigste/billigste Methode zur Herstellung von Festkörpern
- ▶ Ausgangsstoffe: homogen, einphasig, oder auch amorph
- ▶ Lösung \Leftrightarrow Schmelze $\mapsto =f(T)$
- ▶ Vorteile der flüssigen Phase:
 - höhere Mobilität der Reaktionspartner
 - Kinetik (im Vergleich zu FK-Reaktionen) schnell
 - Thermodynamik (Phasendiagramme!) relevant
- ▶ Einkristall-Züchtung möglich

- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① **Kristallisation aus Schmelzen**
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

Kristallisation aus Schmelzen: Allgemeines, Beispiele

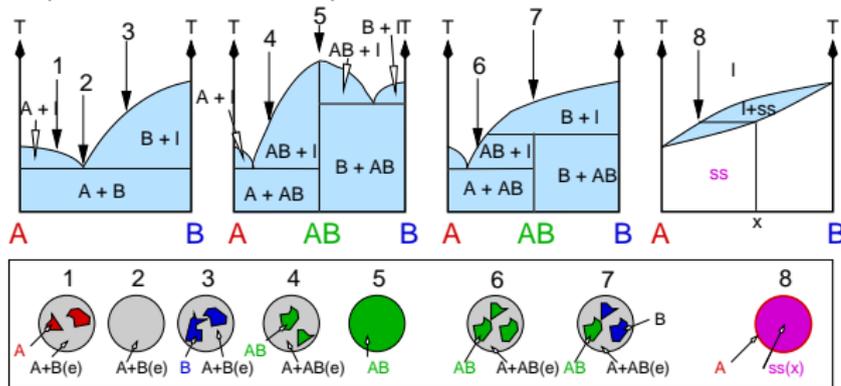
- ▶ analog Kristallisation aus Lösungen (s.u.), nur höhere T
- ▶ nur als **Kühlungskristallisation**
- ▶ mit einem Keim \mapsto Einkristall-Züchtung möglich (s. Kap. 2.5.)
- ▶ **Thermodynamik** (Phasendiagramm) bestimmt Produktbildung etc.



- **einfach eutektisch** (links)
 - Bildung von Einkristallen (auch grosse) von A bzw. B (bei ① bzw. ③)
 - bei ② (Eutektikum): schlagartige Kristallisation (meist polykristallin)
 - Zusatz von A bei Kristallzüchtung von B: A als 'Flux' = Flussmittel
- **eine kongruent schmelzende Verbindung**
- **inkongruent schmelzende Verbindung AB**
- **Mischkristallbildung**

Kristallisation aus Schmelzen: Beispiele (Forts.)

- ▶ **Thermodynamik** (Phasendiagramme) bestimmt Produktbildung etc.



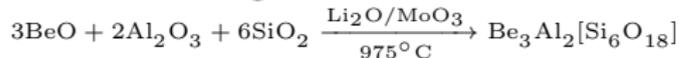
- **einfach eutektisch**
- **eine kongruent schmelzende Verbindung**
 - gut (auch einkristallin) aus stöchiometrischer Schmelze (⑤)
 - bessere Einkristalle durch leichte Stöchiometrieabweichungen
- **inkongruent schmelzende Verbindung AB**
 - bei Abkühlung einer Schmelze der Zusammensetzung AB (⑦)
 - zuerst Kristallisation von B, dann von AB, Rest: Eutektikum
 - ↳ für Präparation: A-reiche Schmelze abkühlen (z.B. ⑥)
 - oder: AB Abschrecken und unterhalb der peritektischen T tempern
- **Mischkristallbildung**
 - keine homogene Phase als Produkt:
 - Kern mit Zusammensetzung x , Schale mit Zusammensetzung A (⑧)

► Verwendung

- 'unlösliche', nicht allzu hoch schmelzenden Feststoffe
- Metalle, Legierungen, Halbleiter (GaAs) (s.a. Kristallzüchtung, Kap. 2.5.)
- Molekülkristalle ⇒
- auch Kristallisation von Gläsern = Rekristallisation = Entglasung
- ↦ keine polykristallinen Pulver

► als 'Flux'-Methode

- Kristallisation aus Schmelzlösungsmittel
- Bedingung: einfach eutektisches System Produkt – Flußmittel
- Abtrennung des Schmelzlösungsmittels erforderlich
- z.B. im Labor/Praktikum: Beryll-Herstellung

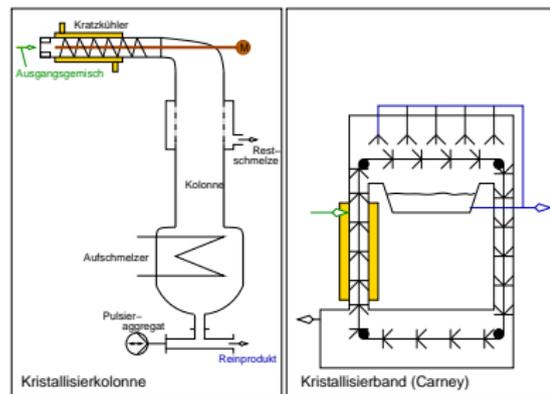


- weitere Beispiele ...

► Apparate für Molekülkristalle mit niedrigem Schmelzpunkt

- Kristallisierkolonne mit Rücklauf ↓
- Kristallisierband ↓

► Link GEA



Beispiele für Schmelzlösungskristallisationen (Labormethoden)

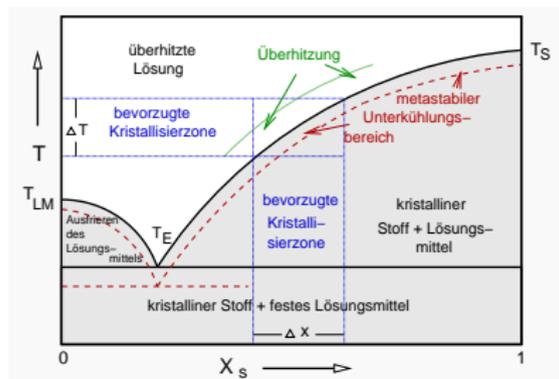
'Flux'/Solvenz	Kristalle	(mineralogischer) Name
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Mn_3O_4	Hausmannit
$\text{Na}_2\text{O} + 3 \cdot \text{MoO}_3$	$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	Beryll
PbF_2/PbO	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$	Rubin
$\text{LiCl}/\text{CaCl}_2$	CaWO_4	Scheelit
BaCl_2	$\text{Ba}_5[\text{VO}_4]_3\text{Cl}$	Ba-Vanadium-Apatit
PbCl_2	FeS_2	Pyrit
Sn	ZnSiP_2	Chalkopyrit-Struktur
Al	TiB_2	Titandiborid

- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② **Kristallisation aus Lösungen**
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

② Kristallisation aus Lösungen: Thermodynamik/Phasendiagramm

- ▶ für Salze (LM: H_2O^1) oder Neutramoleküle (verschiedenste LM)
- ▶ im Labor als Reinigungsverfahren
- ▶ **Thermodynamik/PD** \Rightarrow
- ▶ metastabiler Unterkühlungsbereich (OSTWALD-MIEHRS-Bereich) \mapsto spontane Keimbildung erst beim Unterschreiten
- ▶ **Kinetik, Mechanismus**

1. Bildung von Assoziaten aus Monomeren
 $\text{A} + \text{A} \rightleftharpoons \text{A}_2$
 $\text{A}_2 + \text{A} \rightleftharpoons \text{A}_3$
2. Aufbau von Clustern: $\text{A}_n + \text{A} \rightleftharpoons \text{A}_{n+1}$
3. Bildung des kritischen Keims A_m^* und dessen Wachstum
 $\text{A}_{m-1} + \text{A} \rightleftharpoons \text{A}_m^*$
 $\text{A}_m^* + \text{A} \rightleftharpoons \text{A}_{m+1}$
4. Anlagerung an makroskopische Kristallflächen Ω : $\Omega + \text{A} \rightleftharpoons \Omega\text{A}$



- ▶ einfach eutektische System Feststoff (S) \leftrightarrow Lösungsmittel (LM)
- ▶ S mit hohem Schmelzpunkt, bei allen T löslich im LM
- ▶ Arbeitsbereich in flüssiger Phase des LM (meist RT)
- ▶ für breiten T -Bereich $\mapsto T_E$ bei kleinen Konzentrationen X_S

¹ ggf. in Ampullen unter Druck \mapsto hydrothermal

▶ Fällungsmöglichkeiten:

- Eindampfen → (Verdampfungskristallisation)
- Abkühlen ↓ (Kühlungskristallisation)
- Spezialverfahren
 - Ausfrieren des Lösungsmittels
 - Aussalzen (starker Elektrolyt)
 - Zerstäubungstrocknen, Gefriertrocknen

▶ Anforderungen an Lösungsmittel:

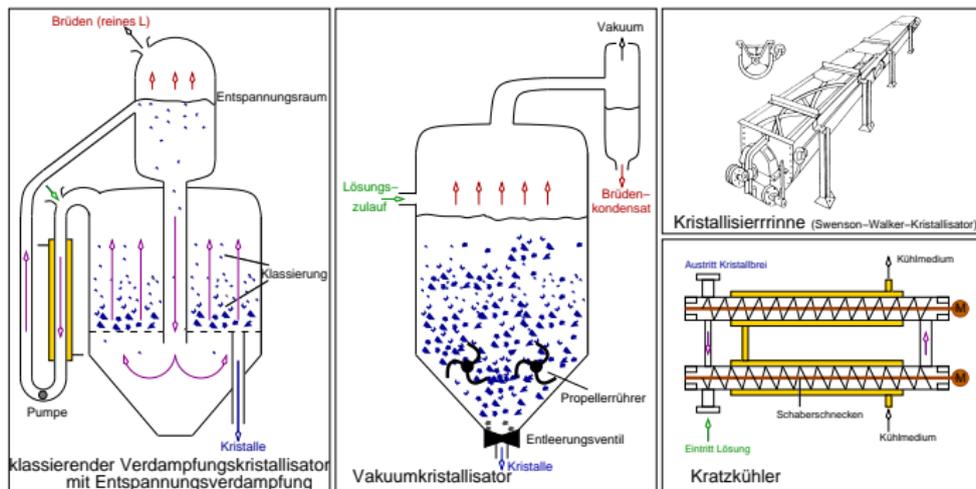
- nicht im Feststoff löslich
- leicht abtrennbar
- bei RT flüssig

▶ Parameter zur Steuerung der Kristallite (Größe, Form usw.)

- Abkühlgeschwindigkeit
- Haltezeiten
- hydrodynamischer Zustand (Rühren); Anwendung von Mikrowellen
- Konzentration an gelösten/ungelösten Fremdstoffen
- Art des Lösungsmittels und des Solvatationszustands
- Arbeiten deutlich unter Schmelzpunkt ↦ sehr feinkristalline Produkte
- bei Massenkristallisation: Keimbildung im metastabilen Bereich
- Zusatz von Keimen: Kristallisation nur in metastabiler Zone (keine Sekundärkeimbildung)

Kristallisation aus Lösungen: Apparate (kontinuierlicher Betrieb)

- ▶ ① **Verdampfungskristallisation**
 - DTB¹-Kristallisatoren, Entspannungsverdampfung, klassierend
- ▶ ② **Kühlungskristallisation**
 - Kristallisier-Rinne (SWENSON-WALKER) oder Kratzkühler



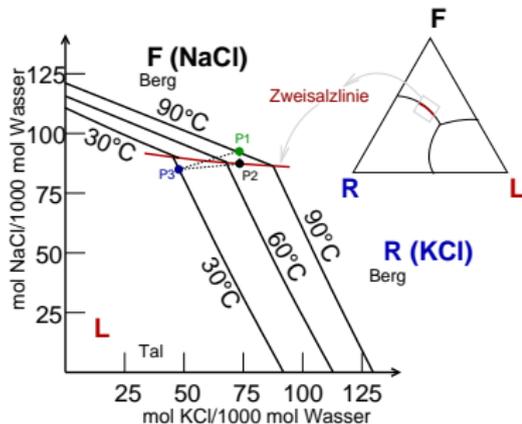
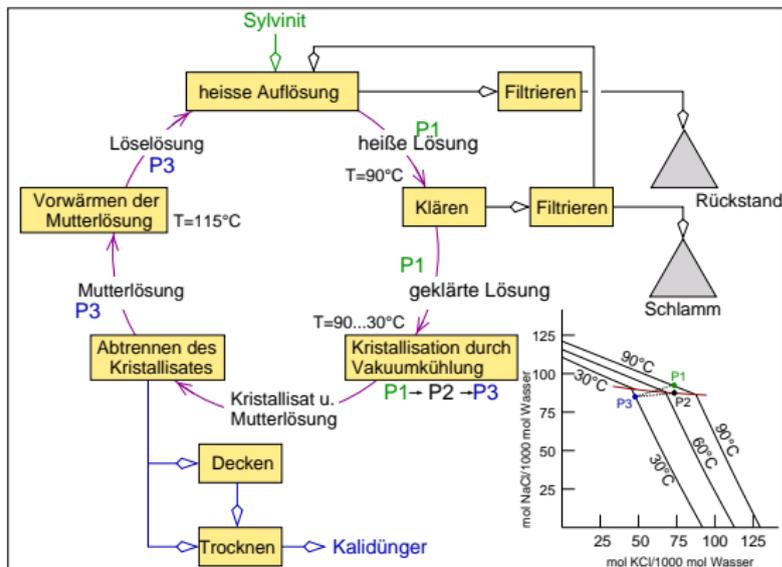
- ▶ [GEA-Info-Seiten mit PDF](#)
- ▶ [Oslo Crystallizer](#)
- ▶ [Übersichtsartikel Kristallisatoren](#)

¹: Draft tube and baffle

- ▶ synthetische Route zu thermisch wenig belastbaren Substanzen, z.B.
 - Carbonate, Sulfate, Phosphate, Nitrate, ...
 - Hydrate
 - Molekülkristalle (fraktioniert) ⇒
- ▶ Reinigungs- und Trennverfahren
 - Labor (Molekülchemie)
 - technische Salztrennungen, z.B. KCl/NaCl-Trennung ↓
- ▶ Einstellen bestimmter Morphologien, Kristallitgrößen oder -formen
- ▶ abgeleitete **Spezialverfahren**
 - Hydro- bzw. Solvothermalmethode
(Kristallisation aus überkritischer wässriger Lösung, z.B. Quarz)
 - Sol-Gel-Synthese ↓

Kristallisation aus Lösungen: Beispiel KCl-Gewinnung

- ▶ Trennung KCl – NaCl (Alternative: Elektroscheider oder Flotation)
- ▶ ternäres System NaCl–KCl–H₂O:



- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

③ Sol-Gel-Verfahren

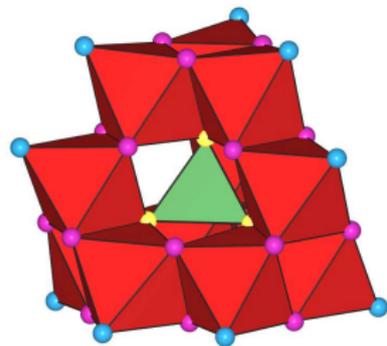
- ▶ Lösen der M -Ionen-haltigen Edukte im gewünschten Verhältnis
- ▶ Gel- und Sol-Bildung, je nach System, durch:
 - pH-Wert-Änderung
 - Erhöhung der (Elektrolyt)-Konzentrationen
 - Verdampfung des Lösungsmittels
 - T -Änderung
- ▶ \mapsto **viskoses Sol** aus kolloidalen Partikeln (10 nm bis 100 μm), stabilisiert ...
 - ... elektrostatisch (Oberflächenladung, Doppelschichten etc.)
 - ... sterisch (terminierende $-OR$ -Gruppen)
- ▶ \Downarrow Koagulation/Polymerisation
- ▶ \mapsto transparentes, homogenes, amorphes (!) **Gel**
 - kolloidale Gele (Agglomeration der kolloidalen Partikel)
 - polymere Gele (durch Polykondensation, eingelagerte Lösungsmittel)
- ▶ Calcinierung/Entwässern bei moderaten Temperaturen \mapsto Entfernung von $-OH$ und organischen Gruppen etc.)
- ▶ verschiedene Varianten:
 - a) Alkoxid-Route
 - b) Oxid/Hydroxid-Route
 - c) Zitrat-Route, PECHINI-Prozess

③ Sol-Gel-Verfahren: a) Alkoxid-Route

- ▶ typische **Edukte**: (gelöst in Alkoholen)
 - TEOS= $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$, für SiO_2
 - $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, für TiO_2
 - Al-*sec*-Butoxid, $\text{Al}(\text{OBu})_3$, für Al_2O_3
 - $\text{Ta}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_5$, für Ta_2O_5
- ▶ + H_2O (pH-Werte !) \mapsto Hydrolyse und Kondensation
 - Austausch von $-\text{OR}$ gegen $-\text{OH}$
 - Kondensation unter H_2O -Abspaltung \mapsto Sol \mapsto Gel
- ▶ **Calcinierung des Gels** bei moderaten Temperaturen (200-600 °C)
- ⊕ schnell (wenige h)
- ⊕ niedrige Temperaturen
- ⊕ homogene Produkte
- ⊕ geeignet zur Herstellung dünner Filme, von Fasern und keramischen Formen
- ⊖ sehr teure Edukte
- ⊖ Synthesen für jedes Produkt separat optimiert
- ▶ **Beispiele/Produkte**
 - Zeolithe, AIPOs und MCM-Materialien (ggf. mit Templaten)
 - Al_2O_3 -Filme (transparent, hart, elektr. isolierend, chemisch inert)
 - ITO-Filme ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$, elektrischer Leiter, VIS-transparent, IR-reflektierend)
 - $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Antireflexionsschichten auf Si-Solarzellen (Brechungsindex)
 - Ta_2O_5 (Isolationsschicht/Kondensatoren/MOS-FET etc.) bei Si-HL
 - YSZ-Keramiken, aus $\text{Y}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ und $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$

③ Sol-Gel-Verfahren: b) Oxid/Hydroxid-Route

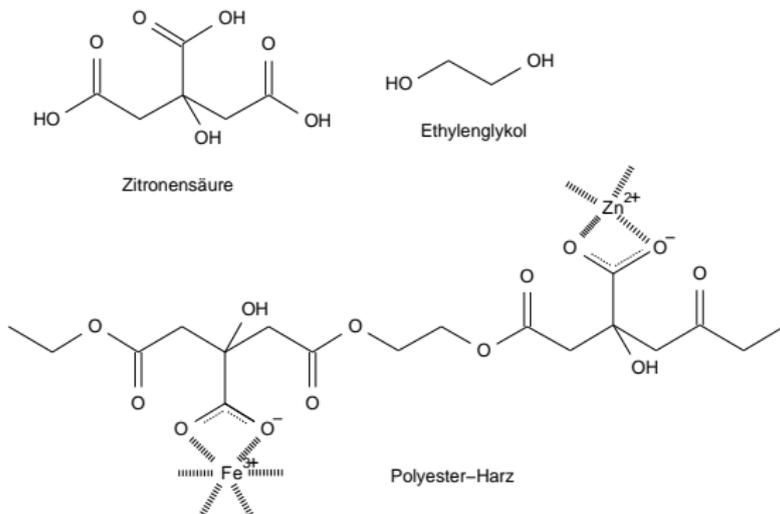
- ▶ pH-abhängige Kondensation direkt der Hydroxide (s. Alkoxid-Route oben)
- ▶ nur mit wenigen Kationen möglich, z.B.
 - Al^{3+} (vgl. Al-Amphoterie)
 - Si^{4+} (vgl. Wasserglas \leftrightarrow SiO_2)
- ▶ Reaktionsverlauf über Iso- bzw. Hetero-Polyoxometallate
(z.B. ϵ -Keggin-Ion $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$) \Rightarrow
- ▶ Beispiele/Produkte
 - Zeolith-Synthese
 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ - AlOOH - Al_2O_3 (Bauxit-Aufschluss)
 - $\text{Ti}(\text{OH})_4$ - $\text{TiO}(\text{OH})_2$ - TiO_2 (Weiss-Pigmente, beim Chlorid-Prozess)



ϵ -Keggin-Ion: \varnothing ca. 1 nm

③ Sol-Gel-Verfahren: c) Zitrat-Route (PECHINI-Prozess)

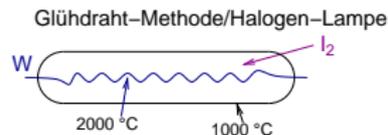
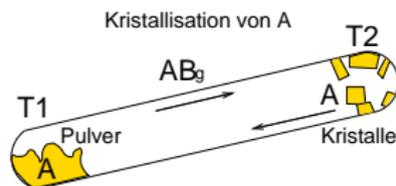
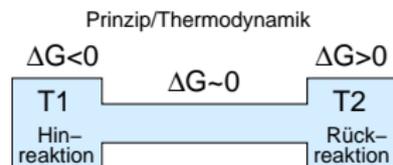
- ▶ Metall-Nitrate oder -Acetate
- ▶ Komplexierung mit Zitronensäure
- ▶ Zugabe von Ethylenglykol
- ▶ Erhitzen auf $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ \mapsto Polyesterharz
- ▶ Pyrolyse des Harzes



- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

Chemische Transportreaktionen: Generelles

- ▶ elegante FK-Synthese-Methode, weit unterhalb Edukt/Produkt-Schmelzpunkt¹
 - 'Transport', da sich eine gasförmige Komponente bewegt
 - 'chemisch', da gasförmige Spezies durch chemische Reaktion gebildet
- ▶ für Synthese oder Reinigung von Festkörpern
- ▶ **Reaktionsgleichung:** $A(s) + B(g) \rightleftharpoons AB(g)$
- ▶ **Experimentell:** A und B in verschlossener Ampulle (mit/ohne Glühdraht)
- ▶ **Transport-Methoden**
 - ① Strömungsmethode: Transport im Gasstrom
 - ② Diffusionsmethode: $c(AB)$ -Gradient
 - ③ Thermische Konvektion: T -Gradient
- ▶ **Transportrichtung und -temperatur** = $f(\text{Thermodynamik der Rkt.})$



¹Harald Schäfer: Univ. Münster, ab ca. 1970

- ▶ **Reaktionsgleichung:** $A(s) + B(g) \rightleftharpoons AB(g)$
- ▶ **Regeln für Transportrichtung und -temperatur**

- bestimmt von Thermodynamik der Reaktion

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

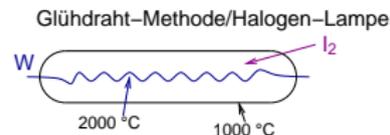
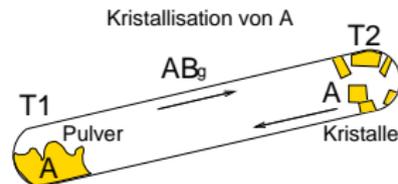
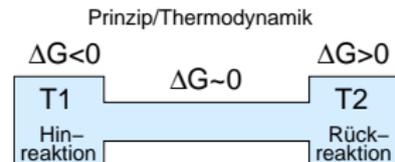
- Transport nur, wenn eine Seite der Gleichung ohne Bodenkörper
- kein Transport bei extremer Gleichgewichts-Lage
- wegen $\Delta G \approx 0$ bestimmt Vorzeichen von ΔH Transportrichtung:

exo: Transport von kalt nach heiß

endo: Transport von heiß nach kalt

▶ Verwendung

- transportierbare Bodenkörper
 - Trennung und Reinigung
 - Einkristallzüchtung
 - in Halogenlampen
- präparative Verfahren



¹Harald Schäfer: Univ. Münster, ab ca. 1970

Chemische Transportreaktionen: Beispiele

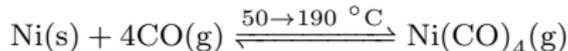
*	Produkt	Reaktionsgleichung	T [°C]	Bezeichnung
1.1	Ni Zr	$\text{Ni(s)} + 4\text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Ni(CO)}_4$ $\text{Zr} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{ZrI}_4$	50 \longrightarrow 190 200 \longrightarrow 1300	MOND-Verfahren VAN-ARKELE-DE-BOER-V.
1.2	Cu_2O TiO_2	$\text{Cu}_2\text{O(s)} + 2\text{HCl(g)} \rightleftharpoons \frac{2}{3}\text{Cu}_3\text{Cl}_3\text{(g)} + \text{H}_2\text{O(g)}$ $\text{TiO}_2\text{(s)} + 4\text{HCl(g)} \rightleftharpoons \text{TiCl}_4\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$	600 \longrightarrow 900 1000 \longrightarrow T ₁	
1.3.	TiN	$\text{TiN} + 3\text{HCl} \rightleftharpoons \text{TiCl}_3\text{(g)} + \frac{3}{2}\text{H}_2 + \frac{3}{2}\text{N}_2$	1590 \longrightarrow 1450	
1.4.	Au	$\text{Au} + 1.5\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Au}_2\text{Cl}_6\text{(g)}$ $\text{Au} + 0.5\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Au}_2\text{Cl}_2\text{(g)}$	320 \longrightarrow 450 800 \longrightarrow 500	Transport mit umkehrbarer Tr.-Richtung
2.1	FeI_2	$\text{FeI}_2 + \frac{1}{2}\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{FeI}_3$	180(I ₂)/520(Fe)	Synthesen im Temperatur-Gefälle
2.2	NiCr_2O_4	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{(s)} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_3\text{(g)}$ $2\text{CrO}_3\text{(g)} + \text{NiO(s)} \longrightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4 + \frac{3}{2}\text{O}_2$	1100 \longrightarrow T ₂	Rkt.-Beschleunigung durch chem. Transport

*: 1. transportierbare Bodenkörper: 2. Präparative Verfahren

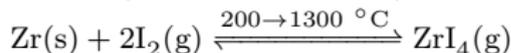
► 1.1. Elemente

exo kalt \Rightarrow heiss

- MOND-Verfahren zur Ni-Reinigung

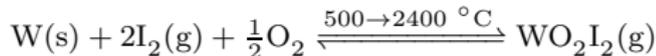


- VAN-ARKELE-DE-BOER-Methode (Glühdrahtmethode)



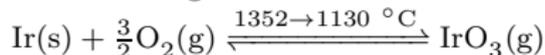
analog: Ti oder Si; Abtrennung von Carbiden, Nitriden, Oxiden

- Halogen-Lampe:

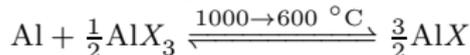


endo heiß \Rightarrow kalt

- Zersetzung endothermer Verbindungen

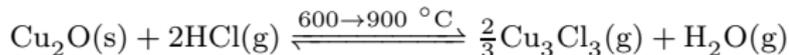


- Disproportionierung: Al über Subhalogenide:

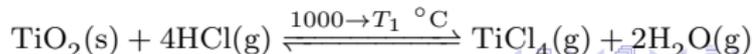


► 1.2. Oxide

exo kalt \Rightarrow heiss

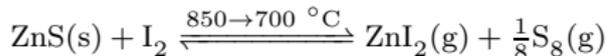


endo heiß \Rightarrow kalt

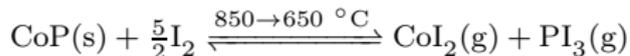


► 1.3. andere Verbindungsklassen

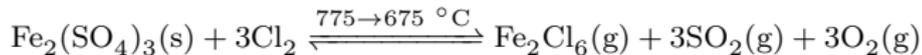
- Sulfide:



- Phosphide:



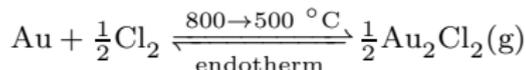
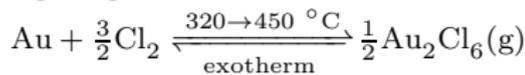
- Sulfate:



- TiN über TiCl_4 mit HCl

► 1.4. Spezial-Reaktionen, die als $f(T)$ in unterschiedliche Richtungen laufen:

- a) wegen unterschiedlicher Transportspezies:



- b) in Abhängigkeit der Partialdrucke

▶ 2.1. Synthesen im Temperaturgefälle

- Transportmittel reagiert mit
- historisches Beispiel: Herstellung von FeI_2 nach GUICHARD (1907)
 - $\text{Fe} + \text{I}_2$ im Rohr mit T -Gradienten: $\text{Fe}(530^\circ\text{C}) + \text{I}_2(180^\circ\text{C})$ erhitzen
 - im Rohr dazwischen Abscheidung schöner Blättchen von FeI_2
 - Transport über Fe_2I_6 : $\text{FeI}_2 + \frac{1}{2}\text{I}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{I}_6$
- analog: Nb- und Ta-Halogenide
- IrO_2 über IrO_3 (Passivierung)

▶ 2.2. Förderung von Reaktionen zwischen festen Stoffen

- Zusatz von Transportmittel, nicht im Produkt enthalten
- statt langsamer Festkörperreaktion: $\text{A}(\text{s}) + \text{B}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{AB}(\text{s})$
- Reaktion bei zwei Temperaturen:
 T_2 : $\text{A}(\text{s}) + \text{C}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{AC}(\text{g})$
 T_1 : $\text{AC}(\text{g}) + \text{B}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{AB}(\text{s}) + \text{C}(\text{g})$
- **Beispiel:** Darstellung von NiCr_2O_4 (Spinell-Struktur)
 O_2 -Zusatz; $T: 1100^\circ\text{C} \rightarrow T_2$
 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s}) + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrO}_3(\text{g})$
 $2\text{CrO}_3(\text{g}) + \text{NiO}(\text{s}) \longrightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4 + \frac{3}{2}\text{O}_2$

- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

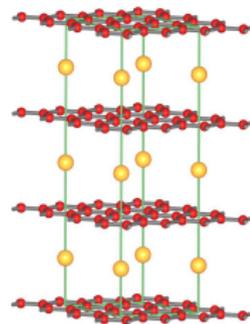
- ▶ Verfahren zur Modifizierung von Festkörpern
- ▶ präparativ wichtig
- ▶ Teilschritte/Elektrodenreaktionen in Akkus, da i.A. reversibel
- ▶ **Reaktionstypen**
 - ① **Intercalation**: Einbau neuer Atome in bestehenden Feststoff
 - ② **Austausch**: Ersatz vorhandenen Atomen/Ionen gegen neue
- ▶ **Voraussetzungen**
 - 'offene' Strukturen, entweder ...
 - ... Schichten/lamellare Struktur (z.B. Graphit, TiS_2)
 - ... Kanäle/Tunnelsysteme (z.B. Zeolithe)
- ▶ Beispiele ↓

- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① **Intercalation**
 - ② (Ionen-)Austausch

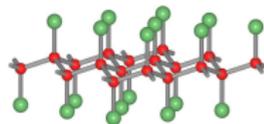
① Intercalation: modifizierbare Schichtstrukturen

▶ Graphit-Intercalate

- Graphit-Struktur: ebene, hexagonale Netze, Stapelfolge: |:AB:|, Schichtabstand: 335 pm
- Intercalation von Kationen/Anionen möglich (Alkalimetall/ NH_4^+ -Kationen, Halogenid-Anionen, NH_4^+ , Oxosalze)
- \mapsto Reduktion/Oxidation der Schicht
- bessere elektrische Leiter (teilbesetzte π/π^* -Bänder)
- **Beispiele**
- $\text{C}_{\text{Graphit}} \xrightarrow{\text{HF}/\text{F}_2, 25^\circ\text{C}} \text{C}_{3.6}\text{F}$ bis C_4F (schwarz)
- $\text{C}_{\text{Graphit}} \xrightarrow{\text{HF}/\text{F}_2, 450^\circ\text{C}} \text{CF}_{0.68}$ bis CF (weiss)
- $\text{C}_{\text{Graphit}} \xrightarrow{\text{K-Dampf}} \text{KC}_8$ (bronze) $\xrightarrow{\text{Vakuum}} \text{KC}_{24} \longrightarrow \text{KC}_{36} \longrightarrow \dots \longrightarrow \text{KC}_{60}$
- auch Intercalation von HSO_4^- mit H_2SO_4
- FeCl_3 molekular intercalierbar
- viele nicht vollständig strukturell charakterisiert, aber bekannt:
- Schichten aufgeweitet (z.B. 541 pm in KC_8) und direkt übereinander (Stapelfolge |:AA:|)



Struktur von KC_8

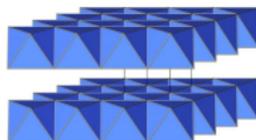


Struktur von CF

▶ Übergangsmetall-Dichalkogenide

① Intercalation: modifizierbare Schichtstrukturen (Forts.)

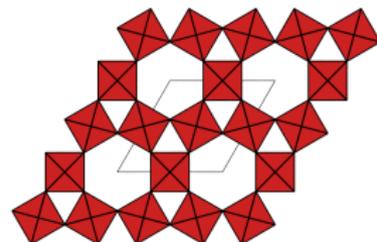
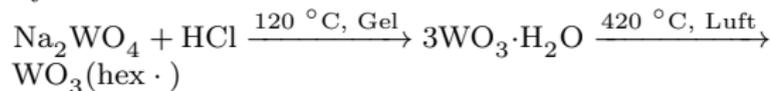
- ▶ Graphit-Intercalate
- ▶ Übergangsmetall-Dichalkogenide
 - AB_2 -Strukturen von Übergangsmetall (4., 5. oder 6.-Gruppe) Sulfiden
 - strukturell: $CdCl_2$ - oder CdI_2 -Typ
 - reversible Li^+ Aufnahme, bis $LiMQ_2$ (NaCl-Typ)
 - \mapsto Elektroden in Li-Feststoffbatterien, Li-Ionenakku
 - \mapsto dabei: z.B. Ti: $Ti^{4+} \longrightarrow Ti^{3+}$
 - Schichtabstände um etwa 10 % aufgeweitet



① Intercalation: modifizierbare Kanalstrukturen

► Herstellung von hexagonalem WO_3

- hexagonales WO_3 : offene Struktur \Rightarrow
- metastabil, gegenüber ReO_3 -Typ
- Synthese: nur durch 'Inverse Intercalation'



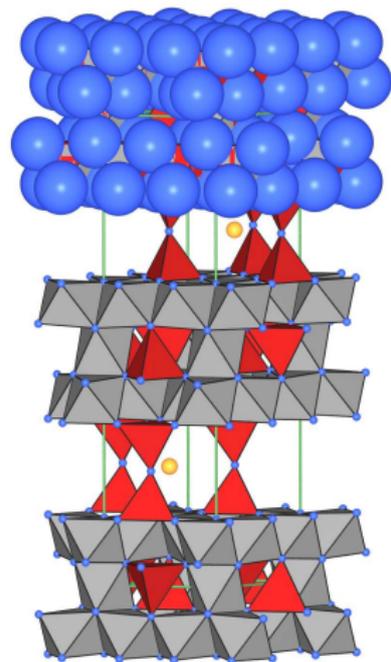
- ① Einleitung, Klassifizierung der Reaktionen
- ② Festkörper-Reaktionen
 - Übersicht
 - ① Homogenreaktionen
 - ② Reaktionen in einphasigen inhomogenen Systemen
 - ③ Heterogenreaktionen
- ③ Synthesen in Verbrennungsprozessen (Combustion Syntheses)
- ④ Kristallisation aus Schmelzen, Lösungen und Gelen
 - Übersicht
 - ① Kristallisation aus Schmelzen
 - ② Kristallisation aus Lösungen
 - ③ Sol-Gel-Verfahren
- ⑤ Chemische Transportreaktionen (CTR)
- ⑥ Modifizierung als Synthesemethode: Austausch und Intercalation
 - Übersicht
 - ① Intercalation
 - ② (Ionen-)Austausch

② Austausch: modifizierbare Schichtstrukturen

► Modifizierung von β/β' -Alumina

- Na^+ -Ionenleiter, als Festelektrolyt für Na-S-Zelle
- chemisch: $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$; $n=5-11$, wichtig etwa 5.5
- Struktur: dichteste Oxid-Ionen-Packung
- Al in Oktaeder- und Tetraederlücken
- Spinellblöcke mit ABCA-Stapelung
- dazwischen Na^+ beweglich
- Na^+ austauschbar gegen: Li^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Cu^+ , Tl^+ , NH_4^+ , H_3O^+
- **Praktisch:** Umsetzung in Metallnitratschmelzen bei 300-350 °C

► Quell- und Austauschprozesse in Schichtsilicaten



② Austausch: modifizierbare Raumnetzstrukturen

- ▶ **Modifizierung von Zeolithen** ([PDF zu Zeolithen](#))
 - Gerüst-Alumosilicate: $[\text{SiO}_4]$ -Tetraederraumnetze
 - Si z.T. durch Al ersetzt $\mapsto \ominus$ -Ladung des Gerüsts
 - Alumo-Silicate mit großen und für Gäste zugänglichen Kanälen und Hohlräumen
 - 2 Grundtypen: Linde A + Faujasit (Y-Zeolith), aber auch zahlreiche weitere
 - **Synthese:** hydrothermal (Lösungskristallisation, s.o.)
 - **Modifizierung** (definierte Füllung der Kanäle/Löcher)
 - Metall-Ioneneintausch: Erhitzen in Metallsalzlösungen
 - Calcinieren: Entfernen organische Synthesezusatzstoffe (z.B. TPA)
 - *M*-Reduktion usw. z.B. katalytisch aktive Metall-Cluster (Pd, Pt usw.)
 - **Verwendung:** Katalysatoren, Ionenaustauscher (Waschmittel), Molsiebe (Trennverfahren)

- 1. Bau von Festkörpern: Atomare und elektronische Strukturen**
 - 1.1. Idealkristalle ✓
 - 1.2. Realkristalle ✓
 - 1.3. Amorphe Festkörper ✓
- 2. Reaktionen und Synthesen von Festkörpern**
 - 2.1. Phasendiagramme (Einstoffsysteme) ✓
 - 2.2. Phasendiagramme (Mehrstoffsysteme) ✓
 - 2.3. Thermische Analyse (TA, DTA, DSC, TG) ✓
 - 2.4. Reaktionen/Synthesen von Festkörpern ✓
 - 2.5. Einkristallzüchtung ➡➡
 - 2.6. Spezielle Verfahren
- 3. Eigenschaften und Anwendungen von Festkörpern**
 - 3.1. Übersicht
 - 3.2. Polarisierungseffekte (statischer Response)
 - 3.3. Transporteffekte (dynamischer Response)
 - 3.4. Optische Eigenschaften