

Rudolf Rippstein

Modifizierung molekularer
Yttriumvorstufen für die Synthese von
Yttriumaluminiumgranat nach dem Sol-Gel
Prozeß

Diplomarbeit

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de/> abrufbar.

Dieses Werk sowie alle darin enthaltenen einzelnen Beiträge und Abbildungen sind urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsschutz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen, Auswertungen durch Datenbanken und für die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronische Systeme. Alle Rechte, auch die des auszugsweisen Nachdrucks, der fotomechanischen Wiedergabe (einschließlich Mikrokopie) sowie der Auswertung durch Datenbanken oder ähnliche Einrichtungen, vorbehalten.

Copyright © 1993 Diplomica Verlag GmbH
ISBN: 9783832410667

**Modifizierung molekularer Yttriumvorstufen für die
Synthese von Yttriumaluminiumgranat nach dem Sol-
Gel Prozeß**

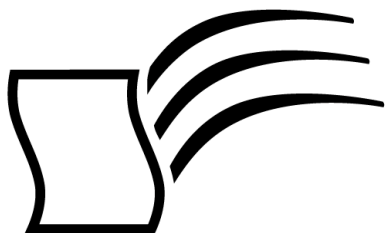
Rudolf Rippstein

Modifizierung molekularer Yttriumvorstufen für die Synthese von Yttriumaluminiumgranat nach dem Sol-Gel Prozeß

Diplomarbeit

an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Januar 1993 Abgabe



Diplom.de

Diplomica GmbH _____
Hermannstal 119k _____
22119 Hamburg _____

Fon: 040 / 655 99 20 _____
Fax: 040 / 655 99 222 _____

agentur@diplom.de _____
www.diplom.de _____

ID 1066

Rippstein, Rudolf: Modifizierung molekularer Yttriumvorstufen für die Synthese von Yttriumaluminiumgranat nach dem Sol-Gel Prozeß / Rudolf Rippstein -

Hamburg: Diplomica GmbH, 1998

Zugl.: Würzburg, Universität, Diplom, 1993

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtes.

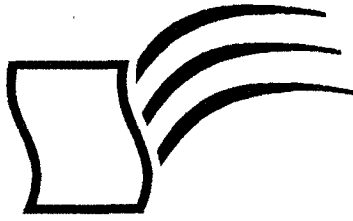
Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Die Informationen in diesem Werk wurden mit Sorgfalt erarbeitet. Dennoch können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden, und die Diplomarbeiten Agentur, die Autoren oder Übersetzer übernehmen keine juristische Verantwortung oder irgendeine Haftung für evtl. verbliebene fehlerhafte Angaben und deren Folgen.

Diplomica GmbH

<http://www.diplom.de>, Hamburg 1998

Printed in Germany



Diplomarbeiten Agentur

Wissensquellen gewinnbringend nutzen

Qualität, Praxisrelevanz und Aktualität zeichnen unsere Studien aus. Wir bieten Ihnen im Auftrag unserer Autorinnen und Autoren Wirtschaftsstudien und wissenschaftliche Abschlussarbeiten – Dissertationen, Diplomarbeiten, Masterarbeiten, Staatsexamensarbeiten und Studienarbeiten zum Kauf. Sie wurden an deutschen Universitäten, Fachhochschulen, Akademien oder vergleichbaren Institutionen der Europäischen Union geschrieben. Der Notendurchschnitt liegt bei 1,5.

Wettbewerbsvorteile verschaffen – Vergleichen Sie den Preis unserer Studien mit den Honoraren externer Berater. Um dieses Wissen selbst zusammenzutragen, müssten Sie viel Zeit und Geld aufbringen.

<http://www.diplom.de> bietet Ihnen unser vollständiges Lieferprogramm mit mehreren tausend Studien im Internet. Neben dem Online-Katalog und der Online-Suchmaschine für Ihre Recherche steht Ihnen auch eine Online-Bestellfunktion zur Verfügung. Inhaltliche Zusammenfassungen und Inhaltsverzeichnisse zu jeder Studie sind im Internet einsehbar.

Individueller Service – Gerne senden wir Ihnen auch unseren Papierkatalog zu. Bitte fordern Sie Ihr individuelles Exemplar bei uns an. Für Fragen, Anregungen und individuelle Anfragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung. Wir freuen uns auf eine gute Zusammenarbeit

Ihr Team der Diplomarbeiten Agentur

Dipl. Kfm. Dipl. Hdl. Björn Bedey –
Dipl. Wi.-Ing. Martin Haschke —
und Guido Meyer GbR —

Hermannstal 119 k —
22119 Hamburg —

Fon: 040 / 655 99 20 —
Fax: 040 / 655 99 222 —

agentur@diplom.de —
www.diplom.de —

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1992 bis Januar 1993 am Institut für anorganische Chemie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. U. Schubert durchgeführt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. U. Schubert, der mir diese interessante Arbeit ermöglichte und durch seine Ratschläge eine große Hilfe beim Anfertigen dieser war.

Für die wertvollen Hinweise und seinen Enthusiasmus möchte ich Herrn W. Glaubitt danken.

Mein Dank gilt allen, die Analysen und Messungen für diese Arbeit durchführten.

Namentlich erwähnen möchte ich Frau R. Schedl, der ich TGA-Messungen und Yttriumgehaltsbestimmungen verdanke, Herrn Henkel im Frauenhoferinstitut für Silikatforschung, der DTG-Messungen vornahm, und Herrn F. Möller, der die röntgenographischen Untersuchungen durchführte.

Für die prompte Beschaffung schwer zugänglicher Literatur gebührt Herrn C. Görsmann mein Dank.

Herrn F. Schwertfeger sei sowohl für das gründliche Korrekturlesen als auch für seine Bereitschaft zu fachlichen Diskussionen gedankt.

Inhaltsverzeichnis

	Einleitung	1
	Kenntnisstand.....	2
1	Darstellung von Lanthanoidalkoxiden und -Aryloxiden	2
1.1	Darstellung durch Alkoholyse der Metall-Cp- bzw. Metall-Aryl-Bindung	2
1.2	Umsetzung des Lanthanoidtricarboxylats zum Alkoxid...	4
1.3	Umsetzung des Ammoniumnitrats zum Alkoxid.....	5
1.4	Darstellung aus dem Metallchlorid.....	6
1.4.1	Umsetzung des Metallchlorids mit Alkohol.....	6
1.4.2	Umsetzung des Metallchlorids mit Alkohol und Ammoniak	7
1.4.3	Umsetzung des Metallchlorids mit einem Alkalialkoholat..	8
1.5	Umsetzung des Bistrimethylsilylamids mit Alkohol.....	10
1.6	Darstellung aus dem Metall.....	11
1.7	Umsetzung des Alkoxids zu einem anderen Alkoxid.....	12
2	Struktur und Löslichkeitseigenschaften von Lanthanoidalkoxiden	14
2.1	Monomere Lanthanoidalkoxide bzw. -Aryloxide.....	15
2.2	Dimere Lanthanoidalkoxide bzw. -Aryloxide.....	18
2.3	Trimere Lanthanoidalkoxide bzw. -Aryloxide.....	20
2.4	Tetramere Lanthanoidalkoxide bzw. -Aryloxide.....	23
2.5	Pentamere Lanthanoidalkoxide bzw. -Aryloxide.....	24
2.6	Hoherassozierte Lanthanoidalkoxide bzw. -Aryloxide.....	25

3	Modifizierung von Lanthanoidalkoxiden.....	26
3.1	Synthese von gemischten Alkoxiden.....	26
3.2	Synthese von Halogenid-Alkoxiden.....	28
3.3	Mit β -Diketonen oder β -Ketoestern modifizierte Alkoxide	29
3.4	Modifizierung von Lanthanoidalkoxiden mit Carboxylaten..	32
4	Yttriumalkoxide im Sol-Gel Prozeß.....	34
5	Verwendung von Yttriumalkoxiden.....	37
	Aufgabenstellung.....	38
	Ergebnisteil.....	39
1	Hydrolyse und Kondensation von käuflichen Yttriumalkoxiden	39
2	Modifizierung von $Y_5O(O^iPr)_{13}$.....	44
2.1	Vollständige Umsetzung mit Carbonsäuren.....	44
2.1.1	Umsetzung mit Propionsäure.....	44
2.1.2	Umsetzung mit Benzoesäure.....	50
	Einschub: CH-Analyse.....	52
2.2	Teilweise Umsetzung mit Carbonsäuren.....	53
2.2.1	Umsetzung mit fünf Äquivalenten Propionsäure.....	53
2.2.2	Umsetzung mit neun Äquivalenten Propionsäure.....	56
2.2.3	Umsetzung mit 7.5 Äquivalenten Essigsäure.....	58
2.3	Hydrolyse und Kondensation von mit 2.3, 6.8 und 11.4 Äquivalenten Propionsäure veretztem $Y_5O(O^iPr)_{13}$	62

3	Synthese besser löslicher Yttriumalkoxide.....	66
3.1	Synthese reiner Alkoxide des Typs $[Y(OR)_3]_n$	66
3.1.1	Synthese von $[Y(OC_2H_5)_3]_2$ aus $Y(OAc)_3$ und $NaOC_2H_5$	66
3.1.2	Synthese von $[Y(OC_2H_5)_3]_2$ aus $Y[N(SiMe_3)_2]_3$	66
3.1.3	Synthese von Yttriumalkoxiden aus dem Metall.....	68
3.1.3.1	Synthese von $[Y(OMe)_3]_{10}$	68
3.1.3.2	Synthese von $Y(MEE)_3$	71
3.1.4	Synthese durch Alkoholaustausch.....	72
3.1.4.1	Synthese von $[Y(OMe)_3]_{10}$ aus $Y_5O(O^iPr)_{13}$	72
3.2	Synthese gemischter Yttriumalkoxide des Typs $[Y(OR)_{3-a}(OR')_a]_n$	74
3.2.1	Darstellung durch Alkoholaustausch.....	74
3.2.1.1	Umsetzung von $Y_5O(O^iPr)_{13}$ mit 7.5 Äquivalenten MEH ..	74
4	Modifizierung von $[Y(OMe)_3]_{10}$.....	78
4.1	Umsetzung von $[Y(OMe)_3]_{10}$ mit Benzoesäure.....	78
4.1.1	Reaktion von $[Y(OMe)_3]_{10}$ mit sechs Äquivalenten Benzoesäure ..	78
4.1.2	Reaktion von $[Y(OMe)_3]_{10}$ mit vierzehn Äquivalenten Benzoesäure ..	80
4.1.3	Reaktion von $[Y(OMe)_3]_{10}$ mit zwanzig Äquivalenten Benzoesäure ..	82
4.2	Reaktion von $[Y(OMe)_3]_{10}$ mit Essigsäure.....	84
4.2.1	Reaktion von $[Y(OMe)_3]_{10}$ mit fünfzehn Äquivalenten Essigsäure ..	84
5	Röntgenographische Untersuchungen.....	87
	Zusammenfassung.....	89

	Experimentalteil.....	91
1	Allgemeine Arbeitstechnik.....	91
2	Analytische Untersuchungen.....	91
3	Ausgangsverbindungen.....	92
4	Präparative Vorschriften.....	93
4.1	Hydrolyse und Kondensation von käuflichen Yttriumalkoxiden	93
4.1.1	Hydrolyse und Kondensation von $Y_5O(O^iPr)_{13}$	93
4.1.2	Hydrolyse und Kondensation von $Y(OEt)_3 \cdot 0.9EtOH$	93
4.2	Modifizierung von $Y_5O(O^iPr)_{13}$	94
4.2.1	Vollständige Umsetzung mit Carbonsäuren.....	94
4.2.1.1	Umsetzung mit Propionsäure.....	94
4.2.1.2	Umsetzung mit Benzoesäure.....	94
4.2.2	Teilweise Umsetzung mit Carbonsäuren.....	95
4.2.2.1	Reaktion mit fünf Äquivalenten Propionsäure.....	95
4.2.2.2	Reaktion mit neun Äquivalenten Propionsäure.....	95
4.2.2.3	Reaktion mit 7.5 Äquivalenten Essigsäure.....	95
4.2.3	Teilweise Umsetzung mit Carbonsäuren und anschließende Hydrolyse und Kondensation.....	96
4.2.3.1	Reaktion mit 2.3 Äquivalenten Propionsäure.....	96
4.2.3.2	Reaktion mit 4.8 Äquivalenten Propionsäure.....	96
4.2.3.3	Reaktion mit 11.4 Äquivalenten propionsäure.....	96
4.3	Synthese von Yttriumalkoxiden höherer Löslichkeit.....	97
4.3.1	Synthese von reinen Alkoxiden des Typs $[Y(OR)_3]_n$	97

4.3.1.1	Synthese von $[Y(OR')_3]_n$ aus $Y(O_2CR)_3$ und $NaOR'$	97
4.3.1.1.1	Darstellung von $[Y(OC_2H_5)_3]_2$ aus $Y(OAc)_3$ und $NaOC_2H_5$	97
4.3.1.2	Darstellung von Yttriumalkoxiden über $Y[N(SiMe_3)_2]_3$	97
4.3.1.2.1	Synthese von $Y[N(SiMe_3)_2]_3$	97
4.3.1.2.2	Umsetzung von $Y[N(SiMe_3)_2]_3$ mit Et_3COH	97
4.3.1.3	Direkte Synthese aus Metall und Alkohol.....	98
4.3.1.3.1	Umsetzung von Yttrium mit Methoxyethanol (MEH).....	98
4.3.1.3.2	Umsetzung von Yttrium mit Methoxyethoxyethanol.....	98
4.3.1.4	Synthese durch Alkoholaustausch.....	99
4.3.1.4.1	Umsetzung von $Y_5O(O^iPr)_{13}$ mit MEH.....	99
4.3.2	Synthese von gemischten Yttriumalkoxiden des Typs $[Y(OR)_{3-a}(OR')_a]_n$	99
4.3.2.1	Darstellung durch Alkoholaustausch.....	99
4.3.2.1.1	Umsetzung von $Y_5O(O^iPr)_{13}$ mit 7.5 Äquivalenten MEH..	99
4.4	Modifizierung von $[Y(ME)_3]_{10}$	100
4.4.1	Umsetzung von $[Y(ME)_3]_{10}$ mit Benzoesäure.....	100
4.4.1.1	Reaktion von $[Y(ME)_3]_{10}$ mit sechs Äquivalenten Benzoesäure	100
4.4.1.2	Reaktion von $[Y(ME)_3]_{10}$ mit vierzehn Äquivalenten Benzoesäure	100
4.4.1.3	Reaktion von $[Y(ME)_3]_{10}$ mit zwanzig Äquivalenten Benzoesäure	100
4.4.2	Reaktion von $[Y(ME)_3]_{10}$ mit Essigsäure.....	100
4.4.2.1	Reaktion von $[Y(ME)_3]_{10}$ mit 7.5 Äquivalenten Essigsäure	100
	Literaturverzeichnis	101