

**Versuch Nr. F6**

## Interkalation von Lithium in TiSe<sub>2</sub> und Charakterisierung des Interkalationsproduktes

**Einleitung**

Die erste Interkalationsreaktion wurde schon 1841 von Schaffäutl durchgeführt, der die Aufnahme von Sulfatanionen in das Graphitgitter untersuchte. Der Methode wurde aber erst seit den Sechzigerjahren des letzten Jahrhunderts größere Aufmerksamkeit geschenkt, als die Möglichkeit von vielen neuen Anwendungen von Interkalationsreaktionen neues Interesse hervorrief.

Unter Interkalationsreaktionen versteht man den Einbau von Gastmolekülen oder -atomen in eine feste Wirtsverbindung. Die strukturellen Eigenschaften des Wirtes ändern sich bei der Interkalation nicht wesentlich. Man spricht in diesem Zusammenhang von topotaktischen Reaktionen. Anders als bei vielen anderen Festkörperreaktionen kommen Interkalationsreaktionen also ohne das Brechen von Bindungen im Netzwerk des Wirtes aus. Aus diesem Grund finden sie oft schon bei milden Temperaturen statt, stellen aber sehr spezielle Forderungen an das Wirtsgitter und die Gastmoleküle oder -atome.

Die Wirtsverbindung muss neben einem stabilen kovalenten Netzwerk auch Freiräume in ihrer Kristallstruktur aufweisen, die a) miteinander verbunden und b) groß genug sind, um ein Eindringen und Hineindiffundieren der Gäste zu ermöglichen. Je nach Art der Vernetzung dieser Freiräume zu Tunnel, Schichten oder Gitter kann man die Wirtsverbindungen als ein-, zwei- oder dreidimensional klassifizieren (Abb. 1).

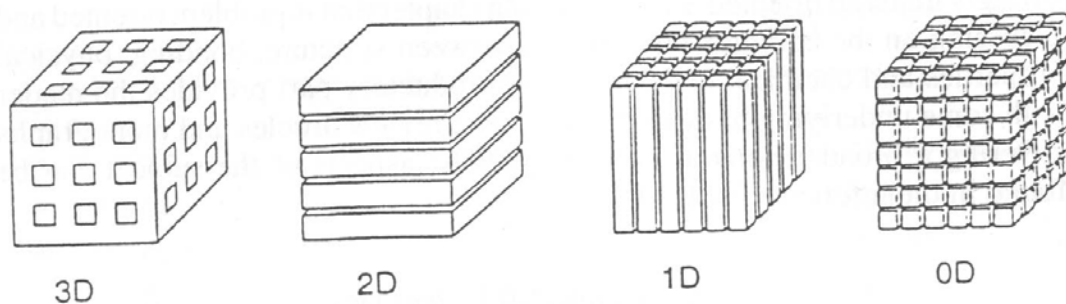


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Dimensionalität möglicher Wirtsgitter.

Schematisch kann man eine allgemeine Interkalationsreaktion mittels einer von Schöllhorn vorgeschlagenen Notation ausdrücken:



G steht dabei für den Gast, H für den Wirt (engl. *host*) und  $\square$  für die freien Plätze im Gitter des Wirtes. Interkalationsreaktionen verlaufen normalerweise reversibel. Die Reaktionstemperatur muss so gewählt sein, dass einerseits die Diffusion der Gäste im Wirtsgitter ermöglicht wird, andererseits aber darf die Integrität des Wirtes nicht gefährdet sein. Mögliche Gäste sind neben den Alkalimetallen auch kleine anorganische Moleküle wie  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{NH}_3$  aber auch größere organische Amine oder Komplexe wie Ferrocen. Die Gastmoleküle oder -atome müssen vor allem in ihrem Platzbedarf zu den Freiräumen im Wirt passen. Eine Sonderstellung nehmen hier zweidimensionale Wirtsstrukturen ein. Durch die relativ freie Einstellbarkeit des Schichtabstandes können verschiedene große Gäste in solche Wirte interkaliert werden. Durch Interkalation von Octadecylamin konnte z.B. der Schichtabstand von  $\text{TaS}_2$  von  $5,9 \text{ \AA}$  auf ca.  $57 \text{ \AA}$  erhöht werden (Abb. 2).

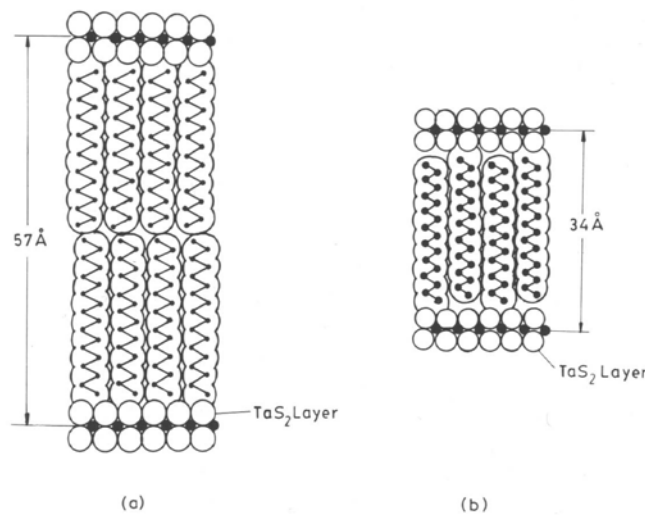


Abb. 2: Octadecylamin kann als Doppelschicht (a) oder Einzelschicht (b) in die van-der-Waals Lücke von  $\text{TaS}_2$  interkaliert werden und den Abstand der  $\text{TaS}_2$  Schichten extrem vergrößern.

Geeignete zweidimensionale Wirte sind neben  $\text{TaS}_2$  und den anderen Übergangsmetall-dichalkogeniden unter anderem Graphit, aber auch Schichtsilikate und bestimmte Tonerden. In den letzteren beiden Fällen verläuft eine Interkalationsreaktion im Sinne einer Ionen- oder Molekülaustauschreaktion ohne einen Ladungsübertrag an das Wirtsgitter. Bei der Interkalation von Alkalimetallen in Übergangsmetall-dichalkogenide hingegen gibt das Alkalimetall A sein Außenelektron an den Wirt ab und wird als  $\text{A}^+$ -Ion ins Gitter eingebaut. Solche Interkalationsreaktionen mit gekoppelten Redoxprozessen lassen sich in Erweiterung von Gleichung (1) wie folgt formulieren:



Viele physikalische Eigenschaften lassen sich durch Interkalationen beeinflussen. So kann der Elektronenübertrag an den Wirt eine Änderung der magnetischen, elektrischen und optischen Eigenschaften bewirken.

Von besonderem Interesse ist die Interkalationschemie des Lithiums, denn das kleine und leichte  $\text{Li}^+$ -Ion stellt nur geringe sterische Ansprüche und ist auch im Festkörper sehr mobil. Die Interkalation von Li in  $\text{TiS}_2$  verläuft als reversible, topotaktische Redoxreaktion nach dem in Gleichung (2) angegebenen Schema. Li gibt ein Elektron ab und wird in den Oktaederlücken zwischen den  $\text{TiS}_2$ -Schichten eingelagert. Das Elektron wird vom Leitungsband von  $\text{TiS}_2$  aufgenommen (Abb. 3). Die Reaktion ist abgeschlossen wenn im Produkt  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  der Interkalationsgrad  $x = 1$  erreicht ist und jede Oktaederlücke mit Li besetzt ist. In  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  wird jede van-der-Waals Lücke – zuerst nur partiell – sukzessive mit Li besetzt und man spricht von einer „first-stage“-Interkalationsverbindung. Die größeren Alkalimetalle bilden mit  $\text{TiS}_2$  abhängig vom Interkalationsgrad auch verschiedene Phasen mit höheren „stages“ aus (Abb. 3).

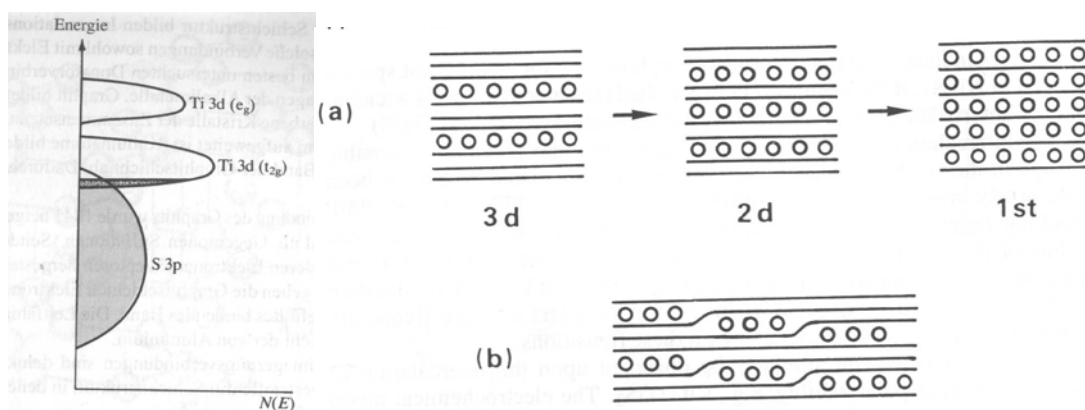


Abbildung 3: *Links:* Bändermodell von  $\text{TiS}_2$ ; Das Leitungsband entsteht durch Überlappung der 3p Orbitale des Schwefels und der 3d Orbitale des Titans. Es kann bei einer Interkalation Elektronen aufnehmen. *Rechts:* „Staging“ Modell für Interkalationen in Schichtsysteme (a);  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ist für den gesamten Bereich  $0 < x < 1$  eine „first stage“-Verbindung. Das Modell nach Hérold-Damas zeigt, wie Übergänge zwischen der verschiedenen „Staging“ Modellen möglich sind (b).

Die Interkalationsreaktion von Li in  $\text{TiS}_2$  kann elektrochemisch durchgeführt werden, d.h. die Elektrodenprozesse Oxidation und Reduktion können räumlich getrennt werden. Ein solcher Aufbau ist in Abb. 4 gezeigt und findet als wiederaufladbarer Li- $\text{TiS}_2$ -Akkumulator Anwendung (Whittingham, 1970).

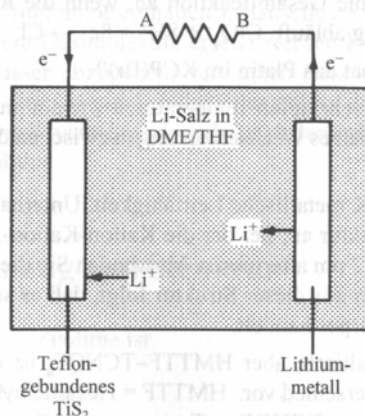
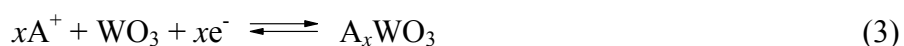


Abbildung 4: Schematischer Aufbau einer  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ -Batterie. Beim spontan ablaufenden Entladevorgang fließt der Strom in Pfeilrichtung und ein Verbraucher kann zwischen A und B betrieben werden.

Als Elektroden werden reines Li-Metall und  $\text{TiS}_2$  in einer Teflonmatrix verwendet. Der Elektrolyt zwischen den Elektroden ist typischerweise eine Li-Salz-Lösung in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Dimethoxyethan. Werden die Elektroden nun durch einen elektrischen Leiter mit einem Verbraucher verbunden, so entsteht ein geschlossener Stromkreis. Beim Entladevorgang geht  $\text{Li}^+$  an der Li-Anode in Lösung. Das Elektron nimmt den Weg über den elektrischen Leiter zum Verbraucher. An der Kathode wird  $\text{Li}^+$  aus dem Elektrolyten in  $\text{TiS}_2$  interkaliert. Das Elektron kommt durch den elektrischen Leiter, wird ins Leitungsband von  $\text{TiS}_2$  aufgenommen und bewirkt so den Stromfluss. Bei der Li- $\text{TiS}_2$  Batterie kann ein Potenzialunterschied von 2,2 V gemessen werden. Für den Ladungsvorgang wird eine äußere Spannung an die Elektroden angelegt, die eine Deinterkalation von Li aus  $\text{LiTiS}_2$  bewirkt.

Auch moderne Li-Ionen Akkus, die heute z.B. in Mobiltelefonen eingesetzt werden, arbeiten nach dem gleichen Prinzip wie die  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ -Batterie, erreichen allerdings deutlich höhere Potenzialdifferenzen von bis zu 4 V. In kommerziellen Akkus wird z.B.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  als Kathodenmaterial eingesetzt, welches die Integrität der Wirtsstruktur auch nach einigen hundert Lade-/Entladezyklen nicht verliert. Die Anode in Li-Ionen Akkus besteht nicht aus reinem Lithium, sondern z.B. aus in Graphit interkaliertem Lithium  $\text{LiC}_n$ .

Die moderne Anwendung von Interkalationschemie beschränkt sich nicht auf die Entwicklung von neuen Elektrodenmaterialien für Akkumulatoren. Immer größere Aufmerksamkeit erfährt die Forschung an elektrochromen Interkalationssystemen. Wie schon oben erwähnt kann die Interkalation eines Gastes zur Veränderung der optischen Eigenschaften des Festkörpers führen. In elektrochromen Systemen unterscheidet sich die Farbe des interkalierten Materials vom deinterkalierten Zustand. Ein Beispiel ist Wolframtrioxid:



Die reduzierte Wolframbronze ist tiefblau gefärbt, während  $\text{WO}_3$  transparent ist. Als Interkalationsgast wird Wasserstoff aus der Luftfeuchtigkeit verwendet. Solche oder ähnliche Systeme werden als dünne elektrochemische Zellen produziert und z.B. in Displays oder „smart windows“ verwendet, die je nach Außentemperatur bestimmte Wellenlängen des Sonnenlichtes durchlassen oder reflektieren und so das Raumklima hinter den Fenstern positiv beeinflussen (Abb. 5).

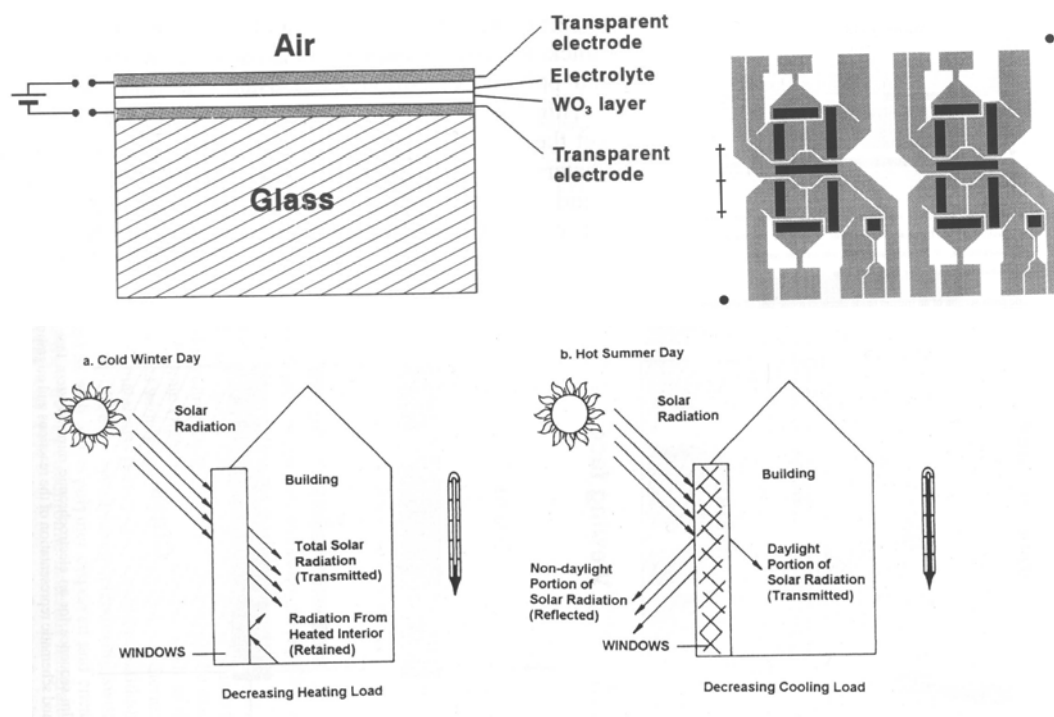
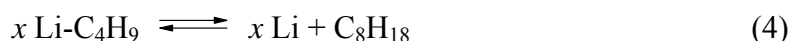
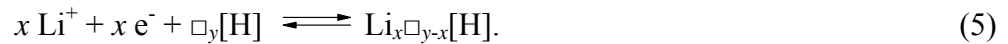


Abbildung 5: *Links oben:* Beispiel für ein auf Glas aufgebrachtes elektrochromes System nach Gleichung (3). *Rechts oben:* Aufbau einer typischen Digitalanzeige aus sieben elektrochromen Segmenten (dunkel) und die Lage der transparenten Elektroden (heller). *Unten:* Funktionsweise von „smart windows“.

Neben der elektrochemischen Methode kann man Li-Interkalationsreaktionen auch rein chemisch durchführen. Als Lithiumquelle wird dabei meist Butyl-Lithium oder in flüssigem Ammoniak gelöstes Li verwendet. Bei einigen Systeme kann man aber auch Li Metall direkt bei der Hochtemperatursynthese des Wirtes zugeben und so interkalierte Produkte erhalten. Im Praktikumsversuch wird mit Butyl-Lithium gearbeitet, welches in Hexan gelöst ist ( $\text{BuLi}$ ).  $\text{BuLi}$  ist eine gelbliche Lösung, die an der Luft entzündlich ist und deshalb nur unter speziellen Vorsichtsmaßnahmen verwendet werden darf. In Gegenwart eines geeigneten Wirtes finden formal folgende Reaktionen statt:





Als Wirtsverbindung wird TiSe<sub>2</sub> verwendet. Die elektronischen Verhältnisse sind in TiSe<sub>2</sub> ähnlich wie im oben erwähnten TiS<sub>2</sub>. TiSe<sub>2</sub> hat den Vorteil, dass Selen mit Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) leichter zu bestimmen ist als Schwefel, und so der Interkalationsgrad einfacher ermittelt werden kann. Wegen der kleinen Ordnungszahl ist Lithium einer Analyse durch Röntgenfluoreszenz- und Röntgenbeugungsmethoden nicht zugänglich. Eine qualitative Analyse kann aber mit der AAS durchgeführt werden.

Grundlage der AAS ist die Messung der Absorption ganz bestimmter Energiebeträge  $E = h\nu$  durch Atome. Dabei gehen die äußeren Elektronen vom energetischen Grundzustand in einen energiereicheren d.h. angeregten Zustand über; dabei handelt es sich um dieselben diskreten Energieniveaus und dieselben charakteristischen Energiedifferenzen wie bei der Emission. Da die Anzahl der Ausgangszustände auf einen, nämlich den Grundzustand beschränkt ist, ist das Absorptionsspektrum erheblich linienärmer als das Emissionsspektrum, das wegen der vielen möglichen angeregten Zustände im Atom und der Abgabe der Energie in mehreren Stufen entsprechend linienreicher ist.

Da Atome nur in einem sehr engen Frequenzintervall in der Lage sind Licht zu absorbieren, müssen an die Licht- bzw. Energiequelle bestimmte Anforderungen gestellt werden. Lichtquellen mit einem kontinuierlichen Spektrum liefern zwar eine hohe Gesamtbeleuchtungsstärke, die spektrale Beleuchtungsstärke in dem interessierenden Intervall ist aber meist zu schwach. Daher verwendet man als Lichtquelle eine Lampe, die das Spektrum des zu bestimmenden Elementes aussendet. Bei einer derartigen Anordnung muss dann nur die gewünschte Linie mit Hilfe eines Monochromators von den anderen Spektrallinien des gleichen Elementes getrennt werden. Als Lichtquelle werden in der Regel Hohlkathodenlampen verwendet, die das Spektrum des interessierenden Elementes in Form schmalen Linien aussenden. Sie bestehen aus einem mit Edelgas unter einem Druck von wenigen mbar gefüllten Glaszylinder, in dem eine Kathode und eine Anode eingeschmolzen sind. Legt man eine Spannung an, kommt es zu einer Entladung, das Füllgas wird ionisiert, und die Gasionen schlagen, dem Spannungsgefälle folgend, auf der Metalloberfläche der Kathode auf. Dabei werden die Metallatome aus der Oberfläche der Kathode herausgeschlagen und angeregt. Diese angeregten Metallatome senden dann das Emissionsspektrum des Kathodenmaterials aus.

Das von der Hohlkathodenlampe so erzeugte Emissionsspektrum des interessierenden Elements wird durch die Absorptionszone geschickt, in der die durch thermische Dissoziation in einer Flamme oder in einem Graphitofen gebildeten Atome einen Teil des Lichtes absorbieren. Auf die Messung der Atomabsorption lässt sich das Lambert-Beer'sche Gesetz anwenden:

$$I = I_0 e^{-\epsilon c l} \quad (6)$$

$I_0$  bzw.  $I$  sind die Strahlungsflußdichten vor bzw. nach dem Durchtritt durch eine absorbierende Schicht der Länge  $l$ ,  $\epsilon$  ist der spektrale Absorptionskoeffizient und  $c$  die Konzentration der absorbierenden Atome. Die Extinktion  $E = -\lg(I/I_0)$  ist direkt proportional zur Konzentration  $c$  eines Elementes in der Probe. Unter Verwendung von Eichlösungen mit bekannten Konzentrationen kann nun die Konzentration des interessierenden Atoms in der Probe bestimmt werden. Ein AAS-Gerät ist schematisch in Abb. 6 gezeigt.

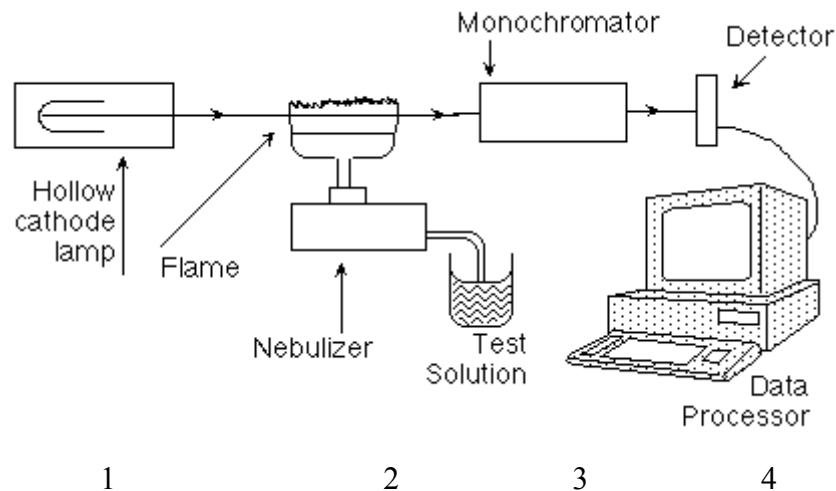


Abbildung 6: Schematischer Aufbau eines AAS-Gerätes: Lichtquelle (1), die das Spektrum des zu analysierenden Elementes aussendet; Absorptionszone (2), in die das Probenmaterial eingebracht wird, und in der durch thermische Dissoziation der chemischen Verbindungen die absorbierenden Atome entstehen; Monochromator zur spektralen Zerlegung des Lichtes mit einem Austrittsspalt (3), der die Resonanzlinie aussondert; Detektor mit Verstärker und Anzeigergerät zur Registrierung der Messwerte (4).

Zur Atomisierung in der Flamme, die in der Regel aus einem Luft-Acetylen- oder Lachgas-Acetylen-Gemisch besteht, wird die Probe in Form einer Lösung mit Hilfe eines pneumatischen Zerstäubers zuerst versprüht. Das entstandene Aerosol wird dann mit den Brenngasen gemischt und gelangt in die Flamme, wo die Lösungströpfchen getrocknet werden und die Probe atomisiert wird.

### Literatur

Solid State Chemistry: Compounds, A. K. Cheetham, P. Day (Herausg.), Oxford Science Publications, 1992, Oxford, UK.

Festkörperchemie, L. Smart, E. Moore, Vieweg, 1997, Wiesbaden.

Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures: Progress in Intercalation Research (Volume 17), W. Müller-Warmuth, R. Schöllhorn (Herausg.), Kluwer Academic Press, 1994, Dordrecht, NL.

<http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/AAS1.html>

## Aufgaben

1. Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms der Wirtsverbindung  $\text{TiSe}_2$  und Indizierung der sichtbaren Reflexe mit Hilfe der ICSD. Wählen Sie hierfür die ICSD-Eintragung von F. Groenvold et al. aus dem Jahr 1961.
2. Chemische Interkalation von Li in  $\text{TiSe}_2$  durch Reaktion mit BuLi.
3. Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms des Reaktionsproduktes. Ermittlung der ungefähren Aufweitung des Schichtabstandes von  $\text{TiSe}_2$  (c-Achse) durch Li-Interkalation und Beurteilung des Reaktionsfortschritts.
4. Durchführung einer AAS-Analyse zur Ermittlung des Interkalationsgrades ( $x$  in Gleichung (5)).

## Geräte

1 Spritze mit Kanüle	1 Septum
1 Schlenkfritte	1 Stativ
1 Schlenkkolben	1 Muffe
1 Zweihalskolben	1 Klammer
1 Ballon mit Kanüle	1 Korkring

Diese Geräte sind Bestandteile der Schlenkapparatur, die im Abzug aufgebaut ist. Da die Versuchsausrüstung im Rahmen des Praktikums mehrmals verwendet wird, überprüfen Sie daher zunächst sehr sorgfältig ob diese Vollständigkeit und in einwandfreiem Zustand ist. Ist dies nicht der Fall, gehen Sie umgehend zu ihrem Assistenten. In dem Moment, indem Sie den Versuch ausführen, sind Sie für diese Ausrüstung verantwortlich und haften für evtl. Schäden.

Chemikalien	Formel	Symbole	R- und S-Sätze
Titandiselenid	$\text{TiSe}_2$		
Butyl-Lithium in Hexan	$\text{Li-C}_4\text{H}_9$	<b>F, C, N</b>	<b>R</b> 11-14/15-17-34-51/53 <b>S</b> 7/9-26-33-36/37/39-45-61
Hexan	$\text{C}_6\text{H}_{14}$	<b>F, Xn, N</b>	<b>R</b> 11-38-48/20-51/53-62-65-67 <b>S</b> 9-16-19-33-36/37-61-62
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	<b>F</b>	<b>R</b> 11 <b>S</b> 7-16
Salpetersäure, p.a.	$\text{HNO}_3$	<b>C</b>	<b>R</b> 35 <b>S</b> 23.2-26-36/37/39-45
Wasserstoffperoxid, 30%ig	$\text{H}_2\text{O}_2$	<b>C</b>	<b>R</b> 34 <b>S</b> 3-26-36/37/39-45

## Sicherheitshinweise

Machen Sie sich vor dem Umgang mit Butyl-Lithium sorgfältig mit den R- und S-Sätzen vertraut. Halten Sie ein Ethanolbad zur Entsorgung der BuLi Reste während der gesamten Reaktionszeit bereit. Stellen Sie sicher, dass keine Zündquellen im Abzug betrieben werden.

Versehen Sie die Kanülen direkt nach Gebrauch wieder mit der Schutzkappe. Entsorgen Sie alte Kanülen nicht ohne Schutzkappe und nicht in den normalen Abfallbehälter. Lassen Sie sich Ihren Aufbau vor Beginn des Versuches vom Assistenten abnehmen.

## Durchführung

### 1. Aufbau

Da sowohl  $\text{BuLi}$  als auch das Reaktionsprodukt  $\text{Li}_x\text{TiSe}_2$  nicht luftstabil sind, muss die Reaktion in einer vereinfachten Schlenk-Apparatur unter Schutzgas durchgeführt werden. Der Aufbau ist in Abb. 7 schematisch gezeigt.

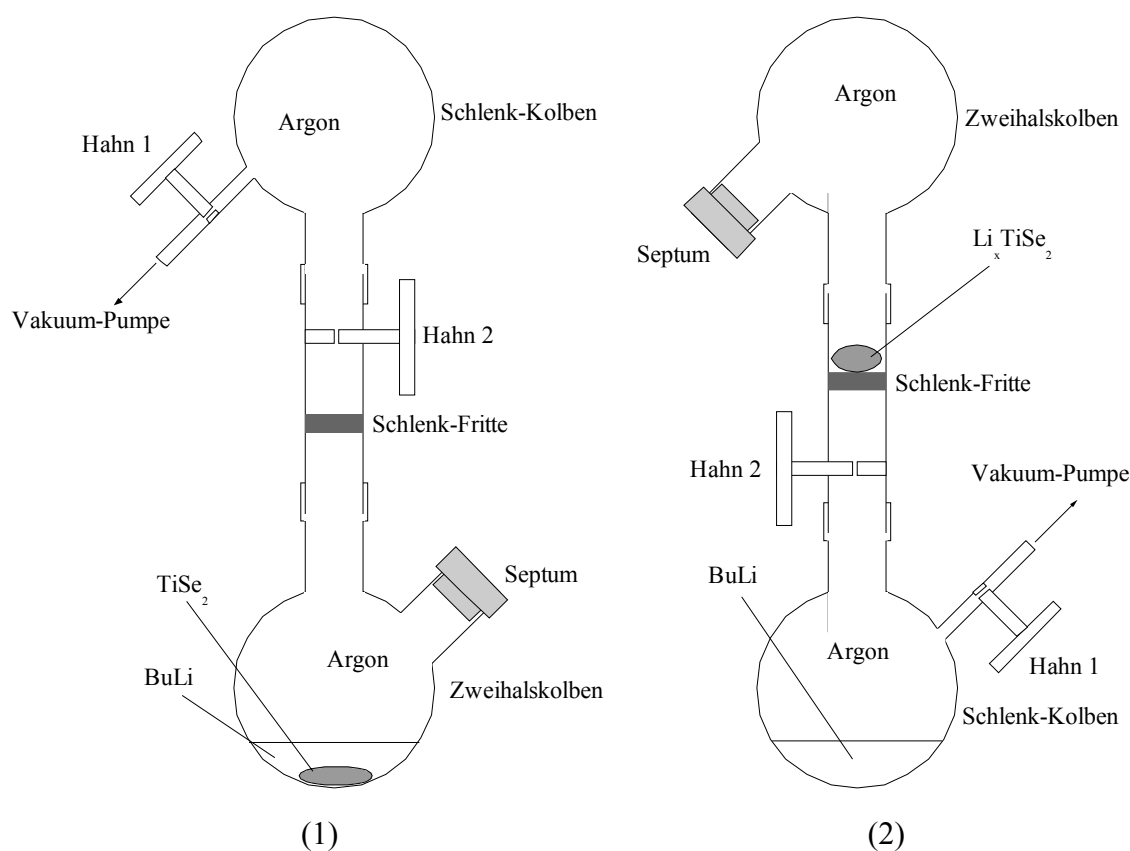


Abb. 7: Aufbau der Apparatur zur Interkalation mit  $\text{BuLi}$  unter Schutzgas während der Interkalation (1) und nach dem Umdrehen (2) zur Abtrennung des Reaktionsproduktes von überschüssigem  $\text{BuLi}$ .

Legen Sie ca. 50 mg  $\text{TiSe}_2$  im Zweihalskolben vor. Achten Sie darauf, dass die Schiffe und Hähne gut gefettet sind.

### 2. Durchführung

Füllen Sie den Ballon mit Argon, schließen Sie den Hahn an der Kanüle und stechen Sie die Kanüle durch das Septum. Öffnen Sie die Hähne 1 und 2 und evakuieren Sie die Apparatur. Schließen Sie nach einigen Minuten Hahn 1 und öffnen Sie den Hahn an der Kanüle. Argon

strömt nun aus dem Ballon in die Apparatur. Schließen Sie den Hahn am Ballon wieder und wiederholen Sie die Prozedur noch zweimal bis eine Schutzgasatmosphäre im Inneren der Apparatur vorhanden ist. Nun können Sie den Ballon mit dem restlichen Argon vom Septum entfernen.

Ziehen Sie 5 ml BuLi auf eine Spritze und füllen Sie es durch das Septum in die Apparatur, so dass die vorgelegte Wirtsverbindung vollständig bedeckt ist. Hahn 1 sollte dabei geschlossen und Hahn 2 offen sein. Lassen Sie das BuLi drei Tage auf den Wirt einwirken.

Nach Ablauf der Reaktionszeit drehen Sie die Apparatur um und lassen das überschüssige BuLi durch die Fritte in den Schlenk-Kolben laufen. Diese Prozedur verläuft mitunter sehr langsam. Um sie zu beschleunigen kann die Vakuumpumpe am Schlenk-Kolben und der Argon-Ballon am Septum angebracht und das BuLi durch die Fritte gesaugt werden (Abb. 7.2). Wenn das gesamte BuLi im Schlenk-Kolben ist, werden Pumpe und Ballon entfernt und Hahn 2 geschlossen. Die Apparatur wird nun wieder zurückgedreht. Durch das Septum werden anschließend ca. 5 ml wasserfreies Hexan zum Waschen des Reaktionsproduktes gespritzt. Gründliches Waschen ist sehr wichtig, damit anhaftendes Butyllithium, welches die AAS-Analyse verfälschen würde, vom Produkt entfernt wird. Nach dem erneuten Umdrehen und Absaugen der Waschflüssigkeit (Hahn 2 offen, evtl. Pumpe und Ar-Ballon anschließen) wird der Waschvorgang noch zweimal wiederholt, um an der Oberfläche anhaftendes Li zu entfernen. Danach sollten erneut einige ml Hexan in den Zweihalskolben gegeben und das Reaktionsprodukt aufgeschlemmt werden. Anschließend wird die Apparatur zwischen Fritte und Zweihalskolben geöffnet. Der Schlenk-Kolben sollte dabei geschlossen sein (Hahn 1 und 2). Das Reaktionsprodukt ist oxidationsempfindlich. Es sollte nur kurze Zeit der Luft ausgesetzt sein.

### *3. Charakterisierung des Produktes durch XRD und AAS*

Die Charakterisierung mit Röntgenbeugung sollte möglichst schnell nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erfolgen. Stellen Sie vor Öffnen der Schlenk-Apparatur sicher, dass ihnen sofort danach Messzeit am Diffraktometer zur Verfügung steht. Bereiten Sie den Präparathalter vor, indem Sie eine Seite zukleben und einen weiteren Klebestreifen bereit halten um die Probe direkt im Abzug nach Öffnen der Apparatur präparieren zu können. Entnehmen Sie dafür mit einer Pasteur-Pipette etwas Produkt-Hexan Suspension aus dem Kolben und halten Sie die Pipette senkrecht, so dass sich der Feststoff unten sammelt. Geben Sie diesen ersten Feststoff-reichen Tropfen direkt auf den Präparathalter und warten Sie bis das meiste Hexan verdampft ist oder tupfen Sie es mit einem Zellstofftuch vorsichtig vom Rand ab. Wiederholen Sie evtl. die Prozedur bis ausreichend Probe auf dem Präparathalter vorhanden ist. Kleben Sie nun den Präparathalter schnell von der anderen Seite zu, um ein weiteres Eindringen von Luft zu verhindern. Da ihre Probe auch im zugeklebten Probenhalter langsam verwittert, sollte die Messzeit nicht länger als 15 min betragen. Achten Sie aber darauf, dass der Reflex bei kleinen  $2\theta$ -Werten (ca.  $12-15^\circ$ ) ausreichende Intensität aufweist.

Die Probe für die AAS-Analyse präparieren Sie, indem Sie eine Spatelspitze trockenes Produkt in einem 100 ml-Messkolben in möglichst wenig (ca. 2 ml) konz. Salpetersäure lösen. Evtl. ausfallendes TiO<sub>2</sub> kann mit einigen Tropfen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 %ig) unter Bildung von orangegelbem [Ti(O<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> wieder in Lösung gebracht werden. Den Kolben mit der klaren Lösung geben Sie bitte zur AAS Analyse bei ihrem Assistenten ab. Als Ergebnis werden Sie die Lithium- und die Selen-Konzentrationen in mg/L erhalten, aus denen Sie den Interkalationsgrad bestimmen können.

#### 4. Entsorgung, Reinigung

Nach der Reaktion und der Aufarbeitung des Produktes werden einige ml BuLi/Hexan-Gemisch im Schlenk-Kolben übrig sein. Sie werden entsorgt, indem Sie die Flüssigkeit tropfenweise in ein eisgekühltes Ethanolbad laufen lassen. Anschließend wird die Lösung im Abfallkanister für organische Flüssigkeiten entsorgt. Die Schlenkapparatur wird gründlich gereinigt und vor dem nächsten Verwenden im Trockenschrank ausgiebig getrocknet.

#### 5. Berechnung der Schichtaufweitung

Die Schichtaufweitung können Sie aus dem d-Wert des 001-Reflexes in den experimentellen Beugungsdiagrammen die Länge der c-Achse im nicht interkalierten Wirt und im interkalierten Produkt bestimmen. Hierzu öffnen Sie die Diffraktogramme im Unterprogramm Graphics von Wincpow. Anschließend wählen Sie die Option "Position Info" im Menü "View" und bewegen den Mauszeiger genau auf das Peak-Maximum des 001-Reflexes. Der d-Wert wird Ihnen dann in der linken unteren Ecke des Fensters angezeigt. Damit der d-Wert möglichst präzise bestimmt wird, sollten Sie diesen Reflex zuvor vergrößern. Hierzu führen Sie den Mauszeiger an eine Stelle links von diesem Reflex, klicken auf die linke Taste und halten diese gedrückt. Nun können Sie durch bewegen des Mauszeigers nach rechts einen Kasten aufziehen, der diesen Reflex einschließt. Lassen Sie die Maustaste los, wird der gewählte Bereich vergrößert dargestellt. Die Information, bei welchem der Reflexe es sich um den 001-Reflex handelt, erhalten Sie aus der bei der Berechnung des Diffraktogramm automatisch erstelltem LTH-Datei. Dort findet sich eine Liste mit berechneten d-Werten, Beugungswinkeln und Indizes der berechneten Reflexe.

### Protokoll

Ihr Protokoll sollte folgende Dinge enthalten:

1. Kurze Beschreibung der Darstellung Ihres Präparates.
2. Eine kommentierte Abbildung des Pulverdiffraktogrammes des Wirtes vor der Interkalation und der interkalierten Verbindung nach der Reaktion.
3. Die von Ihnen ermittelten Werte für die Schichtaufweitung in Å und in % sowie den Interkalationsgrad x von Li<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub>.