

**Anwendung von Titanitridchlorid als Kathode
in einer Lithium-Metall-Batterie und
Synthese neuer TiCl_4 -Additionsverbindungen**

Dissertation

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2002

vorgelegt von

Holger Hoppe

Tag der mündlichen Prüfung

6. Dezember 2002

Dekan:

Prof. Dr. H. Probst

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. J. Strähle

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. E. Schweda

Die vorliegende Arbeit wurde von November 1998 bis Oktober 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. J. Strähle

danke ich herzlich für seine ständige Gesprächsbereitschaft, die großzügige Freiheit in der Bearbeitung des Themas, die Möglichkeit der Teilnahme an nationalen sowie internationalen Tagungen und Seminaren und die ausgezeichneten und angenehmen Arbeitsbedingungen.

Mein weiterer Dank gilt

allen Kolleginnen und Kollegen, die zum harmonischen Arbeitsklima beigetragen und mich in meiner Arbeit unterstützt haben,

Dr. Flaviano García Alvarado und Dr. Alois Kuhn für die Einführung in die Elektrochemie und die Benutzung von Geräten an der Universidad San Pablo CEU (Madrid),

Cäcilia Maichle-Mössmer, Adelheid Hagenbach, Kirstin Ortner, Markus Richter, Simon Schwarz und Elke Niquet für die Unterstützung bei der Einkristallmessung und der Strukturlösung sowie bei der Anwendung der Hard- und Software,

den Mitarbeitern der Metallwerkstatt, der Glasbläserei und Herrn Karl-Heinz Ableitner für die Unterstützung bei der Bewältigung von technischen Problemen,

Wolfgang Bock für die Durchführung der Elementaranalysen,

und Frau Rita Raus für ihren tatkräftigen Beistand in den Wirren der Bürokratie sowie ihre Gesprächsbereitschaft.

Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört.

Justus von Liebig

Für Tiziana

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	ALLGEMEINER TEIL	4
2.1	TiCl₄-Additionsverbindungen	4
2.1.1	Allgemeines	4
2.1.2	Ammoniak, Nitrile, Phosphane und Heteroaromaten	5
2.2	Li-Interkalation in Festkörperstrukturen	6
2.2.1	Allgemeines	6
2.2.2	Oxide	9
2.2.3	Nitride	11
2.2.4	Nitridchloride	12
2.2.5	Elektrochemische Grundlagen	14
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	20
3.1	Titan-Komplexe mit ein- und zweizähligen N- und P-Liganden	20
3.1.1	Allgemeines	20
3.1.2	[TiCl ₄ (MeCN)] ₂	20
3.1.3	TiCl ₄ (PPh ₃)	24
3.1.4	TiCl ₄ (dppe)	27
3.1.5	TiCl ₄ (bipy)	31
3.1.6	TiCl ₄ (MeCN) ₂	33
3.2	Synthese von Komplexen mit Ti-N-Ti-Brücken	34
3.3	Darstellung und elektrochemische Lithiierung von TiNCl	37
3.3.1	Darstellungsmethoden von TiNCl	37
3.3.2	Zwischenstufen bei der Ammonolyse von TiCl ₄	40
3.3.3	Reversibilität der Li-Interkalation	42
3.3.4	Ermittlung von Einphasengebieten	46
3.3.5	Kapazität der elektrochemischen Zellen	51
3.4	Synthese weiterer zur Li-Interkalation fähiger Festkörper	54

4	EXPERIMENTELLER TEIL	56
4.1	Allgemeines	56
4.2	Darstellungen, spektroskopische und kristallographische Daten der Titan-Komplexe mit ein- und zweizähligen N- und P-Liganden	56
4.2.1	[TiCl ₄ (MeCN)] ₂	56
4.2.2	TiCl ₄ (PPh ₃)	57
4.2.3	TiCl ₄ (dppe)	58
4.2.4	TiCl ₄ (bipy)	58
4.2.5	TiCl ₄ (MeCN) ₂	59
4.3	Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit Ti-N-Ti-Brücken	60
4.3.1	TiCl ₄ + N(SiMe ₃) ₃	60
4.3.2	TiCl ₄ + dppe + N(SiMe ₃) ₃	61
4.3.3	TiCl ₄ (dppe) + N(SiMe ₃) ₃	61
4.3.4	TiCl ₄ (PPh ₃) + N(SiMe ₃) ₃	61
4.4	TiNCl	62
4.4.1	Darstellungsmethoden	62
4.4.1.1	Ammonolyse von TiCl ₄	62
4.4.1.2	N-Übertragung durch Cl ₃ VNCl auf TiCl ₄	63
4.4.1.3	N-Übertragung durch Cl ₃ VNCl auf TiCl ₃	63
4.4.1.4	Zersetzung von TiCl ₃ N ₃	63
4.4.1.5	Umsetzung von TiCl ₄ mit N(SiMe ₃) ₃	64
4.5	Ausgangsverbindungen	65
4.5.1	Cl ₃ VNCl	65
4.5.2	ZrNCl	66
4.5.3	Li ₃ FeN ₂	66
4.5.4	TaON	66
4.6	Elektrochemische Lithium-Interkalation in TiNCl	67
4.6.1	Aufbau	67
4.6.2	Durchführung	68
4.7	Analytik	68
4.7.1	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen	68
4.7.2	Röntgenographische Untersuchungen an Pulverproben	69
4.7.3	Elementaranalysen	69
4.7.4	Schwingungsspektren	69
4.7.5	Massenspektren	70

	iii	
4.8	Verwendete Programme	70
4.9	Hinterlegungsdaten der F_o-F_c-Listen und weiterer Tabellen	71
5	ZUSAMMENFASSUNG	72
6	ANHANG	74
6.1	Abkürzungsverzeichnis	74
6.2	Definitionen von R-Werten und U_{eq}	75
6.3	Orts- und Temperaturparameter	75
6.3.1	[TiCl ₄ (MeCN)] ₂	75
6.3.2	TiCl ₄ (PPh ₃)	76
6.3.3	TiCl ₄ (dppe)	77
7	LITERATURVERZEICHNIS	78

1 Einleitung

In dieser Arbeit wird die Synthese, Charakterisierung und Struktur neuer Additionsverbindungen von TiCl_4 vorgestellt. Mit deren Hilfe sollen Komplexe mit Nitridobrücken am Metallatom synthetisiert werden. Im Weiteren wird auf die Darstellung und Verwendung von TiNCl als Interkalationsmedium für Lithium-Ionen in einer sekundären Lithium-Metall-Batterie eingegangen. Dabei wird die elektrochemische Lithium-Interkalation in die Festkörperstruktur von TiNCl untersucht und deren Reversibilität studiert. Auch die Ermittlung der Kapazität einer solchen Lithium-Metall-Batterie ist Gegenstand der Untersuchungen.

Additionsverbindungen von Titanetrachlorid haben im Bereich der Synthese und insbesondere der homogenen Katalyse in den vergangenen Dekaden große Bedeutung erlangt. So wurde die metallorganische Chemie in den 50er Jahren neben der Entdeckung des Ferrocens^{1,2} maßgeblich durch den Einsatz titanorganischer Derivate zur Katalyse der Ethylenpolymerisation beeinflusst. In deren Folge wurden heute alltägliche Kunststoffmaterialien entwickelt, die beispielsweise Anwendung als Folien, Verpackungen oder Isolatoren finden³.

Additionsverbindungen von TiCl_4 mit Lewis-Basen sind seit Anfang des 19. Jahrhunderts bekannt und wurden spektroskopisch intensiv untersucht. Aufgrund ihrer im Vergleich zur starken Lewis-Säure TiCl_4 herabgesetzten Azidität finden sie ihre Anwendung beispielsweise in der metallorganischen Synthese. Da die tetraedrische Koordination des Titanatoms zu einer oktaedrischen oder gar höheren abgesättigt ist, sind solche Additionsverbindungen durch ihren weichen Charakter bei Folgereaktionen dem Titanetrachlorid häufig überlegen.

Die Krollsche Methode⁴ der Chlorierung titanhaltiger Erze in Anwesenheit von Kohlenstoff hatte den Grundstein für die Zugänglichkeit titanhaltiger Verbindungen gelegt. Die Darstellung von reinem Titan gelang erst 1932 durch Wilhelm Kroll, der zunächst Calcium, später Magnesium oder Natrium als Reduktionsmittel für TiCl_4 einsetzte⁵. Die hohen Kosten dieses Verfahrens trugen allerdings entscheidend dazu bei, dass die technische Verwendung des Metalls damals nicht in Betracht gezogen werden konnte. Titanverbindungen haben trotz der anfänglichen, präparativen Schwierigkeiten bei der

Reindarstellung des Metalls inzwischen weitreichende Einsatzgebiete im täglichen Leben gefunden. Ein Grund ist sicherlich in der hohen Verfügbarkeit vieler titanhaltiger Erze in der Erdkruste zu finden. Titan ist am Aufbau der Erdkruste mit 0.63% beteiligt und damit nach dem Eisen das zweithäufigste Übergangsmetall⁵. Die größten Vorkommen finden sich als schwarzer Ilmenit FeTiO_3 . Die zweite, wichtige Quelle ist der Rutil TiO_2 ⁵.

Titanoxid gehört zu einer Gruppe günstiger, inzwischen unentbehrlicher weißer, unlöslicher und ungiftiger Pigmente, die heute beispielsweise in Pharmazeutika und in Farben zum Einsatz kommen⁶. Das Reinmetall Titan selbst wird aufgrund seiner geringen Dichte, die lediglich 57% der von Stahl beträgt, und seiner dennoch großen mechanischen Festigkeit im Flugzeugbau, der Schifffahrt und der Medizin (Prothesen, Nadeln) eingesetzt^{6,7}. Durch Dotieren mit geringen Mengen Aluminium und Zinn erhält man Legierungen, die die höchsten Festigkeit/Gewicht-Verhältnisse aller bekannten Baometalle aufweisen⁵. Titanstähle sind hochtemperaturstabil sowie besonders widerstandsfähig gegen Stöße und Schläge und dienen daher zur Herstellung von Eisenbahnradern und Turbinenschaufeln.^{6,7} Wegen der im Vergleich mit Silber, Platin und Aluminium matteren Farbe besitzt Titan auch Verwendung in der Schmuck-Industrie für Uhren und Brillen⁷. Die Beständigkeit gegen korrosive Einflüsse aus der Luft erhält elementares Titan durch eine auf dem Untergrund haftende, passivierende Schicht aus Titanoxid, die sie vor dem weiteren Angriff durch Luftsauerstoff und Säuren schützt⁷.

Die mechanischen Eigenschaften des Metalls werden durch Spuren von Verunreinigungen wie O, N und C deutlich beeinflusst: das Metall wird spröde und gleichzeitig härter. Das vollständige Einlagerungsnitrid TiN sowie das -carbid TiC werden als Deckschicht auf Wolframcarbid WC für Zerspanungswerkzeuge und Bohrköpfe verwendet^{6,8}.

Das geringe Molgewicht des Titans sowie seine vielfältigen, möglichen Oxidationsstufen (II, III und IV) haben ein weiteres Gebiet der aktuellen Forschung ins Blickfeld anwendungsorientierter Wissenschaftler gerückt: der Nutzen von Metallen der Titangruppe in elektrochemischen Zellen⁹. Dabei liegt der Fokus auf sekundären Batterien (Akkumulatoren), die für den Einsatz bei nur kleinen Strömen konzipiert werden. Lithium enthaltende Batterien weisen unter anderem wegen der hohen Beweglichkeit der übertragenen Spezies Li^+ eine hohe Energiedichte auf. Die hohe spezifische Kapazität solcher elektrochemischer Zellen wird bei Anwendungen gefordert, die eine maximale

Gewichts- und Volumenreduktion als wichtige und notwendige Kriterien besitzen. In den vergangenen 10 Jahren hat die Bedeutung von sekundären Lithium-Ionen-Batterien in mobilen elektronischen Geräten wie tragbaren Computern, Mobiltelefonen und Solarzellen-Anwendungen stark zugenommen. Sie vereinigen die Anforderungen an geringes Gewicht, hohe spezifische Kapazität, ausgezeichnete Lade- und Entlade-Reversibilität, geringe Volumenänderung, erforderliche Wartungsarmut sowie ökonomisch vertretbare Produktionsmöglichkeiten¹⁰. Weit verbreitete, derzeit im Einsatz befindliche Lithium-Ionen-Batterien arbeiten auf der Basis von LiCoO_2 , LiNiO_2 oder LiMn_2O_4 als Kathode, während Graphit häufig als Anode dient¹¹. Eine weitere Verbesserung der Leitfähigkeitseigenschaften der Akkumulatoren wurde in den vergangenen Jahren durch den Einsatz von Lithium-Polymer-Batterien erreicht^{12,13}. Hierbei findet die Ionenleitung über Salze in amorphen, polymeren Elektrolyten, z. B. in Polyethylenoxid (PEO) statt¹⁴. Durch diese Technik konnten die Kapazitäten und Anwendungsbereiche von Lithium-Ionen- und Lithium-Polymer-Batterien nochmals gesteigert werden.

Titannitride und -oxide wurden bereits eingehend elektrochemisch auf ihre Lithium-Einlagerungsreaktionen untersucht¹⁵. Über die analoge Reaktion von Titannitridchlorid ist in der Literatur noch nicht berichtet worden. Durch seine Schichtstruktur sowie die geringe Molmasse (und folglich hohe theoretische Kapazität) sind viel versprechende Voraussetzungen für eine Anwendung als Kathode einer Batterie gegeben. Darüber hinaus ist die Synthese und Untersuchung von Li_xTiNCl wegen möglicher supraleitender Eigenschaften von Interesse; höhere Homologe $\text{Li}_{0,22}\text{ZrNCl}$ und $\text{Li}_{0,44}\text{HfNCl}$ konnten bereits als supraleitende Verbindungen identifiziert werden¹⁶. Aus Gründen der besseren Interpretierbarkeit der Elektrodenreaktionen und der einfacheren Probenpräparation wird in dieser Arbeit eine Lithium-Metall-Batterie $\text{Li//LiPF}_6\text{//TiNCl}$ verwendet. Die Reversibilität der Elektrodenreaktionen wird untersucht, die Entladungskapazität bestimmt und ein Vergleich mit bereits bestehenden Systemen von sekundären Batterien unternommen.

2 Allgemeiner Teil

2.1 TiCl₄-Additionsverbindungen

2.1.1 Allgemeines

TiCl₄ ist eine wasserhelle, an feuchter Luft stark rauchende, stechend riechende Flüssigkeit mit einem Siedepunkt von 136.5 °C. Der tetraedrische Bau des Moleküls entspricht dem der isoelektronischen Ionen VO₄³⁻, CrO₄²⁻ und MnO₄⁻. Auch im festen Zustand bleibt der monomere Aufbau mit der Koordinationszahl 4 bei fast allen Titan^{IV}-Halogeniden erhalten. Lediglich TiF₄ liegt wahrscheinlich als Fluorid-verbrücktes Polymer mit sechsfach koordiniertem Titan^{IV} vor¹⁷.

Alle Tetrahalogenide des Titans sind Lewis-Säuren und lösen sich in polaren Solventien unter Bildung einer Vielzahl von Additionsverbindungen mit Donorliganden *L*. TiF₄ bildet vorwiegend mit O- und N-Donorliganden sechsfach koordinierte Addukte. Sämtliche Komplexe des Typs TiF₄*L* liegen als Fluorid-verbrückte Polymere vor. TiCl₄ und auch TiBr₄ sind offensichtlich „weichere“ Lewis-Akzeptoren als das Fluorid, denn sie bilden mit einer weitaus größeren Gruppe von Lewis-Donor-Liganden Addukt Komplexe. Hierzu zählen beispielsweise Ether, Ester, Ketone, Thiole, Thioether, Amine¹⁸, Imine, Nitrile, Phosphane und Phosphorylhalogenide. Diese bilden vorwiegend gelbe bis rote Addukte der Typen TiCl₄*L*₂ und TiCl₄(*L-L*)¹⁷. Es werden bei TiCl₄-Addukt Komplexen auch höhere Koordinationen bis zur achtfachen beobachtet¹⁹. Jedoch sind diese eher für Zr^{IV} oder Hf^{IV} charakteristisch, deren Komplexe unbeständiger sind. Dies steht in Übereinstimmung mit dem höheren elektrostatischen Bindungsanteil der höheren Homologen. Bei Zr^{IV} oder Hf^{IV} ist auch eine größere Vielfalt von sterischen Anordnungen möglich, da die Änderung der räumlichen Anordnung bei höheren Koordinationszahlen nur geringe Energien erfordert¹⁷.

2.1.2 Ammoniak, Nitrile, Phosphane und Heteroaromaten

Additionsverbindungen von TiCl_4 mit anorganischen Stoffen, die als Lewis-Base fungieren, bilden sich bereitwillig unter teilweise heftiger Reaktion und sind bereits seit Anfang des 19. Jahrhunderts bekannt²⁰. Mit Ammoniak entstehen bei tiefen Temperaturen Titan^{IV}-amminchloride der Zusammensetzungen $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ und $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$. Größere Donoren L bilden zumeist Addukte der Form TiCl_4L_2 , wobei eine oktaedrische Koordination des Metallatoms entsteht. Diese Koordination ist die häufigste für Titankomplexe, wenn es die sterischen Gegebenheiten der Liganden erlauben. Da das Stickstoffatom in Aminen, Iminen und Nitrilen durch sein freies Elektronenpaar ebenfalls hervorragend als Donor für TiCl_4 -Additionsverbindungen fungieren kann, sind diese Stoffklassen auch schon lange als Reaktionspartner bekannt. Die Bildung von $\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$ ist schon 1858 beobachtet worden²¹, eine vollständige, strukturelle Charakterisierung gelang erst im Jahre 1985²². Die Donor-Liganden sind nach Messungen des Dipolmoments und laut Kristallstrukturanalyse *cis*-ständig angeordnet, wie es bei fast allen mononuklearen Komplexen der Form TiCl_4L_2 der Fall ist²³.

TiCl_4 -Additionsverbindungen mit organischen Stoffen sind in einer großen Vielfalt synthetisiert worden. Es treten je nach Größe und Bindigkeit des Donor-Liganden Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzungen $2\text{TiCl}_4 \cdot L$, $\text{TiCl}_4 \cdot 2L$ oder $\text{TiCl}_4 \cdot L$ auf²⁴. Nicht nur ausgesprochene Lewis-Basen lassen sich an TiCl_4 addieren, sondern auch Kohlenwasserstoffe sind unter bestimmten Voraussetzungen zur Anlagerung befähigt³. Allerdings sind die entstehenden Alkyl- und Arylverbindungen des Titans im Gegensatz zu den analog aufgebauten der 4. Hauptgruppe (Ge, Sn, Pb) seltener und unbeständig gegen Luft und Wasser⁵. Die Entdeckung und Anwendung von TiCl_4 zusammen mit AlEt_3 als Ziegler-Natta-Katalysatoren^{25,26} erlangten große, wirtschaftliche Bedeutung. Durch deren Einsatz kann die syntaktische Polymerisation von Olefinen bereits bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck stattfinden.

Auch organische Stoffe mit Heteroatomen können als Lewis-Basen wirken. So bildet TiCl_4 im Unterschied zu den Tetrahalogeniden SiCl_4 und GeCl_4 auch mit größeren Donoren stabile, feste Additionsverbindungen wie zum Beispiel das oktaedrisch koordinierte $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)_2$ ^{27,28}. Phosphan-Addukte mit vielen denkbaren Resten sind synthetisiert worden, von denen auch einige in der stereoselektiven Synthese angewandt

werden²⁹. Auch Chelatkomplexe sind möglich, die bei der Synthese von Titan-Clusterverbindungen erfolgreich eingesetzt werden³⁰.

Die Reaktion von TiCl_4 mit aromatischen Systemen wird ebenfalls beobachtet. Mit Pyridin bildet TiCl_4 einen Komplex $\text{TiCl}_4(\text{py})_2$, dessen Kristallstruktur 1987 ermittelt wurde³¹. Bei der Polymerisation von Dicyclopentadien durch Ringöffnungsmetathese fungiert TiCl_4L_2 ($L = 2,4,6$ -Trimethyl-pyridin) als Katalysator³². Der Komplex $\text{TiCl}_4(\text{bipy})$ wurde bislang nur spektroskopisch untersucht³³.

2.2 Li-Interkalation in Festkörperstrukturen

2.2.1 Allgemeines

Einer der besten Ionenleiter ist Lithiumnitrid Li_3N ³⁴. Seine hervorragende, elektrische Leitfähigkeit von $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur³⁵ beruht auf der hohen Beweglichkeit der Li^+ -Ionen im Anionengitter. In der einfachen und ebenso einmaligen Struktur von Li_3N existieren in Bezug auf ihre geometrische Umgebung zwei unterschiedliche Arten von Li-Ionen: Die Li(2)-Ionen (s. Abbildung 1) bilden hexagonale Schichten der Zusammensetzung Li_2N mit einem N^{3-} -Ion im Zentrum jedes Ringes, zwischen diesen Schichten befinden sich jeweils Schichten bestehend aus Li(1)-Ionen³⁶. Daraus ergeben sich folgende Koordinationen:

- Li(1) : 2 N kollinear im Abstand 194 pm,
- Li(2) : 3 N trigonal im Abstand 213 pm,
- N : 8 Li hexagonal bipyramidal

Die Leitfähigkeit von Li_3N wird durch die Li(2)-Ionen bewirkt. Die ungewöhnlichen Koordinationszahlen 2 und 3 der Li^+ -Ionen entstehen durch deren sehr geringe Größe im Vergleich zu den N^{3-} -Ionen. Der Radienquotient ($\text{Li}^+/\text{N}^{3-}$) ist für eine tetraedrische Koordination energetisch ungünstig.

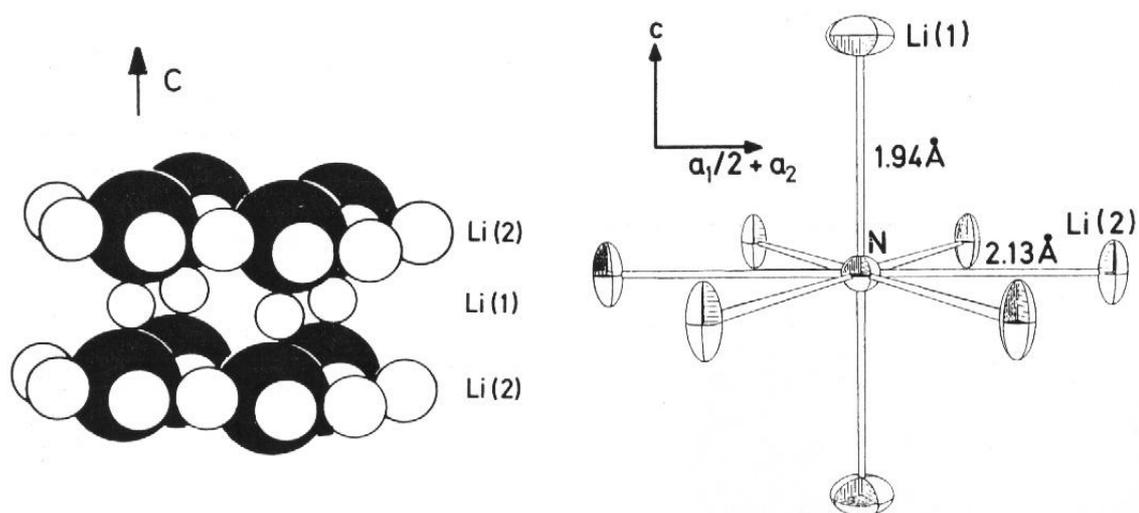


Abbildung 1: *links*: Schematischer Aufbau der Struktur von Li₃N.

Schwarze Kugeln: N³⁻, weiße Kugeln: Li⁺ (aus ³⁴).

rechts: Koordination des N³⁻-Ions in Li₃N. Gezeigt ist eine [Li₈N]⁵⁺-Einheit mit thermischen Schwingungsellipsoiden (aus ³⁷)

Die hohe Beweglichkeit der Lithium-Ionen in einer Festkörpermatrix beruht zum einen auf ihrer geringen Größe und zum anderen auf ihrem betragsmäßig hohen Verhältnis von Ladung zu Masse. Durch die Kombination dieser beiden Eigenschaften ist der durch ein angelegtes Potential mögliche Transport von Lithium-Ionen in eine bestimmte Vorzugsrichtung leichter möglich als bei größeren und schwereren Ionen. Ausgenutzt wird diese Fähigkeit bei der Verwendung von lithiierten Festkörpern als Materialien für primäre oder sekundäre Batterien.

Als Feststoffelektrolyt vereinigt Li₃N die Ansprüche an hohe elektrische Leitfähigkeit und geringe Toxizität. Li₃N wird an Luft durch LiOH und in geringen Mengen Li₂O und Li₂CO₃ passiviert ³⁴. Häufiger jedoch ist in Lithium-haltigen Batterien die Verwendung von Leitsalzen wie LiPF₆ und LiBF₄, die die Funktion des Elektrolyten übernehmen. Die ebenfalls möglichen Salze LiAsF₆ resp. LiClO₄ werden wegen ihrer Giftigkeit resp. Explosionsgefahr kommerziell nicht verwendet, sondern kommen lediglich im Labormaßstab zum Einsatz. Als geeignete Lösungsmittel haben sich zyklische Carbonate (Propylen- und Ethylencarbonat) und/oder offenkettige Carbonate (Diethyl- und Dimethylcarbonat) erwiesen ¹¹. Sie sind chemisch sowie elektrochemisch außerordentlich

beständig und auch bei hohen Potentialen gegen die ebenfalls in der Batterie vorhandenen, starken Reduktions- und Oxidationsmittel inert. Flüssigelektrolyte bringen allerdings den Nachteil einer erhöhten Selbstentladung der Zelle mit sich. Reine Festkörperzellen wie die primäre Lithium/Iod-Zelle, die als Stromquelle in Herzschrittmachern dient, nutzen eine sich bildende LiI-Schicht als Lithium-Ionenleiter. Diese Festkörperzelle weist zwar eine geringere Leitfähigkeit auf, verhindert andererseits aber genau aus diesem Grund eine unerwünschte Selbstentladung durch Hemmung des Elektrolytschichtwachstums³⁸.

Sekundäre Lithium-Metall-Batterien sind durch eine sich auflösende, negative Lithium-Elektrode gekennzeichnet, die sich reversibel zurückbilden kann. Ein Schwachpunkt dieses Systems ist vor allem die kathodische Abscheidung; bei ihr kommt es zu einer ungleichmäßigen Belegung der Lithiumkathode bei der Wiederaufladung. Im Extremfall wachsen metallische Dendriten durch den Separator und verursachen einen Kurzschluss der Zelle³⁸. Die Verwendung einer Lithiumelektrode als Graphitmasse mit eingelagertem Lithiummetall scheint einen Durchbruch darzustellen: diese Lithium-Ionen-Batterien nutzen also für Lithium ein Wirtsgitter, um daraus Li^+ -Ionen auszulagern, die dann beim Entladevorgang in die positive Elektrode reversibel interkalieren können (s. Abbildung 2).

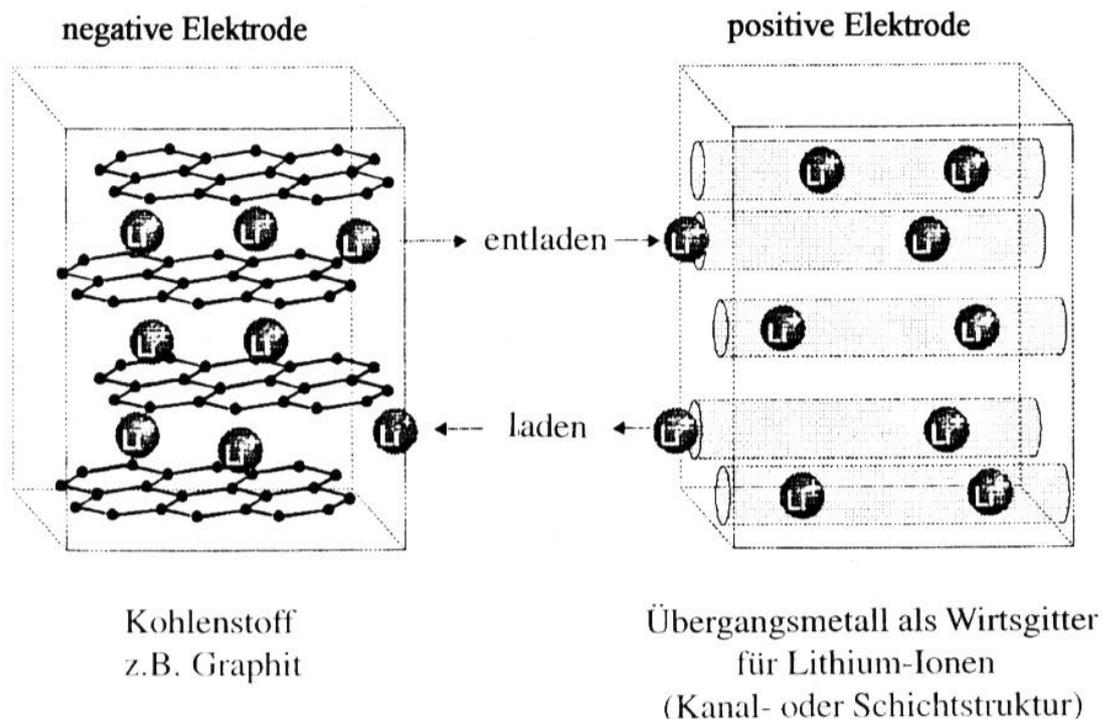


Abbildung 2 : Schematische Darstellung einer Lithium-Ionen-Batterie (aus¹¹).

Da in diesem Konzept bei der Entladung Lithium-Ionen das Graphit verlassen, und bei der Aufladung in das Graphit zurückkehren, wird dieses als Swing-System bezeichnet³⁸. Graphit kann Lithium bis zu einem LiC_x -Verhältnis von $x = 6$ einbauen, bevor das Elektrodenpotential so weit abgesunken ist, dass die Lithium-Abscheidung auf der Oberfläche beginnt; während dieser Lithium-Interkalation ist eine allmähliche goldgelbe Verfärbung des Graphits bis zur Zusammensetzung LiC_6 zu beobachten¹¹. Die Leistungsdichte einer sekundären Batterie mit einem Wirtsgitter für Lithium-Ionen als Anode ist nochmals etwas höher als bei einer Lithium-Metall-Batterie³⁹. Lithium-Polymer-Batterien weisen ein organisches, amorphes Polymer statt eines flüssigen Lösungsmittels auf, das den Ladungstransport über ein Leitsalz ermöglicht¹⁴.

Als positive Elektrode kommen für bisherige kommerzielle Anwendungen vornehmlich $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ ⁴⁰, LiCoO_2 , LiNiO_2 und LiMn_2O_4 zum Einsatz¹¹. Die chemische Anforderung an die Elektrodenmaterialien in primären und sekundären Lithium-Metall- oder Lithium-Ionen-Batterien ist weitgehend durch eine, zwingend erforderliche Eigenschaft bestimmt: die Interkalation von Li^+ -Ionen in die positive Elektrode mit der damit verbundenen Erniedrigung der Oxidationsstufe des Metallatoms im Kathodenmaterial. Möglich ist der Einsatz der meisten Übergangsmetalle, die eine Vielzahl möglicher Oxidationsstufen innerhalb teilweise großer Intervalle erlauben. Im Zusammenhang mit der für kommerzielle Zwecke nötigen Verfügbarkeit und Wirtschaftlichkeit der Elektrodenmaterialien wurden zunächst an strukturell einfachen und gut handhabbaren Substanzen wie Übergangsmetalloxiden und -sulfiden Untersuchungen zur Li-Interkalation unternommen.

2.2.2 Oxide

Zu sehr gut untersuchten Systemen, die in sekundären Lithium-Ionen-Batterien ihre Anwendung als Elektroden finden, zählen Übergangsmetalloxide wie TiO_2 ^{41,42}. Dabei spielt die Modifikation des jeweiligen Titanoxids für die Menge des interkalierbaren Lithiums eine entscheidende Rolle¹⁵. Während der rhombische Brookit und der tetragonale Rutil nur geringe Mengen an interkaliertem Lithium zeigen^{43,44,45}, reagieren der tetragonale Anatas⁴⁶ und das synthetische, polymorphe $\text{TiO}_2(\text{B})$ ⁴⁷ leicht mit Stöchiometrien bis zu 0.8-1 Li pro Ti^{48,49}. Jüngste Simulationsrechnungen zur

Li-Interkalation in Rutil und Anatas unter Einbeziehung sowohl thermodynamischer als auch kinetischer Effekte diskutieren strukturelle Gründe für deren unterschiedliches, elektrochemisches Verhalten⁵⁰. Die starke Temperaturabhängigkeit der maximalen Interkalationsrate kann mit der steigenden Diffusionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen erklärt werden⁵⁰. Theoretische Rechnungen zu allgemeinen Veränderungen der interatomaren Abstände im TiO₂-Gitter bei der Einlagerung von Lithium-Ionen wurden durchgeführt⁵¹. Sie konnten zeigen, dass durch die Li⁺-Interkalation zwar kaum eine nennenswerte Volumenvergrößerung der Elementarzelle zu erwarten ist, die kovalenten Bindungen im TiO₂-Gitter aber eine deutliche Schwächung und so einen stärker ionischen Charakter erfahren. Dies konnte an Hand simulierter Elektronendichteverteilungen und DOS dargelegt werden⁵¹. Dadurch werden einerseits die experimentell nur geringen Li-Interkalationsraten in dreidimensional vernetzte, kubische TiO₂-Modifikationen erklärt, andererseits das stattdessen beobachtete, leichter mögliche Einlagern von Lithium in Ketten- und Schichtstrukturen begründet. Deren kovalente Bindungen werden in ein- und zweidimensionalen Strukturausschnitten durch die Li-Interkalation eher stabilisiert⁵¹.

Auch mit den übrigen Oxiden der 4. Nebengruppe ZrO₂ und HfO₂ wurden bereits Lithium-Interkalationsexperimente durchgeführt. Die reinen Oxide waren jedoch nicht befähigt, Li⁺ einzulagern. Nur bei ternären Oxiden wie Zr_xCe_{1-x}O₂ und Hf_xCe_{1-x}O₂ (x = 0.25; 0.5) war in CV-Experimenten eine reversible Lithium-Einlagerung zu beobachten⁵².

Als Lithium-Quelle wird nicht notwendigerweise Lithium-Metall oder LiC_x verwendet, sondern jüngere Forschungen widmen sich beispielsweise einer Lithium-Ionen-Batterie mit nanostrukturiertem TiO₂ in der Anatas-Modifikation als Anode und LiCoO₂ oder LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ als Kathode⁵³. Auch Schichtstrukturen, wie sie bei TiS₂, TiSe₂ und TiTe₂ anzutreffen sind, sind zur Lithium-Interkalation befähigt^{54,55}. Zu den erst jüngst untersuchten strukturellen Stoffklassen mit einerseits Überstrukturen des Li₃N-Typs und andererseits Schichtstrukturen zählen die Übergangsmetallnitride und -nitridchloride.

2.2.3 Nitride

Die Festkörperstrukturen ternärer Lithiumnitride mit Metallen der ersten Übergangsreihe lassen sich nach zwei Strukturtypen klassifizieren ⁵⁶:

1. In einer festen Lösung mit einer Überstruktur des Li_3N -Typs kristallisieren Verbindungen mit Phasenbreiten wie $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x[\text{Li}_2\text{N}]$ mit $\text{M} \equiv \text{Fe, Co, Ni, Cu}$ ^{57,58}.
2. Überstrukturen des Fluorit-Typs dagegen bilden Nitride wie Li_5TiN_3 ⁵⁹, Li_7VN_4 ⁶⁰, $\text{Li}_{15}\text{Cr}_2\text{N}_9$ ⁶¹, Li_7MnN_4 ⁶⁰ und LiZnN ⁶².

Im Jahre 1990 synthetisierten A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau das ternäre Nitrid Li_3FeN_2 durch Umsetzung von Eisenpulver mit Lithiumnitrid im Stickstoffstrom ⁶³. Die Substanz Li_3FeN_2 könnte ein „kristallchemisches Bindeglied“ zwischen den beiden oben genannten Strukturtypen darstellen. Sie kristallisiert in einer Überstruktur des Fluorit-Typs (s. Abbildung 3) und bildet ${}^1_{\infty}[\text{FeN}_{4/2}{}^{3-}]$ -Ketten, zwischen denen Lithium-Ionen eingelagert werden können. Eisen-ärmere Strukturen bilden bereits den Überstruktur-Typ von Li_3N mit den allgemeinen Zusammensetzungen $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x[\text{Li}_2\text{N}]$ ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Li}_{1-3x}\text{Fe}_x[\text{Li}_2\text{N}]$ ($0 \leq x \leq 0.33$) und $\text{Fe}_{0,5}[\text{Li}_2\text{N}]$, das auch als $\text{Li}_4[\text{FeN}_2]$ beschrieben worden ist ⁶⁴.

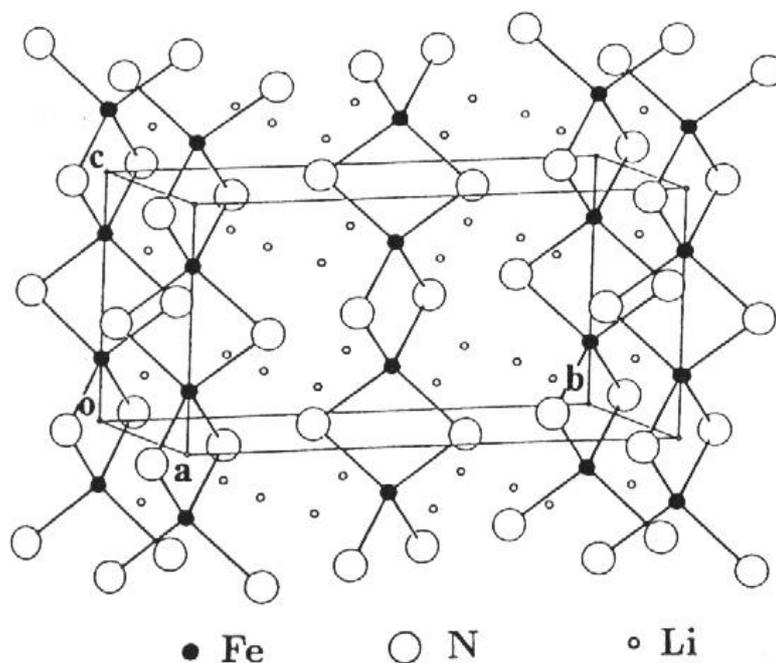


Abbildung 3 : Eindimensional unendliche Ketten ${}^1_{\infty}[\text{FeN}_{4/2}{}^{3-}]$ in der Kristallstruktur von Li_3FeN_2 (aus ⁶³). Es handelt sich dabei um eine Überstruktur des Fluorit-Typs.

Während für Li_3N wegen der niedrigen Zersetzungsspannung von 0.44 V eine direkte Anwendung als elektrochemischer Energielieferant für Festkörper-Lithium-Batterien schwierig ist, wurden bereits mit Li_3FeN_2 erfolgreiche Versuche zur Li-Deinterkalation unternommen. Die hervorragende Reversibilität der Reaktion wurde festgestellt. Ebenso fand man eine mit zunehmendem Lithium-Gehalt steigende Leitfähigkeit sowie eine hohe Energiedichte von $500 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-1}$ ⁶⁵. Weiterhin wurde mittels Mössbauer-Spektroskopie der Hinweis auf Fe^{IV} als bei der anodischen Oxidation auftretende Spezies gefunden ⁶⁵.

2.2.4 Nitridchloride

Viele Übergangsmetallnitridchloride sind seit den sechziger Jahren bekannt und charakterisiert. Auf der Suche nach neuen, potentiellen sekundären Lithium-Ionen-Batterien wurde insbesondere Hafniumnitridchlorid in den neunziger Jahren als eine interessante Verbindung wieder entdeckt. HfNCl existiert in zwei Modifikationen: α - und β - HfNCl . Diese wurden erstmals im Jahre 1964 von R. Juza und J. Heners durch Ammonolyse des Tetrahalogenids bei verschiedenen Temperaturen dargestellt ⁶⁶. α - HfNCl ist isostrukturell mit TiNCl und kristallisiert im FeOCl -Typ. Durch Ammonolyse von HfCl_4 synthetisiertes HfNCl besitzt nach Auswertung von Röntgenstrukturuntersuchungen am Pulver eine $[\text{Cl}_A\text{-Hf}_b\text{-N}_C\text{-N}_A\text{-Hf}_b\text{-Cl}_C]$ -Schichtstruktur, die eine Mischung des CdCl_2 - und des CdI_2 -Typs in bestimmter Abfolge darstellt. Die erst kürzlich publizierte Strukturbeschreibung aus Einkristalldaten ⁶⁷ präzisiert den räumlichen Aufbau auf den SmSI -Typ ^{68,69}. Bei diesem wird die Elementarzelle des CdCl_2 bzw. CdI_2 entlang der c -Achse verdreifacht. β - ZrNCl ist mit β - HfNCl isotyp (s. Abbildung 4). Beide kristallisieren in der rhomboedrischen Raumgruppe $\bar{R}3m$.

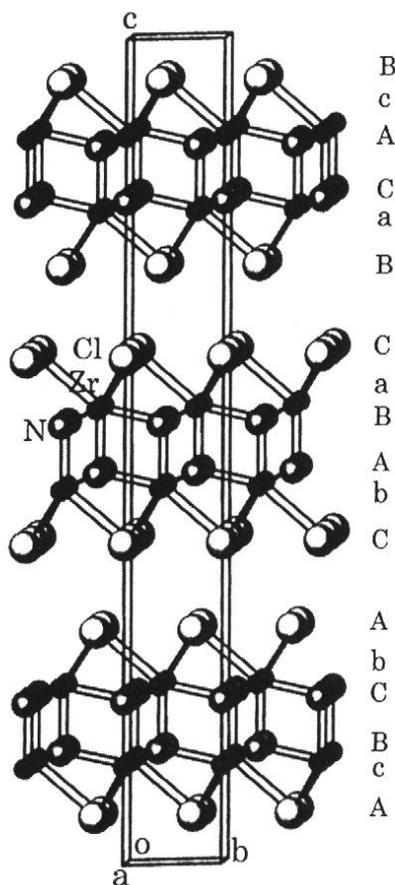


Abbildung 4 : Die Struktur von β -ZrNCl entlang der kristallographischen a-Achse.

Große weiße Kugeln: Cl; kleine Vollkugeln: Zr resp. Hf; mittlere halbgefüllte Kugeln: N (aus ⁶⁷).

Die Hochtemperaturmodifikationen β -ZrNCl und β -HfNCl wurden elektrochemisch auf ihre Fähigkeit zur Lithium-Ionen-Einlagerung und die Reversibilität dieser Reaktion untersucht. Dabei wurde nicht nur die Eignung als sekundäre Batterie experimentell festgestellt, sondern auch die supraleitende Eigenschaft des jeweils elektrochemisch dargestellten $\text{Li}_{0,22}\text{ZrNCl}$ und $\text{Li}_{0,44}\text{HfNCl}$ gefunden ¹⁶. Vermutlich auch wegen der präparativen Schwierigkeiten zur Reindarstellung der zueinander isostrukturellen Nitridchloride α -HfNCl und TiNCl sind noch keine Untersuchungen zur deren Lithium-Interkalationsverbindungen publiziert worden. Ihre Schichtstrukturen könnten jedoch ebenfalls vielversprechende Anwendungen als Kathode in sekundären Lithium-Batterien aufweisen.

2.2.5 Elektrochemische Grundlagen

Zur Auswertung und Interpretation elektrochemischer Experimente zur Inter- und Deinterkalation von Lithium in eine Festkörperstruktur sind einige prinzipielle und mathematische Grundlagen obligatorisch. Diese sollen im Folgenden erläutert werden.

Die beiden in einer elektrochemischen Zelle ablaufenden Reaktionen müssen nicht notwendigerweise Umkehrungen der jeweils anderen Reaktion sein, um eine energetisch nutzbare Zelle zu erhalten⁷⁰. Zwingend erforderlich für den Aufbau einer solchen Zelle ist nur die Tatsache, dass zwei Substanzen mit stark unterschiedlichem Bestreben, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben, vorhanden sind. Dieser Unterschied in der Elektronenaffinität kann zur Leistung von Nutzarbeit verwendet werden⁷⁰.

Bei einer elektrochemischen Zelle zur Ein- und Auslagerung von Lithium in eine Festkörperstruktur handelt es sich prinzipiell um die Nutzung eines galvanischen Elements, wie es beispielsweise bei der Anwendung im Bleiakkumulator bekannt ist⁷¹. Es tritt ebenfalls die Auflösung einer Elektrode beziehungsweise die Abscheidung an einer solchen auf, was jeweils einen Stromfluss zur Folge hat. Abbildung 5 veranschaulicht schematisch die Prozesse beim Anlegen einer Spannung zwischen einer Elektrode aus Lithium-Metall und einer Elektrode aus einem interkalierbaren Material A. Lithium-Metall wird zunächst anodisch oxidiert. Der Elektrolyt ermöglicht den Transport der entstehenden Lithium-Kationen. Beim Entladen der Zelle tritt ein Stromfluss auf, der auf die Einlagerung von Lithium-Ionen in das Kathodenmaterial und die gleichzeitige Reduktion dessen zu Li_xA zurückzuführen ist. Dieser Stromfluss kann - hier repräsentiert durch einen Widerstand - zur Verrichtung von Nutzarbeit verwendet werden. Zum Aufladen der elektrochemischen Zelle ist die Umkehr der Elektronenflussrichtung durch ein Potential notwendig, das größer ist als die Zellenspannung. Für die vollständige Umsetzung muss selbstverständlich die gleiche Energie aufgewendet werden, wie zuvor beim Entladen genutzt werden konnte. Dabei tritt die kathodische Abscheidung von Lithium, also die Reduktion von $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$ auf.

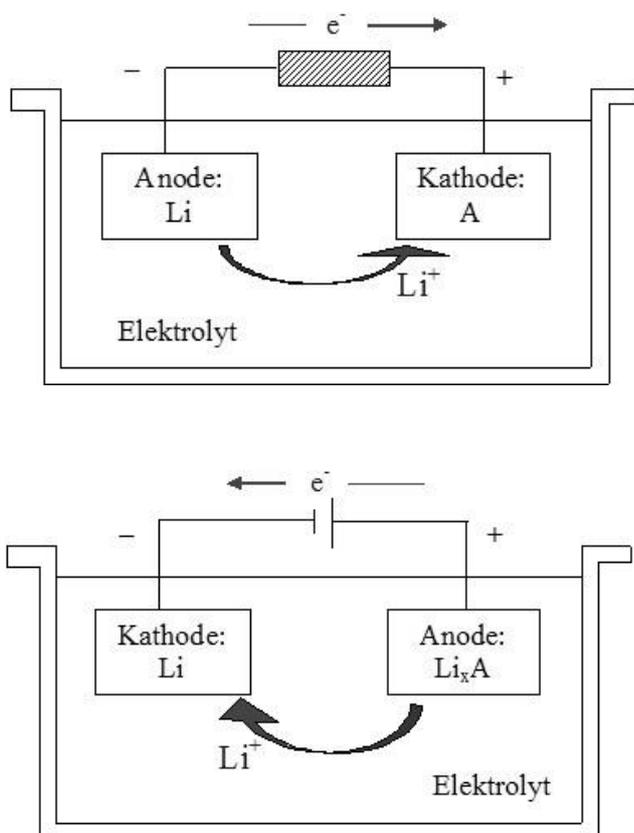


Abbildung 5 : Schematischer Aufbau einer elektrochemischen Zelle beim Entladevorgang (oben) und beim Ladevorgang (unten).

Zur Ermittlung der Lithium-Interkalationsrate x einer chemischen Verbindung Li_xA und ihrer reversiblen spezifischen Kapazität sind einige mathematische Zusammenhänge zwischen den messbaren Größen Zeit t , der Ladungsmenge Q , der Stromstärke I und der eingesetzten Masse m und Molmasse M der Substanz zu betrachten. Fließt durch einen äußeren Stromkreis während der Zeit t ein Strom I , so gilt für die ausgetauschte, im Elektrolyten transportierte Ladungsmenge Q ⁷²:

$$m \propto Q = I \cdot t$$

Die Masse m der elektrolytischen Zersetzungsprodukte (Gewichtsverlust an der Anode, Gewichtsgewinn an der Kathode) ist also der durchgeflossenen Elektrizitätsmenge proportional. Dieser Zusammenhang wurde erstmals von M. Faraday 1833 beobachtet, er stellt das 1. Faradaysche Gesetz dar⁷³.

Mit der Faradayschen Konstante $F = N_A \cdot e = 96487 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich folgender Zusammenhang für den Strom I ⁷²:

$$I = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F \cdot \frac{1}{t}$$

Ein mathematischer Zusammenhang zwischen den jeweils abgeschiedenen Massen m , deren Molmassen M und den elektrischen Ladungen z wird durch das 2. Faradaysche Gesetz hergestellt⁷²:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2} \quad (I \cdot t = \text{const.})$$

Das bedeutet, verschiedene Stoffe werden durch gleiche Elektrizitätsmengen im Verhältnis der molaren Massen ihrer Ionenäquivalente abgeschieden⁷⁴.

Auf der Basis dieser Zusammenhänge sind bei bekannten beziehungsweise messbaren Potentialen (Spannungen) und Stromdichten (Stromstärken)⁷⁵ eine Berechnung der Kapazitäten von elektrochemischen Zellen und die Ermittlung der Interkalationsrate x möglich. Letztere ist insbesondere bei der gezielten Synthese von Li_xMX ($M = \text{Übergangsmetall}$) notwendig. Weiterhin sind die Feststellung und eine Verfolgung von Phasenübergängen während des Interkalationsprozesses und die Zuordnung derer zu der Zusammensetzung der Li_xMX -Phase von Interesse. Die elektrochemischen Techniken, die zur Erlangung obiger Informationen über die Eigenschaften und stoffspezifischen Parameter von Batteriematerialien notwendig sind, sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

Prinzipiell unterscheidet man in der Elektrochemie zwischen stationären, quasistationären und instationären Methoden.

Bei einer instationären Methode wird eine elektrochemische Messgröße rasch gestört und die Reaktion des Systems darauf verfolgt. Die Chronoamperometrie (CA) oder auch Potentialsprungmethode ist eines der simpelsten Experimente, die in der Elektrochemie angewandt werden. Bei der CA wird das Elektrodenpotential schlagartig von einem Potential ohne Stromfluss (Ruheklemmspannung oder erreichter Gleichgewichtszustand) zu einem endlichen Potential im Bereich des Diffusionsgrenzstromes geändert. Die Konzentration der das Elektrodenpotential bestimmenden Teilchen muss sich dem neuen Potential anpassen. Die resultierende, anfangs sehr hohe Stromdichte j nimmt nach der Cottrell-Gleichung mit $t^{-1/2}$ ab, um schließlich nach erfolgten Diffusionsprozessen auf $j = 0$

abzunehmen und somit einen erreichten Gleichgewichtszustand zu signalisieren⁷⁵. Aus dem $t \rightarrow I(t)$ -Verlauf können wesentliche Informationen über die Kinetik der daran beteiligten Prozesse gewonnen werden. Bei der galvanostatischen Durchführung eines instationären Experiments wird von der schnellen Änderung des durch die Elektrode fließenden Stroms Gebrauch gemacht. Das Elektrodenpotential springt auf einen Wert, der den durch den Stromfluss veränderten Aktivitäten der potentialbestimmenden Teilchen entspricht⁷⁵. Das $t \rightarrow U(t)$ -Diagramm birgt so Auskünfte über die Kinetik der Elektrodenprozesse. Mit diesen instationären Methoden sind allerdings keine Erkenntnisse über Zwischenstufen oder Reaktionsmechanismen erhältlich⁷⁶, hierzu bedient man sich der Kombination mit direkteren Methoden wie der Cyclovoltammetrie.

Quasistationäre Methoden bei konstantem Potential oder Strom nutzen die langsame Veränderung der Parameter, um instationäre Zustände durch starke Diffusionsprozesse und hohe Stromdichten zu vermeiden. Bei galvanostatischen Experimenten wird die Stromdichte kontrolliert, also über einen gewünschten Zeitraum konstant gehalten, und dabei der Verlauf des Potentials, das sich daraufhin neu einstellt, gemessen⁷⁷. Durch ein zwischenzeitliches Abschalten des Stroms vor einer erneuten Änderung auf einen endlichen Wert kann die annähernde Vollständigkeit der stattfindenden Diffusionsprozesse zusätzlich gesteigert werden.

Bei potentiostatischer Versuchsdurchführung einer quasistationären Methode spricht man von der Cyclovoltammetrie oder „elektrochemischer Spektroskopie“⁷⁷. Diese Methode wird durch die Vorgabe eines dreieck- oder sinusförmigen Potential-Zeit-Verlaufs an der Arbeitselektrode und die Registrierung des resultierenden Strom-Potential-Diagramms charakterisiert. Da bei Li^+ -Interkalationsexperimenten auch die Reversibilität der Elektrodenreaktionen wichtig ist, kann ein $x \rightarrow U(x)$ -Diagramm ebenfalls wertvolle Informationen liefern. Die durch die Elektrode fließenden Ströme können zunächst in kapazitive und Faradaysche Ströme unterschieden werden. Erstgenannte dienen zum Umladen der elektrolytischen Doppelschicht, sie sollten im Idealfall nur von der Geschwindigkeit der Potentialänderung abhängig und im Übrigen konstant sein. Faradaysche Ströme sind dagegen auf Elektrodenreaktionen zurückzuführen⁷⁵.

Abbildung 6 zeigt ein typisches Strom-Potential-Diagramm bei der Cyclovoltammetrie. Im anodischen resp. im kathodischen Potentialdurchlauf dieses quasistationären Experiments sind in der Elektrolytlösung mit $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ und $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ Substanzen

enthalten, die elektrochemisch oxidiert resp. reduziert werden können. Bei $E = 0.08 \text{ V}$ im anodischen Potentialverlauf erreicht die Stromdichte ein Maximum, bei dem am meisten Fe(II) zu Fe(III) anodisch umgesetzt wird.

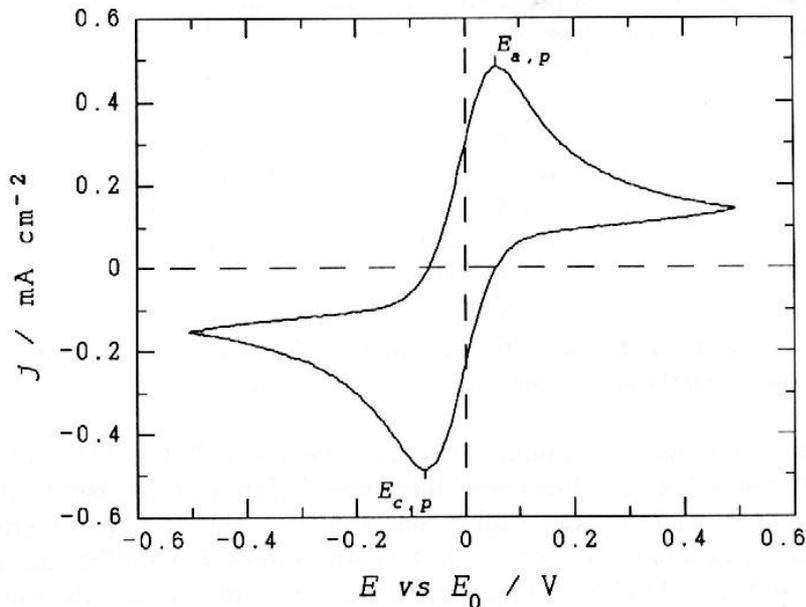


Abbildung 6 : Zyklisches Voltammogramm einer Platinelektrode in einer Lösung von $0.01 \text{ M K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.01 \text{ M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1 \text{ N K}_2\text{SO}_4$, $dE/dt = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (aus ⁷⁵).

Ein bei der Cyclovoltammetrie beobachtetes Strommaximum ist auf zwei konkurrierende Einflüsse zurückzuführen: Mit der Erhöhung des Elektrodenpotentials kommt es zu einer zunehmenden Beschleunigung des Ladungsdurchtritts und damit der Stromdichte j . Da der Stoffnachschub aber durch Diffusion erfolgt und dadurch begrenzt wird, kommt es zur Ausbildung eines Strommaximums ⁷⁵. Falls mehrere solcher elektrochemischen Prozesse möglich sind und reversibel stattfinden, treten auch entsprechend zahlreiche Extrema im anodischen und kathodischen Potentialdurchlauf auf.

Falls nur eine elektrochemisch aktive Spezies vorhanden ist, können die Strommaxima im folgenden kathodischen Potentialdurchlauf aufgrund fehlender Reversibilität eines Prozesses bei der anodischen Oxidation ausbleiben: Das Vorhandensein solcher Strommaxima ist jedoch ein Anzeichen für reversibel ablaufende Prozesse ⁷⁷.

Bei Messungen unter stationären Bedingungen, wie sie bei rotierenden Scheibenelektroden in Flüssigelektrolyten auftreten, ist mit steigendem Potential ein Grenzstrom zu beobachten. Im Grenzstrombereich ist alleine der Stofftransport (und damit die Stoffkonzentration) maßgebend für die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts⁷⁸. Bei bekannter Winkelgeschwindigkeit der Scheibenelektrode und ermitteltem Diffusionskoeffizient kann so die Konzentration der aktiven Spezies einer Lösung bestimmt werden. Für die Ermittlung von Elektrodenreaktionen sind stationäre Methoden jedoch nicht geeignet.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Titan-Komplexe mit ein- und zweizähligen N- und P-Liganden

3.1.1 Allgemeines

Mit der starken Lewis-Säure Titan-tetrachlorid wurden jeweils die Lewis-Basen Acetonitril, Triphenylphosphan, 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan und 2,2'-Bipyridyl umgesetzt. Es konnte die Bildung der entsprechenden Lewis-Säure-Base-Additionsverbindungen beobachtet werden, die spektroskopisch und analytisch, in drei Fällen auch durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten. Mit den dargestellten TiCl_4 -Additionsverbindungen wurden Versuche unternommen, Komplexe mit Nitridobrücken am Metallatom zu synthetisieren.

3.1.2 $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$

Durch äquimolare Umsetzung der in Argon gelösten Gase von Titan-tetrachlorid und Acetonitril erhält man ein gelbes Pulver $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$, aus dem sich durch Resublimation Einkristalle gewinnen lassen⁷⁹.



Auch die direkte Resublimation von $\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$, das durch die Umsetzung von TiCl_4 mit überschüssigem Acetonitril in Lösung erhalten werden kann²², führt zu dünnen, fächerförmig angeordneten, gelben Nadeln von $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$. Diese sind sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich und werden an Luft unter HCl-Abspaltung innerhalb weniger Sekunden in farblose, zerfließliche Nadeln zersetzt.

Tabelle 1: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturanalyse von
 $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$.

Verbindung	$[\text{TiCl}_4(\text{NCCH}_3)]_2$
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_8\text{N}_2\text{Ti}_2$
Molmasse (g/mol)	461.51
Kristallgröße (nm ³)	0,25 · 0,25 · 0,10
Kristallbeschreibung	gelber Block
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Cmca
Gitterkonstanten (pm bzw. °)	a = 959.8(2) b = 982.2(2) c = 1637.5(2) $\alpha = \beta = \chi = 90$
Volumen V (nm ³)	1.5437(5)
Dichte D _c (g/cm ³)	1.986
Formeleinheiten Z	8
Messtemperatur (K)	208(2)
Strahlung	MoK α
Messbereich (°), Messmethode	3.22 - 30.97, ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	2.392
Absorptionskorrektur	ψ scans
T _{min} / T _{max}	0.8694 / 0.9339
F(000)	896
Wichtungsschema ($P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$)	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.2690P)^2 + 3.6492P]$
Bereich von h,k,l	-13→11, -14→11, -23→23
Zerfall (%)	2
Zahl gemessener Reflexe	6412
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1292 (R _{int} = 0.0752)
Unabhängige Reflexe [I > 2 σ (I)]	1090
Verfeinerte Parameter	52
Gütefaktoren [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0452 / wR ₂ = 0.0856
Gütefaktoren [gesamt]	R ₁ = 0.0559 / wR ₂ = 0.0891
Goof	1.182

Tabelle 2 : Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$
(Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen [pm]			
Ti(1) - Cl(1)	248.3(3)	Ti(1) - N(1)	218.6(4)
Ti(1) - Cl(2)	221.0(3)	N(1) - C(1)	113.0(5)
Ti(1) - Cl(3)	220.8(3)	C(1) - C(2)	144.7(5)

Bindungswinkel [°]			
Cl(1) - Ti(1) - Cl(1')	79.20(14)	Cl(1) - Ti(1) - N(1)	81.42(12)
Cl(1) - Ti(1) - Cl(2)	90.11(13)	Cl(2) - Ti(1) - N(1)	87.36(11)
Cl(1) - Ti(1) - Cl(3)	91.69(10)	Cl(1) - Ti(1) - Cl(2')	165.49(3)
Cl(2) - Ti(1) - Cl(3)	98.46(9)	Cl(3) - Ti(1) - N(1)	171.03(8)
Cl(3) - Ti(1) - Cl(1')	91.69(10)	Ti(1) - N(1) - C(1)	176.2(3)
Ti(1) - Cl(1) - Ti'	100.80(14)	N(1) - C(1) - C(2)	179.9(4)

$[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$ bildet Kristalle in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmca$, der dinukleare Komplex besitzt die Punktsymmetrie C_{2h} . Über zwei symmetrische Chlorbrücken werden die beiden Titanatome jedes Moleküls verbunden, die oktaedrische Koordination der Titanatome wird durch drei endständige Chloratome sowie einen Acetonitril-Liganden vervollständigt. Der Abstand Ti-N = 219 pm lässt auf eine einfache, koordinative Bindung schließen. Die Abstände der endständigen Chloratome zum zentralen Metallatom betragen 221 pm und liegen damit im Bereich kovalenter Einfachbindungen. Die Bindungslängen der verbrückenden Chloratome sind mit 248 pm deutlich länger als bei den terminalen Chloratomen. Die recht kleinen und hoch geladenen Titanatome besitzen dadurch eine größere Entfernung zueinander. So ergibt sich ein verringerter Bindungswinkel Cl(1)-Ti(1)-Cl(1') von 79° und eine Aufweitung des Ti(1)-Cl(1)-Ti(1')-Winkels auf 101° . In Folge dessen beobachtet man auch eine Verringerung des gestreckten Winkels Cl(3)-Ti(1)-N(1) = 171° , da die langen Chlorbrücken den axialen Liganden mehr Raum bieten. Somit sind die beiden Acetonitril-Liganden leicht in Richtung des Symmetriezentrums des Dimers verkippt.

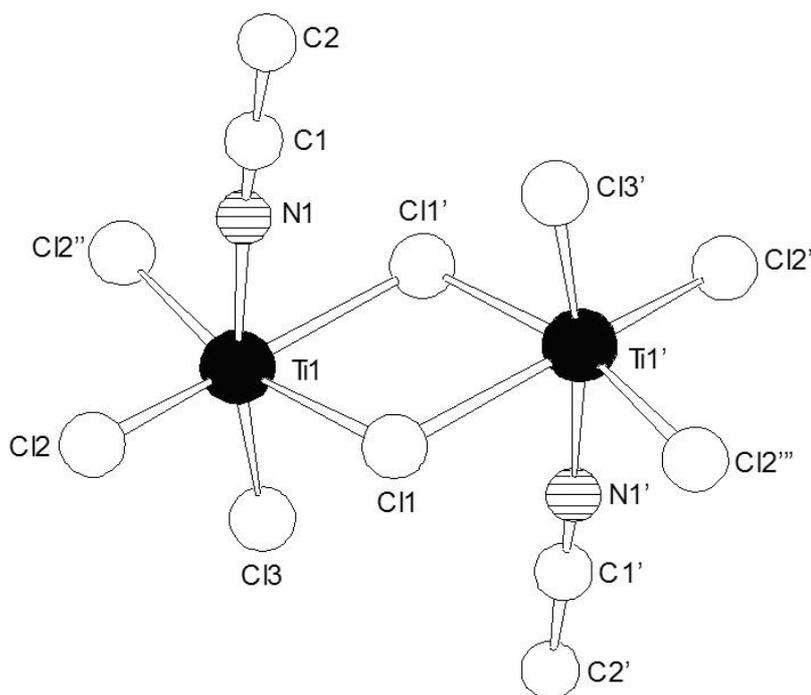


Abbildung 7 : Struktur von $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$ ohne Wasserstoffatome.

Durchgeführte Elementaranalysen der Produkte beider beschriebenen Synthesewege weisen eine im Rahmen der Messgenauigkeit hinreichende Übereinstimmung mit den theoretischen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalten auf und weichen zwischen jeweils 0.04 und 2.00% nach oben ab. Der experimentell zu niedrige Chlorgehalt kann durch die sehr hohe Wasser- und Luftempfindlichkeit von $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$ erklärt werden. Beim nötigen Verbrennen vor der Chlorid-Titration mit $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2]$ kommt die Substanz unweigerlich in kurzen Luftkontakt. Das unmittelbar entstehende gasförmige Zersetzungsprodukt Salzsäure kann dabei teilweise in den Raum entweichen, ohne bei dem Chlorid-Titrationsvorgang berücksichtigt zu werden.

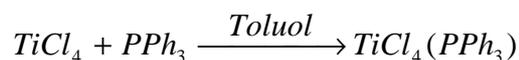
Im IR-Spektrum sind deutlich die Banden der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung bei 2311 und 2282 cm^{-1} zu erkennen⁸⁰. Die Valenzschwingungen des Acetonitril-Liganden können vollständig zugeordnet werden. Die Ti-Cl-Valenz liegt erwartungsgemäß bei 381 cm^{-1} . Die Ti-N-Schwingung bei 339 cm^{-1} weist auf die Umsetzung der Edukte hin⁸¹.

Im Massenspektrum kann vermutlich aufgrund der thermodynamisch instabilen Verbindung zwar kein Molekülpeak gefunden werden, jedoch sind sämtliche Fragmente zuzuordnen.

Eine vollständige Aufstellung der spektroskopischen Daten ist im Experimentellen Teil Kapitel 4.2.1 zu finden.

3.1.3 $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)$

Die äquimolare Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Triphenylphosphan in Toluol führt zunächst zu einer tiefroten Lösung, aus der sich in der Kälte innerhalb weniger Stunden tiefrote, für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle bilden.



Tetrachloro-(triphenylphosphan)-titan^{IV} zersetzt sich an Luft unter der Bildung eines zerfließlichen, farblosen Pulvers.

Tabelle 3: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturanalyse von $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)$.

Verbindung	$\text{TiCl}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{PTi}$
Molmasse (g/mol)	451.97
Kristallgröße (mm^3)	$0.35 \cdot 0.25 \cdot 0.15$
Kristallbeschreibung	dunkelroter Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c}$
Gitterkonstanten (pm bzw. °)	$a = 955.8(2)$ $b = 1123.7(2)$ $c = 1866.22(15)$ $\beta = 93.210(19)$
Volumen V (nm^3)	2.0013(6)
Dichte D_c (g/cm^3)	1.500
Formeleinheiten Z	4
Messtemperatur (K)	208(2)
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$
Messbereich (°), Messmethode	$3.05 - 26.96$, ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	1.039
Absorptionskorrektur	ψ scans
T_{\min} / T_{\max}	0.82293 / 0.93505
$F(000)$	912
Wichtungsschema ($P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$)	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0488P)^2]$
Bereich von h, k, l	$-1 \rightarrow 12$, $0 \rightarrow 14$, $-23 \rightarrow 23$
Zerfall (%)	3
Zahl gemessener Reflexe	5117
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4333 ($R_{\text{int}} = 0.0609$)
Unabhängige Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	3103
Verfeinerte Parameter	277
Gütefaktoren [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0392$ / $wR_2 = 0.0863$
Gütefaktoren [gesamt]	$R_1 = 0.0756$ / $wR_2 = 0.0977$
Goof	1.016

Tabelle 4 : Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)$
(Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen [pm]			
Ti-Cl(1)	219.43(9)	Ti-P	268.97(9)
Ti-Cl(2)	221.69(9)	P-C(11)	181.6(3)
Ti-Cl(3)	218.50(9)	P-C(21)	182.6(3)
Ti-Cl(4)	225.45(9)	P-C(31)	182.4(3)

Bindungswinkel [°]			
Cl(1)-Ti-Cl(2)	120.17(4)	Cl(3)-Ti-P	84.54(3)
Cl(2)-Ti-Cl(3)	120.61(4)	Cl(4)-Ti-P	175.54(3)
Cl(3)-Ti-Cl(1)	115.23(4)	Ti-P-C(11)	114.86(9)
Cl(1)-Ti-Cl(4)	97.56(4)	Ti-P-C(21)	114.43 (9)
Cl(2)-Ti-Cl(4)	93.89(4)	Ti-P-C(31)	113.03(9)
Cl(3)-Ti-Cl(4)	98.66(4)	C(11)-P-C(21)	103.87(12)
Cl(1)-Ti-P	83.77(3)	C(21)-P-C(31)	105.08(13)
Cl(2)-Ti-P	81.79(3)	C(31)-P-C(11)	104.46(12)

Der mononukleare Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ein Molekül besitzt die Punktsymmetrie C_{3v} . Oktaedrische und tetraedrische Umgebungen des zentralen Metallatoms werden in der Literatur weit häufiger beobachtet: Sie sind nach dem Modell der dichtesten Kugelpackung besser geeignet, um den Kriterien der maximalen Raumerfüllung und höchstmöglichen Symmetrie zu entsprechen⁸². Es kann daher vermutet werden, dass die hier beobachtete Ausbildung einer Ti-Cl-Ti-Brückenfunktion durch die raumerfüllenden Triphenylphosphan-Liganden sterisch gehindert ist und das Ausweichen auf eine oktaedrische Umgebung des Metallzentrums daher nicht auftritt.

Das Titanatom ist trigonal-bipyramidal koordiniert, wobei der sperrige Triphenylphosphan-Ligand eine axiale Position einnimmt. Zu erwarten wäre nach dem VSEPR-Modell eine äquatoriale Stellung des am meisten Raum benötigenden Liganden $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, um nur zwei statt wie hier nun drei Chloratome als nächste Nachbarn im 90° -Winkel zu besitzen⁸³. Das Molekül mit der axialen PPh_3 -Position bildet sich dennoch, vermutlich da die propellerartig angeordneten Phenylreste mit ihrer Aromaten-Ebene

jeweils zwischen zwei äquatorial angeordnete Chloratome zeigen und so die gegenseitige Abstoßung der Liganden weitgehend minimieren.

Der lange Abstand Ti-P = 269 pm weist auf eine einfache, koordinative Bindung hin. Die Abstände der endständigen, äquatorialen Chloratome zum zentralen Metallatom betragen 220 pm und liegen damit im Bereich kovalenter Einfachbindungen. Die Bindungswinkel in dieser äquatorialen Ebene entsprechen mit annähernd 120° denen einer idealisierten trigonalen Bipyramide. Die Bindungslänge zum axialen Chloratom ist leicht zu 226 pm vergrößert, was auf die drei in kürzerem Abstand befindlichen äquatorialen Chloratome zurückzuführen ist: Diese drei endständigen Chloratome bilden mit dem Metallatom keine Ebene, sondern sind leicht zum Phosphan-Liganden hin ausgerichtet.

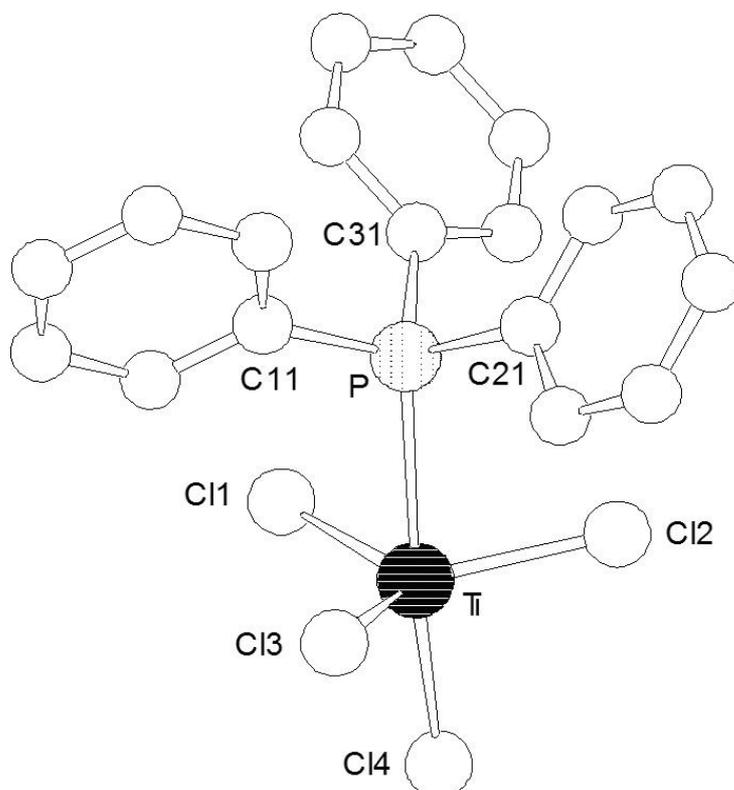


Abbildung 8 : Struktur von $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)$ ohne Wasserstoffatome.

Über die Synthese und spektroskopische Daten des Addukts $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)$ wurde zwar bereits in der Literatur berichtet^{84,85,86}, eine erfolgreiche Kristallstrukturanalyse findet sich bislang in der Literatur nicht.

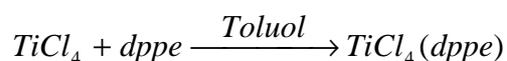
Die Bildung des Komplexes mit der Zusammensetzung $\text{TiCl}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ konnte durch eine Elementaranalyse bestätigt werden. Die gemessenen Abweichungen von den theoretischen, prozentualen Gehalten für die im Komplex enthaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome liegen unter 0.2%. Der ermittelte Wert für den Chlorgehalt weicht dagegen nach unten ab. Dies ist auf die in Kapitel 3.1.2 näher erläuterten Umstände der Substanzverbrennung zurückzuführen.

Im IR-Spektrum sind die charakteristischen Ti-Cl-Schwingungen für die vorhandene C_{3v} -Teilsymmetrie bei 493 und 362 cm^{-1} zu erkennen⁸¹. Diese zu relativ hohen Frequenzen verschobenen Banden stehen in guter Übereinstimmung mit den recht kurzen Ti-Cl-Bindungslängen. Die Ti-P-Schwingung bei 319 cm^{-1} weist auf die Umsetzung der beiden Edukte zum gewünschten Komplex hin. Weitere Schwingungen, die durch Bindungen innerhalb des PPh_3 -Liganden hervorgerufen werden, können vollständig zugeordnet werden⁸⁰.

Eine vollständige Auflistung der spektroskopischen Daten findet sich im Experimentellen Teil Kapitel 4.2.2.

3.1.4 $\text{TiCl}_4(\text{dppe})$

Die äquimolare Reaktion von Titanatetrachlorid mit 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan liefert unter Eisbadkühlung einen tief-oranger-farbenen Niederschlag von $\text{TiCl}_4(\text{dppe})$, aus dem mit dem Lösungsmittel Toluol für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden können.



Je Formeleinheit werden zwei Moleküle Toluol als Lösungsmittel eingelagert. J. Chatt et al. veröffentlichten 1963 die Synthese eines analog aufgebauten Komplexes der Zusammensetzung $\text{TiCl}_4(\text{dmpe})$ ⁸⁷, F.A. Cotton et al. beschrieben im Jahre 1999 die Struktur jenes analogen Komplexes durch Kristallstrukturanalyse³⁰. $\text{TiCl}_4(\text{dmpe})$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$, das hier synthetisierte $\text{TiCl}_4(\text{dppe}) \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ weist ein monoklines Kristallsystem auf.

Tabelle 5: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturanalyse von
 $\text{TiCl}_4(\text{dppe}) \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$.

Verbindung	$\text{TiCl}_4[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-(\text{CH}_2)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$
Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{Ti}$
Molmasse (g/mol)	772.36
Kristallgröße (mm ³)	2.5 · 2.5 · 2
Kristallbeschreibung	orangefarbener Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten (pm bzw. °)	a = 1123.21(12) b = 1789.23(17) c = 1949.9(3) β = 104.599(10)
Volumen V (nm ³)	3.7922(8)
Dichte D _c (g/cm ³)	1.353
Formeleinheiten Z	4
Messtemperatur (K)	208(2)
Strahlung	CuK α
Messbereich (°), Messmethode	5.47 – 65.00, ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	5.510
Absorptionskorrektur	ψ scans
T _{min} / T _{max}	0.81953 / 0.94436
F(000)	1600
Wichtungsschema (P = (F _o ² + 2F _c ²)/3)	w = 1/[$\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0.0600\text{P})^2 + 2.01\text{P}$]
Bereich von h,k,l	-11→13, -20→12, -22→22
Zerfall (%)	1
Zahl gemessener Reflexe	7357
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3235 (R _{int} = 0.0773)
Unabhängige Reflexe [I > 2 σ (I)]	2699
Verfeinerte Parameter	293
Gütefaktoren [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0414 / wR ₂ = 0.1056
Gütefaktoren [gesamt]	R ₁ = 0.0516 / wR ₂ = 0.1116
Goof	1.027

Tabelle 6 : Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in $\text{TiCl}_4(\text{dppe})\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$
(Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen [pm]			
Ti-Cl(1)	228.15(7)	P-C(1)	182.8(3)
Ti-Cl(1')	228.16(7)	P-C(11)	182.6(2)
Ti-Cl(2)	226.05(8)	P-C(21)	182.6(3)
Ti-Cl(2')	226.06(8)	C(1)-C(1')	152.4(5)
Ti-P	267.49(8)		
Ti-P'	267.49(8)		

Bindungswinkel [°]			
P-Ti-P'	77.31(3)	Cl(1)-Ti-P	78.13(2)
P-Ti-Cl(2)	90.40(3)	Cl(1)-Ti-P'	85.42(3)
P'-Ti-Cl(2')	90.40(2)	Ti-P-C(1)	105.60(9)
Cl(2)-Ti-Cl(2')	102.47(4)	Ti-P-C(11)	118.39(8)
P-Ti-Cl(2')	166.15(3)	Ti-P-C(21)	118.14(8)
P'-Ti-Cl(2)	166.15(3)	C(1)-P-C(11)	103.99(11)
Cl(1)-Ti-Cl(1')	158.93(4)	C(1)-P-C(21)	106.20(12)
Cl(1)-Ti-Cl(2)	98.43(3)	C(11)-P-C(21)	103.14(12)
Cl(1)-Ti-Cl(2')	94.72(3)	P-C(1)-C(1')	110.63(15)
		P'-C(1')-C(1)	110.63(15)

$\text{TiCl}_4(\text{dppe})\cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ bildet monokline Kristalle in der Raumgruppe $C2/c$, der Komplex besitzt die Punktsymmetrie C_{2h} . Die Bindungslängen der endständigen Chloratome zum zentralen Metallatom betragen 228 pm für die symmetrieverknüpften Chlorpositionen außerhalb der P-Ti-P'-Ebene, sowie 226 pm im Falle der in der Ebene P-Ti-P' liegenden Chloratome. Die Ti-Cl-Abstände liegen damit alle im Bereich kovalenter Einfachbindungen. Der zweizählige dppe-Ligand vervollständigt *cis*-ständig die oktaedrische Koordination des zentralen Titanatoms. Der Abstand Ti-P = 267 pm lässt auf eine einfache, koordinative Bindung schließen. Der Bindungswinkel P-Ti-P' ist mit 77.31° stark gegenüber den zu erwartenden 90° des Oktaederwinkels verringert, was auf die sterischen Gegebenheiten des dppe-Liganden zurückgeführt werden kann. Durch den zweizähligen Liganden dppe entsteht ein das zentrale Metallatom enthaltender Fünfring. Die nicht ebene Lage dieser fünf Atome spiegelt sich in der energetisch günstigeren, gestaffelten Anordnung der Wasserstoffatome wider, die an C(1) und C(1') gebunden sind.

Der gestreckte Winkel Cl(1)-Ti-Cl(1') ist zu 159° verkleinert. Die Abweichung kann folgendermaßen erklärt werden: Die Chloratome Cl(2) und Cl(2') stellen für die endständigen, axialen Chloratome eine größere, sterische Behinderung dar als die Phosphoratome mit ihren um 18% größeren Bindungslängen zum zentralen Metallatom und drängen die Chloratome Cl(1) und Cl(1') so in Richtung der zweizähligen Ligandensystems.

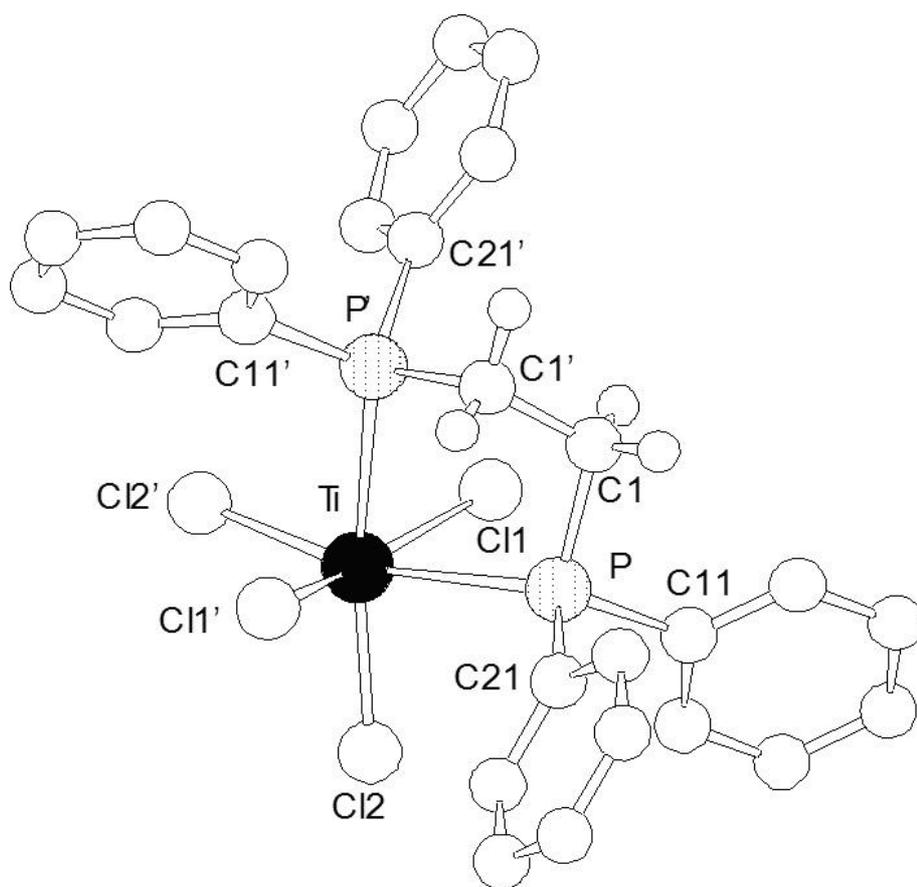


Abbildung 9 : Struktur von $\text{TiCl}_4(\text{dppe}) \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ohne Lösungsmittelmoleküle und ohne Wasserstoffatome an den aromatischen Ringen.

Durch eine Elementaranalyse konnten die theoretischen, prozentualen Massengehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor im Rahmen der Messgenauigkeit vorgefunden werden.

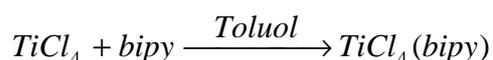
Aus dem IR-Spektrum gehen die für vierfach an Titan koordiniertes Chlor charakteristischen Ti-Cl-Schwingungen bei 437 und 335 cm^{-1} hervor⁸¹. Diese Schwingungsfrequenzen sind im Vergleich zu $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)$ deutlich niedriger, was in sehr

guter Übereinstimmung mit den hier größeren Bindungslängen $\text{Ti-Cl} = 227 \text{ pm}$ steht. Weiterhin kann die typische Ti-P -Valenzschwingung bei 280 cm^{-1} beobachtet werden. Die Zuordnung weiterer Schwingungen, die durch Bindungen innerhalb des dppe-Liganden hervorgerufen werden, gelingt vollständig⁸⁰.

Eine Aufstellung sämtlicher spektroskopischer Daten ist im Experimentellen Teil Kapitel 4.2.3 zu finden.

3.1.5 $\text{TiCl}_4(\text{bipy})$

Die Reaktion von TiCl_4 mit 2,2'-Bipyridyl führt zur Bildung eines hellgelben Niederschlags. Weder durch Lösen des hellgelben Pulvers in Toluol, Hexan, DCM, THF, DMSO, noch durch Übersichten der Lösung des Komplexes in Toluol mit Hexan oder DCM konnten für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.



In der Literatur wurde bislang noch über keine Ermittlung der Kristallstruktur von $\text{TiCl}_4(\text{bipy})$ berichtet, lediglich Pyridin-Addukte wurden vollständig charakterisiert³¹. Die durchgeführte Elementaranalyse lässt jedoch auf die Bildung des Komplexes $\text{TiCl}_4(\text{bipy})$ in Analogie zu den beiden, in den Kapiteln 3.1.3 und 3.1.4 beschriebenen Reaktionen zu $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)$ und $\text{TiCl}_4(\text{dppe})$ schließen. Sie konnte die Bildung eines Komplexes mit der Zusammensetzung $\text{TiCl}_4(\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_8)$ bestätigen. Die gemessenen Abweichungen von den theoretischen, prozentualen Zusammensetzungen für die im Komplex enthaltenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffatome liegen bei maximal 0.44%. Der experimentell um 3.39% nach unten abweichende Wert für den Chlorgehalt ist durch den nötigen Verbrennungsprozess der Substanz erklärbar, wie in Kapitel 3.1.2 näher erläutert wurde.

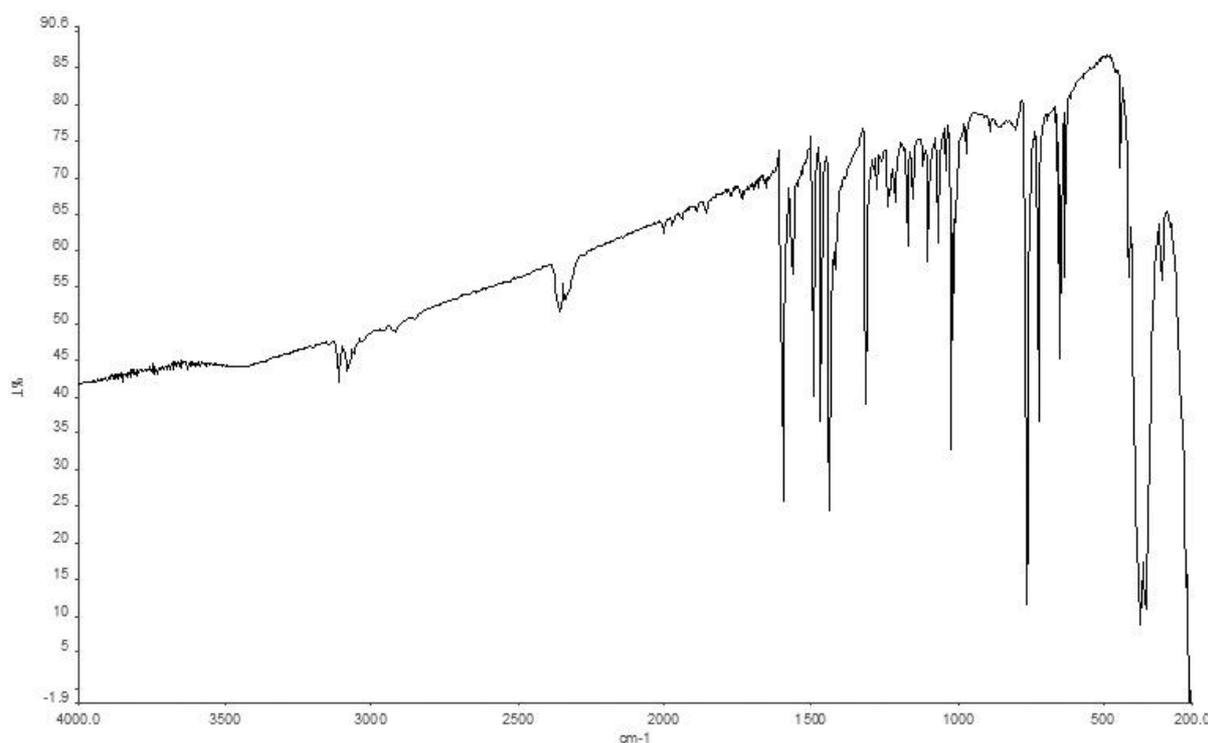


Abbildung 10 : Infrarotspektrum von $\text{TiCl}_4(\text{bipy})$.

Im IR-Spektrum von $\text{TiCl}_4(\text{bipy})$ (s. Abbildung 10) sind die charakteristischen Ti-Cl-Schwingungen bei 447 und 381 cm^{-1} erkennbar, die Ti-N-Valenz wird bei 360 cm^{-1} beobachtet⁸¹. Die Ringschwingungen des 2,2'-Bipyridyl-Liganden liegen erwartungsgemäß im Bereich von $1599 - 1442\text{ cm}^{-1}$ und $1241 - 1015\text{ cm}^{-1}$. Durch die ortho-Substitution, die 2,2'-Bipyridyl aufweist, sind die deutlich sichtbaren Banden der C-H-out-of-plane-Schwingungen bei 767 und 728 cm^{-1} zu erklären. Die Bande bei 2349 cm^{-1} erscheint durch CO_2 aus der Luft in Folge von unterschiedlichen Weglängen der beiden Lichtstrahlen und rührt nicht vom Produkt im KBr-Pressling her⁸⁰.

In Kapitel 4.2.4 des Experimentellen Teils ist die komplette Auflistung der spektroskopischen Daten zu finden.

3.1.6 $\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$

Titantetrachlorid reagiert mit 2fach-molarem Überschuss von Acetonitril in Toluol unter Bildung eines oktaedrischen Komplexes der Zusammensetzung $\text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$.



$\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$ hat eine gelbe Farbe. Es ist außerordentlich luftempfindlich und zersetzt sich dabei unter Bildung eines zerfließlichen, farblosen Pulvers.

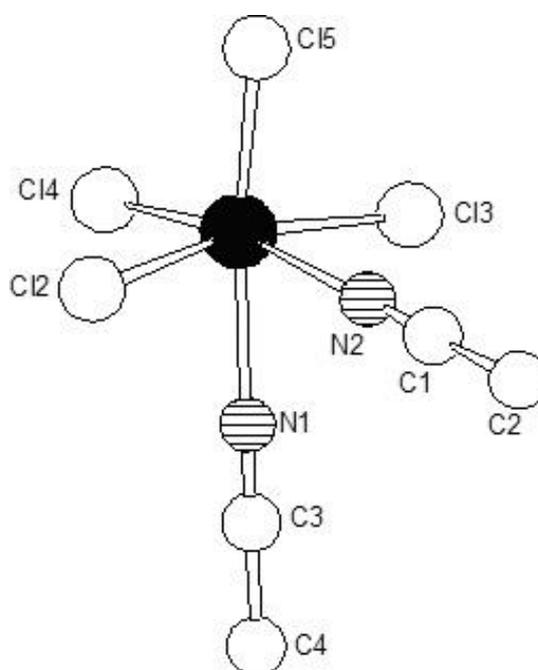


Abbildung 11 : Struktur von $\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$ ohne Wasserstoffatome.

Die beiden Acetonitril-Liganden nehmen eine *cis*-ständige Position im Molekül ein, in dem das zentrale Titanatom oktaedrisch von vier weiteren, endständigen Chloratomen koordiniert ist. $\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$ wurde erstmals im Jahre 1858 von W. Henke synthetisiert²¹, seit 1976 ausführlich spektroskopisch untersucht^{88,89} und erst 9 Jahre später durch eine Kristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert²².

Da $\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$ als Ausgangsverbindung für weitere Synthesen benötigt wurde, erfolgte die Einkristallstrukturanalyse nicht vollständig. Die kristallographischen Daten sollen hier aber wegen der bereits erfolgten Publikation von S. I. Troyanov et. al.²² unerwähnt bleiben.

Im IR-Spektrum ist die Ti-Cl-Valenzschwingung bei 384 cm^{-1} zu erkennen⁸¹. Die starken Banden bei 2315 und 2288 cm^{-1} weisen auf die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen hin⁸⁰. Neben den sonstigen, beobachteten Valenzschwingungen des Acetonitril-Liganden ist insbesondere die Ti-N-Schwingung bei 341 cm^{-1} für den Beweis der Umsetzung der Edukte von Bedeutung. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung $\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$ im Rahmen der Messgenauigkeit.

Im Experimentellen Teil Kapitel 4.2.5 sind sämtliche spektroskopischen Daten zusammen getragen.

3.2 Synthese von Komplexen mit Ti-N-Ti-Brücken

Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, um die Synthese und Charakterisierung eines Komplexes mit einer funktionellen Gruppe Ti-N-Ti aus TiCl_4 oder dessen hier vorgestellten Additionsverbindungen zu erreichen. Komplexe mit heteronuklearen Nitridobrücken konnten bereits zahlreich synthetisiert werden^{90,91,92}. Von einer heteronuklearen Nitridobrücke des Titans wurde von E. Gauch et al.⁷⁹ mit der Verbindung $(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{MeCN})\text{ClRe}\equiv\text{N-TiCl}_5$ aus den Edukten $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ und dem in dieser Arbeit synthetisierten Komplex $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$ berichtet. Im Folgenden wird auf Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit homonuklearen Nitridobrücken des Titans eingegangen.

Eine Reaktion bei der gezielten N-Übertragung auf die starke Lewis-Säure TiCl_4 mit Hilfe des tertiären Amins $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ wurde durch Umsetzung unter Rückflusskühlung des entstehenden SiMe_3Cl zwar durch das Auftreten eines gelb-braunen Niederschlages beobachtet, jedoch konnten keine für die Strukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Im IR-Spektrum können die Valenzschwingungen eines Additionsproduktes von TiCl_4 mit dem eingesetzten, tertiären Amin zugeordnet werden, eine weitere Umsetzung zu TiNCl durch Abspaltung von Me_3SiCl findet also nicht statt. Dies kann durch das Vorliegen einer Si-N-Valenzschwingung bei 620 cm^{-1} verifiziert werden. Der IR-Bande bei 328 cm^{-1} ist eine Ti-N-Valenzschwingung zuzuordnen. Das Auftreten von N-H-Schwingungen deutet jedoch auf eine teilweise Hydrolyse des Produktes hin. Eine genaue Zuordnung der IR-Banden ist im Experimentellen Teil Kapitel 4.4.1.5 zu finden.

Die bereits von R. Schlichenmaier beschriebene Synthese von $[\text{Ti}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]_8$ in einer Ampullenreaktion⁹³ aus den gleichen Edukten gelang problemlos. Dabei fällt die oktamere Verbindung in Form roter Kristalle in einer farblosen Flüssigkeit aus Trimethylsilylchlorid an:



Im IR-Spektrum können sämtliche Schwingungen des oktameren Moleküls erfolgreich zugeordnet werden. Eine Aufstellung und Zuordnung der IR-Banden findet sich im Experimentellen Teil Kapitel 4.4.1.5.

In oktamerem Titanimidchlorid findet die Verbrückung der Titanatome abwechselnd über je zwei Chloratome oder je zwei Stickstoffatome statt. Dabei besitzen sechs der acht Titanatome eine oktaedrische Koordination, zwei sind tetraedrisch koordiniert. Die Verbrückung wird durch die thermische Zersetzung ab 200 °C gelöst, und es bildet sich Titanitridchlorid.

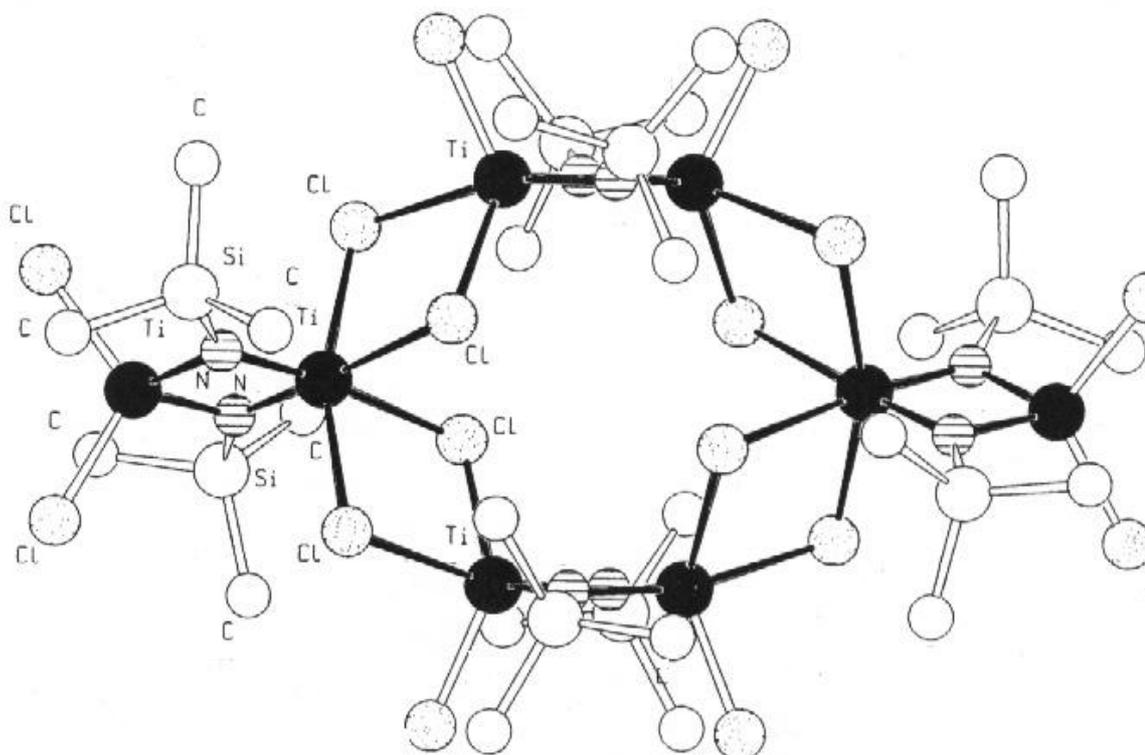


Abbildung 12 : Die Struktur von oktamerem Titanimidchlorid, $[\text{Ti}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]_8$ (aus⁹³).

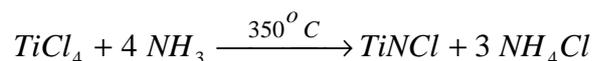
Die Umsetzung von Titankomplexen der Zusammensetzung TiCl_4L_2 ($L = \text{MeCN}$) oder TiCl_4L' ($L' = \text{PPh}_3, \text{dppe}, \text{bipy}$), die in ihrer Reaktivität im Vergleich zu TiCl_4 herabgesetzt sind, mit $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ konnte zwar durch die Bildung von gelben oder braunen Niederschlägen beobachtet werden, es entstanden jedoch uneinheitliche Reaktionsprodukte, deren Kristallisation und Charakterisierung nicht gelang. Auch aus den erhaltenen IR-Spektren konnten keine eindeutigen Aussagen über die Art und den Umfang der Umsetzung gewonnen werden.

Eine weitere Möglichkeit des Aufbaus von Nitridobrücken des Titans bestand in der Übertragung des Chlorimid-Stickstoffs von Cl_3VNCl auf Titanchloride. Diese elegante Möglichkeit des Ausbildens einer Nitrido-Funktion wurde vor kurzem erfolgreich an Molybdänchloriden unter Bildung der Nitrido-verbrückten Verbindungen Mo_2NCl_8 resp. $\text{Mo}_3\text{N}_2\text{Cl}_{11}$ angewandt⁹⁴. Bei der Umsetzung von flüssigem TiCl_4 mit Cl_3VNCl konnte keine Reaktion beobachtet werden, die Edukte blieben unverändert. TiCl_3 hingegen reagierte mit Cl_3VNCl bei zunächst 150 °C unter Bildung eines gelb-schwarzen Produktgemisches. Durch die folgende Umsetzung dieses Gemisches bei einer erhöhten Temperatur von 350 °C wurde ein graues, amorphes Pulver erhalten, das sich bislang einer eindeutigen Charakterisierung entzog.

3.3 Darstellung und elektrochemische Lithierung von TiNCl

3.3.1 Darstellungsmethoden von TiNCl

Vor der Durchführung der Lithium-Interkalationsexperimente an Titanitridchlorid wurde TiNCl durch Ammonolyse von flüssigem $TiCl_4$ nach Juza dargestellt ⁶⁶.



Das Ammonolyseprodukt erweist sich auch nach mehrfachen Syntheseversuchen unter Änderungen der Reaktionsbedingungen hinsichtlich Dauer und Temperatur der Umsetzung als nur schwach kristallin. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm des 3 Wochen getemperten Ammonolyseprodukts ist in Abbildung 13 gezeigt. Die Reflexlagen stimmen mit den erwarteten für TiNCl überein. Der hohe Untergrund des Diffraktogramms lässt allerdings auf einen großen, amorphen Bestandteil der Probe schließen.

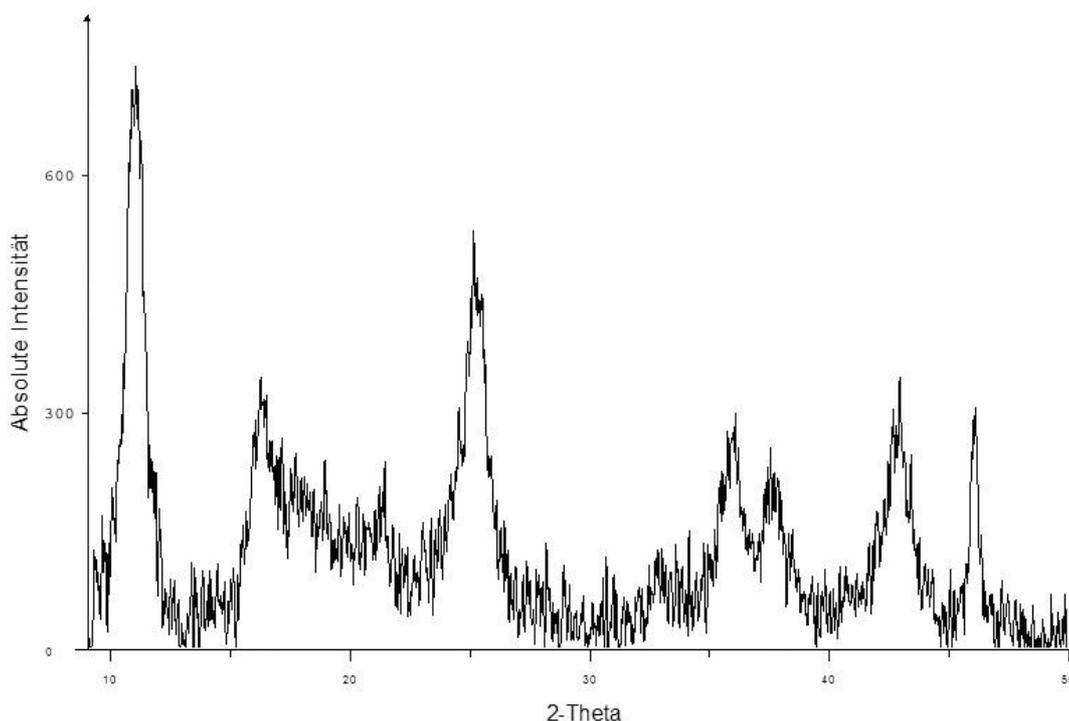


Abbildung 13 : Röntgenpulverdiffraktogramm von TiNCl. Der hohe Untergrund sowie die breiten Reflexe sind auf die schwache Kristallinität des Produkts zurückzuführen.

Durch die rasche Umsetzung der Lewis-Säure TiCl_4 mit der starken Lewis-Base NH_3 ist die Bildung kristalliner Bereiche vermutlich erschwert. Zudem ist das Edukt TiCl_4 flüchtig, außerdem leicht flüchtig - insbesondere während der exothermen Reaktion mit gasförmigem Ammoniak - und bietet damit keine günstige Grundlage für eine Kristallinität, die feste Edukte bereits innehaben können. TiNCl kann als Ammonolyseprodukt von TiCl_4 in 78%iger Ausbeute erhalten werden. Eine Elementaranalyse bestätigt die Reinheit im Rahmen der Messgenauigkeit (s. Tabelle 8).

Weitere Synthesewege zur Darstellung von TiNCl wurden beschrieben. Durch thermische Zersetzung von TiCl_3N_3 ist TiNCl ebenfalls darstellbar. Die Synthese von TiCl_3N_3 gelingt aus TiCl_4 in Veränderung der Vorschrift von K. Dehnicke et al.⁹⁵, die ClN_3 benutzen, auch mit SiMe_3N_3 . Das Zwischenprodukt TiCl_3N_3 kann IR-spektroskopisch identifiziert werden (s. Tabelle 7). Die thermische Zersetzung zu TiNCl erfolgt anschließend bei 60 °C. Dabei wird ein gelbes Pulver erhalten, dessen Zusammensetzung TiNCl durch eine Elementaranalyse allerdings nur in mäßiger Übereinstimmung mit den theoretischen Werten gefunden wurde (s. Tabelle 8).

Tabelle 7 : Wichtige Schwingungsfrequenzen von TiCl_3N_3 .

Bandenlage [cm^{-1}]	Zuordnung	Intensität
2177	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	st
2120	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	m
1254	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	sch
666	$\delta(\text{N}_3)$	sch
485	$\nu_{\text{e}}(\text{TiCl}_3)$	sst
378	$\gamma(\text{N}_3)$	sch
293	$\delta_{\text{e}}(\text{Cl}_3\text{TiN})$	sch

Von der Möglichkeit der thermischen Zersetzung von $[\text{Ti}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}_2]_8$ zu TiNCl wurde bereits durch R. Schlichenmaier et al. berichtet⁹³. Die oktamere Verbindung $[\text{Ti}(\text{SiMe}_3)\text{Cl}_2]_8$ kann im Versuch (s. Kapitel 4.4.1.5) in hoher Ausbeute erhalten werden. Die Zersetzung zu TiNCl erfolgt bereits sichtbar ab 200 °C und führt nach vollständiger Reaktion bis 350 °C zu einem amorphen, schwarzen Pulver. Auch durch anschließendes Tempern bei 300 °C über 3 Wochen kann TiNCl nicht kristallin erhalten werden. Da TiNCl sich oberhalb 350 °C zu TiN und Cl_2 zersetzt, ist eine höhere Temperatur zum

Tempern des amorphen Produkts nicht möglich. Im IR-Spektrum können die Valenzschwingungen für Ti-Cl bei 454 cm^{-1} und für Ti-N bei 302 cm^{-1} gefunden werden. Die Lage der Ti-N-Bande weist auf einen Einfachbindungscharakter hin, was mit dem polymeren Charakter von TiNCl in Einklang steht. Weitere spektroskopische Daten finden sich im Experimentellen Teil Kapitel 4.4.1.5.

Tabelle 8 : Ergebnisse der Elementaranalysen von TiNCl, das auf verschiedenen Synthesewegen erhalten wurde.

Substanz	N-Gehalt [%]	Cl-Gehalt [%]
TiNCl (berechnet)	14.38	36.42
TiNCl durch Ammonolyse von TiCl_4	12.97	38.47
TiNCl durch Zersetzung von TiCl_3N_3	16.67	24.40
TiNCl durch Zersetzung von $[\text{Ti}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]_8$	14.36	31.90

Weitere Versuche der Darstellung von TiNCl wurden auf Basis einer möglichen Stickstoffübertragung von Cl_3VCNCl auf TiCl_4 oder TiCl_3 unternommen. TiCl_4 geht mit Cl_3VCNCl bis 110 °C keine Reaktion ein. TiCl_3 bildet unter der Einwirkung von Cl_3VCNCl in einer Ampullenreaktion zunächst ein gelbes Pulver, bei höheren Temperaturen eine graufarbene Substanz, die jedoch nicht identifiziert werden konnte.

TiNCl besitzt eine Schichtstruktur vom FeOCl-Typ, der in Abbildung 14 dargestellt ist. Die Titanatome sind dabei verzerrt oktaedrisch von 4 N- und 2 *cis*-ständigen Cl-Atomen umgeben. Diese $(\text{TiN}_4\text{Cl}_2)^{7-}$ -Oktaeder teilen die Hälfte ihrer Kanten und bilden so eine Basis von $(\text{TiN})_n$ mit endständigen Chloratomen ober- und unterhalb dieser Schicht. TiNCl kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnmm$ ⁹⁶.

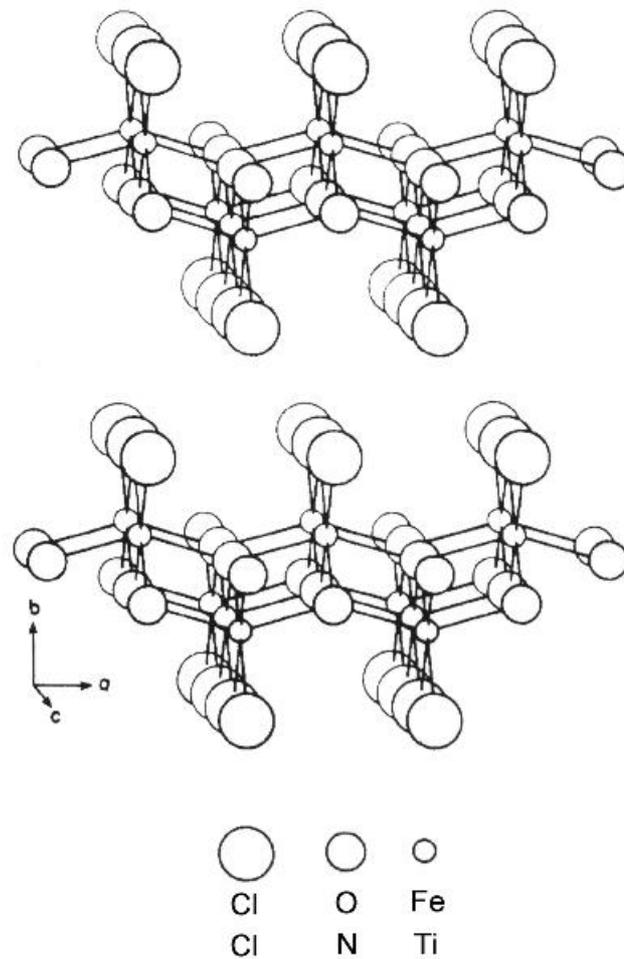


Abbildung 14 : Die Struktur von TiNCl entlang der kristallographischen c -Achse.

TiNCl kristallisiert im FeOCl -Typ (aus ⁹⁶).

3.3.2 Zwischenstufen bei der Ammonolyse von TiCl_4

Bei der Ammonolyse von Titan-tetrachlorid mit gasförmigem NH_3 konnten zwei Zwischenprodukte identifiziert werden. Es handelt sich dabei um $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ und $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$. Ein Röntgendiffraktogramm der Substanzen, die als Ammonolyseprodukte erhalten wurden, ist in Abbildung 15 gezeigt.

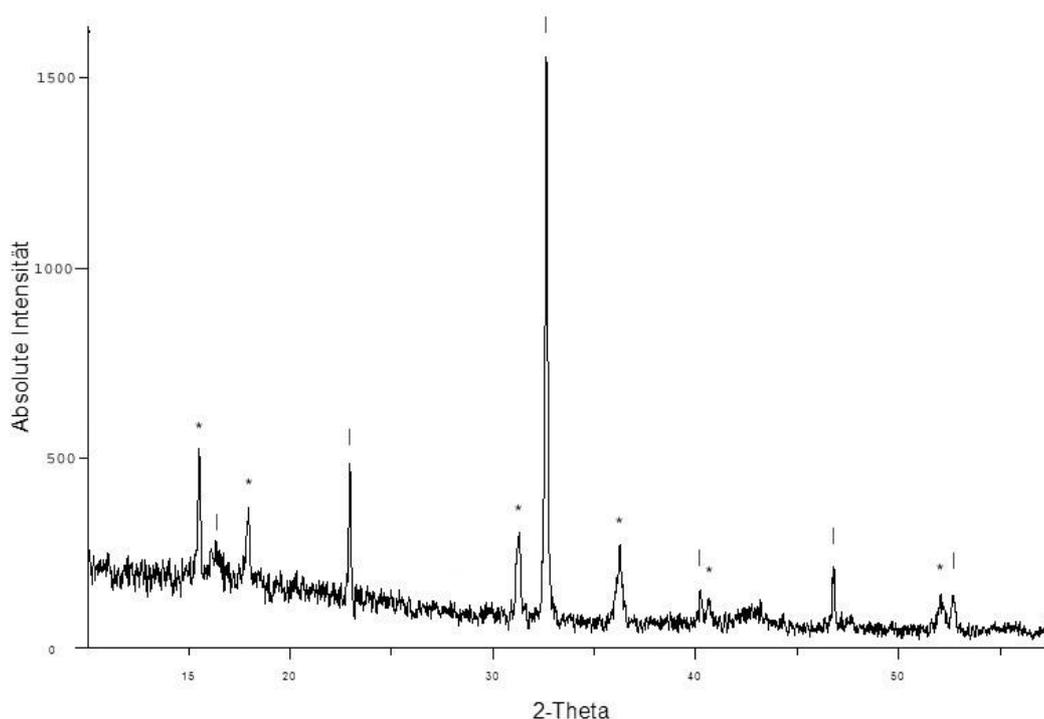


Abbildung 15 : Röntgenpulverdiffraktogramm zweier Zwischenprodukte der Ammonolyse von TiCl_4 . Es handelt sich dabei um $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ (|) und $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$ (*).

Über einen möglichen Reaktionsmechanismus wird in der Literatur sowohl in theoretischen Rechnungen^{97,98,99}, als auch von experimentellen Untersuchungen berichtet¹⁰⁰. Die Eliminierung eines ersten HCl -Moleküls bei der Ammonolyse von TiCl_4 ist beispielhaft am ersten Zwischenschritt in Abbildung 16 dargestellt.

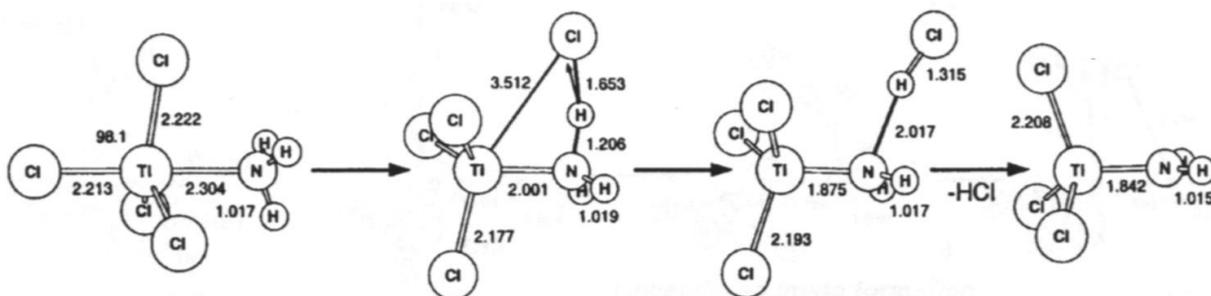


Abbildung 16 : Mechanismus der Ammonolyse von TiCl_4 . Dargestellt ist der erste Reaktionsschritt zur Bildung von $\text{TiCl}_3(\text{NH}_2)$ unter HCl -Abspaltung. Theoretische Bindungslängen sind ebenfalls angegeben (aus⁹⁷).

An diese Bildung des tetraedrischen Komplexes $\text{TiCl}_3(\text{NH}_2)$ schließen sich zur Synthese von TiNCl zwei weitere HCl -Eliminations-Schritte an. Die HCl -Moleküle reagieren jeweils mit überschüssigem NH_3 im Gasstrom zu NH_4Cl , das durch Sublimation entfernt werden kann.

Bei der Reaktion von TiCl_4 mit mehr als einem NH_3 -Molekül tritt ein anderer Mechanismus auf, dessen Zwischenprodukte durch Röntgenpulverdiffraktometrie teilweise charakterisiert werden konnten. $\text{TiCl}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ entsteht zunächst durch Addition mehrerer Ammoniak-Moleküle. Durch Reaktion mit $2\text{NH}_4\text{Cl}$ unter Rückbildung von NH_3 wird $(\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$ erhalten, dessen Bildung ebenfalls experimentell beobachtet werden konnte (s. Abbildung 15). Jener zuletzt beschriebene Reaktionsmechanismus führt aber schließlich nicht zum Zielprodukt TiNCl . Daher wurde bei der Ammonolyse ein sehr starker und konzentrierter Ammoniakstrom in Argon vermieden. Damit sollte einerseits die Addition nur eines NH_3 -Moleküls als ersten Reaktionsschritt favorisiert werden und andererseits die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die exotherme Wärmeentwicklung im flüssigen und damit flüchtigen Edukt TiCl_4 zu Beginn der Umsetzung möglichst gering gehalten werden. Nach diesem ersten Reaktionsschritt zu einem festen Zwischenprodukt ist kein Verlust an Titan enthaltender Komponente mehr zu erwarten, und der Ammoniakstrom kann in seiner Konzentration und Geschwindigkeit erhöht werden.

3.3.3 Reversibilität der Li-Interkalation

Titannitridchlorid besitzt eine Schichtstruktur im FeOCl -Typ und eignet sich damit zur Interkalation von Fremdionen mit kleinen Ionenradien. Zur Untersuchung der Reversibilität und Stöchiometrie bei der Lithium-Ionen-Einlagerung in TiNCl wurden mehrere elektrochemische Experimente durchgeführt. Dafür fand das durch Ammonolyse von TiCl_4 gewonnene TiNCl Verwendung. Es wurden Interkalationsexperimente mit der in Kapitel 4.6.1 beschriebenen elektrochemischen Zelle sowohl im galvanostatischen als auch im potentiostatischen Betrieb der in Kapitel 4.6.2 näher erläuterten Messapparatur durchgeführt.

Abbildung 17 veranschaulicht graphisch den Verlauf der experimentell angelegten Spannung gegen elementares Lithium über die Zeit bei einer durchgeführten Cyclovoltammetrie mit sinusförmigem Spannungsverlauf. Ein Entlade-Lade-Zyklus dauert demnach 100 Stunden. Diese gewählte, lange Dauer eines Zyklus soll verfälschte Ergebnisse durch hohe Reaktionsgeschwindigkeiten, denen die Diffusionsprozesse der Lithium-Ionen nicht in ausreichendem Maße folgen könnten, verhindern; instationäre Zustände mit Spitzen der Stromdichte oder gar eine teilweise Zersetzung des Substrats oder des Elektrolyts wären sonst die Folge.

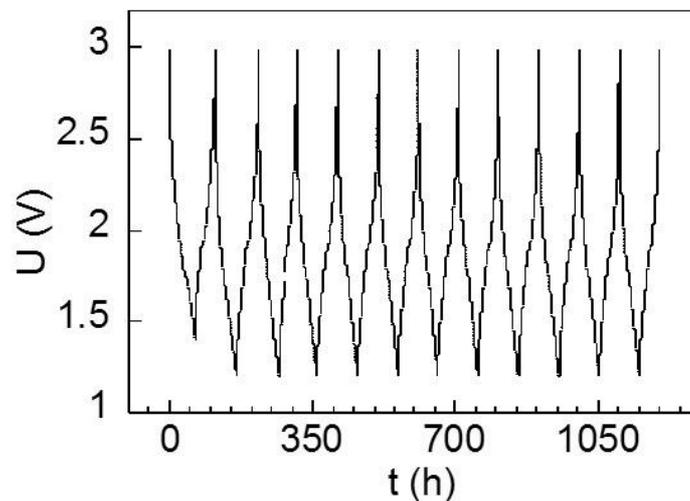


Abbildung 17 : Spannungs-Zeit-Auftragung für eine elektrochemische Zelle der Konfiguration $\text{Li//LiPF}_6\text{//TiNCl}$ über 12 komplette Entlade-Ladezyklen.

Aus den Zusammenhängen der Faradayschen Gesetze und der messbaren Stromstärke über die Zeit ist die Ermittlung der Interkalationsrate x in Li_xTiNCl möglich. Der Auftragung der Spannung U der Zelle $\text{Li//LiPF}_6\text{//TiNCl}$ gegen x kann der Bereich reversibler (De-)Interkalationsprozesse entnommen werden. Die Ruheklemmenspannung (*open circuit voltage OCV*) beträgt ca. $U = 3.0$ V für TiNCl gegen elementares Lithium.

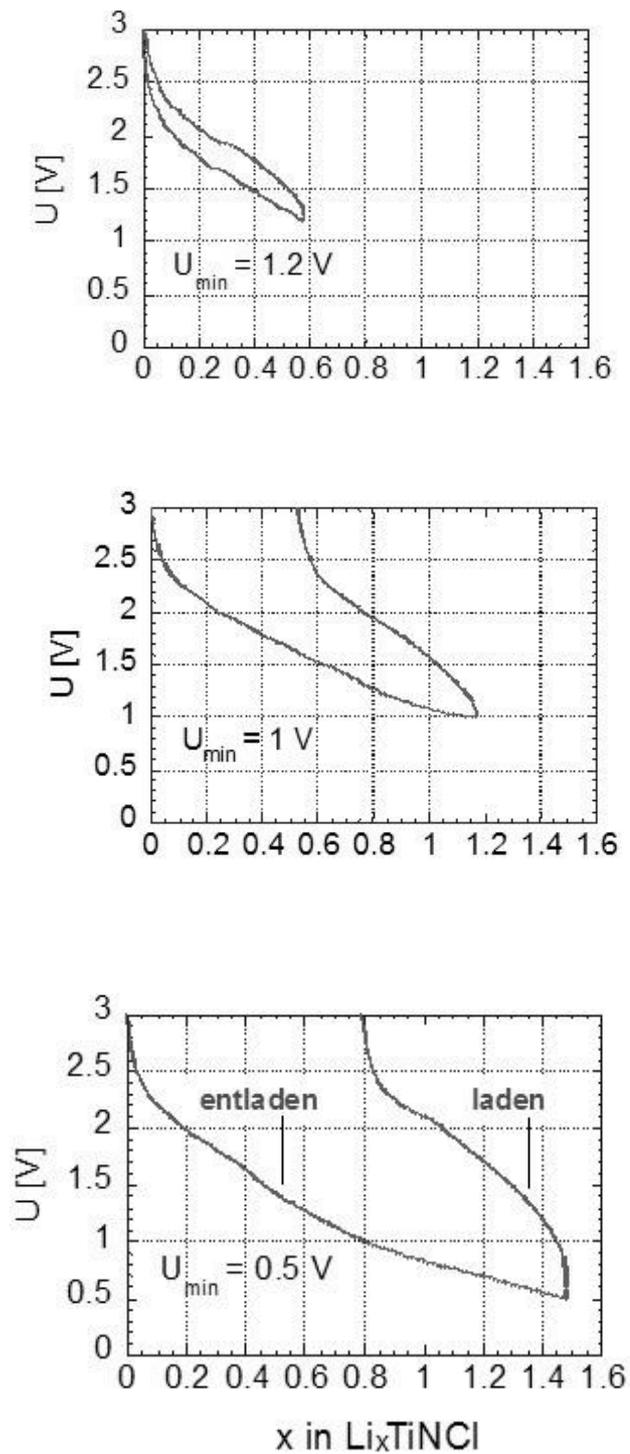


Abbildung 18 : Entlade-Ladekurven für TiNiCl bei unterschiedlicher Entladungstiefe: bis 1.2 V (oben), bis 1.0 V (Mitte) und bis 0.5 V (unten).

Vollständig reversibles Verhalten wird nur im oberen Fall beobachtet.

Dem Experiment ist nach den Diagrammen in Abbildung 18 entnehmbar, dass keine beliebig niedrigere, angelegte Spannung möglich ist, ohne zurückbleibende Veränderungen nach einem vollständigen Zyklus in der Zelle vorzufinden, die die Reversibilität der Reaktion beeinträchtigen. Eine Unterschreitung von 1.2 V gegen das Anodenmaterial Lithium führt laut Auswertung der Graphen von Abbildung 18 zu irreversiblen Prozessen. Diese verhindern eine vollständige Auslagerung und Diffusion zurück zur Lithium-Metall-Tablette, was an der „zurückbleibenden“ Interkalationsrate x erkennbar ist: Sie beträgt bei einer Entladungstiefe von $U = 1.0 \text{ V}$ $x = 0.5$, für $U = 0.5 \text{ V}$ bereits $x = 0.8$. So wäre die tatsächliche Interkalation in die TiNCl-Festkörperstruktur zwar auch bei Potentialen unterhalb von 1.2 V möglich, die erneute Auslagerung beim Ladevorgang jedoch strukturell oder energetisch verhindert und damit irreversibel. Eine andere Erklärung dieser Beobachtung bestünde in der teilweisen Zersetzung des Kathodenmaterials Li_xTiNCl , das niedrigere Spannungen als 1.2 V nicht chemisch unverändert übersteht, und sich daher nach einem Zyklus eine andere chemische Spezies als TiNCl in der elektrochemischen Zelle befindet.

Im Bereich reversibler Vorgänge, die im weiteren Verlauf der Untersuchungen ausschließlich betrachtet werden, ist bis zur maximalen Entladungstiefe $U = 1.2 \text{ V}$ die Bildung von Li_xTiNCl mit der Stöchiometrie $\text{Li}_{0.58}\text{TiNCl}$ erkennbar. Diese Interkalationsrate $x = 0.58$ kann dem oberen Diagramm von Abbildung 18 entnommen werden.

Nach der Ermittlung der maximalen Entladungstiefe, oberhalb derer reversible Prozesse während des ersten Zyklus auftreten, wurde die Reversibilität des Systems Li_xTiNCl auch im Hinblick auf mehrere, unmittelbar aufeinander folgende Inter- und Deinterkalationsprozesse untersucht. Es konnte eine hervorragende Reversibilität auch noch nach 12 vollständigen Entlade-Ladezyklen festgestellt werden (s. Abbildung 19).

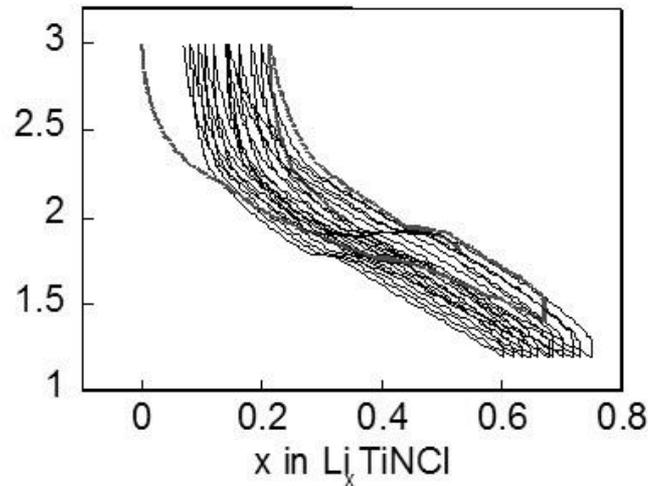


Abbildung 19: Mehrere Entlade-Ladezyklen im ausgewählten Spannungsbereich von 3.0 – 1.2 V. An Hand der gezeigten Spannungs-Interkalationskurve kann die ausgezeichnete Reversibilität des Systems erkannt werden. Der erste Entladevorgang beginnt bei $x = 0$ und $U = 3.0$ V.

Die dem ersten kompletten Zyklus folgenden Zyklen erreichen jedoch bei $U = 3.0$ V keine vollständige Auslagerung der Lithium-Ionen aus dem Substrat. Es bleibt also bei jedem folgenden Zyklus eine geringe Menge an Lithium entweder im Li_xTiInCl oder im Elektrolyten zurück, was gleichzeitig einen leichten Kapazitätsverlust bedeutet. Eine alternative Erklärung wäre auch eine während des Ladevorgangs zu langsame Diffusion der Lithium-Ionen im elektrischen Feld.

3.3.4 Ermittlung von Einphasengebieten

Während des Ein- und Auslagerungsprozesses der Lithium-Ionen treten stabile Zwischenstufen einheitlicher Phase auf. Diese Einphasengebiete sind im $x \rightarrow U(x)$ -Diagramm daran erkennbar, dass sie durch Plateaus im Kurvenverlauf voneinander getrennt erscheinen. Diese Bereiche sich kaum verändernden Potentials stellen Zweiphasengebiete dar, in denen elektrochemische Prozesse in Li_xTiInCl stattfinden. Um diese Plateaus graphisch zu erkennen, kann man Langzeitexperimente unter Verfolgung des zeitlichen Spannungsverlaufs (und damit auch der Interkalationsrate x) durchführen. Durch lange Relaxationsintervalle können die

Diffusionsprozesse vollständig ablaufen, was die Aussagekraft dieses Experiments im Hinblick auf die reale Kinetik erhöht. Die Informationen über stabile Zwischenstufen liefert auch die Betrachtung der ersten zeitlichen Ableitung der Zeit-Spannungskurve.

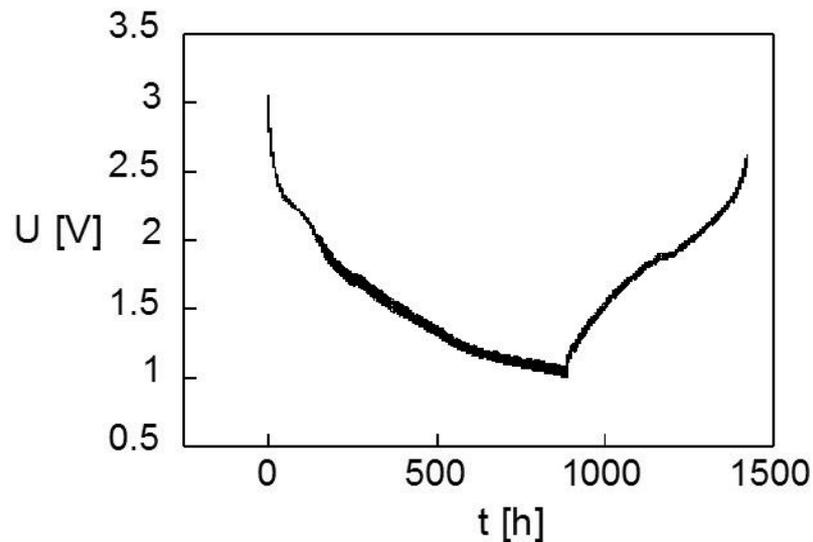


Abbildung 20 : Interkalationsexperiment unter Gleichgewichtsbedingungen.

Stromdichte: $0.1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (galvanostatisch), Temperatur: 25.3°C ,

Pulsdauer: 30 min; Relaxationsdauer: 4 h.

Abbildung 20 zeigt die Spannungs-Zeit-Kurve eines galvanostatischen Langzeit-experiments über 60 Tage. Jedem 30minütigen Strompuls schließt sich ein stromloses Relaxationsintervall von 4stündiger Dauer an. Die „Breite“ der Kurve in Ordinatendirection ist auf diesen zeitlichen Verlauf des Puls-Experiments zurückzuführen: Beim hier gezeigten, stark gestauchten Ordinatemaßstab sind die abwechselnden Puls- und Relaxationsschritte nicht mehr einzeln erkennbar und verbreitern so die Messkurve. Die gemessene Spannung nimmt während des Entladevorgangs tendenziell mit der Zeit (und damit fortschreitender Lithium-Interkalation in Li_xTiNCl) ab. Bei gemessenen Spannungen $U = 2.2 \text{ V}$ und $U = 1.7 \text{ V}$ werden schwach ausgeprägte Plateaus beobachtet. Zwischen diesen Zweiphasengebieten befinden sich einphasige Bereiche der Zusammensetzung Li_xTiNCl , die sich mit fortschreitender Zeit ändert. Die dazugehörigen Stöchiometrien Li_xTiNCl sind aus potentiostatischen Experimenten (CV) zugänglich, die weiter unten besprochen werden.

Eine sinnvolle Ergänzung zum beschriebenen, galvanostatischen Experiment ist die Cyclovoltammetrie (CV), also die Kontrolle des Elektrodenpotentials E und damit der Spannung U unter Aufzeichnung der auftretenden Stromdichten j bzw. des Gesamtstromes I . Dabei liefert insbesondere die Auftragung der inkrementellen Kapazität dx/dU gegen die Spannung U aussagekräftige Diagramme über die chemischen Prozesse an der Arbeitselektrode. Die Spannung wird bei einem potentiostatischen Experiment stufenweise von der Ruheklemmenspannung $U = 3.0 \text{ V}$ bis auf die maximale Entladungstiefe von $U = 1.2 \text{ V}$ in kleinen Intervallen verringert. In Abbildung 21 ist der Verlauf von dx/dU einer CV mit $\text{Li//LiPF}_6\text{//TiNCl}$ gezeigt. Dabei werden jene, die vollständige Diffusion berücksichtigenden Gleichgewichtsbedingungen zwar nicht in gleichem Maße wie bei einem galvanostatischen Langzeitexperiment eingehalten, die graphische Ermittlung der Ein- beziehungsweise Zweiphasengebiete gelingt jedoch im potentiostatischen Betrieb ebenfalls sehr gut.

Man erkennt in Abbildung 21 an Hand der starken Änderungen von dx/dU zwei reversible, elektrochemische Prozesse während des Entladevorgangs bei $U = 1.88 \text{ V}$ (Prozess A) und 1.67 V (Prozess B), also zweiphasige Bereiche. Beim folgenden Ladevorgang sind für die Umkehrung jener Prozesse höhere Spannungen von $U = 2.11 \text{ V}$ (Prozess A') und $U = 1.92 \text{ V}$ (Prozess B') nötig, was auf unvollständige Diffusionsprozesse zurückzuführen ist. Diese Verschiebung ließe sich nur durch eine deutliche Verringerung der Potentialdurchlaufgeschwindigkeit minimieren. Dadurch würde sich die Messdauer jedoch stark verlängern. Durch die Auftragung jener Spannungen dieser beiden Prozesse im $x \rightarrow U(x)$ -Diagramm erhält man die mittleren, stöchiometrischen Verhältnisse der Zweiphasengebiete zu $\text{Li}_{0.15}\text{TiNCl}$ (Prozess A) und $\text{Li}_{0.26}\text{TiNCl}$ (Prozess B). Zwischen diesen Gebieten der elektrochemischen Prozesse liegen jeweils einphasige Bereiche einheitlicher Zusammensetzung Li_xTiNCl mit $0.15 < x < 0.26$.

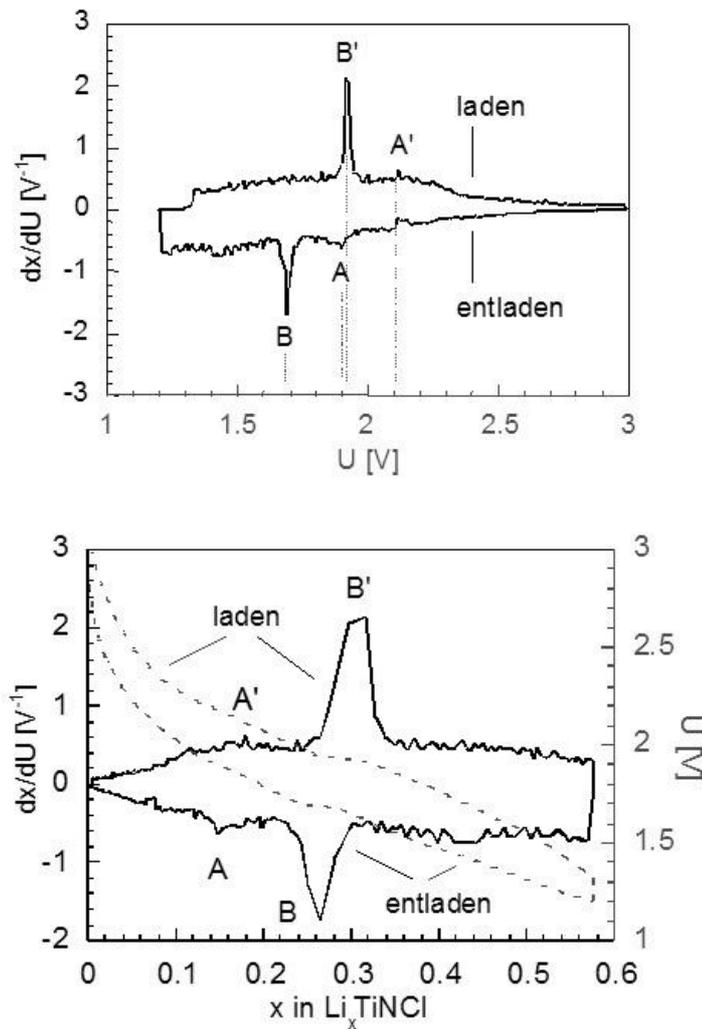


Abbildung 21 : Darstellung der inkrementellen Kapazität dx/dU gegen Spannung (oben) und Interkalationsrate (unten). A und B kennzeichnen die reversiblen elektrochemischen Prozesse. Das Experiment beginnt mit dem Entladevorgang ab $U = 3.0$ V.

Der zeitliche Ablauf jener elektrochemischen Prozesse kann in einem potentiostatischen Lithium-Interkalationsexperiment durch Chronoamperometrie (CA) verfolgt werden. Durch sehr langsame Potentialänderungen im Bereich von $\Delta U = -0.01 V \cdot (10h)^{-1}$ werden chemische Umwandlungsprozesse durch die ungleichmäßige Anpassung des gemessenen Stroms I an die angelegte Spannung U erkennbar. Ein langsames Zurückkehren des Systems in den stromlosen Zustand nach einer erfolgten Potentialänderung weist auf verlangsamte Diffusionsprozesse hin.

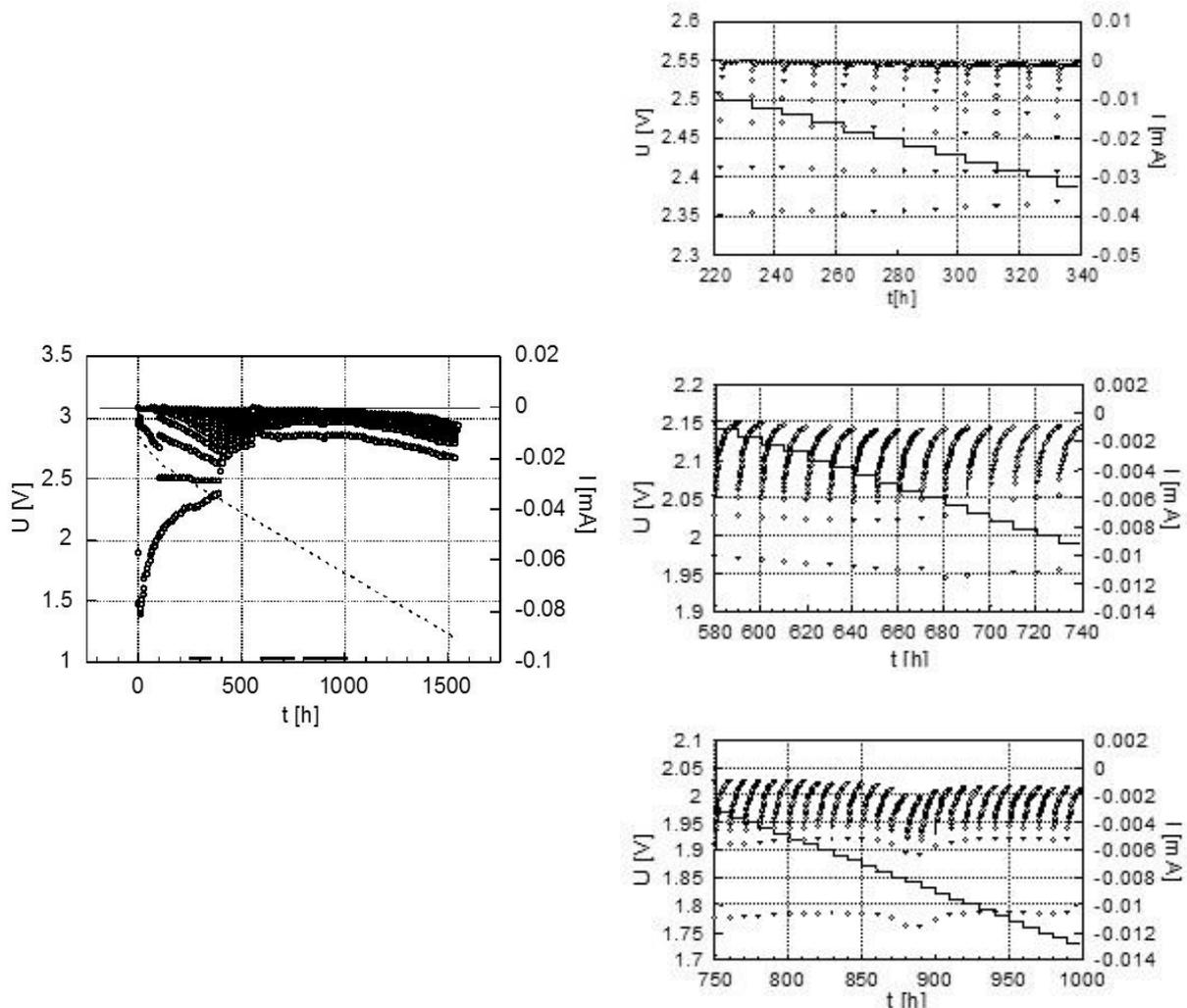


Abbildung 22 : Abhängigkeit der Stromstärke I von der Zeit t mit vorgegebenem Spannungsschritt (potentiostatisch: $\Delta U = -0.01\text{V} \cdot (10\text{h})^{-1}$ oder bis $I = 0$) für den ersten Entladevorgang. Temperatur $25.3\text{ }^\circ\text{C}$. Rechts sind drei ausgewählte, vergrößerte Ausschnitte des $t \rightarrow I(t)$ - Diagramms auf der linken Seite dargestellt.

Abbildung 22 zeigt ein $t \rightarrow I(t)$ - Diagramm einer CA über 1750 Stunden, also ca. 73 Tage. In den drei vergrößerten Ausschnitten rechts sind drei interessante Kurvenverläufe sichtbar. Bei $2.5\text{V} > U > 2.4\text{V}$ stellt sich nach jedem Potentialsprung sehr rasch ein stromloses Gleichgewicht ein. Im Intervall $2.15\text{V} > U > 2.0\text{V}$ findet auch nach 10stündiger, konstanter Spannung keine vollkommene Anpassung des Stroms bis $I = 0$ und damit auch keine vollständige Diffusion statt. Bei $U \approx 1.85\text{V}$ tritt zusätzlich zur

verlangsamten Diffusion ein elektrochemischer Prozess auf. Eben dieser Prozess A wurde bereits in Abbildung 21 bei $U \approx 1.88\text{V}$ festgestellt und kann nun im CA-Experiment bestätigt werden.

Ein Einphasengebiet liegt im Intervall $0.15 < x < 0.26$ vor, also im Bereich zwischen den beiden in Abbildung 21 gezeigten Prozessen A und B. In einem Lithium-Interkalations-experiment wurde reines $\text{Li}_{0.19}\text{TiNCl}$ elektrochemisch aus TiNCl synthetisiert und einer magnetischen Messung unterzogen, um eventuelle supraleitende Eigenschaften zu untersuchen. Diese wurden schon bei $\text{Li}_{0.16}\text{ZrNCl}$ ($T_c=12.5\text{ K}$)¹⁰¹ sowie $\text{Li}_{0.22}\text{ZrNCl}$ ($T_c=14\text{ K}$) und schwächer ausgeprägt auch in $\text{Li}_{0.44}\text{HfNCl}$ ¹⁶ festgestellt. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Li}_{0.19}\text{TiNCl}$ ergab allerdings lediglich paramagnetisches Verhalten, der Widerstand sank in der Nähe des absoluten Nullpunkts nicht schlagartig ab. Supraleiter konnten im System Li_xTiNCl bisher nicht gefunden werden.

3.3.5 Kapazität der elektrochemischen Zellen

Eine Größe, die bei einer möglichen Anwendung von neuen Materialien als sekundäre Batterien eine wichtige Rolle spielt, ist die spezifische Kapazität C_s , die einen wesentlichen Beitrag zur effektiven Nutzung einer neuen Elektrodensubstanz darstellt. Die theoretische spezifische Kapazität C_s^{th} der aktiven Elektrodenmassen beträgt¹⁰²:

$$C_s^{\text{th}} = \frac{n \cdot F}{M}$$

Mit der Elektrodenreaktionswertigkeit $n = 1$ ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$), der umgerechneten Faraday-Konstante $F = 26.8\text{ Ah}$ und der Molmasse $M(\text{Li} + \text{TiNCl}) = 0.10428\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet sich die theoretische spezifische Kapazität für die hier verwendete elektrochemische Zelle $\text{Li//LiPF}_6\text{//TiNCl}$ zu $C_s^{\text{th}} = 257\text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$. Die tatsächlich erzielte spezifische Kapazität C_s ist, wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben, aus den Faradayschen Gesetzen zugänglich und ist in Abbildung 23 im Spannungsverlauf dargestellt.

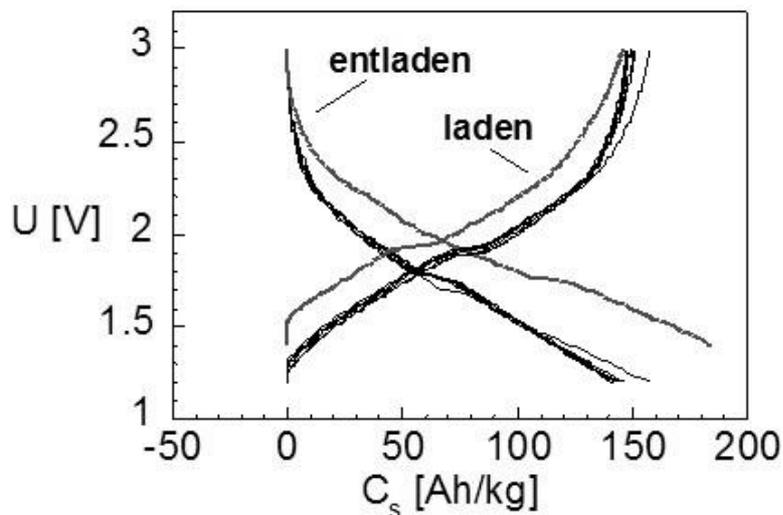


Abbildung 23: Mehrere Entlade-Ladezyklen im ausgewählten Spannungsbereich von 3.0 - 1.2 V. Die ausgezeichnete Reversibilität des Systems kann in der dargestellten Spannung-Kapazität-Kurve erkannt werden. Grau eingezeichnet sind der erste Entlade- und folgende Ladevorgang.

Aufgetragen ist jeweils der Betrag der erreichten Kapazität, so dass sie sowohl beim Entladen als auch beim Laden positive und vergleichbare Werte besitzt. Deutlich erkennbar ist der signifikant andere Verlauf der Kurve für den ersten Entladevorgang, der von Beginn an eine höhere spezifische Kapazität und damit Ladungsmenge und folglich Stromdichte liefert als alle folgenden Entladevorgänge. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung in Kapitel 3.3.3 (Abbildung 19), dass im Anschluss an den ersten Entladevorgang Teile des in TiNCl eingelagerten Lithiums trotz der folgenden Ladevorgänge dort verbleiben und die Interkalationsrate $x=0$ folglich nicht mehr vollständig erreicht wird. Der zu höheren Spannungen verschobenen Kurve für den ersten Ladevorgang kann entnommen werden, dass auch dieser höhere Stromdichten erfordert als die folgenden Ladevorgänge. Der erste vollständige Zyklus weist also entweder kinetische oder strukturelle Besonderheiten auf. Die Reproduzierbarkeit der erzielbaren spezifischen Kapazität über mehrere, folgende Zyklen zeigt auch hier deutlich die hohe Reversibilität der Zellenreaktionen im System Li//LiPF₆//TiNCl.

Abbildung 24 zeigt die spezifische Kapazität nach jedem einzelnen Entlade- beziehungsweise Ladevorgang. Nach 12 vollständigen Zyklen wird ein Verlust der anfänglichen Entladungskapazität von $184 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ um 20% beobachtet. Der Wert der Kapazität C_s liegt nach mehreren Zyklen ca. bei stabilen $147 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$. Dies entspricht 57% der ermittelten, theoretischen Kapazität $C_s^{\text{th}} = 257 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$. Allerdings lässt sich in der Praxis jedem galvanischen Element natürlich nur ein Bruchteil seiner theoretischen Kapazität entnehmen, da ein Element auch aus Stromableitern, Elektrolyt, Separatoren und dem Batteriegehäuse besteht. Weiterhin nimmt die Massenausnutzung mit steigenden Elektrodenstromdichten durch die erschwerte Nutzung innerer Massenteile ab¹⁰².

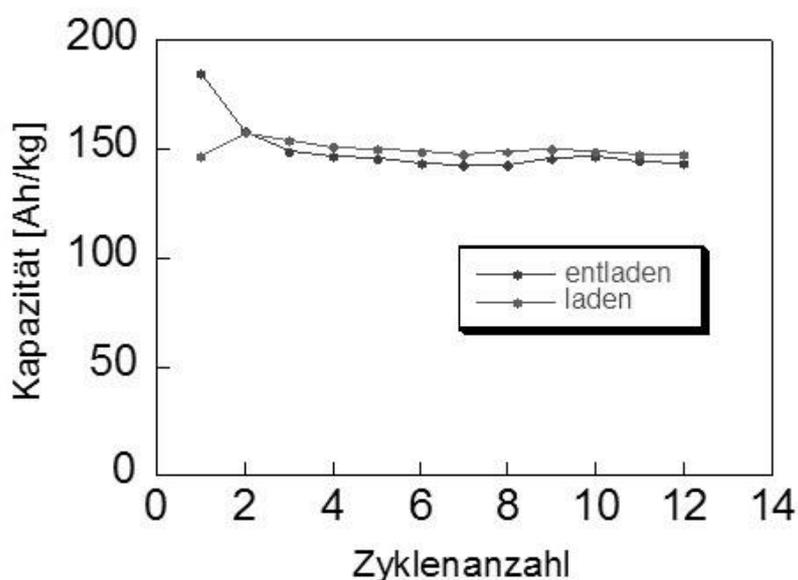


Abbildung 24 : Auftragung der spezifischen Kapazität C_s (in $\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$) von Li_xTiNCl gegen die Anzahl der Entlade-Ladezyklen.

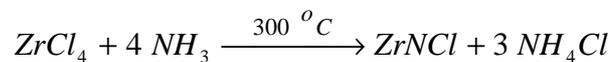
Die Kapazität anderer, in der Literatur beschriebener und in der direkten Anwendung befindlicher Lithium-Metall-Batterien liegt häufig unterhalb der hier experimentell ermittelten $147 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ im System $\text{Li//LiPF}_6\text{//TiNCl}$. J.B. Goodenough et al.¹⁰³ berichten von einer reversiblen Entladungskapazität von $137\text{-}139 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ im System $\text{Li//LiClO}_4\text{//LiMn}_2\text{O}_4$, Y. Xia et al.¹⁰⁴ fanden $111\text{-}138 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ für das System $\text{Li//LiPF}_6\text{//LiMn}_2\text{O}_4$. Da die theoretische Kapazität jener manganhaltiger Zellen jedoch nur $C_s^{\text{th}} = 143 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ beträgt, können mit kathodischem LiMn_2O_4 keine sehr viel höheren Kapazitäten erreicht werden. Zudem tritt ein allmählicher Kapazitätsverlust nach mehreren

hundert Entlade-Ladezyklen auf (speziell im häufig in elektronischen Geräten benötigten Spannungsbereich um 3 V). Dennoch konnte sich in den vergangenen 10 Jahren der Spinell LiMn_2O_4 als Kathode in Lithium-Ionen-Batterien kommerziell durchsetzen, nicht zuletzt durch seine Umweltverträglichkeit und die niedrigen Produktionskosten.

LiCoO_2 stellt mit $C_s^{\text{th}} = 256 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ eine für Anwendungen noch aussichtsreichere Verbindung dar. In der Literatur wird von einer reversiblen Kapazität von 132-142 $\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ berichtet^{105,106,107}. Durch den Einsatz der quaternären Oxide $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ können Kapazitäten bis 180 $\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ erreicht werden¹⁰⁸. LiCoO_2 und $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ sind jedoch umwelttechnisch eher bedenklich und weiterhin teurer in der Produktion als das Lithiummanganat LiMn_2O_4 .

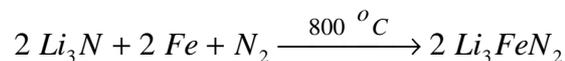
3.4 Synthese weiterer zur Li-Interkalation fähiger Festkörper

Es wurden Versuche zur Synthese weiterer Verbindungen mit Schichtstrukturen unternommen, die eine elektrochemische Einlagerung von Li^+ -Ionen ermöglichen könnten. Durch Ammonolyse von ZrCl_4 kann $\alpha\text{-ZrNCl}$ erhalten werden⁶⁶.



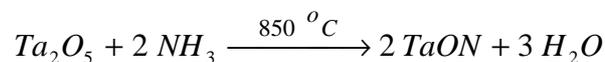
$\alpha\text{-ZrNCl}$ ist mit TiNCl isotyp. Das erhaltene Ammonolyseprodukt ist jedoch uneinheitlich und nicht kristallin. Aufgrund dessen wurde von der weiteren Umsetzung dieses Produkts mit Lithium abgesehen.

Li_3FeN_2 kann durch die Umsetzung von Eisen-Pulver mit Li_3N im Stickstoffstrom erhalten werden⁶³.



Eine erfolgreiche Reaktion zum Zielprodukt gelang jedoch nicht. Der erhaltene Schmelzkuchen ist inhomogen und amorph.

Tantaloxidnitrid ist durch unvollständige Ammonolyse von Tantal(V)-oxid erhältlich¹⁰⁹.



Das so erhaltene gelb-orange-farbene Pulver wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Das Diffraktogramm ist in Abbildung 25 gezeigt. Neben dem Zielprodukt TaON kann Ta_3N_5 als Nebenprodukt identifiziert werden (s. Abbildung 25). Eine durchgeführte Elementaranalyse ergibt einen geringfügig zu hohen Stickstoffgehalt, der durch das Vorhandensein von Ta_3N_5 erklärt werden kann. TaON besitzt eine Schichtstruktur^{109,110} und könnte als Wirtsgitter für Li^+ -Ionen dienen. Von einer elektrochemischen Untersuchung zur Lithium-Interkalation wurde jedoch wegen der geringen Verunreinigung des Ammonolyseproduktes TaON mit Ta_3N_5 abgesehen.

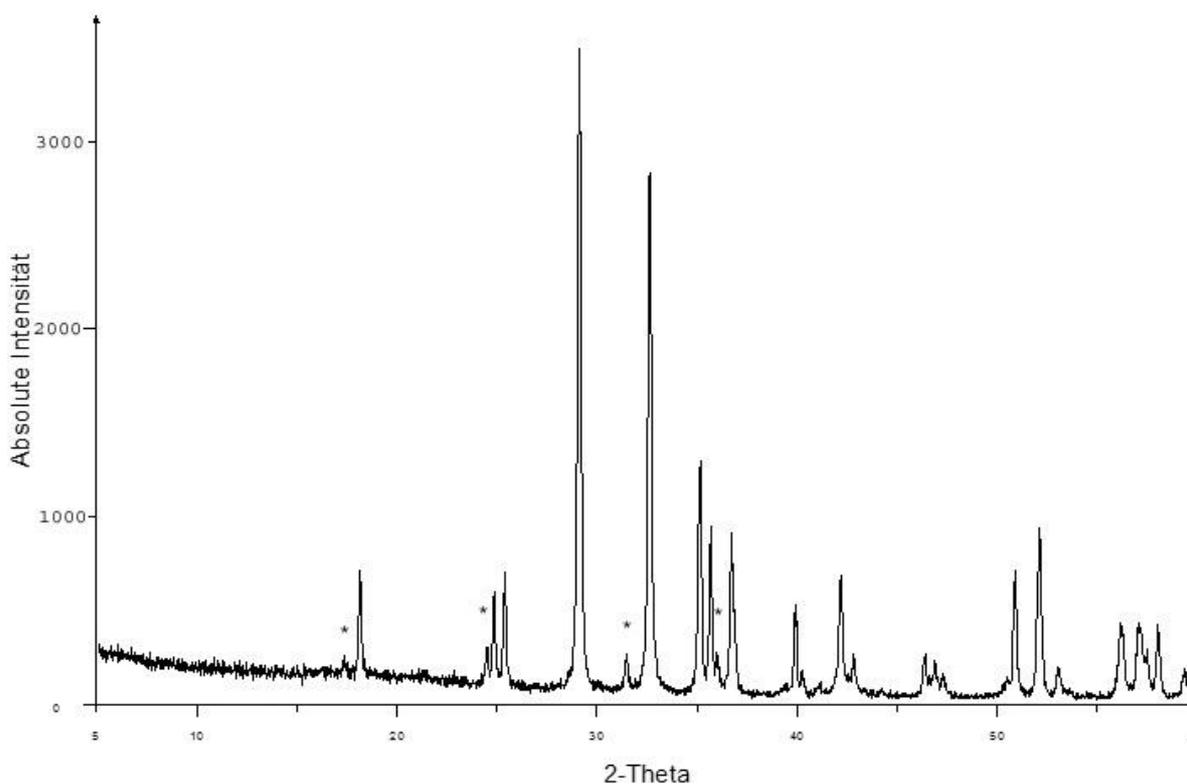


Abbildung 25 : Röntgenpulverdiffraktogramm von TaON. Die mit * gekennzeichneten Reflexe stammen von Ta_3N_5 , alle übrigen sind in Übereinstimmung mit theoretischen Reflexlagen TaON zuzuordnen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Lösungsmittel wurden in handelsüblicher Qualität bezogen und erst nach weiterer Reinigung und Trocknung eingesetzt. Toluol wurde über metallischem Natrium unter Schutzgas getrocknet anschließend destilliert. Titan-tetrachlorid wurde von der Firma Aldrich bezogen und durch Destillation unter Schutzgas gereinigt.

Die für die Synthese der Titan-Komplexe benötigten Phosphane, Silylderivate sowie 2,2'-Bipyridyl wurden von den Firmen Aldrich oder Fluka bezogen und direkt eingesetzt. Sie wurden teilweise vor ihrer Umsetzung IR-spektroskopisch charakterisiert. Der für die elektrochemischen Untersuchungen notwendige Elektrolyt LiPF_6 , elementares Lithium sowie die Lösungsmittel Dimethylcarbonat und Ethylencarbonat wurden von der Fa. Merck bezogen. Die Trocknung der verwendeten Schutzgase Stickstoff und Argon erfolgte über Sicapent[®] und BTS-Katalysator. Ammoniak wurde über KOH getrocknet oder über Natrium-Metall kondensiert. Alle Reaktionen wurden - falls nicht anders angegeben - unter Normalbedingungen unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

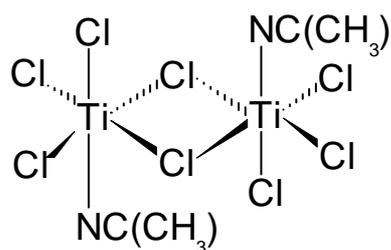
4.2 Darstellungen, spektroskopische und kristallographische Daten der Titan-Komplexe mit ein- und zweizähligen N- und P-Liganden

4.2.1 $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$

Zwei Synthesewege konnten zur Darstellung von $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$ aus TiCl_4 und Acetonitril entwickelt werden.

a) Reaktion in der Gasphase

In einem Dreihalsrundkolben wird TiCl_4 -Gas (18%-ig in Ar) mit Acetonitrilgas (18%-ig in Ar) vereinigt. Mit Hilfe von Massenflussreglern zur Einhaltung der äquimolaren Umsetzung wird der Argon-Gasfluss durch die mit dem jeweiligen flüssigen Edukt gefüllten Waschflaschen eingestellt.



Durch 4-stündige und gleichmäßige Vereinigung der Gasgemische entsteht ein gelbes, röntgenamorphes Pulver der Zusammensetzung $\text{TiCl}_4\text{NC}_2\text{H}_3$, dessen mangelnde Kristallinität allerdings keine Kristallstrukturanalyse erlaubt. Durch Resublimation unter Argon bei Normaldruck erhält man gelbe Nadeln von $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$.

Gesamtausbeute $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$: 0.81 g

Elementaranalyse, gef.: C: 11.69; H: 1.93; N: 7.03; Cl: 54.54%

ber.: C: 10.40; H: 1.31; N: 6.06; Cl: 61.48% (für $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_8\text{Ti}_2$).

b) Resublimation von $\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$

Resublimation von $\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$ unter Argon bei Normaldruck ergibt feine, gelbe Nadeln von $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$. Der farblose Rückstand der Sublimation entzieht sich bislang einer eindeutigen Charakterisierung, enthält jedoch laut durchgeführter, qualitativer Analyse Titan, das als Peroxotitan-Kation nachgewiesen werden konnte¹¹¹.

Gesamtausbeute $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$: 0.63 g

Elementaranalyse, gef.: C: 12.40; H: 1.35; N: 7.24; Cl: 54.62%

ber.: C: 10.40; H: 1.31; N: 6.06; Cl: 61.48% (für $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{Cl}_8\text{Ti}_2$).

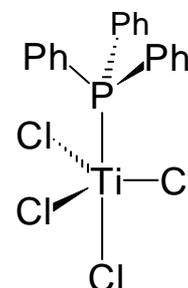
IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2926 (sch, CH_3); 2311, 2282 (sst, $\text{C}\equiv\text{N}$); 1402, 1357 (m, CH_3); 942 (st, C-C); 381 (m, Ti-Cl); 339 (m, Ti-N).

MS (EI 20eV, m/z): 345 (5%) Ti_2Cl_7 ; 190 (50%) TiCl_4 ; 153 (70%) TiCl_3 ; 118 (15%) TiCl_2 ; 83 (25%) TiCl ; 48 (15%) Ti ; 41 (100) MeCN .

4.2.2 $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)$

0.5 ml (0.85 g = 4.5 mmol) TiCl_4 werden in 10 ml Toluol gelöst, wodurch eine orangefarbene Lösung entsteht. Tropfenweise werden in 10 ml Toluol gelöste 1.18 g (4.5 mmol) Triphenylphosphan $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ zugegeben. Die Lösung färbt sich sofort tiefrot, und es bilden sich nach 72 Stunden bei 5 °C tiefrote Kristalle. Nach Abdekantieren der Mutterlauge werden die Kristalle mit einem Gemisch aus 5 ml absolutem Toluol und 5 ml absolutem Hexan gewaschen und *in vacuo* getrocknet.

Gesamtausbeute ($\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)$): 0.516 g (25.4%)



Elementaranalyse, gef.: C: 47.80; H: 3.15; Cl: 29.87%

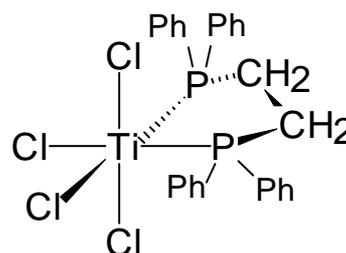
ber.: C: 47.83; H: 3.35; Cl: 31.38% (für $C_{18}H_{15}PTiCl_4$).

IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 2960 (sch, Ar-H); 1586, 1483, 1098, 999 (sch, Ar); 736, 692

(st, P-C); 493, 362 (m, Ti-Cl); 319 (sch, Ti-P).

4.2.3 $TiCl_4(\text{dppe})$

Unter Rühren und Eisbadkühlung werden in 50 ml vorgelegtes Toluol jeweils die Lösungen von 0.3 ml (0.51 g = 2.73 mmol) $TiCl_4$ in 100 ml Toluol sowie 1.089 g (2.73 mmol) 1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethan in 100 ml Toluol getropft. Es bildet sich ein orange-roter Niederschlag, der in der Kälte abfiltriert,



mit kaltem Toluol gewaschen und *in vacuo* getrocknet wird. Durch Lösen in Toluol bei Raumtemperatur und anschließendes Stehenlassen bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ können für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Gesamtausbeute ($TiCl_4(\text{dppe})$) : 1.350 g (84%)

Elementaranalyse, gef.: C: 56.87; H: 4.43; Cl: 25.34%

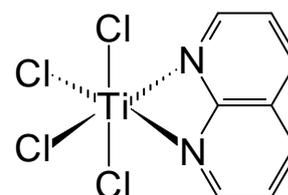
ber.: C: 53.10; H: 4.11; Cl: 24.11% (für $C_{26}H_{24}P_2TiCl_4$).

IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3057, 2965 (sch, Ar-H); 1588, 1485, 996 (sch, Ar); 1436, 1121 (st, CH₂);

1057 (st, C-C); 726, 690 (st, P-C); 437, 335 (m, Ti-Cl); 280 (sch, Ti-P).

4.2.4 $TiCl_4(\text{bipy})$

Zu 1.424 g (9.1 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 50 ml Toluol werden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in 50 ml Toluol gelöste 1 ml (1.729 g = 9.1 mmol) $TiCl_4$ getropft. Der sich bildende hellgelbe Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Kristallisationsversuche aus den Lösungsmitteln Dichlormethan, Toluol, Hexan, Tetrahydrofuran, Dimethylsulfoxid und deren Gemischen blieben erfolglos.



Gesamtausbeute ($TiCl_4(\text{bipy})$) : 2.22 g (74%)

Elementaranalyse, gef.: C: 34.30; H: 2.41; N: 8.00; Cl: 39.34%

ber.: C: 34.19; H: 2.43; N: 8.44; Cl: 42.73 (für $C_{10}H_8N_2TiCl_4$).

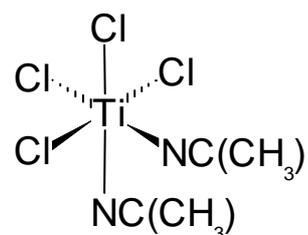
IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3113, 3083 (sch, Ar-H); 1599, 1442, 1025 (st, Ar); 1495, 1471 (m, Ar);
1565, 1241, 1103 (sch, Ar); 767, 728, 657 (st, =C-H_{oop}); 447 (m, Ti-Cl);
381 (sst, Ti-Cl); 360 (sst, Ti-N).

4.2.5 $TiCl_4(MeCN)_2$

Je nach benötigter Kristallinität bzw. Ausbeute wurde einer der folgenden zwei möglichen Reaktionswege eingeschlagen:

a) Umsetzung unter Kristallbildung:

2 ml (3.4 g = 18.2 mmol) $TiCl_4$ werden in 50 ml Toluol gegeben. Dabei löst sich das Metallchlorid sofort unter Bildung einer intensiv orangefarbenen Lösung. Anschließend wird die Lösung bei Raumtemperatur unter Rühren mit 1.9 ml (1.49 g = 36.4 mmol) absolutem Acetonitril versetzt.



Daraus kristallisieren innerhalb von zwei Tagen bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ für die Kristallstrukturanalyse geeignete, lange, gelbe Kristallnadeln von $TiCl_4(CH_3CN)_2$.

Gesamtausbeute ($TiCl_4(CH_3CN)_2$): 3.71 g (75%)

b) Umsetzung zum Pulver

2.8 ml (5.0 g = 26.4 mmol) $TiCl_4$ werden in 100 ml Hexan gelöst. Anschließend versetzt man diese Lösung unter Rühren bei Raumtemperatur mit 2.7 ml (2.1 g = 52.8 mmol) Acetonitril. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mit Hexan und anschließend mit wenig Toluol gewaschen und *in vacuo* getrocknet wird.

Gesamtausbeute ($TiCl_4(CH_3CN)_2$): 8.165 g (88 %).

Elementaranalyse, gef.: C: 15.39; H: 1.91; N: 8.56; Cl: 56.60%

ber.: C: 17.67; H: 2.21; N: 10.31; Cl: 52.20% (für $C_4H_6N_2TiCl_4$).

IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2926 (sch, CH_3); 2315, 2288 (sst, $C\equiv N$); 1401, 1361 (st, CH_3); 945 (st, C-C); 384 (st, Ti-Cl); 341 (st, Ti-N).

4.3 Versuche zur Darstellung von Verbindungen mit Ti-N-Ti-Brücken

4.3.1 $\text{TiCl}_4 + \text{N}(\text{SiMe}_3)_3$

Die Reaktion von Tris-(trimethylsilyl)-amin mit der dreifach-molaren Menge an Titan-tetrachlorid wurde auf zwei apparativ unterschiedlichen Wegen durchgeführt.

a) Umsetzung in Lösung

In einem Dreihalskolben werden 0.87 g (3.72 mmol) Tris-(trimethylsilyl)-amin $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ in 50 ml Toluol gelöst. 1.22 ml (2.117 g = 11.1 mmol) TiCl_4 werden in 50 ml Toluol gelöst und langsam unter Rühren zur Lösung von $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ in Toluol getropft. Es bildet sich eine schwach gelbe Lösung. Nach zwölf Stunden wird diese auf 60 °C erwärmt und weitere 24 h gerührt. Es fällt ein gelblich-braunes Pulver aus, das abfiltriert, mit wenig Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wird. Auch durch Umkristallisieren aus Dichlormethan, Diethylether oder Toluol konnten keine Kristalle erhalten werden, die für röntgenographische Einkristallaufnahmen geeignet waren. Durch eine Variation der Reaktionsbedingungen hinsichtlich der stöchiometrischen Verhältnisse der Edukte sowie der Reaktionszeiten konnten trotz ebenfalls gleichfarbiger Niederschläge keine geeigneten Kristalle erhalten werden.

Gesamtausbeute : 180 mg

b) Umsetzung durch langsame Diffusion der Reaktanten

Mit folgendem Aufbau wurde der Versuch unternommen, eine Kristallisation des gewünschten Produkts mit Ti-N-Ti-Brücken zu erzielen:

In ein Schlenkrohr wird ein mit 0.2 g Tris-(trimethylsilyl)-amin in 5 ml *n*-Hexan gefülltes Reagenzglas gestellt. Auf den Boden des Schlenkrohrs gibt man anschließend 1 ml TiCl_4 . Durch Diffusion der flüchtigen Metallchlorid-Komponente und des Lösungsmittels *n*-Hexan sollte ein langsames Kristallwachstum des Zielprodukts mit Ti-N-Ti-Brücken erreicht werden, was allerdings auch nach mehreren Monaten bei Raumtemperatur oder bei 8 °C nicht zur Kristallbildung führte.

4.3.2 $\text{TiCl}_4 + \text{dppe} + \text{N}(\text{SiMe}_3)_3$

In einem Dreihalskolben werden 0.5 ml (0.85 g = 4.55 mmol) TiCl_4 in 50 ml Toluol vorgelegt. Durch jeweilige Tropftrichter werden unter ständigem Rühren langsam und gleichzeitig die Lösungen von 1.815 g (4.55 mmol) dppe in 50 ml Toluol und 0.64 g (2.275 mmol) Tris-(trimethylsilyl)-amin $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ in 50 ml Toluol getropft. Es bildet sich ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet wird. Zur Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten mit weder im Lösungsmittel Toluol, THF, Hexan und DCM, noch in deren Gemischen oder Überschichtungen erhalten werden.

Gesamtausbeute : 0.798 g

4.3.3 $\text{TiCl}_4(\text{dppe}) + \text{N}(\text{SiMe}_3)_3$

0.29 g (0.49 mmol) $\text{TiCl}_4(\text{dppe})$ werden in 150 ml Toluol gelöst, wobei sich sofort eine schwach gelb-orangefarbene Lösung bildet. Langsam wird unter Rühren eine Lösung von 0.115 g (0.49 mmol) Tris-(trimethylsilyl)-amin $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ in 30 ml absolutem Toluol zugetropft und anschließend zwölf Stunden gerührt. Allmählich färbt sich die Lösung zitronengelb. Unter Rühren erhitzt man die Lösung für 80 Stunden im Wasserbad auf 80 °C. Der sich bildende farblos- bis graufarbene Niederschlag wird bei Raumtemperatur abfiltriert, mit wenig Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es bleibt ein staubartiges, graues Pulver zurück. Versuche zur Kristallisation mit DCM und THF konnten keine für die Einkristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle liefern.

Gesamtausbeute : 0.205 g

4.3.4 $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3) + \text{N}(\text{SiMe}_3)_3$

0.407 g (0.9 mmol) $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)$ werden in 100 ml Toluol gelöst. Langsam werden unter Kühlung mit einer Eis-/Kochsalzmischung 0.21 g (0.9 mmol) $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ in 30 ml Toluol zugetropft. Unter Rühren wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird die Lösung im Wasserbad auf 80 °C erhitzt und gerührt. Allmählich bildet ein beige-farbener Niederschlag, der nach 72 h abfiltriert wird. Das erhaltene hellbraune Pulver wird *in vacuo* getrocknet. Wegen der schweren Löslichkeit der vermutlich polymeren Substanz scheiterten die unternommenen Kristallisationsversuche.

Gesamtausbeute : 0.346 g

4.4 TiNCl

4.4.1 Darstellungsmethoden

Fünf verschiedene Wege wurden zur Darstellung von Titanitridchlorid beschrieben. Der erste Syntheseweg über die Ammonolyse von flüssigem TiCl_4 wurde bereits von Robert Juza und Jürgen Heners im Jahre 1964 beschrieben⁶⁶, führte allerdings auch nach mehrfachen Versuchen nicht zu ausreichend kristallinem TiNCl. Zwei weitere Verfahren wurden als neue theoretische Möglichkeit in Analogie zu jüngsten im Arbeitskreis von Prof. J. Strähle gefundenen N-Übertragungsreaktionen mit Cl_3VNCl entwickelt⁹⁴. In leichter Abwandlung der seit 1965 bekannten Umsetzung von TiCl_4 mit SiMe_3N_3 wurde die schonende Zersetzung des entstehenden Titanchloridazids TiCl_3N_3 durchgeführt⁹⁵. Der schließlich fünfte Syntheseweg verlief über die direkte, äquimolare Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Tris-(trimethylsilyl)-amin, der von R. Schlichenmaier über die thermische Zersetzung des dabei entstehenden $[\text{Ti}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]_8$ bei 350 °C eingeschlagen worden war⁹³.

4.4.1.1 Ammonolyse von TiCl_4

Für die Ammonolyse von TiCl_4 benutzt man ein Quarzschiffchen, das senkrecht zur Fließrichtung der Gase in 5 Kammern unterteilt ist. Unter Schutzgasatmosphäre werden die Kammern mit insgesamt 1.0 ml (1.7 g = 9.1 mmol) TiCl_4 gefüllt. In einem Quarzrohr wird das TiCl_4 zunächst 2 h bei Raumtemperatur mit getrocknetem Ammoniakgas, das anfangs mit dem Schutzgas Argon stark verdünnt wurde, überströmt. Nach langsamem Aufheizen auf 350 °C innerhalb von 2 h wird 7 h bei 350 °C ammonolysiert. Anschließend evakuiert man zur Sublimation und Entfernung des Nebenprodukts NH_4Cl für 16 h. Darauf folgendes Tempern unter Argon für 3 Wochen liefert schwach kristallines TiNCl, das röntgenographisch identifiziert werden konnte.

Gesamtausbeute (TiNCl) : 0.69 g (78%)

Elementaranalyse, gef.: N: 12.97; Cl: 38.47%

ber.: N: 14.38; Cl: 36.42 (für TiNCl).

4.4.1.2 *N-Übertragung durch Cl_3VNCl auf TiCl_4*

2.0 ml (18.2 mmol) TiCl_4 werden unter Rühren mit 0.5 g (2.4 mmol) Cl_3VNCl versetzt. Nach halbstündigem Rühren bei 60 °C geht das Cl_3VNCl in Lösung. Nach 6stündigem Erhitzen auf 110 °C unter Rückflusskühlung bildet sich nach dem Abkühlen allmählich ein brauner Niederschlag zurück, der als das Edukt Cl_3VNCl identifiziert werden konnte.

4.4.1.3 *N-Übertragung durch Cl_3VNCl auf TiCl_3*

23.7 mg (0.155 mmol) TiCl_3 und 31.8 mg (0.155 mmol) Cl_3VNCl werden unter Schutzgas fein pulverisiert und unter Vakuum in einer Glasampulle abgeschmolzen. Die Ampulle wird zunächst innerhalb von 1 h auf 100 °C, anschließend innerhalb von 20 h auf 150 °C erhitzt. Die langsame Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgt innerhalb von 70 h. Es bildet sich ein Gemisch aus einem gelben und einem schwarzen Pulver, das erneut innig verrieben und in einer evakuierten Glasampulle abgeschmolzen wird. Die Ampulle wird 22 h auf 350 °C erhitzt und innerhalb von 70 h langsam abgekühlt. Man erhält ein feines, graues Pulver, das auch aufgrund seiner amorphen Struktur nicht näher charakterisiert werden konnte.

Gesamtausbeute : 0.0536 g

4.4.1.4 *Zersetzung von TiCl_3N_3*

In Analogie zu der Darstellung von TiCl_3N_3 nach K. Dehnicke⁹⁵ aus TiCl_4 und ClN_3 wurden 6.8 ml (34.8 mmol) TiCl_4 im Überschuss unter Rühren bei -20 °C durch eine Eis-Kochsalz-Mischung mit 2.7 ml (2.365 g = 20.53 mmol) Trimethylsilylazid SiMe_3N_3 versetzt. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag. Nach dem langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur wird mittels eines aufgenommenen Infrarotspektrums die Umsetzung zum Titanchloridazid sowie die bei Raumtemperatur erwartete Zersetzung zum Titanitridchlorid durch den Einfluss des überschüssigen Lösungsmittels TiCl_4 kontrolliert. Da sich das TiCl_3N_3 laut der Auswertung des Infrarotspektrums des Reaktionsgemisches noch nicht vollständig zersetzt hatte, wurde ein anschließendes, einwöchiges Erhitzen auf 60 °C im Wasserbad zur beschleunigten Zersetzung des Azids zum Nitridchlorid notwendig. Das erhaltene hellgelbe Pulver wird durch Filtration abgetrennt, mit TiCl_4 gewaschen und im starken Argonstrom getrocknet.

Gesamtausbeute (TiNCl) : 0.3 g (12%)

Elementaranalyse, gef.: N: 16.67; Cl: 24.40%

ber.: N: 14.38; Cl: 36.42 (für TiNCl).

4.4.1.5 Umsetzung von $TiCl_4$ mit $N(SiMe_3)_3$

a) Reaktion im Dreihalskolben

In einem 25 ml-Dreihalskolben werden zu 2.73 g (11.7 mmol) Tris-(trimethylsilyl)-amin $N(SiMe_3)_3$ langsam 1.29 ml (2.22 g = 11.7 mmol) $TiCl_4$ getropft. Zwischen dem festen, transparenten $N(SiMe_3)_3$ bildet sich sofort eine klare Lösung aus $TiCl_4$ in dem zu erwartenden Nebenprodukt $SiMe_3Cl$. Nach weiteren 2 Minuten entsteht eine gelbe Suspension. Das Nebenprodukt $SiMe_3Cl$ wird *in vacuo* über einem 30 °C warmem Wasserbad abgezogen. Da der zurückbleibende Niederschlag noch sichtlich transparentes $N(SiMe_3)_3$ enthält, wird jener Rückstand mit weiteren 2.58 ml (4.44 g = 23.4 mmol) $TiCl_4$ versetzt. Die gelb-orange-farbene Suspension wird zunächst 24 Stunden bei Raumtemperatur, anschließend 1 Woche bei 60 °C gerührt. Der orange-braune Niederschlag wird abfiltriert und *in vacuo* getrocknet.

Gesamtausbeute : 0.49 g

IR (ν_{max}/cm^{-1}): 3148, 3048 (sst, NH_2); 2954 (sst, CH_3); 1617 (m, NH_2); 1406 (sst, CH_3);
1252 (st, CH_3); 845 (sst, Si-C); 620 (m, Si-N); 431 (sch, Ti-Cl);
328 (sch, Ti-N).

b) Reaktion in der Glasampulle durch Zersetzung von $[Ti(NSiMe_3)Cl_2]_8$

2.423 g (11.25 mmol) $N(SiMe_3)_3$ werden in einer 15 cm langen Glasampulle vorgelegt; an den Glasinnenwänden haftendes, gelartiges $N(SiMe_3)_3$ wird mittels eines Föns durch die Ampullenverengung befördert. Der Inhalt der Ampulle wird mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Langsam werden in die Ampulle 1.23 ml (2.134 g = 11.25 mmol) $TiCl_4$ zugetropft. Es bildet sich augenblicklich ein gelber Niederschlag. Die Ampulle wird kurz auf Raumtemperatur erwärmt und die Suspension leicht geschüttelt, wodurch sich der gelbe, flockige Niederschlag vollständig ausbildet. Der Inhalt wird erneut ausgefroren und die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen. Danach wird innerhalb von 20 h auf 110 °C erwärmt und 18 h bei dieser Temperatur gehalten. Die Abkühlung auf Raumtemperatur

erfolgt innerhalb von 70 h. Das Produkt $[\text{Ti}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]_8$ fällt in Form großer, orangeroter Kristallquader an, die in einer farblosen Flüssigkeit, vermutlich SiMe_3Cl , gewachsen sind. Die Kristalle werden im Argonstrom unter langsamem Aufheizen innerhalb von 6 h bis $350\text{ }^\circ\text{C}$ bei dieser Temperatur 10 h lang zu TiNCl zersetzt⁹³. Die thermische Zersetzung zu TiNCl beginnt bereits ab $200\text{ }^\circ\text{C}$. Das Zersetzungsprodukt ist schwarz und amorph. Auch durch anschließendes Tempern über 3 Wochen bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ in einer evakuierten Glasampulle kann TiNCl nicht in kristalliner Form erhalten werden.

Gesamtausbeute (TiNCl): 0.82 g (75%)

Elementaranalyse, gef.: N: 14.36; Cl: 31.90%

ber.: N: 14.38; Cl: 36.42 (für TiNCl).

IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 2965, 2927 (sch, CH_3); 1261 (m, CH_3); 800 (m, Si-C); 668 (st, Si-N);
454 (sch, Ti-Cl); 302 (sch, Ti-N).

4.5 Ausgangsverbindungen

4.5.1 Cl_3VNCl

1.0 g (18.2 mmol) VN werden in einem Dreihalskolben mit Sublimationsfinger im Cl_2 -Strom zunächst 30 Minuten bei Raumtemperatur, folgend bei $130\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 Stunden umgesetzt, anschließend eine weitere Stunde bei $150\text{ }^\circ\text{C}$. Die stark exotherme Reaktion beginnt bei etwa $120\text{ }^\circ\text{C}$ schlagartig und ist daher unter sehr langsamem Aufheizen durchzuführen. Zu rasche Wärmezufuhr durch das Ölbad führt zur Umsetzung mit Flammenbildung zwischen dem Edukt und dem Sublimationsfinger. Je Stunde lassen sich maximal 200 mg VN zu Cl_3VNCl umsetzen. Das am Sublimationsfinger abgeschiedene, braune und nadelförmige Cl_3VNCl enthält noch Spuren des flüssigen Nebenproduktes VCl_4 , dessen Bildung sich durch moderate Reaktionstemperaturen und folglich langsamere Reaktion vermindern lässt. Das Nebenprodukt VCl_4 kann *in vacuo* innerhalb von 4 Stunden entfernt werden, und man erhält röntgenographisch und spektroskopisch reines Cl_3VNCl ¹¹².

Gesamtausbeute (Cl_3VNCl): 0.8 g (21.3%)

4.5.2 ZrNCl

In einem Korundschiffchen werden 0.5 g (2.15 mmol) ZrCl_4 werden im NH_3 -Strom zunächst 30 Minuten bei Raumtemperatur, anschließend nach einer Temperaturerhöhung mit $100\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ für 10 Stunden bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ ammonolysiert. Entstandenes NH_4Cl wird bei $300\text{ }^\circ\text{C}$ *in vacuo* entfernt. Man erhält ein inhomogenes, teils farbloses, teils hellgrünes Pulver, das wegen seiner amorphen Struktur röntgenographisch nicht näher charakterisiert werden konnte.⁶⁶

Gesamtausbeute : 0.38 g

4.5.3 Li_3FeN_2

0.3 g (5.4 mmol) Fe-Pulver und 1.0 g (28.7 mmol) Li_3N werden unter Argon-Schutzgas gemörsert und anschließend im Korundschiffchen im N_2 -Strom langsam bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Die Abkühlung der Schmelze erfolgte innerhalb von 3 h bis Raumtemperatur. Man erhält einen grau-schwarzen Schmelzkuchen, der sowohl optisch inhomogen, als auch aufgrund seiner amorphen Struktur für Strukturuntersuchungen nicht verwendbar ist⁶³.

4.5.4 TaON

Im Korundschiffchen werden 1 g (2.26 mmol) Ta_2O_5 im Ammoniak-Strom zunächst 1 Stunde bei Raumtemperatur, anschließend bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h umgesetzt. Es entsteht ein teils hellrotes, teils braunes Pulver, das aufgrund seiner Unempfindlichkeit gegen Wasser und Sauerstoff bei Raumtemperatur einem intensiven Mörsern an Luft unterzogen wird. Nach jedem der folgenden drei erneuten, 48stündigen Ammonolysen wird das erhaltene Pulver wiederum gemörsert und schließlich röntgenographisch charakterisiert¹⁰⁹.

Gesamtausbeute (TaON): 0.81 g (85%)

Elementaranalyse: gef.: N: 8.49%

ber.: N: 6.64% (für TaON)

4.6 Elektrochemische Lithium-Interkalation in TiNCl

4.6.1 Aufbau

Die Interkalation von Lithium-Ionen in die Festkörpermatrix von Titanitridchlorid erfolgte über eine Swagelok™-verschraubte, elektrochemische Zelle, deren Spannung und Stromstärke vor und während der Li-Einlagerung kontrolliert beziehungsweise in Abhängigkeit der anderen Messgröße gemessen wurden. Das Befüllen der Zelle mit einer Tablette aus TiNCl, das zur Leitfähigkeitserhöhung mit reinem Kohlenstoff vermengt wurde, einem Separator aus Glasfaser, einer Lithium-Tablette und dem Elektrolyt LiPF₆ im Lösungsmittelgemisch EC/DMC erfolgte in einer mit dem Schutzgas Argon gefüllten Glove-Box.

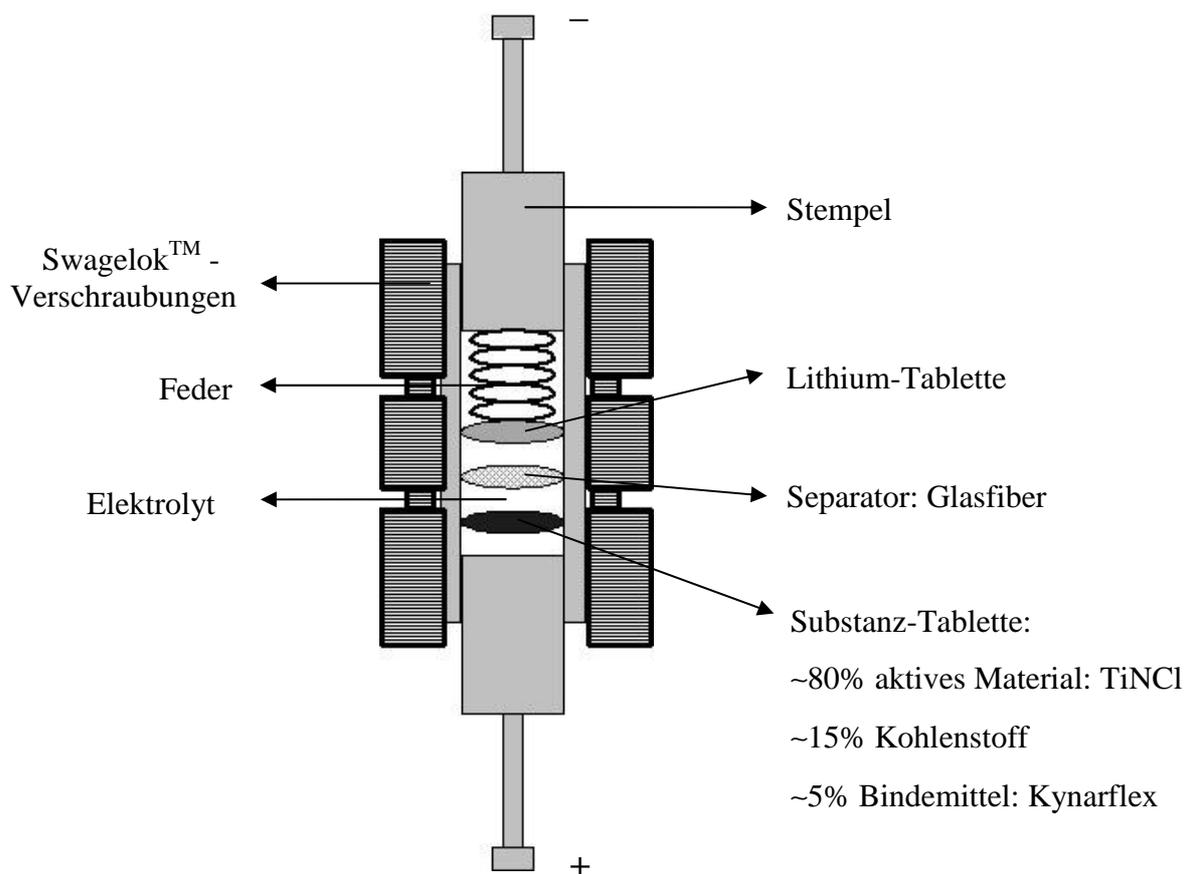


Abbildung 26: Aufbau der verwendeten Versuchszelle zur elektrochemischen Untersuchung von TiNCl.

4.6.2 Durchführung

Messungen nach dem galvanostatischen Verfahren - also mit konstantem Strom - erfolgten mit dem Multikanal-Galvanostat-Potentiostat MacPile II, Fa. BioLogic Systems, Grenoble (Frankreich). Potentiostatische Experimente - also bei konstanter Spannung - wurden mit dem gleichen Gerät durchgeführt. Es können bis zu 8 galvanostatische und 8 potentiostatische Kanäle betrieben und gesteuert werden.

Vor Beginn eines Interkalationsexperiments wurde die Spannung der elektrochemischen Zelle im stromlosen Zustand gemessen. Diese Ruheklemmspannung bildete gleichzeitig das Maximum bei Versuchen zur Reversibilität der Lithium-Ionen-Einlagerung des Systems. Die untere Spannungsgrenze, bis zu der reversible Prozesse zu beobachten waren, wurde durch einige Versuchsreihen empirisch ermittelt und betrug je nach Experiment zwischen 0 und 1.2 Volt.

Nähere Angaben zu den speziellen Parametern der durchgeführten elektrochemischen Experimente sind dem Teil Ergebnisse und Diskussion Kapitel 3.3 entnehmbar.

4.7 Analytik

4.7.1 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Die Registrierung der Intensitäten aller durch eine Kristallstrukturanalyse beschriebenen Verbindungen erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit Graphitmonochromator. Die Kristalle wurden mit Voltaleff-Fett auf einem Glasfaden angebracht. Anhand von 25 Reflexen, die im hohen Beugungswinkelbereich vermessen wurden, ließen sich mit einer Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten der Elementarzellen bestimmen. Die Messung der Reflexe erfolgte mit MoK α - oder CuK α -Strahlung im Beugungswinkelbereich von 3-27° bzw. 5-65°. Symmetrieäquivalente Reflexe wurden gemittelt, deren Anzahl und die der Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ geht aus den Tabellen mit kristallographischen Daten für die einzelnen Messungen hervor. Mit dem Programm CHECKHKL konnte anhand von systematischen Auslöschungen die Raumgruppe bestimmt werden. Die Strukturen wurden unter Verwendung der Schweratommethode (Patterson-Synthese mit nachfolgender Phasenerweiterung) mit SHELXS97 gelöst. Durch schrittweise Differenzfouriersynthesen

mit SHELXL97 ergaben sich die Lagen der Nichtwasserstoffatome, die zunächst isotrop, dann auch anisotrop verfeinert wurden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden bei sämtlichen beschriebenen Kristallstrukturanalysen der Differenzfourierkarte entnommen. In allen Fällen konnte eine empirische Absorptionskorrektur mit Psi-scans¹¹³ durchgeführt werden.

Nähere Angaben zur Messung der Einkristalldaten sowie zu den Strukturrechnungen sind in den Tabellen im Teil Ergebnisse und Diskussion Kapitel 3.1 zu finden.

4.7.2 Röntgenographische Untersuchungen an Pulverproben

Die Registrierung der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte bei Raumtemperatur mit einem Diffraktometer D5000 der Fa. Siemens in der $\theta/2\theta$ -Geometrie in Transmission. Der $\text{CuK}\alpha_2$ -Anteil der verwendeten Röntgenstrahlung wurde durch einen Primärmonochromator aus Germanium eliminiert. Die fein verriebenen Proben wurden in einer mit Argon gefüllten Glove-Box zwischen zwei, mit Aluminium beschichteten Mylar-Folien eingeschlossen. Zum Befestigen und Abdichten der Probe diente das Schliff fett Lithelen[®]. Der Probenhalter rotierte während der Messung mit 15 Umdrehungen pro Minute.

4.7.3 Elementaranalysen

Die Bestimmung der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennen in einem Elementar Analyzer, Modell 1104 (Carlo Erba). Zur Ermittlung des Chlorgehalts wurde nach Schöniger¹¹⁴ aufgeschlossen und mit $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2]$ gegen Diphenylcarbazon titriert¹¹⁵.

4.7.4 Schwingungsspektren

Schwingungsspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer (Perkin-Elmer) Spectrum 1000 im Meßbereich $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Die Substanzen wurden hierzu mit KBr verrieben und vom Gemisch Presslinge angefertigt. Bei luftempfindlichen Stoffen wurde die Probenpräparation möglichst vollständig unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Bei unter Reibung oder Stoß explosionsgefährlichen Stoffen wurde das IR-Spektrum in flüssigem Paraffin aufgenommen.

4.7.5 Massenspektren

FAB-Massenspektren im Meßbereich über $m/z = 1000$ und FD-Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer MAT 711A, modifiziert von Amd-Intectra, aufgenommen. Routine-FAB-Massenspektren wurden auf dem Gerät TSQ (Finnigan) aufgenommen. Als Matrix für FAB-Massenspektren diente Nitrobenzylalkohol (NBA). Die Daten sind angegeben in Masseneinheiten pro Ladung.

4.8 Verwendete Programme

SHELXS97	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997.
SHELXL97	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997.
Helena, Platon	Programme zu Berechnungen an Kristallstrukturen, A.L. Spek, Universität Utrecht, Holland, 1993.
CHECKHKL	Programm zur Raumgruppenbestimmung, Teil des Programmpakets SLSQ, M. Kretschmar, Universität Tübingen, 1998.
Zortep	Programm zur Ellipsoiddarstellung von Kristallstrukturen, L. Zsolnai, G. Huttner, Universität Heidelberg, 1994.
Schakal	Fortran-Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, E. Keller, Kristallographisches Institut Freiburg, 1988.
Diamond	Informationssystem für Kristallstrukturen, Version 1.2, K. Brandenburg, 1997.
ChemWindows	Graphik-Programm zur Erstellung chemischer Formelzeichnungen, Version 3.0, A. Fürst, 1993.
MacPile II	Programm zur Steuerung eines Multikanal-Galvanostat-Potentiostaten, Version 3.33 für Macintosh, Bio-Logoc, Science Instruments, 38640 Claix (France).
Kaleidagraph	Programm zur Daten- und graphischen Analyse, Version 3.0 für Macintosh, Synergy Software, 2457 Perkiomen Avenue, Reading, PA (USA).

4.9 Hinterlegungsdaten der F_o - F_c -Listen und weiterer Tabellen

Zusätzlich zu den in dieser Arbeit enthaltenen Tabellen können folgende Tabellen angefordert werden:

Ortsparameter aller Atome
Temperaturparameter der anisotrop verfeinerten Atome
Interatomare Abstände und Winkel aller Atome
Beobachtete und berechnete Struktur Faktoren

Die Tabellen sind bei Prof. Dr. Joachim Strähle
Universität Tübingen
Institut für Anorganische Chemie
Auf der Morgenstelle 18
72076 Tübingen

hinterlegt und können dort angefordert werden.

Ein Teil der vorgestellten Verbindungen ist bereits publiziert. In diesen Fällen wurde das vollständige Tabellenmaterial beim

Cambridge Crystallographic Data Centre
12 Union Road
Cambridge
CB2 1EZ
UK

hinterlegt.

Unter Angabe der Hinterlegungsnummer (siehe Publikation⁷⁹), der Autoren und des Zeitschriftenzitats kann dieses Material angefordert werden.

5 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist in einem ersten Teil die Untersuchung der Reaktionen von Titan-tetrachlorid mit den stickstoff- beziehungsweise phosphorhaltigen Donorliganden Acetonitril, Triphenylphosphan, 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan und 2,2'-Bipyridyl sowie die Charakterisierung und Kristallstrukturermittlung der jeweils entstehenden Addukt-Komplexe, die als Ausgangssubstanz für Komplexe mit Nitridobrücken am Titanatom dienen sollten. So gelang E. Gauch et al.⁷⁹ die Darstellung von $(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{MeCN})\text{ClRe}\equiv\text{N-TiCl}_5$ aus $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ und dem hier vorgestellten Komplex $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$. Ein zweiter Teil dieser Arbeit behandelt die Synthese von Titan-nitridchlorid und dessen Verwendung als Kathode in einer sekundären Lithium-Metall-Batterie.

Bei der Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Acetonitril MeCN konnten je nach verwendetem, stöchiometrischem Verhältnis zwei unterschiedliche Produkte dargestellt und charakterisiert werden: $\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$ ist bereits seit 1985 vollständig charakterisiert²². Der dinukleare Komplex $[\text{TiCl}_4(\text{MeCN})]_2$ konnte entweder aus $\text{TiCl}_4(\text{MeCN})_2$ durch zersetzende Sublimation oder durch äquimolare Umsetzung von TiCl_4 mit MeCN in der Gasphase erhalten werden. Die äquimolare Reaktion von TiCl_4 mit PPh_3 liefert mit $\text{TiCl}_4(\text{PPh}_3)$ einen mononuklearen Komplex mit einem trigonal-bipyramidal koordinierten Titanatom. Entgegen der VSEPR-Theorie befindet der Triphenylphosphan-Ligand in der axialen Position. Der Chelatkomplex $\text{TiCl}_4(\text{dppe})$ konnte in einer analogen Reaktion aus TiCl_4 und dppe dargestellt und charakterisiert werden; die Addition des dppe-Liganden erfolgt *cis*-ständig am oktaedrisch koordinierten Titanatom. Die äquimolare Umsetzung von TiCl_4 mit bipy führte zum Komplex der Zusammensetzung $\text{TiCl}_4(\text{bipy})$, dessen Kristallstruktur durch Röntgenstrukturanalyse jedoch aufgrund von Schwierigkeiten bei der Kristallisation nicht ermittelt werden konnte. Die Synthese von Komplexen mit Nitridobrücken zwischen Titanatomen gelang weder durch Reaktion des reinen Metallhalogenids TiCl_4 mit $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$, noch unter Verwendung der oben genannten Addukt-komplexe an TiCl_4 als Edukt.

Titannitridchlorid konnte sowohl durch Ammonolyse von Titantetrachlorid, als auch durch die Umsetzung von TiCl_4 mit dem tertiären Amin $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ erhalten und charakterisiert werden. Weitere Synthesewege wurden einerseits mit der N-Übertragung von Cl_3VNCl auf TiCl_4 und andererseits mit der thermischen Zersetzung von TiCl_3N_3 eingeschlagen, das aus TiCl_4 und SiMe_3N_3 in einer Metathesereaktion zugänglich ist; diese Umsetzungen lieferten jedoch uneinheitliche Produkte, die nicht eindeutig identifiziert werden konnten.

Durch Ammonolyse von TiCl_4 erhaltenes Titannitridchlorid wurde als Kathode in einem galvanischen Element $\text{Li//LiPF}_6\text{//TiNCl}$ eingesetzt und deren Eignung zur reversiblen Lithium-Interkalation zu Li_xTiNCl elektrochemisch untersucht. Die ausgezeichnete Reversibilität der Li^+ -Einlagerung in TiNCl konnte über 12 vollständige Entlade-Ladezyklen im Spannungsbereich $3.0 \text{ V} \leq U \leq 1.2 \text{ V}$ bestätigt werden. Dabei konnte die Einlagerung von Lithium in TiNCl zur Zusammensetzung Li_xTiNCl bis zu einer Interkalationsrate von $x = 0.58$ beobachtet werden. Elektrochemische Prozesse und damit zweiphasige Gebiete wurden am Rand eines Intervalls $0.15 < x < 0.26$ beobachtet. Eine Einphasenregion befindet sich demnach im Bereich zwischen $\text{Li}_{0.15}\text{TiNCl}$ und $\text{Li}_{0.26}\text{TiNCl}$. Supraleitende Eigenschaften, wie sie bereits bei $\text{Li}_{0.16}\text{ZrNCl}$ gefunden wurden¹⁰¹, konnten für $\text{Li}_{0.19}\text{TiNCl}$ nicht festgestellt werden; beobachtet wurde paramagnetisches Verhalten.

Die reversible spezifische Kapazität der elektrochemischen Zelle $\text{Li//LiPF}_6\text{//TiNCl}$ beträgt anfänglich $184 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ und bleibt mit ca. $147 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ während der folgenden 12 vollständigen Entlade-Ladezyklen nahezu konstant. Dies entspricht 57% der berechneten, theoretischen Kapazität für jene elektrochemische Zelle. TiNCl ist aufgrund seiner Fähigkeit zur reversiblen Lithium-Interkalation und der hohen spezifischen Kapazität als Kathodenmaterial einer sekundären Lithium-Metall-Batterie geeignet. In der Literatur findet man für die kommerziellen Kathodenmaterialien LiMn_2O_4 ^{103,104} resp. LiCoO_2 ^{105,106,107} Kapazitäten von bis zu $138 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ resp. $142 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$.

6 Anhang

6.1 Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridyl
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CA	Chronoamperometrie
CV	Cyclovoltammetrie
DCM	Dichlormethan
DMC	Dimethylcarbonat
DMSO	Dimethylsulfoxid
dmpe	1,2-Bis-(dimethylphosphino)-ethan
DOS	Zustandsdichte (<i>density of states</i>)
dppe	1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan
EC	Ethylencarbonat
Et	Ethyl
Fa.	Firma
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
IR	Infrarot
m	mittel
Me	Methyl
min	Minute(n)
oop	<i>out-of-plane</i>
Ph	Phenyl
py	Pyridin
resp.	respektive
s.	siehe
sch	schwach
sst	sehr stark
st	stark
THF	Tetrahydrofuran

6.2 Definitionen von R-Werten und U_{eq}

Der Gütefaktor oder kurz R-Wert R_1 (Residual- oder Reliability-Faktor) für eine Verfeinerung gegen F-Werte gibt Auskunft über die Übereinstimmung der berechneten Intensitätsdaten F_c anhand eines vorliegenden Strukturmodells mit den gemessenen Werten F_o .

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|}$$

wR_2 ist der gewichtete R-Wert, ein Gütefaktor für eine Verfeinerung gegen F^2 -Werte. Im Normalfall ist der wR_2 -Wert etwa zwei- bis dreimal so groß wie R_1 . Für wR_2 ist in den Tabellen der kristallographischen Daten die explizite Form der Gewichtung w angegeben.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_o^2)^2}}$$

$U_{(eq)}$ ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors (anisotroper Temperaturfaktor) definiert:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

6.3 Orts- und Temperaturparameter

6.3.1 $[TiCl_4(MeCN)]_2$

Tabelle 9: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter U_{eq} [$10^1 \cdot pm^2$] der Atome in $[TiCl_4(MeCN)]_2$ (Standardabweichungen in Klammern).

	x	y	z	$U_{(eq)}$
Ti(1)	0.5000	0.1154(1)	0.4058(1)	21(1)
Cl(1)	0.3352(1)	0	0.5000	24(1)
Cl(2)	0.3256(1)	0.2302(1)	0.3511(1)	33(1)
Cl(3)	0.5000	-0.0603(1)	0.3218(1)	36(1)
N(1)	0.5000	0.2656(3)	0.5043(2)	25(1)
C(1)	0.5000	0.3376(4)	0.5582(2)	27(1)
C(2)	0.5000	0.4294(4)	0.6274(2)	35(1)

6.3.2 TiCl₄(PPh₃)

Tabelle 10: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter U_{eq} [$10^1 \cdot \text{pm}^2$] der Atome in TiCl₄(PPh₃) (Standardabweichungen in Klammern).

	x	y	z	$U_{\text{(eq)}}$
Ti	0.8430(1)	0.5663(1)	0.1150(1)	26(1)
P	0.6844(1)	0.7498(1)	0.0659(1)	24(1)
Cl(1)	1.0045(1)	0.6498(1)	0.0527(1)	39(1)
Cl(2)	0.7911(1)	0.6421(1)	0.2200(1)	44(1)
Cl(3)	0.6909(1)	0.4570(1)	0.0530(1)	44(1)
Cl(4)	0.9766(1)	0.4194(1)	0.1647(1)	52(1)
C(11)	0.6247(3)	0.7394(2)	-0.0280(1)	25(1)
C(12)	0.5008(3)	0.7940(3)	-0.0535(2)	31(1)
C(13)	0.4588(3)	0.7891(3)	-0.1259(2)	38(1)
C(14)	0.5382(3)	0.7307(3)	-0.1729(2)	40(1)
C(15)	0.6612(4)	0.6748(3)	-0.1485(2)	43(1)
C(16)	0.7044(3)	0.6792(3)	-0.0766(2)	34(1)
C(21)	0.5233(3)	0.7714(2)	0.1124(1)	28(1)
C(22)	0.4770(4)	0.8830(3)	0.1315(2)	40(1)
C(23)	0.3508(4)	0.8954(4)	0.1636(2)	50(1)
C(24)	0.2709(4)	0.7982(4)	0.1778(2)	53(1)
C(25)	0.3161(3)	0.6868(4)	0.1599(2)	50(1)
C(26)	0.4411(3)	0.6726(3)	0.1269(2)	37(1)
C(31)	0.7754(3)	0.8924(2)	0.0730(2)	28(1)
C(32)	0.7796(3)	0.9693(3)	0.0148(2)	34(1)
C(33)	0.8492(4)	1.0772(3)	0.0215(2)	45(1)
C(34)	0.9171(4)	1.1084(3)	0.0856(2)	48(1)
C(35)	0.9141(4)	1.0339(3)	0.1432(2)	54(1)
C(36)	0.8440(4)	0.9258(3)	0.1378(2)	47(1)

6.3.3 TiCl₄(dppe)

Tabelle 11 : Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter U_{eq} [$10^1 \cdot \text{pm}^2$] der Atome in TiCl₄(dppe)·2C₇H₈ (Standardabweichungen in Klammern).

	x	y	z	U_{eq}
Ti	0.5000	0.2372(1)	0.7500	28(1)
Cl(1)	0.5130(1)	0.2139(1)	0.6371(1)	39(1)
Cl(2)	0.3379(1)	0.3163(1)	0.7246(1)	46(1)
P	0.3484(1)	0.1204(1)	0.7139(1)	27(1)
C(1)	0.4481(3)	0.0392(1)	0.7162(1)	31(1)
C(11)	0.2458(2)	0.1181(1)	0.6248(1)	31(1)
C(12)	0.1821(3)	0.1822(2)	0.5959(2)	46(1)
C(13)	0.1028(4)	0.1804(2)	0.5295(2)	54(1)
C(14)	0.0848(3)	0.1154(2)	0.4905(2)	50(1)
C(15)	0.1455(3)	0.0518(2)	0.5184(2)	47(1)
C(16)	0.2259(3)	0.0521(2)	0.5855(1)	40(1)
C(21)	0.2464(2)	0.0974(1)	0.7704(1)	30(1)
C(22)	0.2183(3)	0.0249(2)	0.7852(2)	46(1)
C(23)	0.1339(4)	0.0115(2)	0.8246(2)	57(1)
C(24)	0.0766(3)	0.0695(2)	0.8493(2)	44(1)
C(25)	0.1045(3)	0.1418(2)	0.8356(2)	43(1)
C(26)	0.1892(3)	0.1558(2)	0.7968(2)	40(1)
C(31)	0.5201(3)	0.1190(2)	0.4414(2)	50(1)
C(32)	0.5122(3)	0.1332(2)	0.3698(2)	50(1)
C(33)	0.6130(3)	0.1551(2)	0.3476(2)	52(1)
C(34)	0.7262(4)	0.1638(2)	0.3960(2)	55(1)
C(35)	0.7344(4)	0.1507(2)	0.4667(2)	56(1)
C(36)	0.6336(3)	0.1283(2)	0.4891(2)	53(1)
C(37)	0.4085(5)	0.0963(3)	0.4643(3)	78(1)

7 Literaturverzeichnis

- ¹ G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting und R.B. Woodward, Die Struktur von Eisen-bis-cyclopentadienyl, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 2125.
- ² C.B. Hunt, Metallocene - die ersten 25 Jahre, *Educ. Chem.* **14** (1977) 110.
- ³ U. Thewalt, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Part IV: Organotitanium Compounds, *Springer Verlag Berlin* (1984).
- ⁴ G. Brauer, Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, 2. Auflage, *Academic Press New York* (1965) 1161-1172.
- ⁵ N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, 1. Auflage, *Wiley-VCH Weinheim* (1988) 1227-1234.
- ⁶ A.F. Holleman, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 81.-90. Auflage, *De Gruyter Verlag Berlin* (1976) 851-853.
- ⁷ J. Falbe und M. Regitz, Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, *Georg Thieme Verlag Stuttgart* (1995) 4626-4628.
- ⁸ W. Schintlmeister, O. Pacher und K. Pfaffinger, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 924.
- ⁹ M. Vlassov, M.R. Palacín, D. Beltrán-Porter, Judith Oró-Solé, E. Canadell, P. Alemany und A. Fuertes, Chemical Transport Synthesis, Electrochemical Behavior, and Electronic Structure of Superconducting Zirconium Nitride Halides, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 4530-4538.
- ¹⁰ B. O'Regan und M. Grätzel, *Nature (London)* **363** (1991) 737.
- ¹¹ C.H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, 3. Auflage, *Wiley-VCH Weinheim* (1998) 457-459.
- ¹² Y. Uetani, Technical development of polymer secondary batteries, *Erekutoronikusu* **43(4)** (1998) 46-48.
- ¹³ T. Hatazawa, Y. Nishi und M. Touda, Lithium ion polymer secondary battery, *Denshi Zairyo* **40(4)** (2001) 29-33.
- ¹⁴ A. Reiche, Der Ladungstransport in polymeren Gelelektrolyten, Habilitationsschrift, *Universität Halle-Wittenberg* (2001).
- ¹⁵ G. Nuspl, K. Yoshizawa und T. Yamabe, Lithium intercalation in TiO₂ modifications, *J. Mater. Chem.* **7(12)** (1997) 2529-2536.

-
- ¹⁶ J. Oró-Solé, M.T. Caldés, M.R. Palacin, M. Vlassov, D. Beltrán-Porter, M. Martínez, A. Fuertes, Lithium intercalation chemistry, microstructure and superconductivity in zirconium and hafnium nitride halides, *Solid State Science* **2** (2000) 77-86.
- ¹⁷ N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, 1. Auflage, *Wiley-VCH Weinheim* (1988) 1241-1256.
- ¹⁸ G.W.A. Fowles, Reaktionen von Metallhalogeniden mit Ammoniak und aliphatischen Aminen, *Prog. Inorg. Chem.* **6** (1964) 1.
- ¹⁹ R.J.H. Clark, J. Lewis, R.S. Nyholm, P. Pauling und G.B. Robertson, Achtfach koordinierte Diarsinkomplexe vierwertiger Metallhalogenide, *Nature* **192** (1961) 222.
- ²⁰ A. Stähler, *Ber.* **38** (1805) 2626-2629.
- ²¹ W. Henke, *Lieb. Ann.* **106** (1858) 280-287.
- ²² S.I. Troyanov, G.N. Mazo und M.A. Simonov, Crystal structure of titanium tetrachloride-bis(acetonitrile), *Koord. Khim.* **11(8)** (1985) 1147-1150.
- ²³ E. Turin, R.M. Nielson und A.E. Merbach, Adducts of titanium tetrahalides with neutral Lewis bases. Part I. Structure and stability: A vibrational and multinuclear NMR study, *Inorg. Chim. Acta* **134(1)** (1987) 67-78.
- ²⁴ R.J. Meyer, E.H.E. Pietsch, Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie: Titan (Hauptband), 8. Auflage, *Verlag Chemie Weinheim* (1951) 312-323.
- ²⁵ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breiland und H. Martin, Das Mülheimer-Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren, *Angew. Chem.* **67** (1955) 541.
- ²⁶ G. Natta, Une nouvelle classe de polymeres des α -olefines ayant une Regularité de Structure Exceptionnelle, *J. Polymer Sci.* **16** (1955) 143.
- ²⁷ A.F. Hollemann, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 90. Auflage, *Walter de Gruyter Verlag Berlin* (1976) 852-853.
- ²⁸ A.K. Anagnostopoulos, The reaction of titanium(IV) halides with tertiary alkylamines and phenyl compounds of group V, *Chim. Chron.* **31(9)** (1966) 141-146.
- ²⁹ I. Suzuki und Y. Yamamoto, Mediation of the Reactivity of the Strong Lewis Acid TiCl_4 by Complexation with XPh_3 , *J. Org. Chem.* **58** (1993) 4783-4784.
- ³⁰ F.A. Cotton, C.A. Murillo und M.A. Petrukhina, Reactions of TiCl_4 with phosphines and alkylating reagents: an organometallic route to a titanium(II) cluster compound, *J. Organomet. Chem.* **573** (1999) 78-86.

-
- ³¹ G.N. Mazo, A.P. Bobylev und C.I. Troyanov, Synthesis and physicochemical properties of the complexes titanium tetrachloride and zirconium tetrachloride with pyridine. Crystal structure of the titanium tetrachloride-pyridine complex ($\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.* **28(5)** (1987) 459-462.
- ³² K. Dono, J. Huang, H. Ma und Y. Qian, Ring opening metathesis polymerisation of dicyclopentadiene catalysed by titanium tetrachloride adduct complexes with nitrogen-containing ligands, *J. Appl. Pol. Sci.* **77(14)** (2000) 3247-3251.
- ³³ T.N. Sevast'yanova, A.D. Misharev, O.E. Anatsko, A.V. Suvorov, Mass-Spectral Study of Vaporisation of Adducts of Group IV Tetrachlorides with Pyridine and 2,2'-Dipyridyl, *Russ. J. Gen. Chem.* **72(1)** (2002) 58-64.
- ³⁴ U. v. Alpen, Li_3N : A Promising Li Ionic Conductor, *J. Solid State Chem.* **29** (1979) 379-392.
- ³⁵ A. Rabenau, *Solid State Ionics* **6** (1982) 277.
- ³⁶ A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5. Auflage, *Oxford University Press* (1984) 833.
- ³⁷ A. Rabenau und H. Schulz, *J. Less Common Metals* **50** (1976) 155.
- ³⁸ R. Holze, Leitfaden der Elektrochemie, *Teubner Studienbücher Chemie Stuttgart* (1998) 114-115.
- ³⁹ B.B. Owens, W.H. Smyrl und J.J. Xu, *J. Power Sources* **81-82** (1999) 150.
- ⁴⁰ T. Gustafsson, J.O. Thomas, R. Koksang und G.C. Farrington, The polymer battery as an environment for in-situ X-ray diffraction studies of solid-state electrochemical processes, *Electrochim. Acta* **37(9)** (1992) 1639-1643.
- ⁴¹ B. O'Regan, J. Moser, M. Anderson und M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 8720.
- ⁴² S. Huang, L. Kavan, I. Exnar und M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) L142.
- ⁴³ F. Bonino, M. Lazzari und L.P. Bicelli, *Proc. Electrochem. Soc.* **81** (1981) 255.
- ⁴⁴ M. Voinov, *Proc. Electrochem. Soc.* **81** (1981) 352.
- ⁴⁵ D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, J.N. Carides und J.V. Waszczak, *Mater. Res. Bull.* **13** (1978) 1395.
- ⁴⁶ R. van de Krol, E.A. Meulenkaamp, A. Goossens und J. Schoonman, In-situ X-ray-diffraction study of lithium intercalation in nanostructured anatase titanium dioxide, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **536** (1999) 337-340.

-
- ⁴⁷ R. Marchand, L. Brohan und M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 1129.
- ⁴⁸ M.S. Whittingham und M.B. Dines, *J. Electrochem. Soc.* **124** (1977) 1387.
- ⁴⁹ B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen und S. Atlung, *Solid State Ionics* **28** (1988) 1176.
- ⁵⁰ M.V. Koudriachova, N.M. Harrison und S.W. de Leeuw, Effect on diffusion on Lithium Intercalation in Titanium dioxide, *Phys. Rev. Lett.* **86(7)** (2001) 1275-1278.
- ⁵¹ L. Benco, J.-L. Barras und C. A. Daul, Theoretical Study of the intercalation of Li into TiO₂ structures, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 20-28.
- ⁵² M. Veszelei, L. Kullman, M. Strømme Mattsson, A. Azens und C.G. Granqvist, Optical and electrochemical properties of Li⁺ intercalated Zr-Ce oxide and Hf-Ce oxide films, *J. Appl. Phys.* **83(3)** (1998) 1670-1676.
- ⁵³ S. Huang, L. Kavan, A. Kay und M. Grätzel, *Act. Pass. Elec. Comp.* **18** (1995) 23.
- ⁵⁴ M.S. Whittingham, The role of ternary phases in cathode reactions, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 315.
- ⁵⁵ C. Julien, I. Samaras, O. Gorochov und A.M. Ghorayeb, Optical and electrical-transport studies on lithium intercalated TiS₂, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 13390.
- ⁵⁶ R. Juza, K. Langer und K. von Benda, *Angew. Chem.* **80** (1968) 373.
- ⁵⁷ W. Sachse und R. Juza, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **259** (1949) 278.
- ⁵⁸ A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, *Angew. Chem.* **103** (1991) 217.
- ⁵⁹ R. Juza, H.H. Weber und E. Meyer-Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **273** (1953) 48.
- ⁶⁰ R. Juza, E. Anschütz und H. Puff, *Angew. Chem.* **71** (1959) 161.
- ⁶¹ A. Gudat, S. Haag, R. Kniep und A. Rabenau, *Z. Naturforsch.* **456** (1990) 111.
- ⁶² R. Juza und F. Hund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **257** (1948) 1.
- ⁶³ A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, Li₃FeN₂, a ternary nitride with ¹_∞[FeN_{4/2}³⁻] chains: crystal structure and magnetic properties, *Journal of the Less-Common Materials* **161** (1990) 31-36.
- ⁶⁴ A. Gudat, R. Kniep und A. Rabenau, Li₄[FeN₂]: Ein Nitridoferrat mit CO₂-isosteren Anionen [FeN₂]⁴⁻, eine Defektvariante des Li₃N-Strukturtyps, *Angew. Chem.* **103, Nr.2** (1991) 217.

-
- ⁶⁵ M. Nishijima, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto und M. Takano, Li Deintercalation and Structural Change in the Lithium Transition Metal Nitride Li_3FeN_2 , *J. Solid State Chem.* **113** (1994) 205-210.
- ⁶⁶ R. Juza und J. Heners, Über Nitridhalogenide des Titans und Zirkons, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **332**, (1964) 159-172.
- ⁶⁷ X. Chen, T. Koiwasaki und S. Yamanaka, High-Pressure Synthesis and Crystal Structures of β - MNCl ($M = \text{Zr}$ and Hf), *J. Solid State Chem.* **159** (2001) 80-86.
- ⁶⁸ N. Savigny, P. Laruelle und J. Flahaut, Crystal Structure of Samarium sulfoiodide, *SmSI*, *Acta Cryst. Sect. B* **29** (1973) 345-347.
- ⁶⁹ F. Hulliger, in: F. Uvy (Hrsg.), Structural Chemistry of Layer Type Phases, **Vol. 5**, D. Reidel Publishing, Dordrecht/Boston (1976) 263.
- ⁷⁰ R.E. Dickerson, Prinzipien der Chemie, 1. Auflage, *Walter de Gruyter Verlag Berlin* (1978) 802-813.
- ⁷¹ E.J. Cairns und E.H. Hietbrink, Electrochem. Power for Transportation in: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Plenum Press New York Vol. 3* (1981) 421-498.
- ⁷² G. Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3., Auflage, *Wiley-VCH Weinheim* (1987) 175-176.
- ⁷³ R. Holze, Leitfaden der Elektrochemie, *Teubner Studienbücher Chemie Stuttgart* (1998) 151-152.
- ⁷⁴ C.H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, 3. Auflage, *Wiley-VCH Weinheim* (1998) 6-9.
- ⁷⁵ R. Holze, Leitfaden der Elektrochemie, *Teubner Studienbücher Chemie Stuttgart* (1998) 228-267.
- ⁷⁶ V. Balzani, Electron Transfer in Chemistry, Band 1, *Wiley-VCH Weinheim* (2001) 431-437.
- ⁷⁷ C.H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, 3. Auflage, *Wiley-VCH Weinheim* (1998) 251-258.
- ⁷⁸ C.H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, 3. Auflage, *Wiley-VCH Weinheim* (1998) 187.

-
- ⁷⁹ E. Gauch, H. Hoppe, J. Strähle, Synthesis and structures of di- and trinuclear heterometallic complexes with nitride bridges between rhenium and titanium, *J. Organomet. Chem.* **593-594** (2000) 175-179.
- ⁸⁰ D.H. Williams und I. Fleming, Strukturaufklärung in der Organischen Chemie, 6. Auflage, *Thieme Verlag Stuttgart* (1991) 45-79.
- ⁸¹ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen II, Nebengruppenelemente, *Georg Thieme Verlag Stuttgart* (1986).
- ⁸² U. Müller, Anorganische Strukturchemie, *Teubner Studienbücher Chemie Stuttgart* (1991) 183.
- ⁸³ U. Müller, Anorganische Strukturchemie, *Teubner Studienbücher Chemie Stuttgart* (1991) 64
- ⁸⁴ I.R. Beattie und R. Collis, Vibrational Spectra of 1:1 Adducts of Phosphine, Methylphosphine, Dimethylphosphine, and Trimethylphosphine with Titanium Tetrachloride, *J. Chem. Soc. A* (1969) 2960.
- ⁸⁵ F. Calderazzo, S.A. Losi und B.P. Susz, Tertiary Phosphines Adducts of Titanium Tetrachloride, *Inorg. Chim. Acta* **3** (1969) 329.
- ⁸⁶ F. Calderazzo, S.A. Losi und B.P. Susz, Nuclear Magnetic Resonance Studies of Tertiary Phosphines Adducts with Titanium Tetrachloride, using ¹H and ³¹P, *Helv. Chim. Acta* **54(4)** (1971) Nr. 118.
- ⁸⁷ J. Chatt und R.G. Hayter, Some Complexes of Tertiary Phosphines and Tertiary Diphosphines with Titanium Chlorides, *J. Chem. Soc.* (1963) 1343.
- ⁸⁸ Y. Kawano, Y. Hase und O. Sala, Vibrational spectra of adducts of acetonitrile with titanium and tin tetrachloride, *J. Mol. Structure* **30** (1976) 45-55.
- ⁸⁹ C. Dubois, Complexes mixtes du chlorure de titane(IV) avec le chlorure de cyanogène et un nitrile organique, *Bull. Soc. Chim. France* **3-4** (1978) I-143-152.
- ⁹⁰ K. Dehnicke und J. Strähle, Die Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrfachbindung, *Angew. Chem.* **93** (1981) 451-464.
- ⁹¹ K. Dehnicke und J. Strähle, Nitrido-Komplexe von Übergangsmetallen, *Angew. Chem.* **104** (1992) 978-1000.
- ⁹² J. Strähle, Reactions of the complexes $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, $[\text{ReNCl}_4]^-$, $[\text{OsO}_3\text{N}]^-$ and Cl_3VNCl with metal halides, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002** im Druck.

-
- ⁹³ R. Schlichenmaier und J. Strähle, Synthese, Eigenschaften und Struktur von oktamärem Titanimidchlorid $[\text{Ti}(\text{NSiMe}_3)\text{Cl}_2]_8$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619** (1993) 1526-1529.
- ⁹⁴ Q.T. Dinh, M. Richter, E. Niquet und J. Strähle, Synthese und Struktur von Mo_2NCl_8 und $\text{Mo}_3\text{N}_2\text{Cl}_{11}$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628(8)** (2002) 1921-1924.
- ⁹⁵ K. Dehnicke, Darstellung und Eigenschaften der Azidchloride SnCl_3N_3 , TiCl_3N_3 und VOCl_2N_3 , *J. Inorg. Chem. Vol.* **27/4** (1965) 809-815.
- ⁹⁶ S.M. Kauzlarich, J.L. Stanton, J. Faber jr., B.A. Averill, Neutron Profile Refinement of the Structure of FeOCl an $\text{FeOCl}(\text{TTF})_{1/8.5}$, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7946-7951.
- ⁹⁷ J.B. Cross und H.B. Schlegel, Molecular Orbital Studies of Titanium Nitride Chemical Vapor Deposition: Gas Phase Complex Formation, Ligand Exchange, and Elimination Reactions, *Chem. Mater.* **12** (2000) 2466-2474.
- ⁹⁸ M. Siodmiak, G. Frenking und A. Korkin, Theoretical *ab initio* Study of TiCl_4 Ammonolysis: Gas Phase Reactions of TiN Chemical Vapor Deposition, *J. Mol. Model.* **6** (2000) 413-424.
- ⁹⁹ A.G. Baboul und H.B. Schlegel, Structures and Energetics of some Potential Intermediates in Titanium Nitride Chemical Vapor Deposition, $\text{TiCl}_m(\text{NH}_2)_n$, $\text{TiCl}_m(\text{NH}_2)_n\text{NH}$ and $\text{TiCl}_m(\text{NH}_2)_n\text{N}$. An *ab Initio* Molecular Orbital Study, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 5152-5157.
- ¹⁰⁰ Y. Saeki, R. Matsuzaki, A. Yajima und M. Akiyama, Reaction Process of Titanium Tetrachloride with Ammonia in the Vapor Phase and Properties of the Titanium Nitride Formed, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 3193-3196.
- ¹⁰¹ S. Yamanaka, H. Kawaji, K. Hotehama und M. Ohashi, A New Layer-Structured Nitride Superconductor. Lithium-Intercalated β -Zirconium Nitride Chloride, Li_xZrNCl , *Adv. Mater.* **8** (1996) 771-774.
- ¹⁰² C.H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie, 3. Auflage, *Wiley-VCH Weinheim* (1998) 439-440.
- ¹⁰³ S.-H. Kang und J.B. Goodenough, $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ Spinel cathode material showing no capacity fading in the 3 V range, *J. Electrochem. Soc.* **147(10)** (2000) 3621-3627.
- ¹⁰⁴ Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, X.Q. Yang, X. Sun, Z.F. Ma, J. McBreen und M. Yoshio, Correlating capacity fading and structural changes in $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ spinel cathode materials, *J. Electrochem. Soc.* **148(7)** (2001) A723-A729.

-
- ¹⁰⁵ M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga und H. Noguchi, Synthesis of lithium cobalt oxide (LiCoO₂) from cobalt-organic acid complexes and its electrode behavior in a lithium secondary battery, *J. Power Sources* **49(3)** (1992) 347-353.
- ¹⁰⁶ B. Huang, Y.-I. Jang, Y.-M. Chiang und D.R. Sadoway, Electrochemical evaluation of LiCoO₂ synthesized by decomposition and intercalation of hydroxides for lithium-ion battery applications, *J. Appl. Electrochem.* **28(12)** (1998) 1365-1369.
- ¹⁰⁷ S. Matsui, T. Muranaga, H. Higobashi, S. Inoue und T. Sakai, Liquid-free rechargeable Li polymer battery, *J. Power Sources* **97-98** (2001) 772-774.
- ¹⁰⁸ R.V. Chebiam, F. Prado und A. Manthiram, Comparison of the chemical stability of Li_{1-x}CoO₂ and Li_{1-x}Ni_{0.85}Co_{0.15}O₂ cathodes, *J. Sol. State Chem.* **163(1)** (2002) 5-9.
- ¹⁰⁹ G. Brauer, J. Weidlein und J. Strähle, Tantalum nitride and tantalum oxide nitride, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **384(5-6)** (1966) 298-308.
- ¹¹⁰ C.M. Fang, E. Orhan, G.A. de Wijs, H.T. Hintzen, R.A. de Groot, R. Marchand, J.-Y. Saillard und G. de With, The electronic structure of tantalum (oxy)nitrides TaON and Ta₃N₅, *J. Mater. Chem.* **11** (2001) 1248-1252.
- ¹¹¹ G. Jander, E. Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, 15. Auflage, *Hirzel Verlag Stuttgart* (2002) 448.
- ¹¹² J. Strähle und H. Bärnighausen, Darstellung und Kristalldaten von Vanadin-(chlorimid)-trichlorid Cl₃VNCl, *Angew. Chem. Nr. 8* (1966) 450-451.
- ¹¹³ CAD4 Software, Enraf-Nonius, Delft.
- ¹¹⁴ W. Schöniger, *Mikrochim. Acta* (1959) 123.
- ¹¹⁵ A. Discherl und F. Erne, *Mikrochim. Acta* (1961) 866.

Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Koch, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. Mayer, H.-J. Meyer, M.E. Maier, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, B. Rieger, A. Rieker, V. Schurig, E. Schweda, F.F. Seelig, B. Speiser, H. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, K.-P. Zeller, Ch. Ziegler.

Eidesstattliche Erklärung

Die Dissertationsschrift wurde von mir selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel habe ich nicht benutzt. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Tübingen, den 18.10.2002

Holger Hoppe

Lebenslauf

Holger Hoppe

Geburtsdatum:	29.6.1971
Geburtsort:	Balingen
Eltern:	Helmut Hoppe Gerlinde Hoppe geb. Dewitz
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch
1.8.1977 - 31.7.1981	Grundschule Oppenheim
1.8.1981 - 30.5.1990	Staatliches Gymnasium zu St. Katharinen Oppenheim
16.2.1990	Teilnahme am Wettbewerb <i>Jugend forscht</i> mit der Arbeit: <i>Untersuchung zum Kupfergehalt von Weinen und Weinbergsböden</i>
30.5.1990	Reifezeugnis
1.7.1990 - 30.6.1991	Wehrdienst in Regensburg als Transportsoldat
1.10.1991 - 30.10.1998	Studium der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
14.10.1993	Diplomvorprüfungszeugnis
1.5.1998 - 30.10.1998	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. J. Strähle mit dem Titel: <i>Gasphasenabscheidungen und Acetonitril-Komplexe im System Ti-B-C-N</i>
30.10.1998	Diplomprüfungszeugnis
1.11.1998 - 29.11.2002	Dissertation am Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Prof. Dr. J. Strähle mit dem Titel: <i>Anwendung von Titanitridchlorid als Kathode in einer Lithium- Metall-Batterie und Synthese neuer TiCl₄-Additionsverbindungen</i>
Seit 1.5.1998	Wissenschaftlicher Angestellter an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Assistent im Anorganischen Praktikum
Seit 30.6.1998	Mitglied der Gesellschaft Deutscher Chemiker
1.1. - 31.12.1999	Stellv. Vors. des Jungchemikerforums der GDCh in Tübingen
1.1. - 31.12.2000	Vorsitzender des Jungchemikerforums der GDCh in Tübingen