

Ternäre Zintl-Phasen
(Erd)Alkalimetall-Triel-Pentel und
deren partielle Oxidation zu
Pentelidgallaten

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Stephan Klos
aus Bonn

Bonn, Januar 2018

Diese Arbeit wurde mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn angefertigt.

1. Referent:	Prof. Dr. Johannes Beck
2. Referent:	Prof. Dr. Werner Mader
Erscheinungsjahr:	2018
Tag der mündlichen Prüfung:	04.05.2018

„Alles, was uns über die Naturkräfte Aufschluss gibt, ist wertvoll und kann zu seiner Zeit Nutzen bringen, gewöhnlich an einer Stelle, wo man es am allerwenigsten vermutet hätte.“

(Edda, Hávamál, Loddafafnirlied, 13. Jahrhundert)

Inhalt

1. Einleitung	- 1 -
2. Synthesebedingungen.....	- 4 -
2.1 Reaktionstemperaturen.....	- 4 -
2.1.1 Reaktionsbedingungen bei der Synthese von Zintl-Phasen	- 4 -
2.1.2 Reaktionsbedingungen bei der Synthese von Pentelidgallaten	- 7 -
2.2 Reaktionsgefäße	- 8 -
2.2.1 Reaktionsgefäße bei der Synthese der Zintl-Phasen	- 8 -
2.2.2 Reaktionsgefäße bei der Synthese der Pentelidgallate.....	- 9 -
2.3 Probenvorbereitung und Geräte	- 9 -
2.3.1 Pulverdiffraktometrie	- 9 -
2.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse	- 10 -
2.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	- 10 -
2.4 Ausgangssubstanzen und deren Aufreinigung.....	- 11 -
3. Literaturbekannte Verbindungen	- 12 -
3.1 Thioborate	- 12 -
3.2 Ternäre Zintl-Phasen im System Alkalimetall-Triell-Pentel	- 14 -
3.2.1 Übersicht literaturbekannter Verbindungen	- 14 -
3.2.2 Struktur motive	- 16 -
4. Bislang unbekannt ternäre Zintl-Phasen	- 20 -
4.0 Legende.....	- 20 -
4.1 Rb_6AlBi_3	- 21 -
4.1.1 Synthese	- 21 -
4.1.2 Struktur	- 22 -
4.2 $\text{K}_{10}\text{Al}_3\text{Bi}_{6,33}$, $\text{K}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$, $\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$, $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$	- 27 -
4.2.1 Synthesen	- 27 -
4.2.2 Struktur	- 30 -
4.3 $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$	- 38 -
4.3.1 Synthese	- 38 -
4.3.2 Struktur	- 39 -
4.4 $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$	- 45 -
4.4.1 Synthese	- 45 -

4.4.2 Struktur	- 46 -
4.4.3 Kristallographische Probleme bei der Verfeinerung von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$	- 49 -
4.5 $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$	- 51 -
4.5.1 Synthese	- 51 -
4.5.2 Struktur	- 52 -
4.6 Sr_3InAs_3	- 57 -
4.6.1 Synthese	- 57 -
4.6.2 Struktur	- 58 -
5. Partiiell oxidierte intermetallische Verbindungen	- 61 -
5.0 Einleitung	- 61 -
5.1 $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$	- 64 -
5.1.1 Synthesen	- 64 -
5.1.2 Struktur von $\text{A}_4\text{Sb}_2\text{O}$ (A = Sr, Yb)	- 66 -
5.2 $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ und $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$	- 71 -
5.2.0 Einleitung	- 71 -
5.2.1.1 Synthese von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$	- 71 -
5.2.1.2 Synthese von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$	- 73 -
5.2.2 Struktur	- 75 -
5.3 $\text{Ba}_2\text{GaO}_2\text{As}$	- 79 -
5.3.0 Einleitung	- 79 -
5.3.1 Synthese	- 79 -
5.3.2 Struktur	- 81 -
5.4 $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$	- 83 -
5.4.0 Einleitung	- 83 -
5.4.1 Synthese	- 83 -
5.4.2 Struktur	- 85 -
6. Oxogallate der Alkalimetalle	- 90 -
6.0 Bisläng literaturbekannte Oxogallate der Alkalimetalle	- 90 -
6.1 Eine neue, hexagonale Modifikation des Oxogallats CsGaO_2	- 91 -
6.1.1 Entstehung und Versuch der Reproduktion	- 91 -
6.1.2 Struktur	- 92 -
7. Zusammenfassung und Ausblick	- 96 -

Anhang	- 101 -
A1 Verwendete Computerprogramme.....	- 102 -
A2 Zintl-Phasen: Strukturbestimmung und physikalische Messdaten	- 103 -
A2.1 Strukturbestimmung von Rb_6AlBi_3	- 103 -
A2.2 Strukturbestimmung $\text{K}_{10}\text{Al}_3\text{Bi}_{6,33}$, $\text{K}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$, $\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$, $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$	- 108 -
A2.3 Strukturbestimmung von $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$	- 124 -
A2.4 Strukturbestimmung von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$	- 128 -
A2.5 Strukturbestimmung von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$	- 133 -
A2.6 Strukturbestimmung von Sr_3InAs_3	- 138 -
A3 Pentelidgallate: Strukturbestimmung und physikalische Messdaten.....	- 143 -
A3.1 Strukturbestimmung von $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$	- 143 -
A3.2 Strukturbestimmung von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ und $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$	- 149 -
A3.3 Strukturbestimmung von $\text{Ba}_2\text{GaO}_2\text{As}$	- 157 -
A3.4 Strukturbestimmung von $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$	- 162 -
A4 Oxogallate: Strukturbestimmung und physikalische Messdaten.....	- 167 -
A4.1 Strukturbestimmung von CsGaO_2	- 167 -
A5 Phasendiagramme	- 172 -
A5.1 Das System Natrium-Bismut.....	- 172 -
A5.2 Das System Kalium-Bismut.....	- 173 -
A5.3 Das System Rubidium-Bismut.....	- 174 -
A5.4 Das System Caesium-Bismut	- 175 -
A5.5 Das System Strontium-Bismut.....	- 176 -
A5.6 Das System Barium-Bismut	- 177 -
A6: Sonstige Bilder	- 178 -
A6.1 Die Elementarzelle von $\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}$	- 178 -
A6.2 Die Elementarzelle von Na_6GaAs_3	- 178 -
A6.3 Pulverdiffraktogramm von getempertem $\text{K}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$	- 179 -
Literaturverzeichnis	- 180 -
Danksagung	- 186 -
Eidesstattliche Erklärung.....	- 187 -

1. Einleitung

Ende der 20er Jahre des 19. Jahrhunderts begann Eduard Zintl (1898 – 1941) sich für die tiefblauen Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak zu interessieren^[1]. Zintl griff die



Abbildung 1.1: Eduard Zintl (1898 – 1941)

Beobachtungen von A. Joannis aus dem Ende des vorvergangenen Jahrhunderts auf, dass sich ammoniakalische Lösungen von Natrium und Blei intensiv grün färben^[2]. Als Experte und Mitentwickler der potentiometrischen Titration konnte er recht schnell nachweisen, dass diese grünen Lösungen polaren Charakter aufweisen, also geladene Teilchen enthalten. Diese geladenen Teilchen interpretierte er

richtigerweise als Blei-Polyanionen, welchen von Ammoniak solvatisierte Natriumkationen als Gegenionen gegenüberstehen. Somit war mit $[\text{Na}(\text{NH}_3)_x]_4^+[\text{Pb}_9]^{4-}$ die erste salzartige intermetallische Verbindung beschrieben^[3]. Damals wurden derartige polyanionische Verbindungen jedoch eher als Komplexe gesehen, da sie außerhalb des flüssigen Ammoniaks nicht stabil sind. Zu dieser Zeit war der Übergang zwischen kovalenter Bindung und Ionenbindung schon recht intensiv erforscht, es hatte sich jedoch noch niemand ernsthaft mit dem Übergang zwischen ionischer und metallischer Bindung beschäftigt.

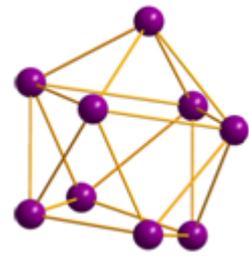


Abbildung 1.2: Das Polyanion Pb_9^{4-} der ersten beschriebenen salzartigen, intermetallischen Verbindung.

Zintls 1933 erschienene Arbeit „Über die Fähigkeit der Elemente zur Bildung negativer Ionen“^[4] bringt schon im Titel die Forschung zu intermetallischen Phasen auf den Punkt. Der

11	12	13	14	15	16
1B	2B	3A	4A	5A	6A
		5 B	6 C	7 N	8 O
		13 Al	14 Si	15 P	16 S
29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te
79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po

—Kationenbildner— | —Anionenbildner—
Zintl-Linie

Abbildung 1.3: Die Zintl-Linie zwischen der dritten und vierten Hauptgruppe des Periodensystems.

Kern dieser Arbeit war die Erkenntnis, dass Natrium in ammoniakalischer Lösung polyanionische Salze nur mit den Elementen der vierten bis siebten Hauptgruppe bildet, während mit den Elementen der ersten bis dritten Hauptgruppe „intermetallische Phasen mit Koordinationsgittern“, also legierungsartige Verbindungen, erhalten werden. Damit war der Vorläufer zur später sogenannten Zintl-Linie zwischen der dritten und der vierten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente erdacht.

Dass diese Grenze auch kristallchemisch eine wichtige Rolle spielt, was Zintl damals schon vermutet hatte, wurde jedoch erst einige Jahre später bestätigt, als er sich der Strukturaufklärung durch Röntgenbeugung zuwandte und die

Unterschiede der Kristallstrukturen metallischer und ionischer Verbindungen näher untersuchte. Dass Halogene und Chalkogene von unedlen Elementen zu Anionen reduziert werden können, war zu diesem Zeitpunkt schon lange bekannt. Zintl widmete sich der

experimentellen Untersuchung, mit welchen der im Periodensystem der Elemente weiter links stehenden Hauptgruppenelemente dies ebenfalls möglich sei. Verbindungen mit Polyanionen ließen sich nach einigem Experimentieren auch mit Pentelen (As, Sb, Bi) und Tetrelen (Ge, Sn, Pb) synthetisieren. Es soll hier nicht unerwähnt bleiben, dass Zintl durch die Reaktivität solcher Verbindungen gezwungen war, neue präparative Methoden zu entwickeln, die bis heute zur Anwendung kommen^[5].

Auffällig ist, dass die Elemente rechts der Zintl-Grenze in intermetallischen Verbindungen dazu neigen, Strukturen (bzw. deren Anti-Typen) zu bilden, die bereits von ionischen Verbindungen bekannt waren. Die Elemente links der Zintl-Grenze hingegen bilden in der Regel typische Metall- und Legierungsstrukturen. Bei diesen Untersuchungen wurde auch die bis heute als klassisches Beispiel für eine Zintl-Phase bekannte Verbindung NaTl entdeckt, bei der die formal einfach negativ geladenen und somit zum Kohlenstoff isovalenzelektronischen Tl-Atome die Diamantstruktur annehmen^[6]. Nach strenger Definition ist aber gerade dieses prominente Beispiel problematisch, da Thallium in der dritten Hauptgruppe des Periodensystems und somit links der Zintl-Grenze liegt.

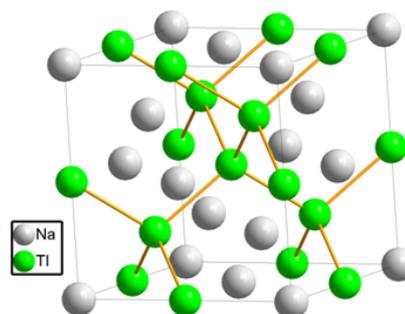


Abbildung 1.4: Elementarzelle von NaTl. Die Tl⁻-Ionen bilden eine Diamantstruktur analog dem Kohlenstoff, also des Elements mit derselben Valenzelektronenzahl.



Abbildung 1.5: Fritz Laves (1906 – 1978)

Nach dem unerwarteten Tod Eduard Zintls im Jahre 1941 schlug Fritz Laves (1906 – 1978) vor, die von Zintl beschriebenen und nach anerkannten Valenzregeln zu verstehenden polaren intermetallischen Verbindungen als Zintl-Phasen zu bezeichnen^[7]. Obwohl Laves' Vorschlag noch einige Eingrenzungen enthielt, setzte sich der Begriff Zintl-Phasen schnell ganz allgemein für intermetallische Phasen mit stark ionischem Bindungsanteil durch.

1963 gelang es Wilhelm Klemm (1896 – 1985), die diamantanalogue Teilstruktur in NaTl aufzugreifen und diese Beobachtung zu einer Regel über den NaTl-Strukturtyp hinaus zu verallgemeinern^[8]. Er verglich die Ionenradien von Anionen mit den Atomradien von Elementen, die die gleiche Valenzelektronenzahl besitzen. Dabei fand er heraus, dass die formal negativ geladenen Teilchen in binären Zintl-Phasen dazu neigen, eine Anionenteilstruktur zu bilden, wie sie bei entsprechenden Elementstrukturen mit der selben Valenzelektronenzahl auftritt. Diese Regel findet heute als Zintl-Klemm-Busman-Konzept Anwendung. Parallel dazu verallgemeinerten auch E. Mooser in der Schweiz und W. Pearson in Kanada gemeinsam die Beobachtungen Zintls zu einer allgemeinen Valenzregel, die heute als Mooser-Pearson-Beziehung bekannt ist^{[9][10]}. In den nachfolgenden Jahren wurden viele



Abbildung 1.6: Wilhelm Klemm (1896 – 1985)

neue Zintl-Phasen synthetisiert, die immer häufiger auch derart komplexe Anionenverbände enthielten, dass bei vielen die Definition des Zintl-Klemm-Busman-Konzeptes nicht mehr ausreichend griff. Aus diesem Grund wurde Anfang der 1970er Jahre von Herbert Schäfer (1933 – 1986) eine Erweiterung der Definition von Zintl-Phasen vorgeschlagen, die über das Konzept der Isosterie zu Elementstrukturen gleicher Valenzelektronenzahl hinausreicht. Er schlug die Erweiterung vor, dass „die gleiche Bindigkeit gegenüber gleichnamigen Nachbarn erreicht“, d.h. die (8-N)-Regel erfüllt werden muss^[11].

Bei ternären Zintl-Phasen entscheidet die Elektronegativitätsdifferenz zwischen den beiden elektronegativeren Elementen darüber, ob sich deren Kristallstrukturen mit denen der binären Phasen vergleichen lassen oder ob sich komplexe Anionenverbände ausbilden. So bildet beispielsweise LiGaSn ($\Delta EN_{(Ga-Sn)} = 0,15$) formal $[GaSn]^-$ -Anionen, welche isovalenzelektronisch zu Ti^- (und damit auch zu Kohlenstoff) sind und ebenfalls eine Diamantstruktur bilden^[12]. Ca_3AlAs_3 ($\Delta EN_{(Al-As)} = 0,57$) hingegen bildet in komplexen Anionenverbänden $[AlAs_3]^{6-}$ -Einheiten, welche isovalenzelektronisch zu $[SiO_3]^{2-}$ sind und wie dieses eine Anionenteilstruktur analog eines Kettensilikates bilden^[13].

Mit der letztgenannten Verbindung begann im Jahre 1981 die Geschichte der ternären Zintl-Phasen der Zusammensetzung (Erd)alkalimetall-Triell-Pentel in der Arbeitsgruppe von Herbert Schäfer. Drei Jahre später gelang es dort mit den isotypen Verbindungen $Na_2Al_2Sb_3$ und $K_2Al_2Sb_3$ zum ersten Mal, ein Alkalimetall als Gegenkation in diese komplexen Anionenteilstrukturen aus Triell und Pentel einzubauen^[14].



Abbildung 1.7: Herbert Schäfer (1933 – 1986)

In den folgenden Jahren wurde von Schäfer et. al. in den Systemen Alkalimetall-Triell-Pentel eine große Zahl arsen- und antimonhaltiger Phasen charakterisiert, wobei eine Vielzahl davor unbekannter, komplexer Zintl-Anionen entdeckt wurde. Das folgende Kapitel 3 widmet sich einer Übersicht aller bislang bekannten Verbindungen dieser Systeme.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die bislang stiefmütterlich behandelten bismuthaltigen, ternären Phasen dieser Hauptgruppenelemente untersucht werden. Hier sind bislang nur wenige Phasen bekannt, welche allesamt Indium enthalten und von S. Sevov und S. Bobev Anfang des 21. Jahrhunderts veröffentlicht wurden^[15]. Durch Sauerstoffeintrag bei einer entsprechenden Synthese bildete sich die Verbindung $Ba_9(GaO_4)_3Bi$, das erste bekannte Bismutidgallat. Durch gezieltes Einwiegen kleiner Mengen sauerstoffhaltiger Substanzen konnte diese bislang völlig unbekanntes Verbindungsklasse auf die Pentele Arsen und Antimon ausgeweitet und um einige weitere Vertreter ergänzt werden. Dies entwickelte sich zu einem zweiten Ziel und Thema dieser Arbeit und führte zu Anionenteilstrukturen mit partiell oxidierten Zintl-Anionen.

2. Synthesebedingungen

2.1 Reaktionstemperaturen

2.1.1 Reaktionsbedingungen bei der Synthese von Zintl-Phasen

Die Synthese der Zintl-Phasen erfolgte grundsätzlich aus den Elementen. In einigen Fällen wurden binäre Phasen der Systeme Alkalimetall-Pentel verwendet. Die wichtigste Beobachtung bei den Reaktionen war, dass alle Edukte bzw. Zwischenprodukte sich für eine erfolgreiche Synthese einer ternären Zintl-Phase in der Schmelze befinden müssen. Im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionsansätze wurde keine Ausnahme von dieser Beobachtung gefunden. Die Reaktionstemperatur wurde aus diesem Grund in der Regel so gewählt, dass sie zwischen dem Schmelzpunkt des höchstschmelzenden Eduktes (oder potentiellen Zwischenproduktes) und dem Siedepunkt des niedrigst siedenden Eduktes, in der Regel das Alkalimetall, lag. Dadurch sollte verhindert werden, dass sich bei offenen Reaktionsgefäßen die Zusammensetzung der Einwaage durch Verdampfen eines Eduktes verändert oder bei geschlossenen Reaktionsgefäßen starker Druck aufgebaut wird.

Da die Alkalimetalle und Triele bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen schmelzen (vgl. Tabelle 2.1.1), wiesen meist die binären Zintlphasen der Zusammensetzung Alkalimetall-Pentel den höchsten Schmelzpunkt auf. Wurde dieser nicht überschritten, blieb die Reaktion bei der entsprechenden binären Phase stehen. Bei der Wahl der für die verschiedenen Ansätze passenden Reaktionstemperatur erwiesen sich die entsprechenden Phasendiagramme als große Hilfe. Diese sind im Anhang (Kapitel A5) gezeigt.

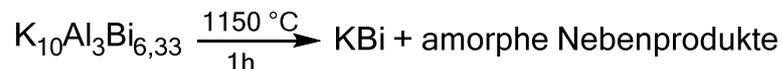
Tabelle 2.1.1: Schmelzpunkte und Siedepunkte der als Edukte verwendeten Elemente

	Schmelzpunkt /°C	Siedepunkt /°C
Kalium	63	774
Rubidium	39	688
Caesium	28	690
Strontium	777	1380
Barium	727	1637
Aluminium	660	2470
Gallium	30	2400
Indium	157	2000
Arsen	subl.	613
Antimon	630	1635
Bismut	271	1560

Teils wurden gezielt verschiedene binäre Alkalimetall-Pentel-Phasen als Edukte verwendet, da diese sich im Gegensatz zu den Elementen sehr gut zu einem Pulver vermörsern lassen

und somit deutlich leichter als die elementaren Alkalimetalle zu handhaben bzw. durch Pulverdiffraktometrie auf Reinheit überprüfbar sind. Besonders bei den Arsenverbindungen wurden zunächst in einem gesonderten Reaktionsschritt gezielt binäre Phasen synthetisiert, um das Problem des sublimierenden Arsens zu umgehen. Dieser Reaktionsweg hatte allerdings den Nachteil, dass die binären Phasen deutlich unreaktiver als die entsprechenden Elemente sind und somit oft keine Reaktion mit dem Triel zu einer ternären Zintl-Phase beobachtet werden konnte.

Des Weiteren konnte die durch Pulverdiffraktogramme gestützte Beobachtung gemacht werden, dass die gewünschten ternären Zintl-Phasen Alkalimetall-Triell-Pentel bei höheren Temperaturen - vermutlich aus entropischen Gründen - wieder in diverse binäre Phasen zerfallen. Als Beispiel ist im Anhang (A6.3) das Pulverdiffraktogramm der Zintl-Phase $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ vor und nach dem Erhitzen auf 1150 °C gezeigt. Die Phase ist in die binäre Phase KBi und vermutlich amorphe Nebenprodukte zerfallen.



Dies konnte bisweilen auch bei einer zu langen Reaktionszeit beobachtet werden, weshalb in der Regel ein kurzes Erhitzen von 30 bis 180 Minuten bis knapp über den Schmelzpunkt mit anschließendem schnellem Abkühlen von 100 °C pro Stunde die besten Ergebnisse erzielte.

Das große Problem bei allen im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisierten Zintl-Phasen war, phasenreine Proben der Substanzen zu erhalten. Trotz verschiedenster Variationen der Synthesebedingungen von sehr niedrigen bis zu sehr hohen Temperaturen, Heizraten und/oder Reaktionszeiten ergaben sich stets Phasengemische. Auch eine Variation der Einwaagen von Spuren bis hin zu einem deutlichen Überschuss einer der Komponenten schufen hier keine Abhilfe. Neben den gewünschten ternären Produkten wurden immer verschiedene binäre Phasen Alkalimetall-Pentel oder unreaktierte Edukte wie Bismut oder Indium gefunden, nicht selten gemeinsam mit amorphen Verbindungen bislang unbekannter Zusammensetzung.

Dieses Problem ist bei derartigen ternären (Erd)Alkalimetall-Triell-Pentel-Verbindungen altbekannt und in der einschlägigen Literatur zu finden. Bereits als H. Schäfer in den 1980er Jahren die ersten Erdalkalimetall-Triell-Pentel-Phasen veröffentlichte, schrieb er: „*Es entstanden metallisch hell glänzende Reguli, die sich aber trotz breiter Variation der Darstellungsbedingungen als Phasengemische erwiesen.*“^[16]

Auch in den aktuelleren Veröffentlichungen zu den Systemen (Erd)alkalimetall-Triell-Pentel, hauptsächlich von S. Bobev et. al., konnte dieses Problem offenbar nicht gelöst werden: „*Many reactions were loaded with the exact compositions in an attempt to produce each compound as a single phase and with better crystallinity. Also, a variety of temperature profiles were probed including rapid heating to 950 °C followed by a rapid quenching to*

196 °C (breaking the hot quartz ampoule under liquid N₂), slow heating to moderate temperatures of ca. 550 °C, followed by annealing for prolonged periods of ca. 3-4 weeks and then slowly cooling to room temperature. Attempts were also made to synthesize each compound starting from binary precursors such as KBi₂ and KIn₄, for example. In addition, an excess of one of the components was used to presumably serve as possible 'flux'. Nevertheless, despite all these efforts, the resulting products were always multiphase mixtures“^[15].

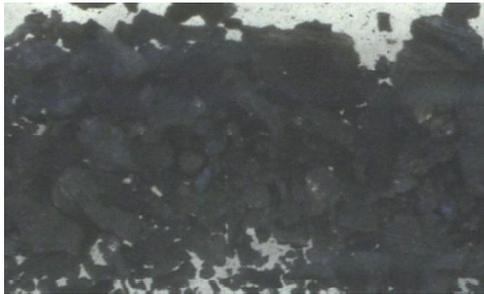


Abbildung 2.1.1: Typisches Phasengemisch metallisch glänzender Reguli.

Da praktisch alle Edukte und Nebenprodukte durch ihren gräulich-metallischen Glanz visuell unmöglich von den Produkten zu unterscheiden sind (Abb. 2.1.1 zeigt ein typisches Phasengemisch), war das manuelle Sortieren der erhaltenen Phasengemische nicht möglich, weshalb keine der synthetisierten ternären Phasen als phasenreine Probe erhalten werden konnte. Aus diesem Grund konnten trotz intensiver Bemühungen keine physikalischen Größen

wie Leitfähigkeit oder magnetisches Verhalten ermittelt werden.

Wenn in der Literatur solche Messungen zu finden sind, ist der Grund in der Regel keine durch eine Reaktion erhaltene phasenreine Probe, sondern die Möglichkeit, die verschiedenen Produkte visuell voneinander zu unterscheiden: *“Many reactions were carried out under different conditions. Temperature profiles were varied in attempts to synthesize purephase materials; however, these proved unsuccessful and the reaction products always contained mixtures of the cubic A₇Ga₂Sb₆ (A = Sr, Ba, Eu) and Ba₇In₂Sb₆ and the hexagonal A₇Ga₈Sb₈ (A = Sr, Ba, Eu) and Ba₇In₈Sb₈. We note here that differentiation of the two phases was possible due to their distinct morphologies – big needles with silver-metallic luster for the hexagonal materials and dark irregularly-shaped pieces for the cubic A₇Ga₂Sb₆ phases. Importantly, this difference in the appearance made the subsequent spectroscopic and susceptibility measurements possible”*^[17].

In diesem Zusammenhang soll auch eine Kritik an einigen Veröffentlichungen nicht unerwähnt bleiben. Dort ist in mehreren Fällen bei den Synthesen von „stöchiometrischen Ansätzen der Elemente“ die Rede, obwohl am Ende mehrere Nebenprodukte oder nicht abreagierte Edukte erwähnt werden. In dieser Arbeit werden grundsätzlich unabhängig von der Zusammensetzung der Zielverbindung die Einwaagen bei der Synthese erwähnt, die zu den besten Ergebnissen führten, auch wenn als Konsequenz die Reaktionsgleichungen daraus teilweise nicht ausgeglichen sind.

2.1.2 Reaktionsbedingungen bei der Synthese von Pentelidgallaten

Bei den Synthesen der in Kapitel 5 beschriebenen Pentelidgallate fiel auf, dass die Reaktionstemperatur für eine erfolgreiche Synthese zwischen 900 °C und 1000 °C liegen musste. Bei höheren Temperaturen konnte eine Zersetzung der entsprechenden Verbindungen in binäre Oxide und intermetallische Verbindungen bislang unbekannter Zusammensetzung beobachtet werden. Bei niedrigeren Temperaturen bilden sich die entsprechenden Verbindungen nicht, in der Regel konnten nicht abreagierte Edukte gefunden werden.

Um eine definierte Menge Sauerstoff in das System einzubringen, war BaO₂ aus mehreren Gründen das Mittel der Wahl: Erstens enthalten alle beschriebenen Pentelidgallate Barium, so dass durch Bariumperoxid keine störenden Elemente eingebracht wurden. Zweitens lässt sich die Substanz als feines Pulver sehr gut handhaben. Drittens zersetzt sich Bariumperoxid bei Temperaturen oberhalb von 700 °C in Bariumoxid und Sauerstoff (früher bekannt als „Brin-Verfahren“^[18]). Aus diesem Grund wurde bei den entsprechenden Synthesen zunächst für einen Tag knapp unter den Zersetzungspunkt erhitzt, um die Substanz langsam in der Schmelze abreagieren zu lassen und keinen hohen Druck aufzubauen.

2.2 Reaktionsgefäße

2.2.1 Reaktionsgefäße bei der Synthese der Zintl-Phasen

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten ternären Zintl-Phasen waren ausnahmslos extrem luftempfindlich. Auch schon bei sehr kurzem Kontakt mit Luft zersetzten sich die meisten Verbindungen unter bisweilen heftiger Reaktion. Es musste deshalb auf präparative Methoden zurückgegriffen werden, die ein Arbeiten unter vermindertem Druck bzw. unter Argonatmosphäre gewährleisten konnten. Die Ansätze wurden ausnahmslos in einem Schutzgashandschuhkasten abgewogen.

Die Entwicklung und Optimierung erfolgreicher Synthesen der beschriebenen Verbindungen erforderte aufgrund der vielen schwer vorhersehbaren Variablen (s. vorheriger Absatz) eine erhebliche Anzahl an Versuchen. Oft waren hier für die erfolgreiche Synthese einer bislang unbekanntem Zintl-Phase zwanzig oder mehr Ansätze vonnöten. Aus diesem Grund wurden Versuchsaufbauten bzw. Reaktionsgefäße gewählt, die möglichst preisgünstig und mit vergleichsweise wenig Arbeitsaufwand eine große Anzahl an Versuchen unter Luftausschluss ermöglichten.

Borosilikatglasampullen sind bei den auftretenden Temperaturen von weit über 500 °C wegen des niedrigen Erweichungspunktes ungeeignet, Quarzglasampullen erwiesen sich bei diesen Temperaturen bei direktem Kontakt als nicht beständig gegen Alkali-

und Erdalkalimetalle. Auch das Graphitieren der Oberfläche führte zu keiner befriedigenden Verbesserung. Korundtiegel waren dem direkten Kontakt mit den jeweiligen Metallschmelzen nur in Ausnahmefällen gewachsen. Hier ergab sich zusätzlich noch das Problem, dass diese sich nur sehr schlecht dicht verschließen lassen. Die Wahl fiel deshalb auf wiederverwendbare, durch einen Deckel verschließbare Niobtiegel (vgl. Abb. 2.2.1) oder bei potentiell flüchtigen Edukten/Zwischenprodukten auf Stahlhalbampullen, die durch das Wolfram-Inertgasschweiß-Verfahren unter einem verminderten Argondruck von etwa 0,2 bar verschlossen wurden (vgl. Abb. 2.2.2). Diese wurden für die Reaktionen in luftdicht abgeschlossene Quarzrohre überführt.

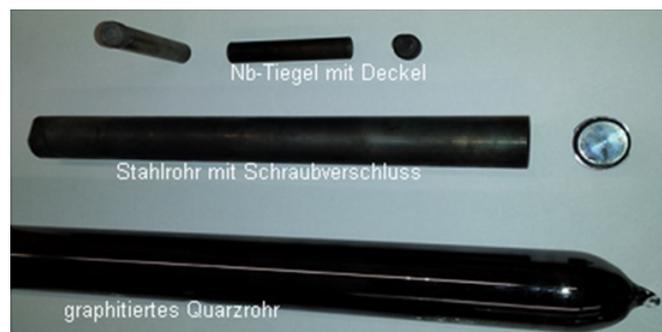


Abbildung 2.2.1: Typisches Reaktionsgefäß; Niobtiegel mit Stahldeckel, verschraubbares Stahlrohr, graphitiertes Quarzrohr.



Abbildung 2.2.2: Durch Schweißen verschlossene Stahlampullen.

Um den Materialverbrauch in einem vertretbaren Rahmen zu halten, wurde auf das Abschmelzen der Quarzrohre verzichtet, wann immer dies möglich war. In der Regel wurde das luftdichte Verschließen durch einen gängigen Schliff mit Hahn gewährleistet, welcher während der Reaktionen außerhalb des Ofens platziert wurde. Da es bei diesen vergleichsweise einfachen

Versuchsaufbauten praktisch nie zu Problemen durch Sauerstoffeinbruch kam, wurde auf teurere und aufwändigere Verfahren wie verschweißte Platin-, Niob- oder Tantalampullen verzichtet.

2.2.2 Reaktionsgefäße bei der Synthese der Pentelidgallate

Die Pentelidgallate sind zwar nicht ganz so luftempfindlich wie die ternären Zintl-Phasen, zersetzen sich aber ebenfalls nach einiger Zeit an Luft. Deshalb wurde auch hier darauf geachtet, dass sowohl Edukte als auch Produkte zu keinem Zeitpunkt mit Luft in Berührung kamen. Auch hier schieden Borosilikatglasampullen wegen der benötigten Temperaturen und Quarzampullen wegen der Unbeständigkeit gegen erdalkalimetallhaltige Schmelzen aus. Die Wahl der Reaktionsgefäße war ungleich schwieriger, da auf verschiedenen Wegen eine definierte Menge Sauerstoff in das jeweilige System eingebracht werden musste. Auch geringe Mengen Sauerstoff reagieren bei den auftretenden Temperaturen von 900-1000 °C früher oder später mit den meisten Metalltiegeln bzw. -ampullen. Hier schien es keinen großen Unterschied zwischen Gefäßen aus Niob/Tantal oder Stahl zu geben.

Bei Materialien aus Korund würde dieses Problem nicht auftreten, allerdings lassen diese sich weder gasdicht verschließen, noch sind sie beständig gegen erdalkalimetallhaltige Schmelzen.

Da auch hier eine sehr große Anzahl an Ansätzen vonnöten war, um die Synthesebedingungen herauszufinden, erwiesen sich gasdicht verschweißte Stahlampullen in Verbindung mit relativ kurzen Reaktionszeiten als probate Gefäße. Bei 900 °C waren etwa drei Stunden das Limit, nach dessen Überschreiten die Stahlampullen sichtbar angegriffen wurden. Am Rande sei hier erwähnt, dass gerade dies nach einem vollen Tag Reaktionszeit zur zufälligen Entdeckung der bislang unbekanntenen Verbindung $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$ führte, nachdem Chrom aus der Chrom-Nickel-Stahl-Ampulle mit den Edukten innerhalb der Stahlampulle reagierte.

2.3 Probenvorbereitung und Geräte

2.3.1 Pulverdiffraktometrie

Da alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben luftempfindlich waren, wurden diese in einem Schutzgashandschuhkasten in Glaskapillaren (Wandstärke 0,01 mm, Durchmesser von 0,1 mm bis 0,5 mm) gefüllt. Die Kapillaren wurden innerhalb des Schutzgashandschuhkastens mit Hilfe eines durch elektrischen Strom erhitzten Tantaldrachts

luftdicht abgeschmolzen. Um die Proben in die Glaskapillaren überführen zu können, mussten sie in der Regel auf die entsprechende Korngröße gemörsert werden. Dies war bei einigen Substanzen, insbesondere bei der Zintl-Phase $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$, welche eine Schichtstruktur bildet, problematisch. In solchen Fällen wurde als Probenträger handelsüblicher Klebefilm verwendet.

Die Messungen wurden an einem STOE STADI-P-Diffraktometer mit 30°-PSD („*position sensitive device*“)-Detektor gemessen. Bei der Strahlungsquelle handelte es sich um eine wassergekühlte Röntgenröhre mit $\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$).

2.3.2 Einkristallröntgenstrukturanalyse

2.3.2.1 Präparation geeigneter Einkristalle

Unter einem Mikroskop wurde in perfluoriertem Öl (KEL-F, Fa. ROTH, Karlsruhe) visuell nach geeignet erscheinenden Einkristallen gesucht. Die Kristalle wurden mit dem Öl bedeckt auf eine Glaskapillare geklebt und auf einem Goniometerkopf, mit dessen Hilfe die Probe in die optimale Position im Strahlengang des Diffraktometers platziert werden konnte, angebracht. Dies ermöglichte eine Durchleuchtung mit Röntgenstrahlung durch alle Kristallflächen. Der Kristall ließ sich mit einem kalten Stickstoffgasstrom kühlen.

2.3.2.2 Einkristallmessungen mit Hilfe eines Vierkreisdiffraktometers

Für die Einkristallmessungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein κ -CCD-Vierkreisdiffraktometer (Bruker-Nonius, Delft NL) verwendet, welches als Röntgenquelle eine Molybdänanode nutzt. Die polychromatische Strahlung wurde durch einen Graphiteinkristall monochromatisiert auf die $\text{K}\alpha$ -Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. Die gebeugte Röntgenstrahlung wurde mit Hilfe eines CCD-Flächendetektors (Durchmesser: 95 mm) detektiert. Dieser besteht aus einem mit Gadoliniumoxidsulfid beschichteten photosensitiven Halbleiterelement, welches bei Bestrahlung fluoresziert. So können die Position und die Intensität der Reflexe bestimmt werden.

2.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die EDX-Messungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop DSM 940 der Firma Zeiss durchgeführt. Die Probe wurde dazu auf einen mit Graphitfolie beschichteten Probenträger aufgetragen und an einem Sputtermodul 11430 der Firma SPI Supplies mit Goldionen bedampft. Anschließend wurde die Probe mit einem Elektronenstrahl zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei 20 kV.

2.4 Ausgangssubstanzen und deren Aufreinigung

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen waren fast alle Edukte entweder käuflich zu erwerben oder lagen als Bestände des Arbeitskreises vor. Tabelle 2.4.1 bietet eine Übersicht aller verwendeten Edukte, die käuflich erworben wurden oder in den Beständen des Arbeitskreises vorhanden waren.

Tabelle 2.4.1: Übersicht der bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen verwendeten Edukte, die käuflich erworben wurden oder in den Beständen des Arbeitskreises vorhanden waren sowie deren Hersteller, Reinheit und eventuelle durchgeführte Aufreinigungsschritte und Besonderheiten der Aufbewahrung. Index: [a] destilliert, [b] in Schutzgashandschuhkasten mechanisch von Oxidschicht befreit, [c] geseigert, [d] unter vermindertem Druck bei 800 °C sublimiert, [e] unter Argonatmosphäre.

Substanz	Reinheit	Firma	Aufreinigung	Gebinde
Natrium	99,95+ %	Arbeitskreis-Bestände	[a]	Ampulle [e]
Kalium	99,95+ %	Arbeitskreis-Bestände	[a]	Ampulle [e]
Rubidium	99,95+ %	Janssen Chemical		Ampulle [e]
Caesium	99,95+ %	Janssen Chemical		Ampulle [e]
Strontium	99,00+ %	Aldrich Chemical Inc		Ampulle [e]
Barium	99,99+ %	Aldrich Chemical Inc		Ampulle [e]
Aluminium	99,90+ %	Aldrich Chemical Inc	[b]	Stangen
Gallium	99,99+ %	smart-elements	[c]	
Indium		Arbeitskreis-Bestände	[c]	Ampulle [e]
Arsen	99,95+ %	Johnson Matthey	[d]	Pulver
Antimon	99,50+ %	Alfa Aesar	[d]	Pulver
Bismut		Arbeitskreis-Bestände	[b]	Barren
Ytterbium	99,70+ %	smart-elements		Ampulle [e]
Antimon(III)-oxid	99,00+ %	Merck		
Bariumchromat	99,80+ %	Riedel de Haen		
Bariumperoxid	95,00+ %	Fluka		

Desweiteren gab es mit Rb_3As , K_3Bi und Cs_3Bi drei Edukte, die in einem gesonderten Reaktionsschritt aus den oben aufgeführten Elementen synthetisiert wurden. Dafür wurden die jeweiligen Elemente in einem Schutzgashandschuhkasten im stöchiometrischen Verhältnis der Zielverbindung in einen Korundtiegel gegeben und für 24 h auf 300 °C und anschließend für 2 Stunden knapp über den Schmelzpunkt der jeweiligen binären Phase (vgl. Phasendiagramme in Kapitel A5) unter Schutzgas in einem Röhrenöfen erhitzt. Die Reinheit dieser Substanzen wurde durch Pulverdiffraktogramme überprüft.

3. Literaturbekannte Verbindungen

3.1 Thioborate

Lange Zeit war eine trigonal-planare Koordination bei den Elementen der dritten Hauptgruppe nur für Bor bekannt. Im Jahre 1986 gelang es in der Arbeitsgruppe von Herbert Schäfer, eine solche Anordnung auch für das schwerere Triel Gallium zu realisieren. In der Zintl-Phase Cs_2GaSb_2 sind trigonal-planare GaSb_3 -Einheiten in einem komplexen, Sb-Sb-Bindungen enthaltenden, anionischen Teilverband zu unendlich langen Ketten verknüpft, die formal durch die Niggli-Formel $^{1-}_{\infty}[(\text{Ga}_2\text{Sb}_3\text{Sb}_{2/2})^{4-}]$ beschrieben werden können (Abb. 3.1.1)^[19].

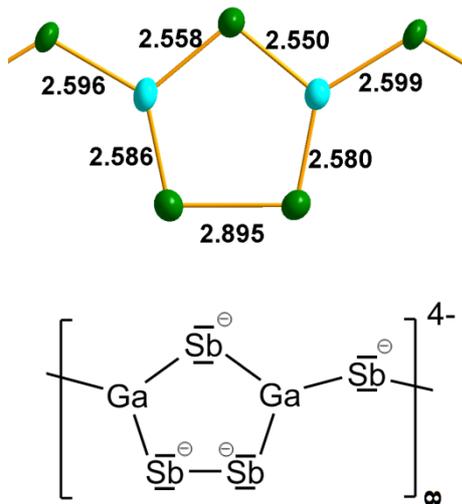


Abbildung 3.1.1: Das Anion $^{1-}_{\infty}[(\text{Ga}_2\text{Sb}_3\text{Sb}_{2/2})^{4-}]$ in der Zintl-Phase Cs_2GaSb_2 , der ersten Verbindung mit Gallium in trigonal planarer Umgebung. Die Bindungslängen sind in Å angegeben.

Vier Jahre später gelang es G. Cordier und H. Ochmann in den Verbindungen $\text{K}_{20}\text{Ga}_6\text{As}_{12,66}$ und $\text{K}_{20}\text{Ga}_6\text{Sb}_{12,66}$ erstmals, eine solche Koordination mit Gallium auch in isolierten Anionenteilstrukturen zu realisieren^[20]. In der Arbeitsgruppe H. G. von Schnering wurde zur selben Zeit mit der Verbindung $\text{Cs}_6\text{Ga}_2\text{P}_4$ eine weitere Verbindung dieses Typs erhalten^[21]. Im

Jahr 1991 wurde von dort diese trigonal-planare Umgebung in den Verbindungen Cs_6AlSb_3 und Cs_6InAs_3 für zwei weitere Elemente der dritten Hauptgruppe verwirklicht^{[22][23]}.

Bei der Betrachtung einer Übersicht der bislang bekannten isolierten Thioborat-Anionen, fällt auf, dass sich alle diese Zintl-Anionen von isoliert vorliegenden Anionen in Thioboraten ableiten lassen. Dabei wird das Chalkogenid S^{2-} durch die iso(valenz)elektronischen Pentelide P^{3-} , As^{3-} , Sb^{3-} oder Bi^{3-} ersetzt. Alle oben erwähnten Zintl-Phasen leiten sich von den in Abb. 3.1.2 dargestellten Thioboraten SmBS_3 , $\text{Cs}_2\text{B}_2\text{S}_4$, $\text{Na}_3\text{B}_3\text{S}_6$ oder $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$ ab^{[24][25][26][27]}.

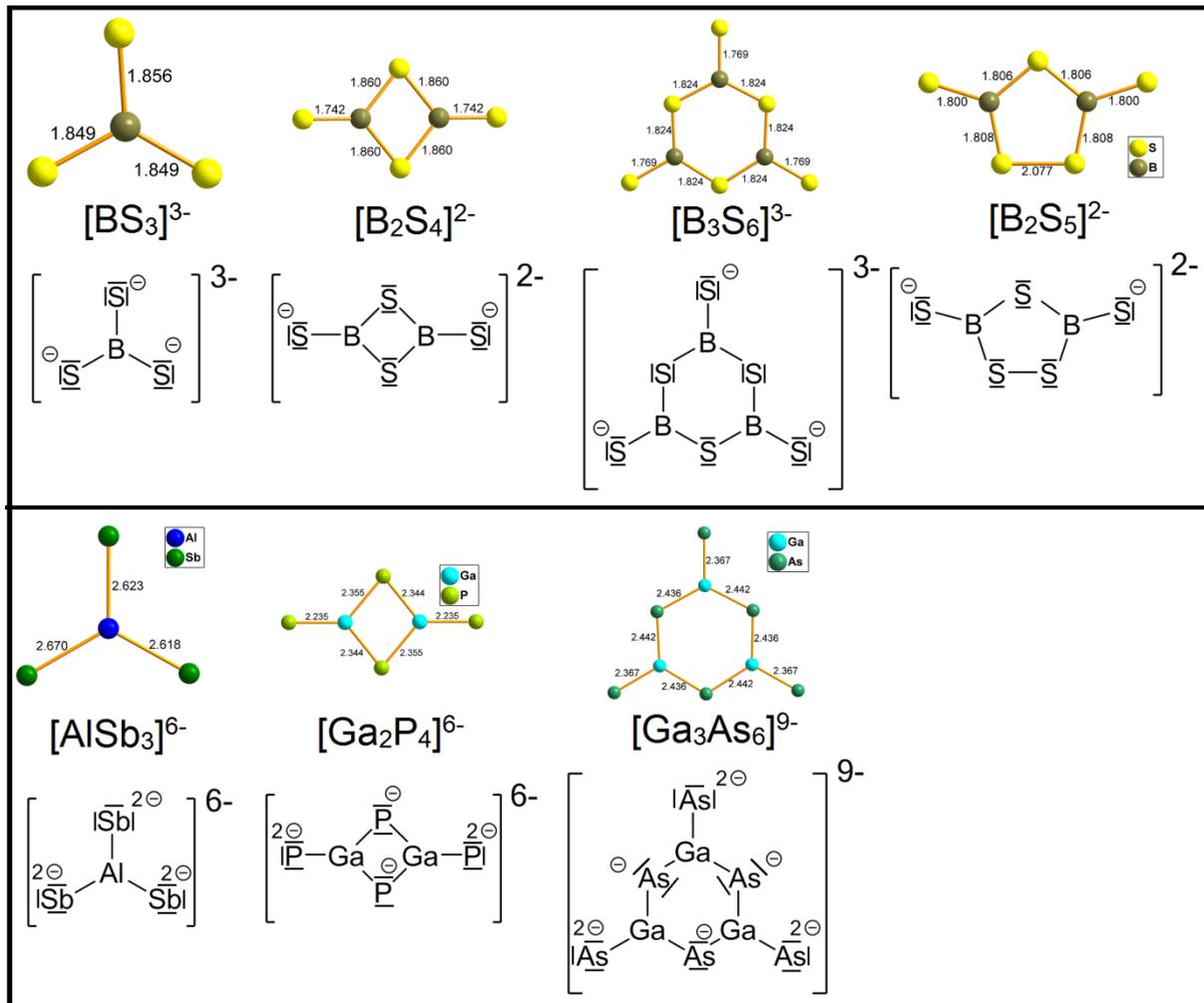


Abbildung 3.1.2: Übersicht bislang bekannter, isolierter Anionen in Thioboraten und deren älteste bekannte isovalenzelektronische analoge Zintl-Anionen. Das Anion $[B_2S_5]^{2-}$ konnte bislang nicht in Form eines isovalenzelektronischen Zintl-Anions erhalten werden.

Alleine für das Anion $[B_2S_5]^{2-}$ gab es bislang noch kein analoges, isoliertes Zintl-Anion. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, mit der Synthese der Zintl-Phase $Cs_8Ga_2Bi_6$, welche das bislang für diese Hauptgruppen unbekannte Anion $[Ga_2Bi_5]^{7-}$ (Abb. 3.1.3) enthält, exakt diese Lücke zu füllen. Hier schließt sich gewissermaßen ein Kreis, da dieses Anion sich durchaus als isolierte Form des komplexen Anionenteilverbandes aus der Anfangs beschriebenen Verbindung Cs_2GaSb_2 , also der ersten Zintl-Phase mit trigonal-planar umgebenem Trielatom, begreifen lässt. Formal wurde hierbei die verkettende Ga-Sb-Bindung zwischen zwei Fünfringen durch den nucleophilen Angriff eines Sb^{3-} -Ions gespalten, so dass zwei isolierte Fünfringe mit jeweils zwei terminalen Sb-Atomen entstehen.

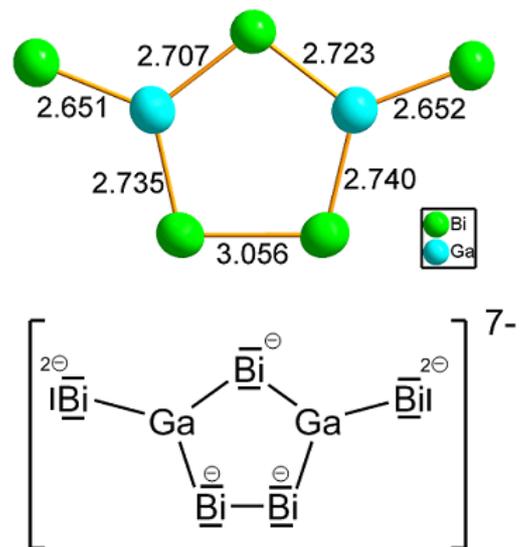


Abbildung 3.1.3: Das Anion $[Ga_2Bi_5]^{7-}$ der Zintl-Phase $Cs_8Ga_2Bi_6$, die im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisiert werden konnte.

3.2 Ternäre Zintl-Phasen im System Alkalimetall-Triell-Pentell

3.2.1 Übersicht literaturbekannter Verbindungen

In Tabelle 3.2.1 sind alle bislang bekannten ternären Zintl-Phasen der Zusammensetzung Alkalimetall-Triell-Pentell tabellarisch aufgelistet. Obwohl die Kristallstrukturen solcher ternärer Zintl-Phasen sehr vielfältig sind, treten einige Strukturtypen häufiger auf. Verschiedene große Zahlen in Tabelle 3.2.1 stehen für verschiedene Strukturtypen, die Indizes nummerieren verschiedene Vertreter isotypen Strukturen durch. Eine Null steht hier für eine einzelne Kristallstruktur, von der bislang kein isotyper Vertreter bekannt ist. Die literaturbekannten Verbindungen sind dabei nicht, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen grün hinterlegt. Eine detaillierte Übersicht der Summenformeln und Strukturformeln dieser Verbindungen findet sich weiter unten in diesem Kapitel in den Tabellen 3.2.2 bis 3.2.5. Dort wird auf die in Tabelle 3.2.1 vorgestellten Zahlen Bezug genommen.

Tabelle 3.2.1: Übersicht aller bislang bekannten ternären Zintl-Phasen des Systems Alkalimetall-Triell-Pentell. Grün hinterlegt sind die im Rahmen dieser Arbeit erstmals erhaltenen Verbindungen. Verschiedene große Zahlen weisen auf verschiedene Strukturtypen hin, die tiefgestellten Indizes nummerieren die Vertreter eines mehrfach auftretenden Strukturtyps durch. Eine Null steht hierbei für einen Strukturtyp mit nur einem bekannten Vertreter. Eine detaillierte Übersicht der einzelnen Verbindungen und ihres strukturellen Aufbaus ist in den Tabellen 3.2 bis 3.5 gegeben.

	Arsen	Antimon	Bismut
Na-Al	1 ₁ , 14 ₀	1 ₅ , 21 ₀	
K-Al	15 ₀ , 19 ₀	1 ₆ , 6 ₁	2 ₃
Rb-Al		3 ₂	3 ₅
Cs-Al	4 ₁	3 ₃	
Na-Ga	1 ₂ , 5 ₁	22 ₀	
K-Ga	1 ₃ , 10 ₁ , 2 ₁ , 9 ₁	1 ₇ , 2 ₂ , 6 ₂ , 7 ₁ , 23 ₀	2 ₄
Rb-Ga	9 ₂	7 ₂	2 ₅
Cs-Ga	4 ₂	3 ₄ , 17 ₀	2 ₆ , 12 ₀
Na-In	8 ₁	1 ₈ , 8 ₂	24 ₀ , 25 ₀
K-In	1 ₄ , 5 ₂ , 20 ₀	1 ₉ , 18 ₀	11 ₁ , 26 ₀
Rb-In	10 ₂	1 ₁₀	11 ₂
Cs-In	3 ₁ , 13 ₀ , 16 ₀	1 ₁₁	27 ₀

Zu erkennen ist, dass die Phasen mit Arsen und Antimon schon sehr intensiv untersucht wurden, während mit Bismut bislang erst fünf Phasen, diese ausnahmslos Indium als Triell enthaltend, veröffentlicht wurden.

Die arsenhaltigen ternären Zintl-Phasen wurden in den 1980er Jahren von H. Schäfer und G. Cordier intensiv erforscht. Hier existierte lediglich in den Systemen Rubidium-Aluminium-Arsen und Rubidium-Indium-Arsen noch keine literaturbekannte Verbindung. Bei den antimonhaltigen Phasen tritt in jedem System mindestens eine literaturbekannte ternäre Phase auf. Auch diese stammen fast ausschließlich von H. Schäfer und G. Cordier. Mit den entsprechenden bismuthaltigen Phasen haben sich bislang nur Sevov et. al. Anfang des 21. Jahrhunderts beschäftigt^[15]. Hier waren noch keinerlei aluminium- oder galliumhaltige Verbindungen bekannt. Diese Lücken zu vervollständigen war das Hauptziel dieser Arbeit.

Da die phasenreine Synthese derartiger Verbindungen meist mit großen Problemen verbunden ist (vgl. Kapitel 2, „Synthesebedingungen“), stöchiometrische Ansätze also nicht zwingend zu den erwarteten Ergebnissen führen, wurde sich im Rahmen dieser Arbeit auf solche Systeme konzentriert, in denen noch keine ternären Verbindungen veröffentlicht wurden.

3.2.2 Struktur motive

Im Folgenden sind die ternären Zintl-Phasen der Zusammensetzung Alkalimetall-Triell-Pentel nach ihren Strukturtypen geordnet.

Auffällig ist, dass Verbindungen der in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten Zusammensetzungen Alkalimetall-Gallium-Bismut und Alkalimetall-Aluminium-Bismut ausschließlich trigonal koordinierte, isolierte Zintl-Anionen bilden (vgl. Tabelle 3.2.2).

Tabelle 3.2.2: Übersicht aller ternärer Zintl-Phasen der Zusammensetzung Alkalimetall-Triell-Pentel, deren Anionenteilstruktur isolierte Zintl-Anionen enthält, sowie die zugehörige Raumgruppe und die Gitterkonstanten. Die Zahlen in der ersten Spalte beziehen sich auf die Tabelle 3.2.1. Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierten Verbindungen sind grün markiert.

	Verbindung	RG	a	b	c	α	β	γ
2 ₁	K₂₀Ga₆As_{12.66} ^[20]	<i>P6₃/m</i>	16,8	16,8	5,2	90,0	90,0	120,0
2 ₂	K₂₀Ga₆Sb_{12.66} ^[20]	<i>P6₃/m</i>	17,8	17,8	5,4	90,0	90,0	120,0
2 ₃	K₁₀Al₃Bi_{6.33}	<i>P6₃/m</i>	18,1	18,1	5,5	90,0	90,0	120,0
2 ₄	K₁₀Ga₃Bi_{6.33}	<i>P6₃/m</i>	18,1	18,1	5,5	90,0	90,0	120,0
2 ₅	Rb₁₀Ga₃Bi_{6.33}	<i>P6₃/m</i>	18,6	18,6	5,7	90,0	90,0	120,0
2 ₆	Cs₁₀Ga₃Bi_{6.33}	<i>P6₃/m</i>	19,0	19,0	6,0	90,0	90,0	120,0
3 ₁	Cs₆InAs₃ ^[23]	<i>P2₁/m</i>	10,5	6,4	12,2	90,0	101,3	90,0
3 ₂	Rb₆AlSb₃ ^[28]	<i>P2₁/m</i>	10,6	6,3	12,4	90,0	100,7	90,0
3 ₃	Cs₆AlSb₃ ^[22]	<i>P2₁/m</i>	10,8	6,5	12,7	90,0	101,0	90,9
3 ₄	Cs₆GaSb₃ ^[29]	<i>P2₁/m</i>	10,6	6,5	12,7	90,0	101,1	90,0
3 ₅	Rb₆AlBi₃	<i>P2₁/m</i>	10,8	6,3	12,5	90,0	100,9	90,0
4 ₁	Cs₃AlAs₂ ^[30]	<i>P2₁/c</i>	11,5	8,8	19,5	90,0	99,7	90,0
4 ₂	Cs₃GaAs₂ ^[31]	<i>P2₁/c</i>	11,4	8,6	19,5	90,0	99,2	90,0
5 ₁	Na₆GaAs₃ ^[32]	<i>P1</i>	8,1	8,2	17,3	94,2	94,8	119,8
5 ₂	K₆InAs₃ ^[33]	<i>P1</i>	9,1	9,1	19,6	94,2	94,4	119,9
12 ₀	Cs₈Ga₂Bi₆	<i>Pcbm</i>	6,3	15,7	29,8	90,0	90,0	90,0
13 ₀	Cs₇In₃As₆ ^[34]	<i>P1</i>	8,8	9,7	14,7	85,5	85,9	86,4

Dies lässt darauf schließen, dass ein großes Radienverhältnis Alkalimetall/Triell bzw. Triell/Pentel eine trigonal-planare Koordination des Triellatoms begünstigt oder sogar erfordert. Bei Alkalimetall-Indium-Bismut-Verbindungen oder Alkalimetall-Gallium-Arsen(Antimon)-Verbindungen ist eine tetraedrische Koordination der Normalfall. Hier lässt sich die gegenteilige Beobachtung machen, dass ein möglichst kleines Radienverhältnis Alkalimetall-Triell bzw. Triell-Pentel zu einer tetraedrischen Koordination und somit zu räumlichen Anionenteilstrukturen wie Ketten, Schichten oder sogar Raumnetzen führt.

Tabelle 3.2.3: Übersicht aller ternärer Zintl-Phasen der Zusammensetzung Alkalimetall-Triell-Pentel, deren Anionenteilstruktur eine Schichtstruktur bildet, sowie die zugehörige Raumgruppe und die Gitterkonstanten. Die Zahlen in der ersten Spalte beziehen sich auf die Tabelle 3.2.1. Im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierte Verbindungen sind grün markiert.

	Verbindung	RG	a	b	c	α	β	γ
1 ₁	Na₂Al₂As₃ ^[35]	<i>P2₁/c</i>	13,1	6,7	14,4	90,0	90,0	90,0
1 ₂	Na₂Ga₂As₃ ^[36]	<i>P2₁/c</i>	13,2	6,7	14,5	90,0	90,2	90,0
1 ₃	K₂Ga₂As₃ ^[37]	<i>P2₁/c</i>	13,8	6,7	15,6	90,0	90,4	90,0
1 ₄	K₂In₂As₃ ^[38]	<i>P2₁/c</i>	14,3	7,1	15,8	90,0	90,3	90,0
1 ₅	Na₂Al₂Sb₃ ^[39]	<i>P2₁/c</i>	14,1	7,2	15,4	90,0	90,3	90,0
1 ₆	K₂Al₂Sb₃ ^[39]	<i>P2₁/c</i>	14,7	7,2	16,6	90,0	90,6	90,0
1 ₇	K₂Ga₂Sb₃ ^[40]	<i>P2₁/c</i>	14,7	7,2	16,6	90,0	90,5	90,0
1 ₈	Na₂In₂Sb₃ ^[41]	<i>P2₁/c</i>	14,6	7,5	15,6	90,0	90,0	90,0
1 ₉	K₂In₂Sb₃ ^[42]	<i>P2₁/c</i>	15,3	7,5	16,8	90,0	90,5	90,0
1 ₁₀	Rb₂In₂Sb₃ ^[43]	<i>P2₁/c</i>	15,6	7,6	17,4	90,0	90,6	90,0
1 ₁₁	Cs₂In₂Sb₃ ^[44]	<i>P2₁/c</i>	15,8	7,6	17,9	90,0	90,7	90,0
10 ₁	K₃Ga₃As₄ ^[45]	<i>Pnna</i>	6,6	14,8	10,6	90,0	90,0	90,0
10 ₂	Rb₃In₃As₄	<i>Pnna</i>	7,1	15,8	11,3	90,0	90,0	90,0

Beispielsweise handelt es sich beim Na₂Al₂Sb₃-Strukturtyp, welcher Schichten aus kantenverknüpften AlSb₄-Tetraedern ausbildet, um den mit Abstand häufigsten Strukturtyp bei den ternären Zintl-Phasen der entsprechenden Hauptgruppenelemente. Fast jede dritte ternäre Zintl-Phase A-Tr-Pn (Pn = As, Sb) kristallisiert in diesem Strukturtyp, weshalb auch eine Abbildung der Elementarzelle an dieser Stelle gerechtfertigt ist (Abb. 3.2.1). Für das schwerste Pentel Bismut ist dieser Strukturtyp (wie mit den kleinen Trielen Aluminium und Gallium jede tetraedrische Koordination) hingegen völlig unbekannt.

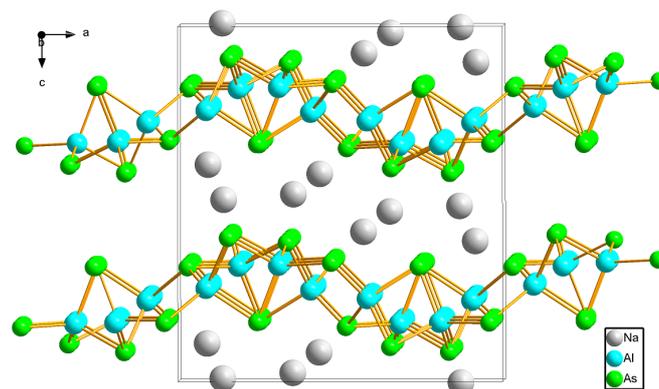


Abbildung 3.2.1: Die erweiterte Elementarzelle der Verbindung Na₂Al₂As₃, die den mit Abstand meistvertretenen Strukturtyp dieser Verbindungsklasse darstellt. Die Anionenteilstruktur besteht aus Schichten aus kantenverknüpften AlSb₄-Tetraedern.

Mit dem kleinsten Kation Na⁺ ist nur eine einzige Phase mit isolierter, trigonal-planarer Koordination der Anionenteilstruktur bekannt, welche aber gleichzeitig mit As³⁻ auch das kleinste Anion enthält (Na₆GaAs₃).

Dies ist eine mögliche Erklärung, warum es trotz intensivster Bemühungen im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang, Phasen der Zusammensetzung Natrium-Gallium-Bismut oder Natrium-Aluminium-Bismut zu synthetisieren. Hier widersprechen sich die Tendenzen, dass ein möglichst kleines Alkalimetall wie Natrium zu einer tetraedrischen, ein möglichst großes Pentel wie Bismut hingegen zu einer trigonal-planaren Koordination des Zintl-Anions neigt. Möglicherweise gibt es keinen günstigen Strukturtyp, der diese beiden entgegengesetzten Tendenzen realisieren kann. Stattdessen lassen sich als Produkte solcher Synthesen nur binäre intermetallische Phasen verschiedener Zusammensetzung identifizieren.

Ein weiterer Grund könnte im vergleichsweise hohen Schmelzpunkt der binären Natrium-Bismut-Phasen liegen (vgl. Phasendiagramm im Anhang A5.1). Möglicherweise liegt die für eine homogene Schmelze der Edukte bzw. Zwischenprodukte benötigte Reaktionstemperatur für natriumhaltige Verbindungen über der Zersetzungstemperatur der potentiellen ternären Phase.

Tabelle 3.2.4: Übersicht aller ternärer Zintl-Phasen der Zusammensetzung Alkalimetall-Triel-Pentel, deren Anionenteilstruktur Ketten bildet, sowie die zugehörige Raumgruppe und die Gitterkonstanten. Die Zahlen in der ersten Spalte beziehen sich auf die Tabelle 3.2.1.

	Verbindung	RG	a	b	c	α	β	γ
6 ₁	KAlSb₄ ^[46]	<i>Pnma</i>	10,4	4,2	17,9	90,0	90,0	90,0
6 ₂	KGaSb₄ ^[47]	<i>Pnma</i>	10,3	4,2	17,8	90,0	90,0	90,0
7 ₁	K₂GaSb₂ ^[48]	<i>Pnma</i>	15,1	10,4	9,1	90,0	90,0	90,0
7 ₂	Rb₂GaSb₂ ^[49]	<i>Pnma</i>	15,4	10,8	9,3	90,0	90,0	90,0
8 ₁	Na₃InAs₂ ^[50]	<i>P2₁/c</i>	9,7	7,5	15,7	92,6	90,0	90,0
8 ₂	Na₃InSb₂ ^[51]	<i>P2₁/c</i>	10,3	7,9	16,7	90,0	92,6	90,0
9 ₁	K₂GaAs₂ ^[52]	<i>P2₁/n</i>	10,5	14,4	8,9	90,0	110,2	90,0
9 ₂	Rb₂GaAs₂ ^[53]	<i>P2₁/n</i>	10,9	14,8	8,9	90,0	108,4	90,0
14 ₀	Na₃AlAs₂ ^[54]	<i>lbam</i>	13,6	6,9	6,2	90,0	90,0	90,0
15 ₀	K₃AlAs₂ ^[55]	<i>P1</i>	9,1	12,2	15,6	96,8	106,9	108,4
16 ₀	Cs₅In₃As₄ ^[56]	<i>P2₁/c</i>	17,1	12,3	18,1	90,0	117,2	90,0
17 ₀	Cs₂GaSb₂ ^[57]	<i>Pnma</i>	18,1	11,2	8,4	90,0	90,0	90,0
18 ₀	K₁₀In₅Sb₉ ^[58]	<i>P2₁/n</i>	16,7	12,6	17,7	90,0	116,9	90,0

Tabelle 3.2.5: Übersicht aller ternärer Zintl-Phasen der Zusammensetzung Alkalimetall-Triell-Pentel, deren Anionenteilstruktur eine Raumnetzstruktur bildet, sowie die zugehörige Raumgruppe und die Gitterkonstanten. Die Zahlen in der ersten Spalte beziehen sich auf die Tabelle 3.1. Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierten Verbindungen sind grün markiert.

	Verbindung	RG	a	b	c	α	β	γ
11 ₁	K₇In₄Bi₆ ^[15]	<i>P4₃</i>	9,7	9,7	17,5	90,0	90,0	90,0
11 ₂	Rb₇In₄Bi₆	<i>P4₃</i>	9,9	9,9	17,9	90,0	90,0	90,0
19 ₀	K₃Al₂As₃ ^[59]	<i>P2₁/m</i>	10,5	5,9	7,5	110,5	90,0	90,0
20 ₀	K₃In₂As₃ ^[60]	<i>Cmca</i>	19,8	6,8	14,9	90,0	90,0	90,0
21 ₀	Na₇Al₂Sb₅ ^[61]	<i>P2₁/m</i>	8,2	13,6	7,7	90,0	118,0	90,0
22 ₀	Na₂Ga₃Sb₃ ^[62]	<i>Pnma</i>	26,9	4,3	7,2	90,0	90,0	90,0
23 ₀	KGaSb₂ ^[63]	<i>Cmca</i>	7,7	18,1	29,6	90,0	90,0	90,0
24 ₀	Na₃In₂Bi₃ ^[15]	<i>Pnma</i>	8,1	4,7	9,2	90,0	90,0	90,0
25 ₀	Na₉In₃Bi₆ ^[15]	<i>P2₁/c</i>	18,8	9,2	12,7	90,0	98,6	90,0
26 ₀	K₁₁In₆Bi₉ ^[15]	<i>P1</i>	12,1	13,4	13,7	76,7	64,1	75,7
27 ₀	Cs₇In₄Bi₆ ^[64]	<i>P1</i>	10,1	10,2	27,6	94,5	91,5	90,2

Aus den beschriebenen strukturellen Beobachtungen lassen sich als Fazit drei Erkenntnisse für die Umgebung des Triels ableiten:

- 1) Natrium als kleinstes Kation führt fast immer zu einer tetraedrischen Umgebung, während für Kalium, Rubidium und Caesium auch trigonal-planar umgebene Trielatome gefunden werden.
- 2) Indium als größtes Triell führt fast immer zu einer tetraedrischen Umgebung, während für Gallium und Aluminium auch trigonal-planare Koordinationen auftreten.
- 3) Bismut führt fast immer zu einer trigonal-planaren Koordination, während mit Arsen und Antimon meist tetraedrisch umgebene Trielatome gefunden werden.

Dies lässt den Schluss zu, dass das Radienverhältnis des Triels zu den anderen beiden Atomen einen erheblichen Einfluss auf die Struktur hat. Die wenigen Ausnahmen neigen zur Bildung auffällig unsymmetrischerer Strukturtypen als die übrigen Verbindungen. Beispielsweise kristallisiert Na₆GaAs₃, in dessen Anionenteilstruktur trigonal-planar umgebene Ga-Atome auftreten, trotz recht kleiner Verhältnisse der Ionenradien der drei beteiligten Elemente, triklin.

4. Bistlang unbekannte ternäre Zintl-Phasen

4.0 Legende

Um die Übersichtlichkeit dieser Arbeit zu gewährleisten, werden im folgenden Kapitel bei Bildern von Elementarzellen und Teilstrukturen für alle Elemente konsequent die selben Farben verwendet. Diese sind in Abb. 4.0.1 abgebildet:

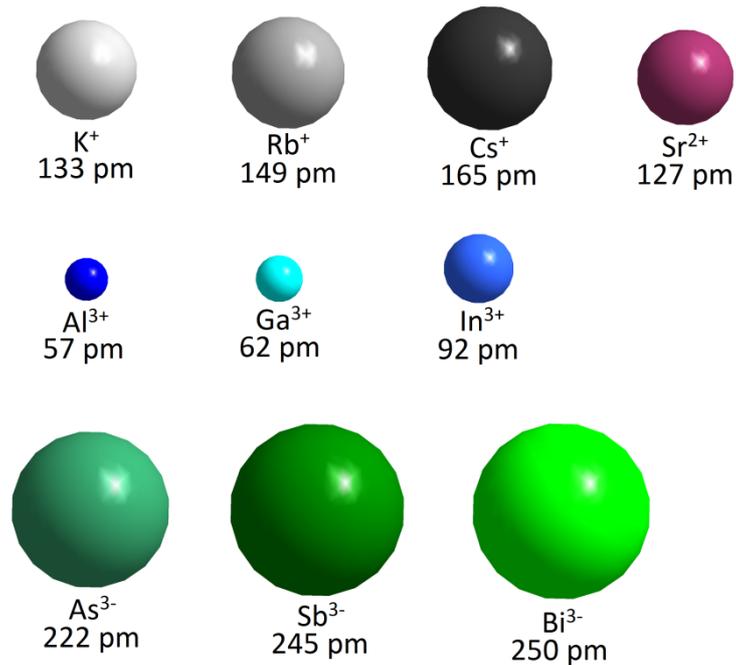


Abbildung 4.0.1: Darstellung der in dieser Arbeit für Elementarzellen und Teilstrukturen verwendeten Farben der verschiedenen Ionen. Die Größenverhältnisse der Abbildungen entsprechen den Größenverhältnissen der entsprechenden Ionenradien.

Wenn nicht anders angegeben, sind die Atome in allen folgenden Abbildungen als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90 % dargestellt. Die Atomabstände in den folgenden Abbildungen sind grundsätzlich in Ångström angegeben.

4.1 Rb₆AlBi₃

4.1.1 Synthese

630 mg (7,37 mmol) Rubidium, 25 mg (0,93 mmol) Aluminium und 680 mg (3,25 mmol) Bismut wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in einen Niob-Tiegel mit Deckel gegeben. Dieser wurde unter Argonatmosphäre in einen graphitierten Quarz-Schlenk Kolben eingebracht und 30 Minuten in einem Röhrenofen bei 700 °C belassen.

Es wurde ein graues Pulver erhalten, in dem metallisch glänzende, plättchenförmige, kompakte Reguli zu erkennen waren (vgl. Abb. 4.1.1). Diese sind extrem empfindlich gegen Wasser und zersetzen sich an Luft unter heftiger Reaktion.

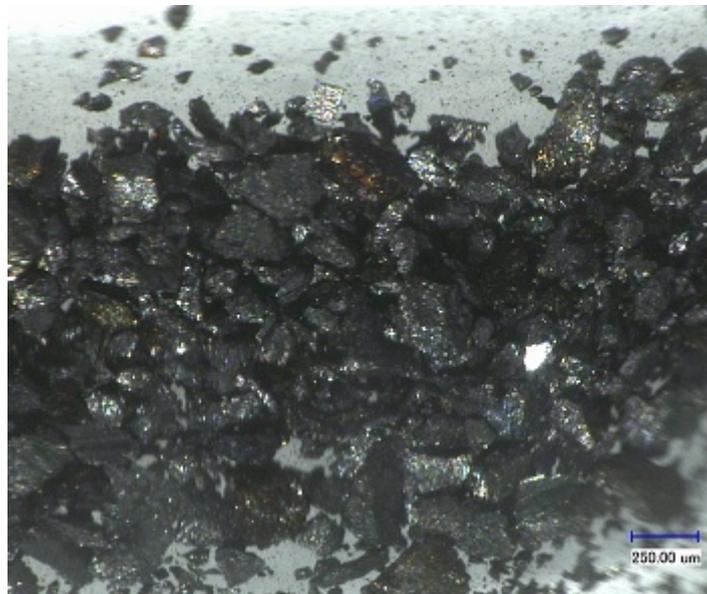


Abbildung 4.1.1: Mikroskopische Aufnahme des als Produkt erhaltenen Phasengemisches bei der Synthese von Rb₆AlBi₃

Die Zusammensetzung von Rb₆AlBi₃ konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen Spotmessungen möglich waren. Tabelle 4.1.1 gibt die Mittelwerte dieser Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die Zusammensetzung Rb₆AlBi₃ berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten, eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des vermessenen Kristalls sowie das Spektrum befinden sich im Anhang (Kapitel A2.1.4).

Tabelle 4.1.1: Vergleich zwischen den für die Summenformel Rb₆AlBi₃ berechneten und den im EDX gemessenen Werten einer Elementanalyse in Atomprozent.

Element	Rb L	Al K	Bi M
gemessen	64,29	11,50	24,21
berechnet	60,00	10,00	30,00

Weitere EDX-Messungen weisen darauf hin, dass zusätzlich diverse binäre Phasen des Systems Rubidium-Bismut verschiedenster Zusammensetzung vorliegen. Im entsprechenden Pulverdiffraktogramm ist neben den Reflexen der Verbindung Rb_6AlBi_3 auch Rb_3Bi zu erkennen. Desweiteren ist aber ein deutlicher amorpher Anteil zu sehen, der vermutlich durch die weiteren erwähnten binären Phasen zustande kommt.

Die physikalischen Messdaten sowie die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturbestimmung dieser Verbindung befinden sich im Anhang. Tabelle 4.1.2 bietet eine Übersicht.

Tabelle 4.1.2: Übersicht der im Anhang befindlichen Daten zu Rb_6AlBi_3 .

Anhang Rb_6AlBi_3	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A2.1.1	-103-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A2.1.2	-104-
Pulverdiffraktogramm	A2.1.3	-105-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A2.1.4	-106-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A2.1.5	-107-

4.1.2 Struktur

Die Verbindung Rb_6AlBi_3 kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11) im Cs_6InAs_3 -Strukturtyp, der erstmals von G. Cordier und W. Blase beschrieben wurde^[23].

Die bislang bekannten Vertreter dieses Strukturtyps sind in Tabelle 4.1.3 aufgelistet. Das strukturbestimmende Motiv dieses Strukturtyps sind trigonal-planare, isolierte $[\text{AlBi}_3]^{6-}$ -Zintl-Anionen.

Zwei weitere Zintl-Phasen, Na_6GaAs_3 und K_6InAs_3 , enthalten isovalenzelektronische Zintl-Anionen $[\text{GaAs}_3]^{6-}$ bzw. $[\text{AlAs}_3]^{6-}$ gleichen Aufbaus. Diese Verbindungen kristallisieren jedoch in deutlich größeren Elementarzellen in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (ein Bild der Elementarzelle befindet sich im Anhang (A6.2)).

Tabelle 4.1.3: Die Gitterkonstanten aller bislang bekannten, zu Rb_6AlBi_3 isotypen Verbindungen. Zur besseren Vergleichbarkeit sei erwähnt, dass die literaturbekannten Verbindungen (grau hinterlegt) bei 293 K und das im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte Rb_6AlBi_3 bei 123 K vermessen wurde.

	Cs_6InAs_3 ^[23]	Rb_6AlSb_3 ^[28]	Cs_6AlSb_3 ^[22]	Cs_6GaSb_3 ^[29]	Rb_6AlBi_3
$a/\text{Å}$	10,47	10,62	10,84	10,86	10,77
$b/\text{Å}$	6,36	6,26	6,51	6,49	6,30
$c/\text{Å}$	12,21	12,38	12,71	12,73	12,51
$\beta/^\circ$	101,27	100,71	100,95	101,12	100,90

In diesem Strukturtyp werden die Aluminiumatome trigonal planar von drei Bismutatomen umgeben. Diese $[\text{AlBi}_3]^{6-}$ -Einheiten lassen sich von den isovalenzelektronischen $[\text{BS}_3]^{3-}$ -Anionen der entsprechenden Thioborate (beispielsweise Li_3BS_3 ^[24]) ableiten (vgl. Abb. 4.1.2).

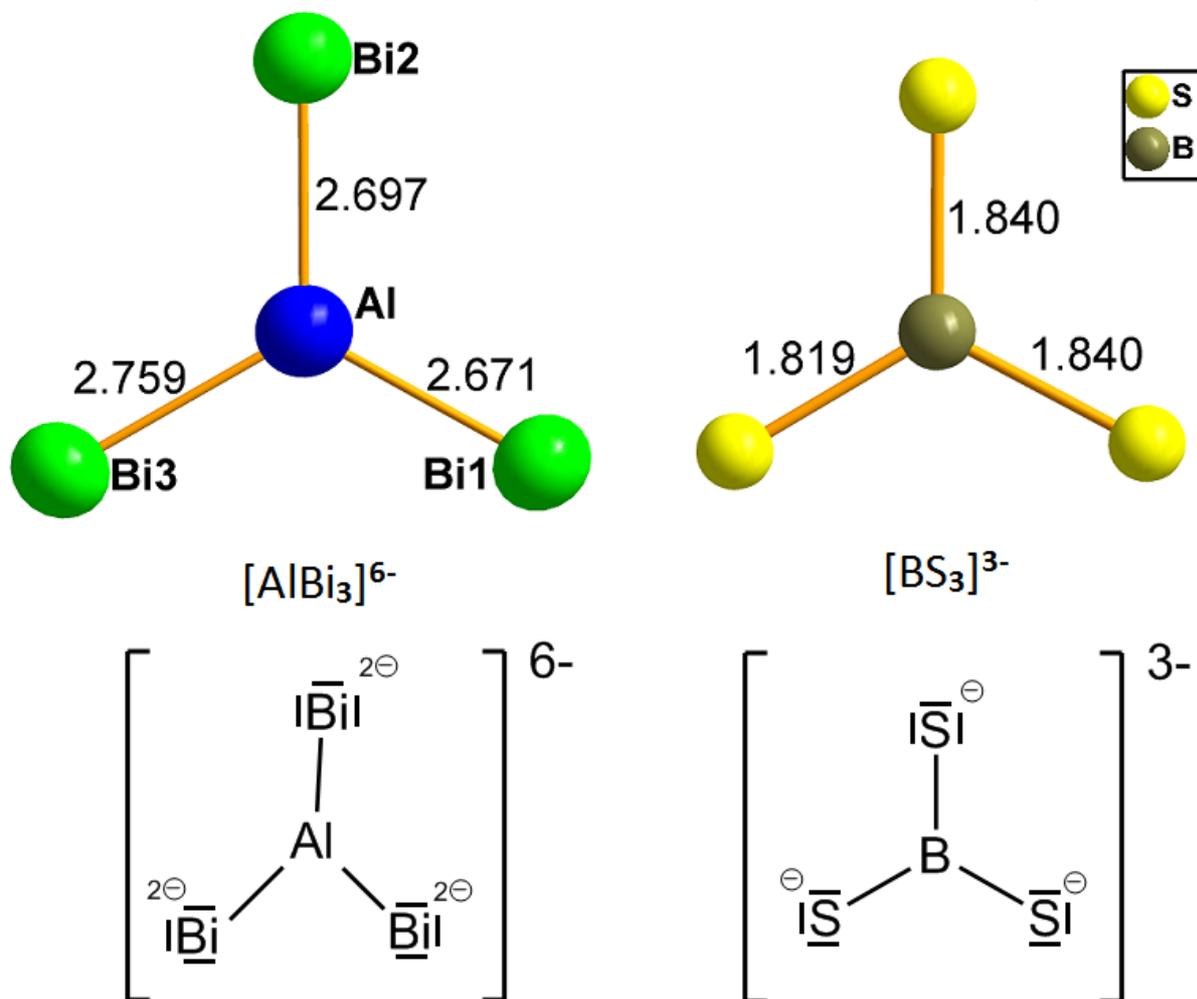


Abbildung 4.1.2: Vergleich des $[\text{AlBi}_3]^{6-}$ -Anions aus der Verbindung Rb_6AlBi_3 mit dem $[\text{BS}_3]^{3-}$ -Anion des Thioborates Li_3BS_3 . Beide Anionen haben 24 Valenzelektronen und lassen sich somit vom Carbonat-Anion ableiten (vgl. Abb. 4.1.3). Jeder Bindung kann formal wie bei diesem ein Doppelbindungsanteil von $1/3$ zugerechnet werden, weshalb die Bindungslängen zwischen denen von Einfachbindungen und denen von Doppelbindungen liegen.

Die Abstände zwischen Al und Bi in den trigonal-planaren Einheiten stimmen mit 2,67 Å bis 2,76 Å sehr gut mit den üblichen bei Zintl-Anionen dieser beiden Elemente beobachteten Abständen überein. Als Vergleich sei hier auf das Anion $[\text{Al}_3\text{Bi}_6]^{9-}$ der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Zintl-Phase $\text{K}_{10}\text{Al}_3\text{Bi}_{6,33}$ (s. Kapitel 4.2) verwiesen, in welchem die terminalen Bismutatome 2,64 Å und die verbrückenden Bismutatome 2,71 Å von den Aluminiumatomen entfernt sind. Zwei der drei Bindungen im $[\text{AlBi}_3]^{6-}$ -Anion liegen mit 2,69 Å bzw. 2,67 Å genau zwischen einer typischen Einfachbindung und einem Abstand mit Doppelbindungsanteilen. Deshalb bietet sich ein Vergleich mit den mesomeren Grenzformeln des Carbonats an (vgl. Abb. 4.1.3).

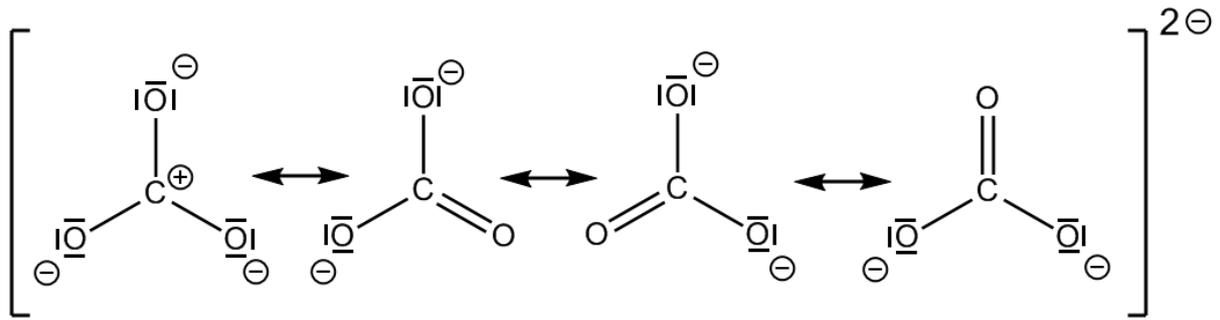


Abbildung 4.1.3: Mesomere Grenzformeln des Carbonat-Anions, welches mit 24 Valenzelektronen isovalenzelektronisch zu dem in Abb. 4.1.2 beschriebenen Zintl-Anion $[\text{AlBi}_3]^{6-}$ ist. Jeder C-O-Bindung kann formal 1/3 Doppelbindungsanteil zugerechnet werden.

Im Vergleich zur Summe der Atomradien von Aluminium und Bismut (2,98 Å) bzw. der Ionenradien von Al^{3+} und Bi^{3-} (3,07 Å) sind die Abstände stark verkürzt, weshalb von einer weitgehend kovalenten Anionenteilstruktur ausgegangen werden kann. Die Anionen sind planar und weisen annähernd D_{3h} -Symmetrie auf.

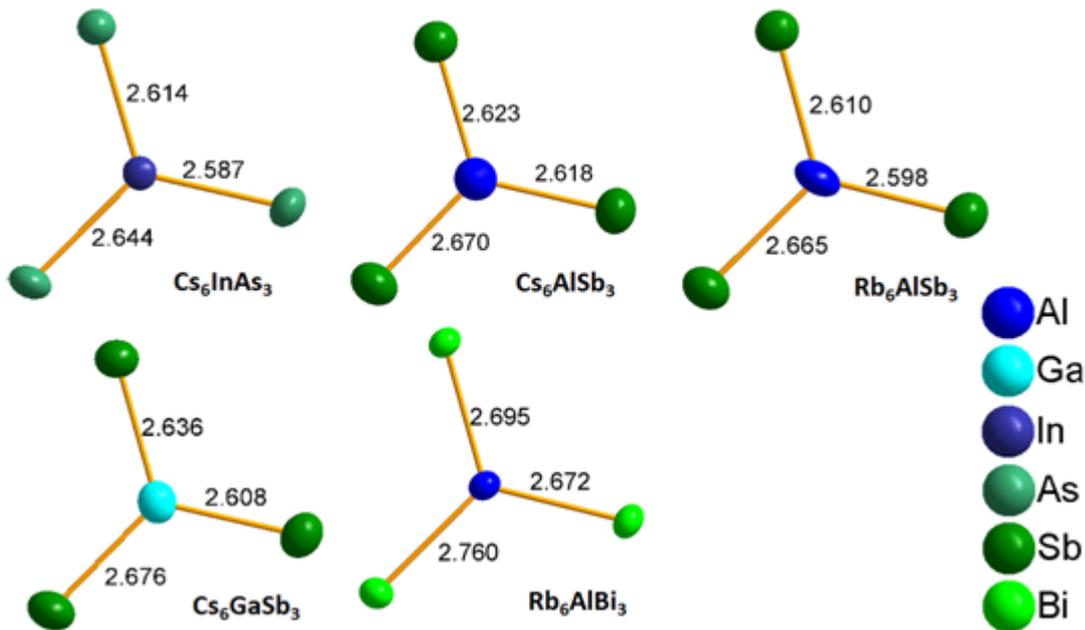


Abbildung 4.1.4: Vergleich aller Zintl-Anionen der bislang bekannten, zu Rb_6AlBi_3 isotypen Phasen mit Angaben der entsprechenden Bindungslängen.

Die Rb-Atome bilden trigonale Prismen, von denen jeweils vier in einer Ebene sich über ihre Seitenflächen zu trigonalen Superprismen verknüpfen. Im Zentrum jedes trigonalen Prismas liegt eines der vier Atome der $[\text{AlBi}_3]^{6-}$ -Anionen.

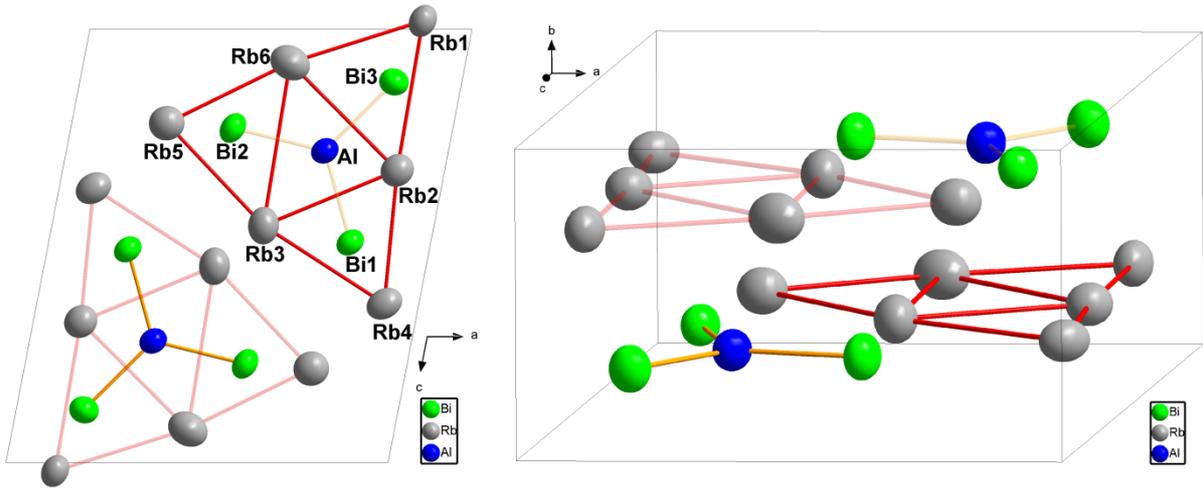


Abbildung 4.1.5: Elementarzelle von Rb_6AlBi_3 in einer Projektion entlang der kristallographischen b -Achse (links) und leicht verkippt in einer Projektion entlang der kristallographischen c -Achse (rechts). Die Stärke der gezeichneten Linien gibt die jeweilige Lage der Atome entlang der b -Achse an (fett = 0.25, transparent = 0.75). Die Rubidiumatome bilden trigonale Säulen entlang der kristallographischen b -Achse, die aus trigonalen Prismen aufgebaut sind. In den Zentren dieser trigonalen Prismen liegen die Atome des $[AlBi_3]^{6-}$ -Anions. Die benachbarten Säulen sind in b -Richtung um $\frac{1}{2}$ verschoben, so dass sich ein Inversionszentrum im Zentrum der Elementarzelle befindet.

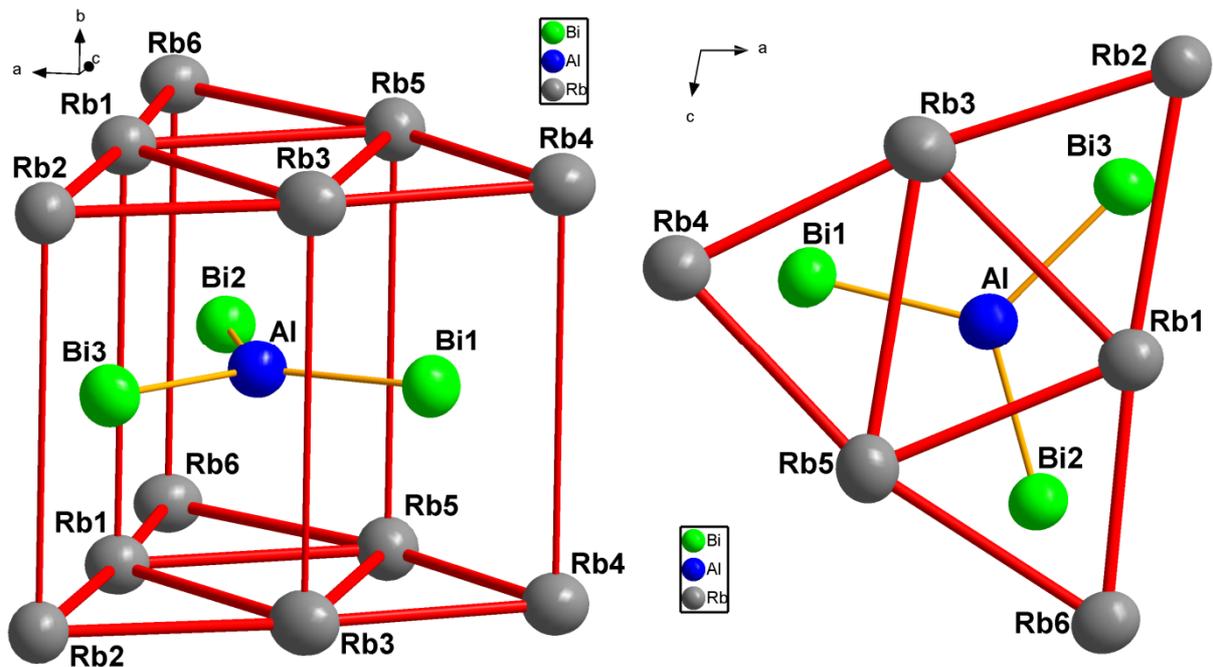


Abbildung 4.1.6: Jedes Atom der $[AlBi_3]^{6-}$ -Anionen liegt im Zentrum eines trigonalen Prismas aus sechs Rb^+ -Kationen (links). So bilden sich große gleichseitige Dreiecke, die sich zu unendlich langen, trigonalen Säulen entlang der kristallographischen b -Achse verknüpfen (rechts).

Die aus jeweils vier flächenverknüpften trigonalen Prismen bestehenden großen trigonalen Superprismen bilden unendlich lange Säulen entlang der kristallographischen b -Achse. Die benachbarten Säulen sind in b -Richtung um $\frac{1}{2}$ versetzt, was zu einer Elementarzelle mit zwei zueinander versetzten Prismenhälften mit einem Inversionszentrum zwischen diesen führt.

Auf den ersten Blick würde für die Umgebung der Bi-Atome die Koordinationszahl sieben erwartet, da diese in den Zentren der trigonalen Rb_6 -Prismen liegen und zusätzlich in den Zintl-Anionen an ein Aluminiumatom gebunden sind. Es ergeben sich allerdings zusätzlich für jedes Bi-Atom noch vier weitere Rb-Nachbarn, die zu jeweils zwei benachbarten Säulen gehören. Die hierbei auftretenden Abstände unterscheiden sich kaum von denen zu den Rb-Atomen innerhalb der Prismen. Die Umgebung jedes Bismutatoms besteht also aus zehn Rb-Atomen und einem Al-Atom, was zu einer Koordinationszahl von elf führt (vgl. Abb. 4.1.7).

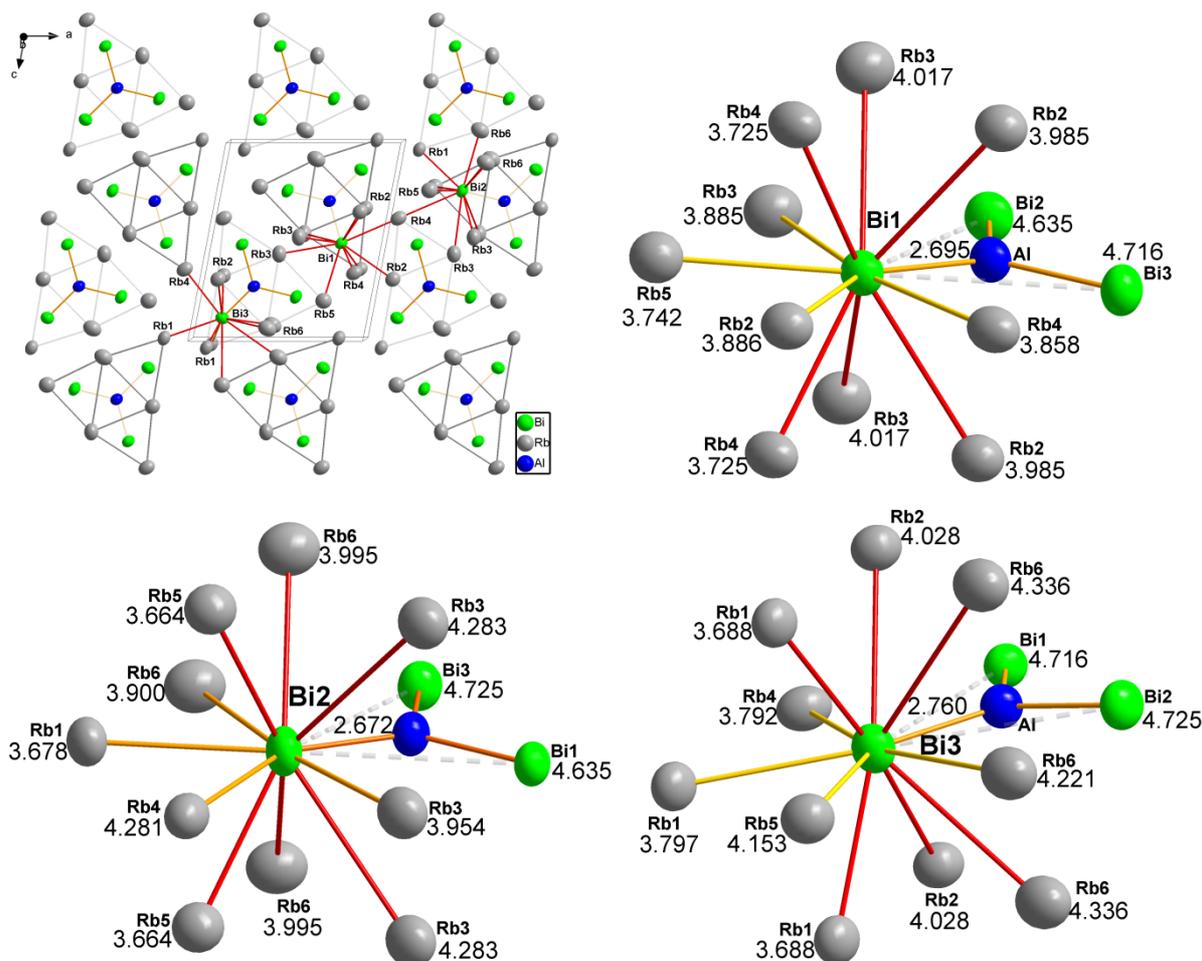


Abbildung 4.1.7: Die drei unabhängigen Bi-Atome in der Struktur von Rb_6AlBi_3 und ihre unmittelbare Koordinationssphäre. Alle drei Bismutlagen haben die Koordinationszahl 11, welche sich zusammensetzt aus 6 (Rb-Atome aus der trigonal prismatischen Umgebung, rot) + 4 (zu den Rb-Atomen in den benachbarten Säulen, gelb) + 1 (zu dem Aluminiumatom des jeweiligen Zintl-Anions, orange). Die Abstände zu den weiteren Bi-Atomen (grau gestrichelte Linien) sind mit $\sim 4,7 \text{ \AA}$ zu lang, um für die unmittelbare Koordinationssphäre eine Rolle zu spielen.

4.2 $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$, $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$, $Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$, $Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$

4.2.1 Synthesen

Die jeweiligen Edukte wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in einen Niob-Tiegel mit Deckel gegeben. Dieser wurde unter Argonatmosphäre in einen graphitierten Quarz-Schlenkkolben eingebracht, welcher senkrecht in einen Röhrenofen gehangen wurde.

Einwaagen, Temperaturen und Reaktionszeiten bei der Synthese der vier Verbindungen sind in Tabelle 4.2.1 aufgelistet.

Tabelle 4.2.1: Übersicht der Einwaagen, Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten bei der Synthese der Zintl-Phasen $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$, $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$, $Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$, $Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$.

	$K_{10}Al_3Bi_{6,33}$	$K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$	$Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$	$Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$
K_3Bi	500 mg (1.53 mmol)	500 mg (1.53 mmol)		
Rb			630 mg (7.37 mmol)	
Cs				1063 mg (8.00 mmol)
Al	150 mg (5.56 mmol)			
Ga		250 mg (3.59 mmol)	600 mg (8.61 mmol)	140 mg (2.00 mmol)
Bi			680 mg (3.25 mmol)	1150 mg (5.50 mmol)
T / °C	850	850	700	900
t / min	30	30	30	120

Es wurden in allen Fällen graue Pulver erhalten, in denen vereinzelt stäbchenförmige Kristalle zu erkennen waren (vgl. Abb. 4.2.1), die sich ausnahmslos schon an trockener Luft unter heftiger Reaktion zersetzten.

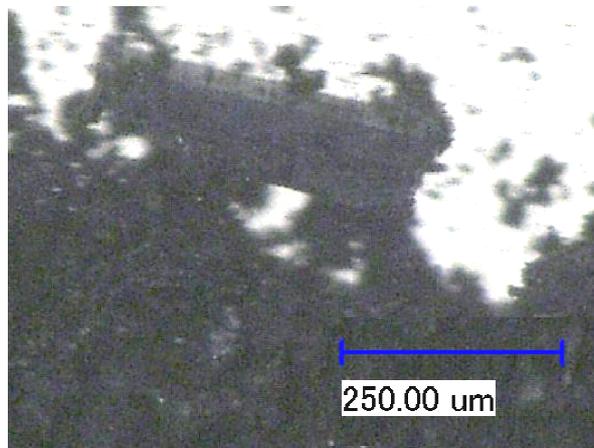


Abbildung 4.2.1: Mikroskopische Aufnahme des bei der Synthese von $Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ erhaltenen Phasengemisches. Im oberen Teil der Abbildung ist ein stäbchenförmiger Kristall zu erkennen.

Die Zusammensetzung der Verbindungen $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$, $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$, $Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ und $Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen Spotmessungen möglich waren. Die Tabellen 4.2.2 bis 4.2.5 geben die Mittelwerte dieser Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die jeweilige Zusammensetzung berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten, Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der vermessenen Kristalle sowie die jeweiligen Spektren befinden sich im Anhang (Kapitel A2.2.4).

Tabelle 4.2.2: Vergleich zwischen den für die Summenformel $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$ berechneten und den im EDX gemessenen Werten einer Elementanalyse in Atomprozent.

Element	K K	Al K	Bi M
gemessen	51,44	16,66	31,91
berechnet	51,73	15,52	32,75

Tabelle 4.2.3: Vergleich zwischen den für die Summenformel $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ berechneten und den im EDX gemessenen Werten einer Elementanalyse in Atomprozent.

Element	K K	Ga L	Bi M
gemessen	55,44	14,84	29,72
berechnet	51,73	15,52	32,75

Tabelle 4.2.4: Vergleich zwischen den für die Summenformel $Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ berechneten und den im EDX gemessenen Werten einer Elementanalyse in Atomprozent.

Element	Rb L	Ga L	Bi M
gemessen	52,99	11,29	35,71
berechnet	51,73	15,52	32,75

Tabelle 4.2.5: Vergleich zwischen den für die Summenformel $Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ berechneten und den im EDX gemessenen Werten einer Elementanalyse in Atomprozent.

Element	Cs L	Ga L	Bi M
gemessen	51,27	15,91	32,84
berechnet	51,73	15,52	32,75

Weitere EDX-Messungen weisen darauf hin, dass in allen Fällen Phasengemische erhalten wurden. In den entsprechenden Pulverdiffraktogrammen sind einige Nebenprodukte bzw. nicht abreagierte Edukte zu erkennen. In den Pulverdiffraktogrammen von $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$ und $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ sind KBi_2 und Bi identifizierbar, im Falle der Galliumverbindung zusätzlich K_3Bi . Im Pulverdiffraktogramm von $Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ sind die Reflexe von Rb_3Bi und Bi zu erkennen, bei $Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ die Reflexe von Cs_5Bi_4 und Bi. Zusätzlich scheinen in allen Fällen diverse binäre Phasen Alkalimetall-Bismut verschiedenster Zusammensetzung in nicht-kristalliner Form vorzuliegen.

Da die vier in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen isotyp sind, wird im folgenden stellvertretend für diesen Strukturtyp nur die Struktur von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ beschrieben. Die Bindungslängen und Winkel aller vier Verbindungen werden im Anhang in Tabellenform wiedergegeben. Die physikalischen Messdaten sowie die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturbestimmung der in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen befinden sich ebenfalls im Anhang. Tabelle 4.2.6 bietet eine Übersicht.

Tabelle 4.2.6: Übersicht der im Anhang befindlichen Daten zu $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$, $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$, $Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ und $Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$.

Anhang $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A2.2.1	-108-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A2.2.2	-110-
Pulverdiffraktogramm	A2.2.3	-114-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A2.2.4	-118-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A2.2.5	-122-
Anhang $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A2.2.1	-108-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A2.2.2	-111-
Pulverdiffraktogramm	A2.2.3	-115-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A2.2.4	-119-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A2.2.5	-122-
Anhang $Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A2.2.1	-109-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A2.2.2	-112-
Pulverdiffraktogramm	A2.2.3	-116-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A2.2.4	-120-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A2.2.5	-123-
Anhang $Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A2.2.1	-109-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A2.2.2	-113-
Pulverdiffraktogramm	A2.2.3	-117-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A2.2.4	-121-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A2.2.5	-123-

4.2.2 Struktur

Die Verbindungen $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$, $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$, $Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ und $Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ kristallisieren im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 176) im $K_{20}Ga_6As_{12,66}$ -Strukturtyp, der erstmals von G. Cordier und H. Ochmann beschrieben wurde^[20]. Bislang waren mit $K_{10}Ga_3As_{6,33}$ und $K_{10}Ga_3Sb_{6,33}$ zwei Vertreter dieses Strukturtyps bekannt. In den Originalarbeiten von Cordier und Ochmann wurden die verdoppelten Summenformeln $K_{20}Ga_6As_{12,66}$ und $K_{20}Ga_6Sb_{12,66}$ verwendet. Aufgrund der Zentrosymmetrie des Strukturtyps ist es aber ausreichend, den halben Zelleninhalt als Formel zu verwenden. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit im Folgenden so angewandt. Tabelle 4.2.7 zeigt alle in diesem Strukturtyp bekannten Verbindungen und deren Gitterparameter.

Tabelle 4.2.7: Übersicht der Gitterkonstanten der isotypen Verbindungen beschriebener Zusammensetzung. Die literaturbekannten Verbindungen sind grau hinterlegt.

	$K_{10}Ga_3As_{6,33}$ ^[20]	$K_{10}Ga_3Sb_{6,33}$ ^[20]	$K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$	$K_{10}Al_3Bi_{6,33}$	$Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$	$Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$
$a/\text{Å}$	16,78	17,80	18,10	18,09	18,58	19,04
$c/\text{Å}$	5,25	5,44	5,47	5,50	5,70	5,97

In diesem Strukturtyp werden alle Galliumatome trigonal-planar von drei Bismutatomen umgeben. Diese $GaBi_3$ -Einheiten lassen sich von den $[AlBi_3]^{6-}$ -Anionen der Verbindung Rb_6AlBi_3 (siehe letztes Kapitel 4.1) ableiten. Je drei trigonale $GaBi_3$ -Einheiten sind über gemeinsame Bismutatome zu Sechsringen verknüpft, wobei an jedem Galliumatom noch ein terminales Bismutatome verbleibt. Die $[Ga_3Bi_6]^{9-}$ -Sechsringe sind ideal planar. Eine Übersicht der bislang bekannten Anionen dieses Strukturtyps mit deren Bindungslängen ist in Abb. 4.2.2 gegeben.

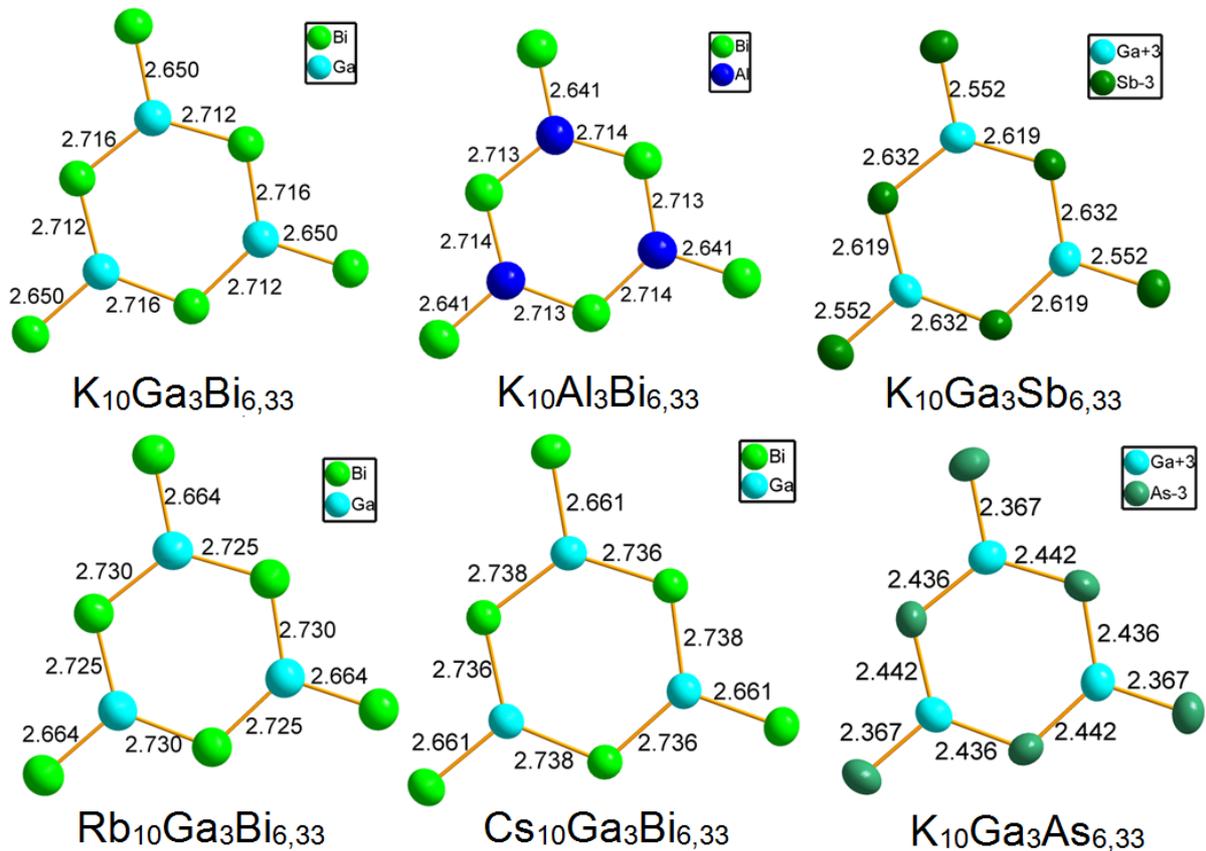


Abbildung 4.2.2: Übersicht der bekannten Zintl-Anionen des $K_{10}Ga_3As_6,33$ -Strukturtyps mit Bindungslängen.

Die Atomabstände im Ring stimmen mit 2,71 Å gut mit den üblichen bei Zintl-Anionen beobachteten Bindungslängen bei Einfachbindungen zwischen Gallium und Bismut überein. Der Abstand zu den terminalen Bismutatomen ist mit 2,65 Å deutlich kürzer, was auf Doppelbindungsanteile schließen lässt. Dies wäre eine mögliche Erklärung für die sehr ungewöhnliche trigonal planare Koordination der Galliumatome.

Diese ringförmigen Zintl-Anionen lassen sich von den isovalenzelektronischen Thioborat-Anionen in $Li_3B_3S_6$ ^[26] (Abb. 4.2.3) oder dem Anion der Dioxoborsäure^[65] (Abb. 4.2.4) ableiten.

Wird diese ringförmige Teilstruktur nach dem Zintl-Konzept als Anion aufgefasst, kann jedem der beiden in der Elementarzelle enthaltenen Ringe formal eine neunfach negative Ladung zugeordnet werden. Diese Ladung wird durch die einfach positive Ladung von insgesamt 18 Alkalimetallkationen ausgeglichen. In der Elementarzelle dieses Strukturtyps befinden sich zusätzlich noch zwei weitere Alkalimetallatome sowie auf der kristallographischen c-Achse (vermutlich) statistisch verteilte Bismutatome, denen formal eine dreifach negative Ladung zugeordnet werden kann (vgl. Kapitel 4.2.2.1).

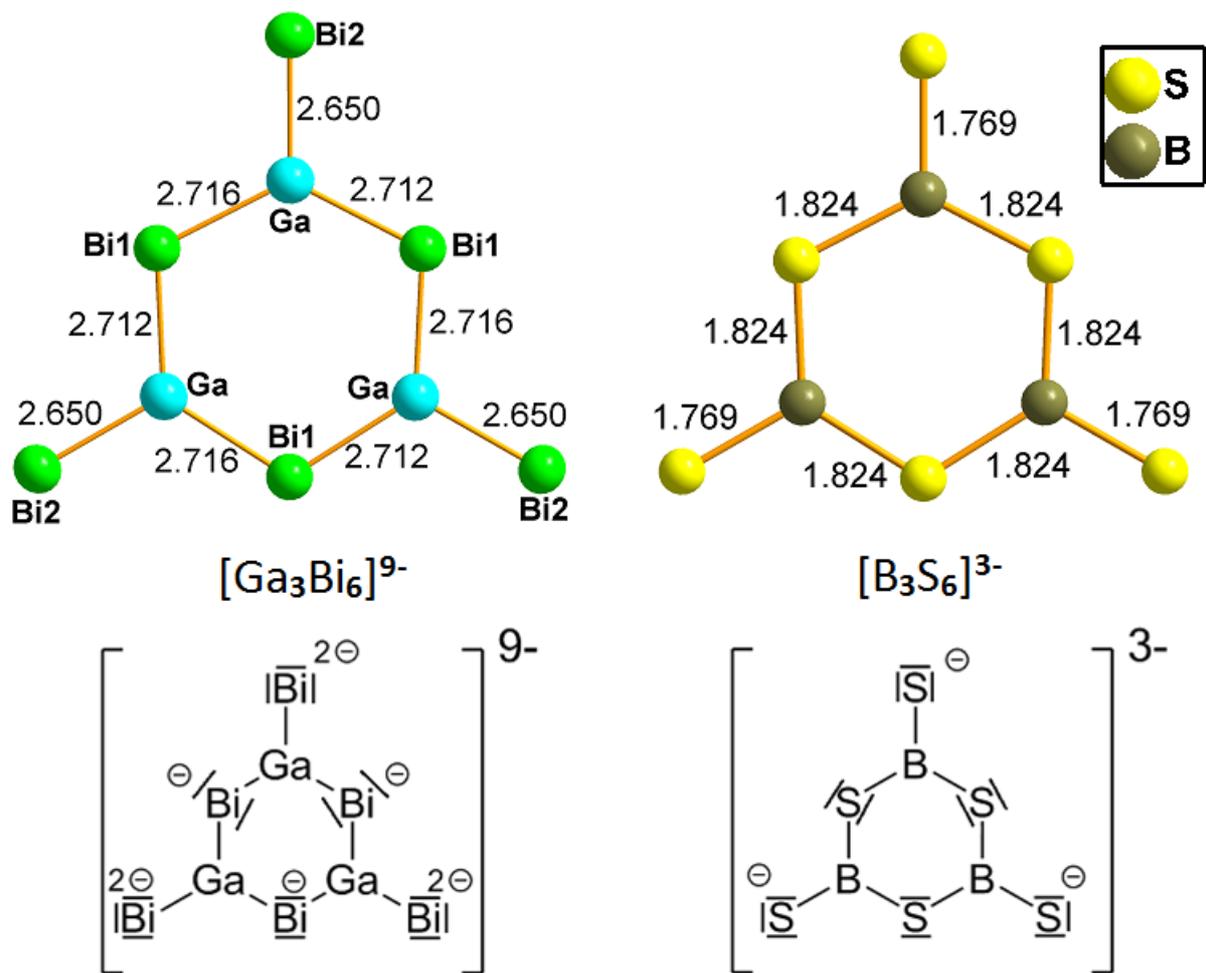


Abbildung 4.2.3: Das Zintl-Anion $[Ga_3Bi_6]^{9-}$ im Vergleich mit dem Thioborat-Anion $[B_3S_6]^{3-}$. Beide Teilchen sind mit 48 Valenzelektronen isovalenzelektronisch.

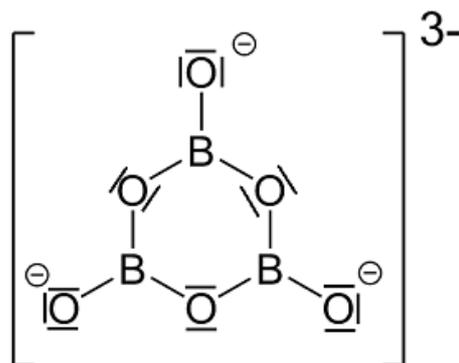


Abbildung 4.2.4: Das $[B_3O_6]^{3-}$ -Anion der Dioxoborsäure ist mit 48 Valenzelektronen isovalenzelektronisch zu den $[Ga_3Bi_6]^{9-}$ - bzw. $[Al_3Bi_6]^{9-}$ -Zintl-Anionen sowie zum Anion $[B_3S_6]^{3-}$ des Thioborates $Li_3B_3S_6$ (vgl. Abb 4.2.3).

Die Verbindungen lassen sich ionisch als $A_{10}Tr_3Bi_{6,33} = A^+_9[Tr_3Bi_6]^{9-} + A^+Bi_{0,33}^{3-}$ ($A = K, Rb, Cs$; $Tr = Ga, Al$) beschreiben.

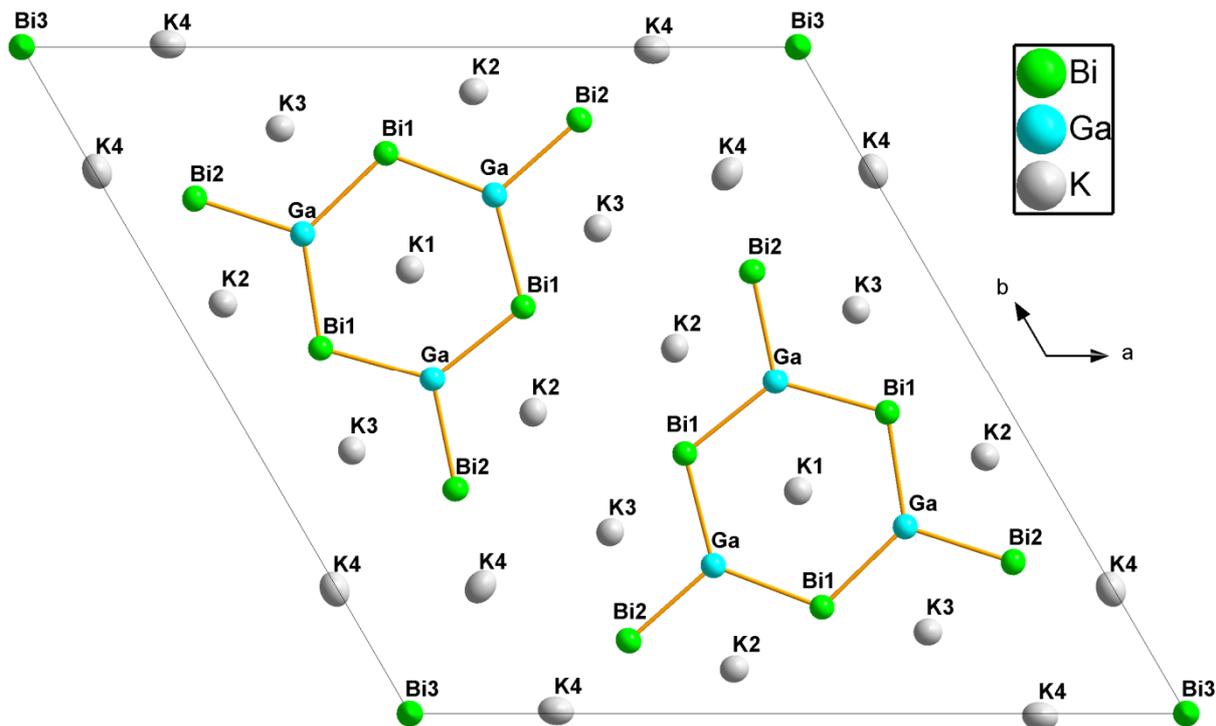


Abbildung 4.2.5: Elementarzelle von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ in einer Projektion entlang der kristallographischen c -Achse. Es gibt drei Bismutlagen, die verbrückenden (Bi1) und die terminalen (Bi2) Bismutatome des $[Ga_3Bi_6]^{9-}$ -Zintl-Anions sowie eine dritte, zu $1/3$ besetzte Lage (Bi3), die statistisch auf der c -Achse verteilt ist.

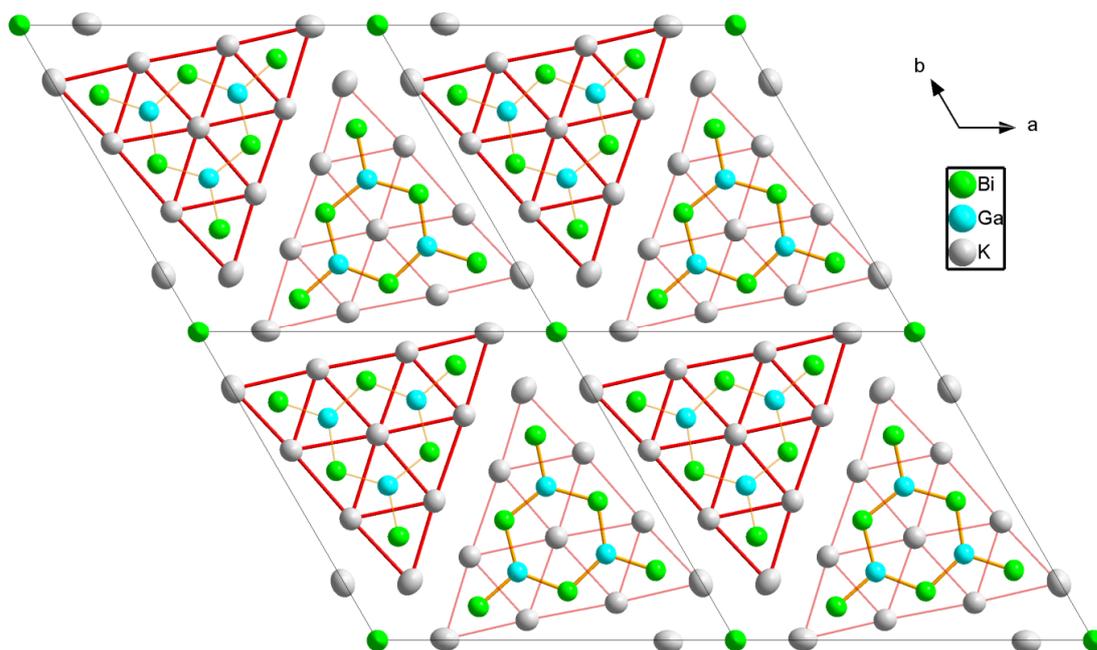


Abbildung 4.2.6: Vier Elementarzellen von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ in einer Projektion entlang der kristallographischen c -Achse. Die Stärke der gezeichneten roten Linien gibt die jeweilige Lage der Atome entlang der c -Achse an (fett = 0.75, transparent = 0.25). Zu erkennen sind Säulen aus trigonalen Prismen, welche entlang der c -Achse im Vergleich zu den benachbarten Säulen um $1/2$ versetzt sind.

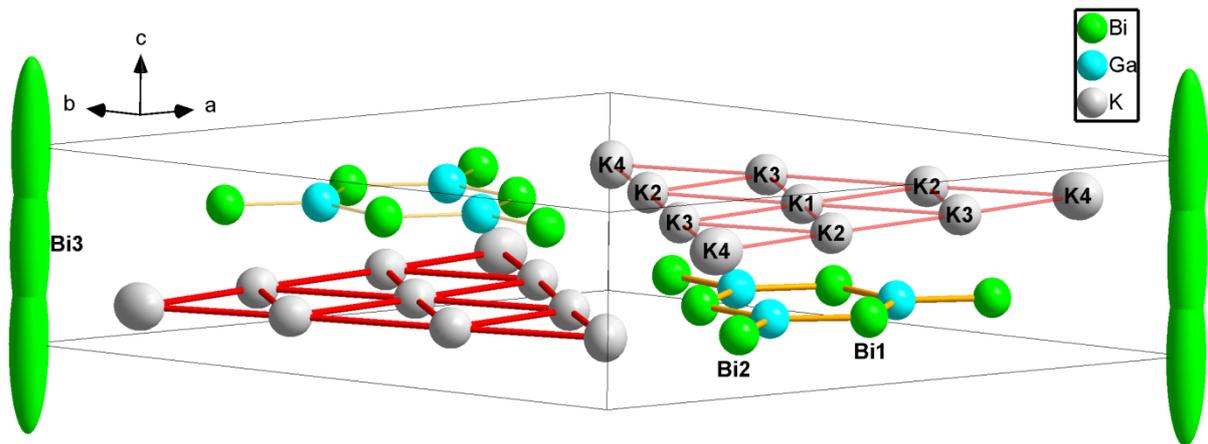


Abbildung 4.2.7: Die Elementarzelle von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die auf der kristallographischen c -Achse statistisch verteilten Bi3-Atome teilweise nicht dargestellt. Zu erkennen sind die entlang der c -Achse sehr großen Schwingungsellipsoide der Bi3-Atome mit einem sehr hohen Wert U_{33} . Die Stärke der gezeichneten Bindungen gibt die um $\frac{1}{2}$ versetzte Lage der Atome in Ebenen entlang der c -Achse an (vgl. Abb. 4.2.6).

Die Kaliumatome bilden trigonale Prismen, von denen jeweils neun über gemeinsame Flächen zu großen, gleichseitigen Dreiecken in der kristallographischen a - b -Ebene verknüpft sind. Jedes der Zentren dieser trigonalen Prismen ist von einem Atom der $[Ga_3Bi_6]^{9-}$ -Ringe besetzt.

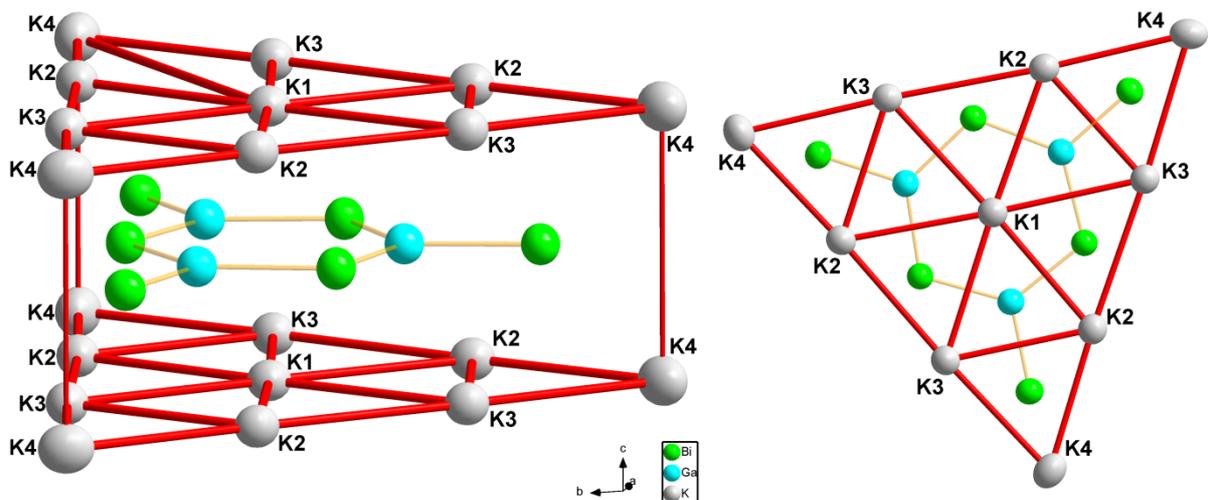


Abbildung 4.2.8: Ausschnitt aus der Struktur von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$. Jedes Atom der $[Ga_3Bi_6]^{9-}$ -Anionen liegt im Zentrum eines trigonalen Prismas aus K^+ -Ionen. So bilden sich große gleichseitige Dreiecke (links), die zu unendlich langen, trigonalen Säulen entlang der kristallographischen c -Achse verknüpft sind (rechts).

Die aus jeweils neun flächenverknüpften trigonalen Prismen bestehenden großen trigonalen Superprismen sind zu unendlich langen Säulen entlang der kristallographischen c -Achse verknüpft. Die benachbarten Säulen sind in c -Richtung um $\frac{1}{2}$ versetzt, wodurch die verbrückenden Bi-Atome (Bi1) ein und die endständigen Bi-Atome (Bi2) zwei zusätzliche Kaliumatome über den Prismenflächen ihrer Koordinationspolyeder erhalten. Dies führt zu einer Elementarzelle mit zwei zueinander versetzten Prismenhälften mit einem Inversionszentrum zwischen diesen.

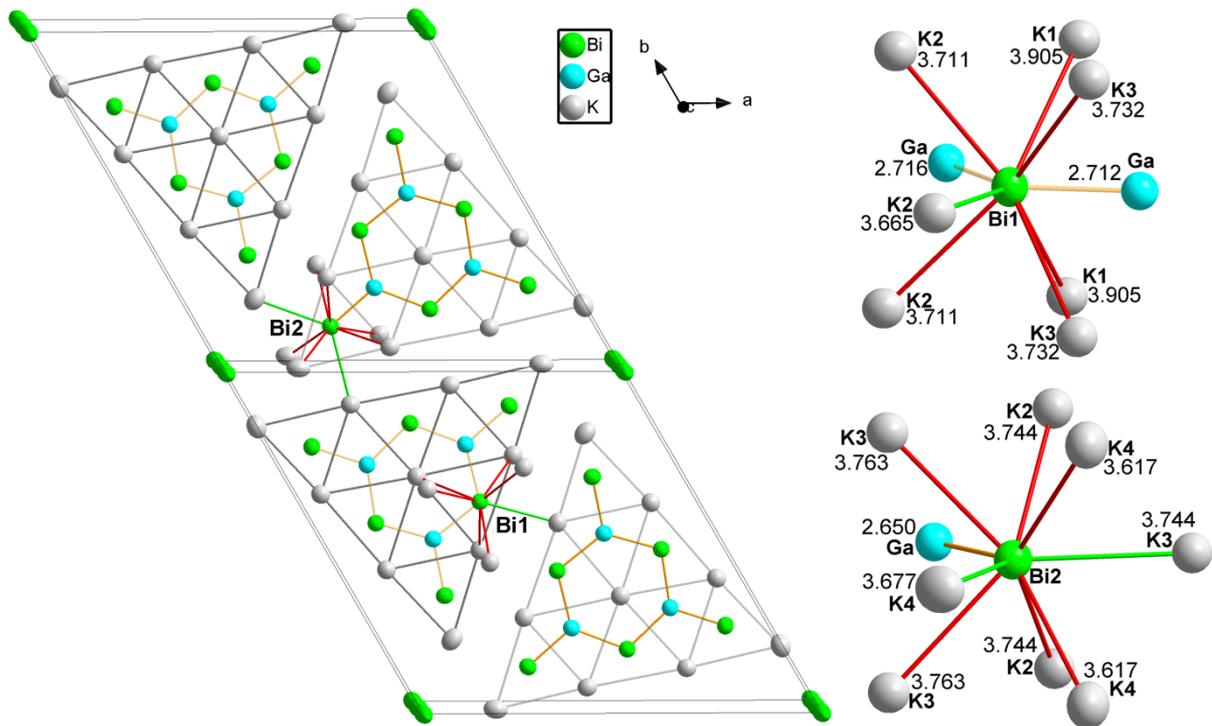


Abbildung 4.2.9: Zwei Elementarzellen der Struktur von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ und die Umgebung der Atome Bi1 und Bi2. Die verbrückenden Bismutatome (Bi1) liegen im Zentrum eines trigonalen Prismas aus Kaliumatomen (rot). Zusätzlich sind sie an ein Kaliumatom der benachbarten Säule (grün) sowie an die zwei Galliumatome aus dem jeweiligen Zintl-Anion $[Ga_3Bi_6]^{9-}$ (orange) gebunden. Die terminalen Bismutatome (Bi2) liegen ebenfalls im Zentrum eines trigonalen Prismas (rot), sind zusätzlich jedoch an die Kaliumatome zweier benachbarter Säulen (grün) und dafür an nur ein Galliumatom aus dem Zintl-Anion $[Ga_3Bi_6]^{9-}$ (orange) gebunden. In beiden Fällen beträgt die Koordinationszahl 9.

Die statistisch zu 1/3 besetzten Bismutpositionen, welche sich auf der c -Achse befinden, sind verzerrt oktaedrisch von Kaliumatomen umgeben (Abb. 4.2.10). Kapitel 4.2.2.1 widmet sich der genaueren Betrachtung dieser Atomlage Bi3.

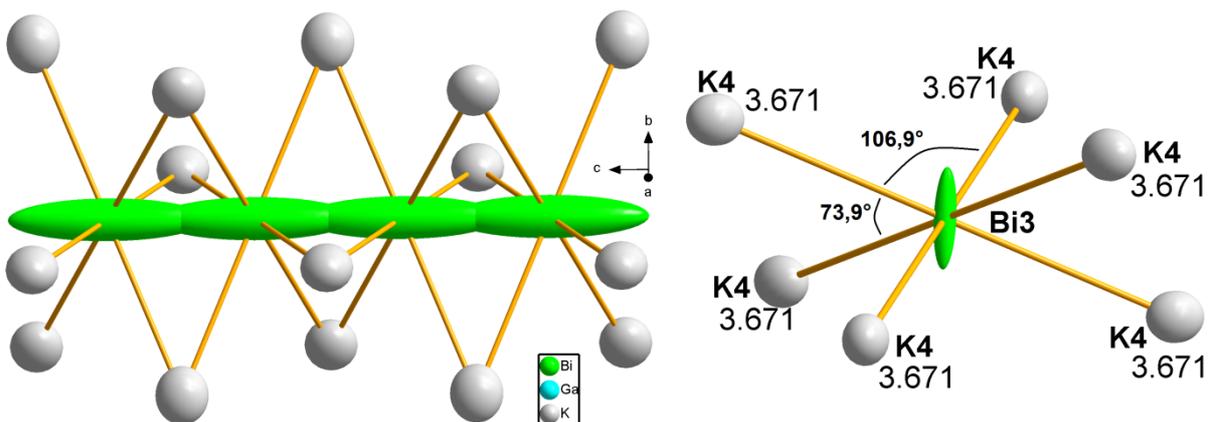


Abbildung 4.2.10: Die Umgebung der Bi3-Atome in der Struktur von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$. Die Atome liegen statistisch verteilt auf der kristallographischen c -Achse in Kanälen aus flächenverknüpften Kaliumoktaedern (links). Rechts ist die Umgebung eines einzelnen Bi3-Atoms als Ellipsoid mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 20 % gezeigt.

4.2.2.1 Besetzung der Lage Bi3

Die zu 1/3 besetzte Bi3-Lage auf der kristallographischen *c*-Achse weist eine ausgeprägte Anisotropie ihrer Auslenkungsparameter auf. Neben recht kleinen Werten für U_{11} und U_{22} wird ein extrem hoher Wert für U_{33} erhalten (vergl. Tabelle 4.2.7). Eine räumliche Unbestimmtheit wurde auch schon bei den entsprechenden Pentelatomen in den literaturbekannten Verbindungen $K_{10}Ga_3Sb_{6,33}$ und $K_{10}Ga_3As_{6,33}$ beobachtet^[33]. Deshalb ist die Frage zu klären, ob dies durch eine statistische Verteilung der Bi3-Atome auf der kristallographischen *c*-Achse begründet ist oder ob sich eine Regelmäßigkeit erkennen lässt. Beispielsweise könnten die kristallographischen Daten Hinweise auf mögliche Überstrukturen oder Splitmodelle enthalten, sofern die Bi3-Lagen nicht statistisch verteilt wären.

Tabelle 4.2.7: Die U_{ij} -Auslenkungsparameter der Bi3-Lagen in den isotypen Verbindungen im Vergleich zu den As3-Lagen und Sb3-Lagen in den literaturbekannten Verbindungen (grau). Alle Bi3-Atome weisen bei den Schwingungsellipsoiden sehr hohe Werte für U_{33} auf. Die ausführlichen Tabellen finden sich im Anhang (A2.2.2).

Verbindung	Atomlage	U_{11}	U_{22}	U_{33}
$K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$	Bi3	26(1)	26(1)	550(7)
$K_{10}Al_3Bi_{6,33}$	Bi3	31(1)	31(1)	579(8)
$Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$	Bi3	33(1)	33(1)	511(7)
$Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$	Bi3	19(1)	19(1)	386(7)
$K_{10}Ga_3As_{6,33}$ ^[33]	As3	25(2)	25(2)	195(25)
$K_{10}Ga_3Sb_{6,33}$ ^[33]	Sb3	6(2)	6(2)	353(31)

Wäre Bi3 ausgeordnet, liessen sich Überstrukturreflexe in den rekonstruierten Präzessionsaufnahmen erkennen. Eine diffuse Streuung in diesen Aufnahmen würde gegen eine statistische Verteilung sprechen. Die Beugungsbilder aller untersuchten $A_{10}Tr_3Pn_{6,33}$ -Kristalle zeigen klar definierte Reflexe (als Beispiel sind in Abb. 4.2.10 die Aufnahmen *hk4* und *h0l* von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ gezeigt), die sich alle durch das gewählte Verfeinerungsmodell erklären lassen. Es sind weder Überstrukturreflexe zu erkennen, die ein Vervielfachen der Elementarzelle notwendig machen würden, noch sind Anteile diffuser Streuung entlang der entsprechenden Richtung vorhanden, was gegen eine statistische Besetzung der Bi3-Lagen sprechen würde. Auch das Aufsplitten der Lage in mehrere teilbesetzte Positionen brachte bei den Gütefaktoren keinerlei Verbesserung. Deshalb kann nach den bisherigen Erkenntnissen von einer statistischen Verteilung der Bi3-Atome auf der *c*-Achse ausgegangen werden.

Bei einer Länge der kristallographischen *c*-Achse von je nach Verbindung 5,47 Å bis 5,97 Å und einer Besetzung der Bi3-Atomlage von 33 % ist der mittlere Abstand zweier Bi3-Atome deutlich zu lang für eine Bi-Bi-Bindung.

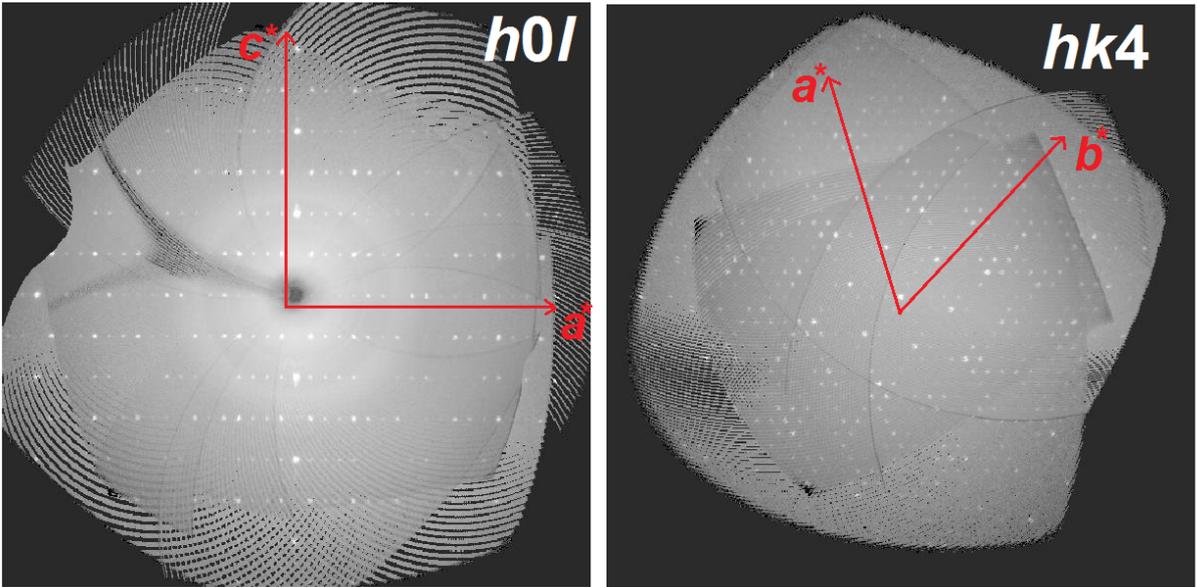


Abbildung 4.2.10: Die Aufnahmen $h0l$ und $hk4$ eines Kristalls der Verbindung $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ rekonstruiert aus den Daten des Flächendetektordiffraktometers.

4.3 Cs₈Ga₂Bi₆

4.3.1 Synthese

800 mg (6,02 mmol) Caesium, 241 mg (3,46 mmol) Gallium und 1100 mg (5,26 mmol) Bismut wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in einen Niob-Tiegel mit Deckel gegeben. Dieser wurde unter Argonatmosphäre in einen graphitierten Quarz-Schlenkkolben eingebracht und 120 Minuten in einem Röhrenofen bei 900 °C belassen.

Es wurde ein amorphes, graues Pulver erhalten, in dem glänzende, schwarze Reguli zu erkennen waren.

Die Zusammensetzung von Cs₈Ga₂Bi₆ konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen Spotmessungen möglich waren. Tabelle 4.3.1 gibt die Mittelwerte dieser Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die Zusammensetzung Cs₈Ga₂Bi₆ berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten befinden sich im Anhang (Kapitel A2.3.3).

Tabelle 4.3.1: Vergleich zwischen den für die Summenformel Cs₈Ga₂Bi₆ berechneten und den im EDX gemessenen Werten einer Elementanalyse in Atomprozent.

Element	Cs L	Ga K	Bi M
gemessen	51,54	13,67	34,74
berechnet	50,00	12,50	37,50

Weitere EDX-Messungen weisen darauf hin, dass zusätzlich diverse binäre Phasen des Systems Caesium-Bismut verschiedenster Zusammensetzung vorliegen.

Die physikalischen Messdaten sowie die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturbestimmung dieser Verbindung befinden sich im Anhang. Tabelle 4.3.2 bietet eine Übersicht.

Tabelle 4.3.2: Übersicht der im Anhang befindlichen Daten zu Cs₈Ga₂Bi₆.

Anhang Cs ₈ Ga ₂ Bi ₆	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A2.3.1	-124-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A2.3.2	-125-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A2.3.4	-126-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A2.3.5	-127-

4.3.2 Struktur

$\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$ kristallisiert in einem bislang unbekanntem Strukturtyp im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pbcm$ (Nr. 57). Die Gitterparameter betragen $a = 6,3140(1) \text{ \AA}$, $b = 15,6488(3) \text{ \AA}$ und $c = 29,8274(6) \text{ \AA}$. Die Zahl der Formeleinheiten beträgt $Z = 4$. Da die Struktur ein diskretes, molekulares Anion $[\text{Ga}_2\text{Bi}_5]^{7-}$ enthält, erscheint es nicht sinnvoll, die Summenformel der Substanz auf Cs_4GaBi_3 zu kürzen.

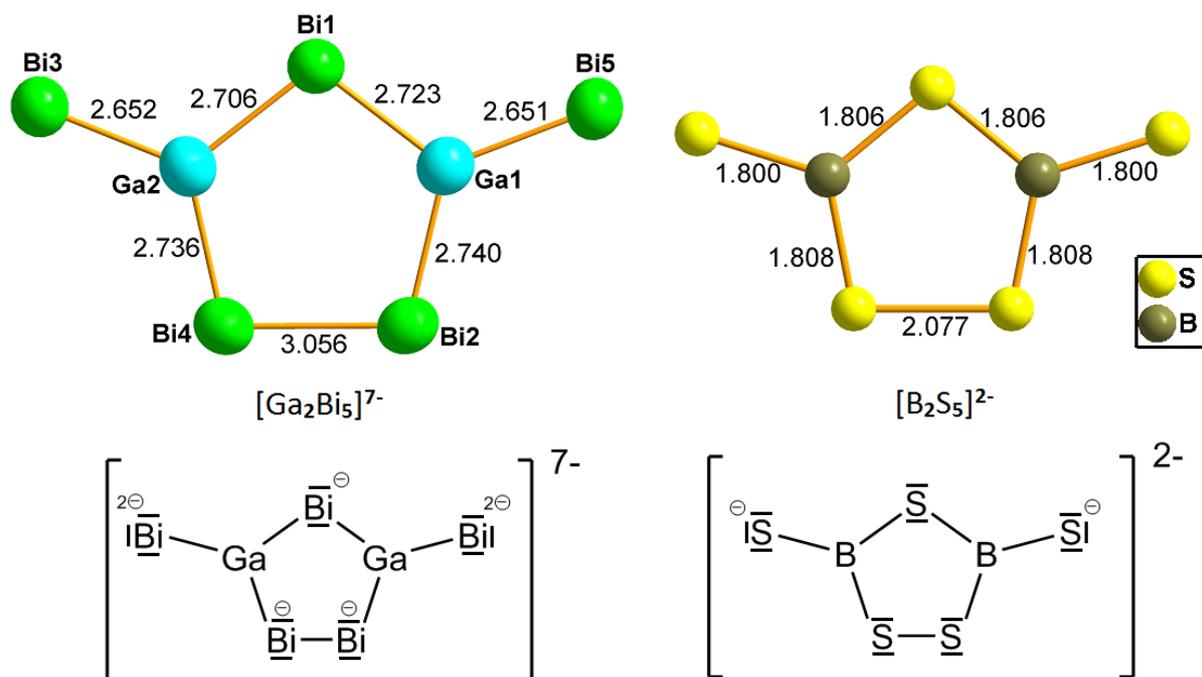
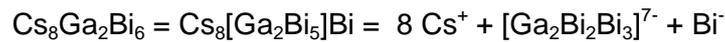


Abbildung 4.3.1: Das Zintl-Anion $[\text{Ga}_2\text{Bi}_5]^{7-}$ im Vergleich mit dem Thioborat-Anion $[\text{B}_2\text{S}_5]^{2-}$ in $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$ ^[27]. Beide Teilchen sind mit 48 Valenzelektronen isovalenzelektronisch.

In diesem Strukturtyp werden, wie bei den in den beiden vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Verbindungen, alle Galliumatome trigonal-planar von drei Bismutatomen umgeben. Je zwei dieser GaBi_3 -Einheiten werden über ein gemeinsames Bismutatom und eine Bismut-Bismut-Bindung zu Ga_2Bi_5 -Fünfringen verknüpft, wobei an beiden Galliumatomen noch ein terminales Bismutatom verbleibt. Durch die Bismut-Bismut-Bindung liegen neben den drei dreifach negativ geladenen auch zwei zweifach negativ geladene Bismutatom vor, was zu der im Vergleich zu den beiden vorherigen Zintl-Anionen $[\text{AlBi}_3]^{6-}$ und $[\text{Ga}_3\text{Bi}_6]^{9-}$ nicht durch drei teilbaren Ladung minus sieben führt. Die Fünfringe sind perfekt planar.

Neben den $[\text{Ga}_2\text{Bi}_5]^{7-}$ -Zintl-Anionen liegen lineare Ketten aus Bi-Atomen vor, die entlang der c -Achse verlaufen und deren Lage zu 50% besetzt ist (vgl Kapitel 4.3.2.1). Diese Bismutatom sind formal einfach negativ geladen. Es liegt nahe, entlang eines Stranges jede zweite Bismutlage zu besetzen, da die Bi-Bi-Abstände dann mit $3,16 \text{ \AA}$ einer typischen Bi-Bi-Einfachbindung entsprechen.

Die Summenformel ergibt sich aus



Alle drei möglichen negativen Oxidationsstufen des Bismuts liegen in dieser Verbindung nebeneinander vor: Bi6 in der linearen Kette ist Bi(I), Bi2 und Bi4 im Ring sind durch die Bi-Bi-Bindung Bi(II) und die restlichen Positionen im Ring Bi(III).

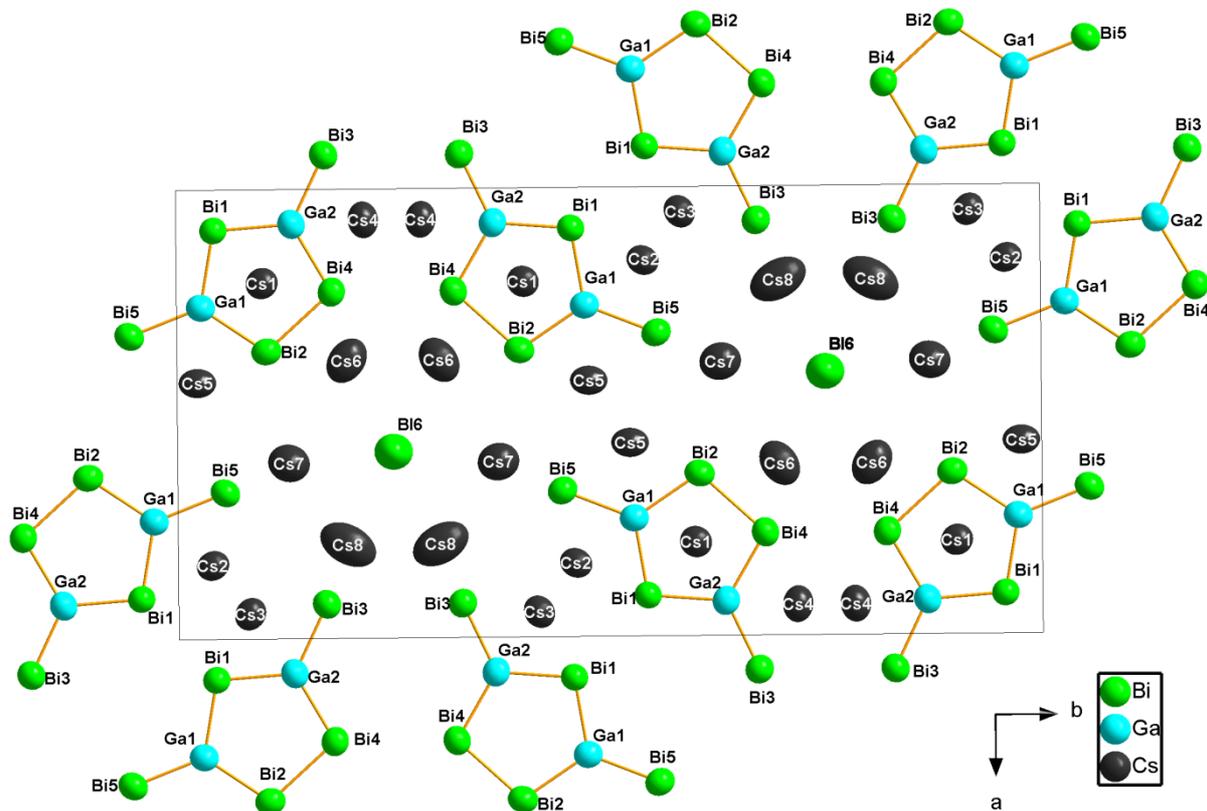


Abbildung 4.3.2: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$ in einer Projektion entlang der kristallographischen c -Achse. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 99.9% dargestellt. Dadurch sind die im Vergleich deutlich vergrößerten Auslenkungsparameter der Atome Cs6 und Cs8 (vgl. Abb. 4.3.5) deutlich zu erkennen.

Auffällig sind die vergleichsweise großen Ellipsoide der Atome Cs6 und Cs8. Diese lassen sich durch die Umgebung erklären. Im Gegensatz zu Cs7, das ebenfalls Teil von BiCs_6 -Oktaedern ist, haben diese beiden Positionen nicht vier, sondern nur drei Bi-Nachbarn (vgl. Abb. 4.3.3).

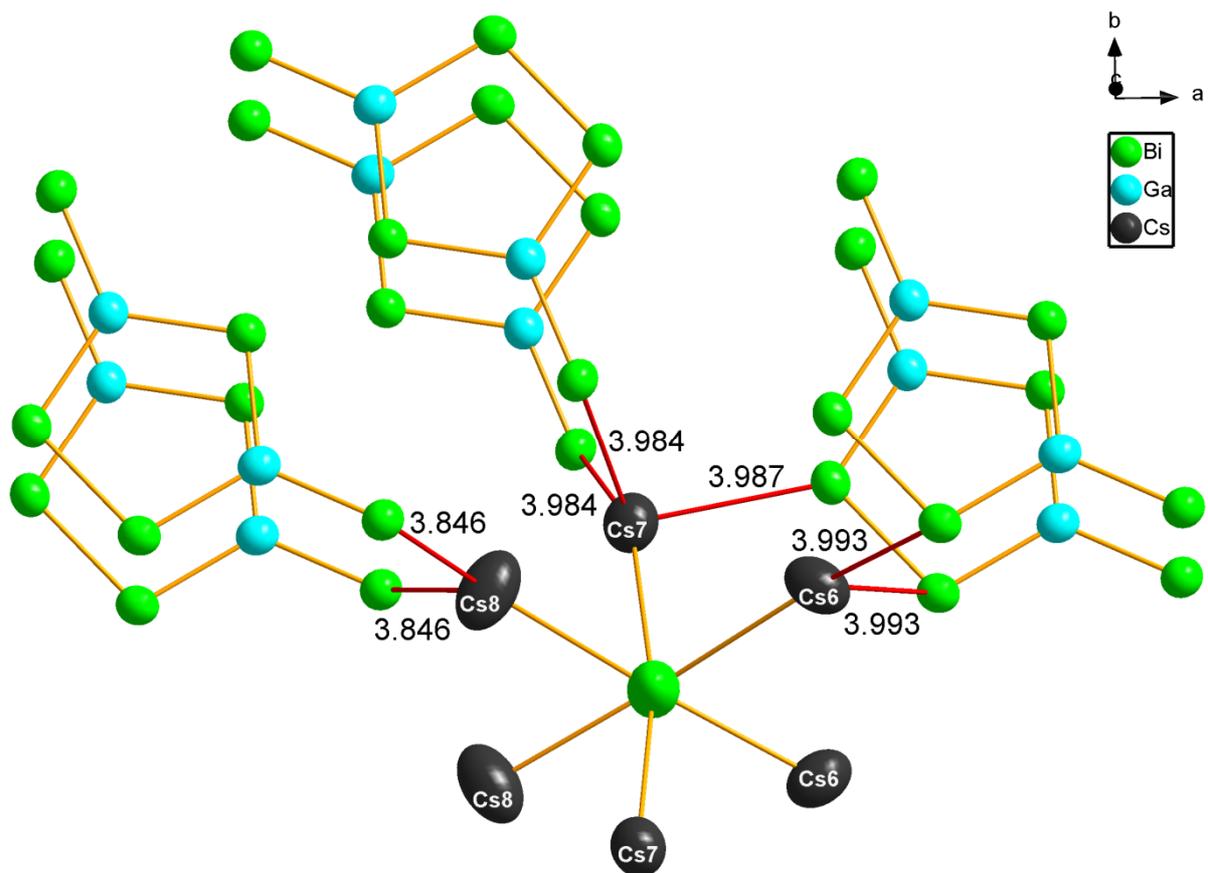


Abbildung 4.3.3: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$. Die vergleichsweise großen Schwingungsellipsoide der Atome Cs8 und Cs6 sind dadurch zu erklären, dass diese beiden Atome im Gegensatz zu Cs7 nicht vier, sondern nur drei direkte Bismutnachbarn haben. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 99.9% dargestellt.

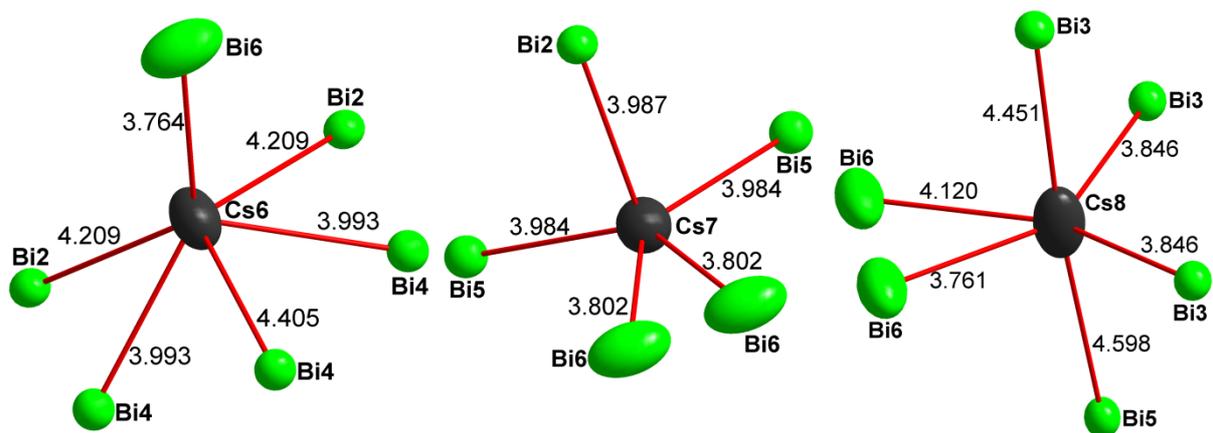


Abbildung 4.3.4: Umgebung der Caesiumatome Cs6, Cs7 und Cs8 in der Struktur von $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$ mit Atomabständen. Die Atome Cs6 und Cs8 haben nur drei Bismutnachbarn, die weniger als 4 Å entfernt sind. Dies erklärt die deutlich vergrößerten Auslenkungsparameter dieser beiden Atome.

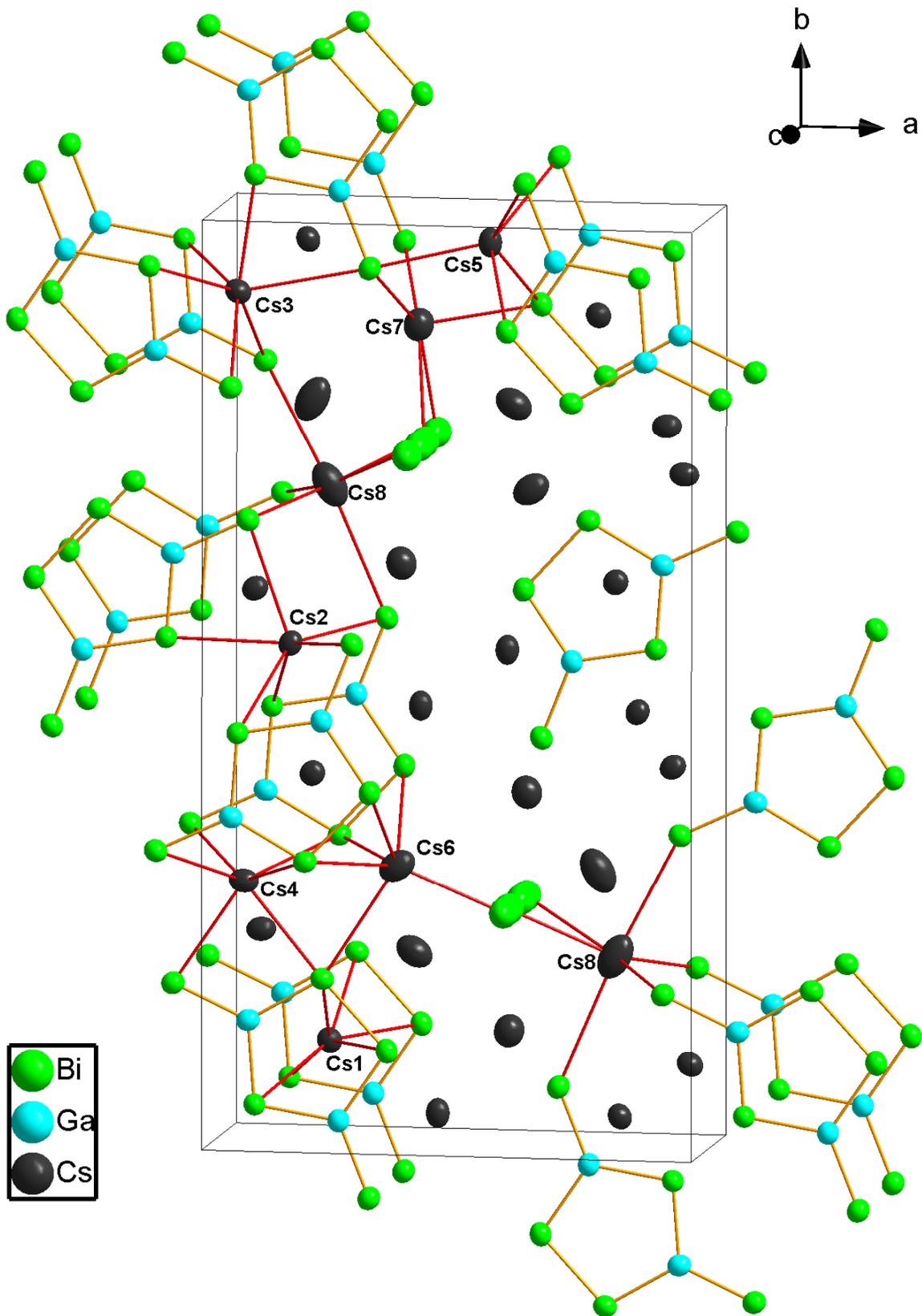


Abbildung 4.3.5: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$. Durch rote Bindungen hervorgehoben sind die Umgebungen aller unabhängigen Cs-Lagen (Cs1 bis Cs8). Die Bindungen des $[\text{Ga}_2\text{Bi}_5]^{7-}$ -Zintl-Anions sind gelb dargestellt.

4.3.2.1 Besetzung der Lage Bi6

Die Atomlage Bi6 ist zu 50% besetzt. Es gibt drei denkbare Möglichkeiten, die Besetzung der Positionen zu realisieren (Abb. 4.3.6). Es ist naheliegend, jede zweite Position unbesetzt zu lassen, da dies zu Ketten mit typischen Bi-Bi-Abständen von 3,16 Å führt. Theoretisch wären zwei weitere Möglichkeiten denkbar: Es könnten zwei benachbarte Positionen abwechselnd besetzt und unbesetzt sein, was zu Bi-Bi-Hanteln führen würde. Hierbei ergäben sich mit 2,26 Å jedoch deutlich zu kurze Bi-Bi-Abstände, weshalb dies nicht realistisch ist. Ausgeschlossen erscheint es, die direkt benachbarten Positionen zu besetzen, da hier extrem kurze Bi-Bi-Abstände von nur 0,9 Å auftreten würden.

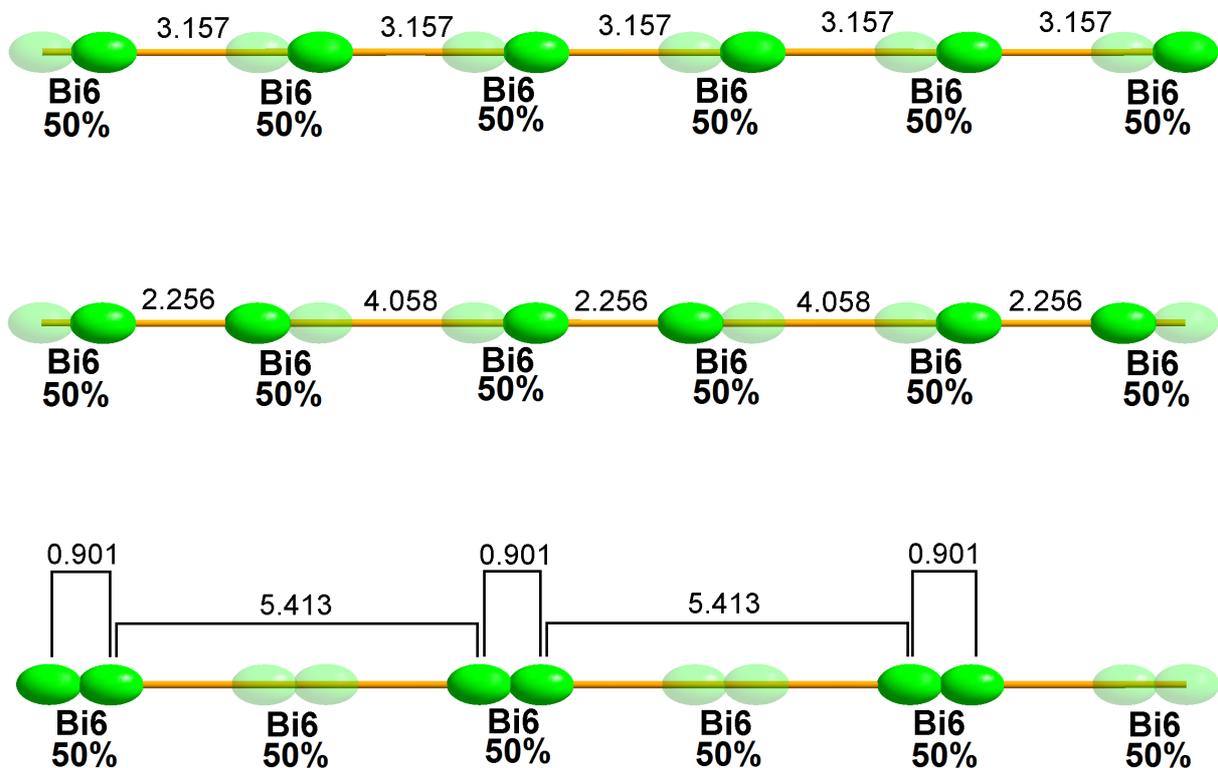


Abbildung 4.3.6: Die Abbildung zeigt die Möglichkeiten, die Halbbesetzung der Bi6-Lage in der Struktur von $\text{Cs}_3\text{Ga}_2\text{Bi}_6$ zu realisieren. Transparent dargestellte Atome sind in der jeweiligen Variante nicht besetzt. Es ist naheliegend, jede zweite Position unbesetzt zu lassen (oben). Dies führt zu typischen Bi-Bi-Abständen von 3,16 Å. Es gibt weitere denkbare Möglichkeiten, wie jeweils zwei benachbarte Positionen abwechselnd besetzt und unbesetzt zu lassen, was zu Bi-Bi-Hanteln führen würde (mitte). Hier ergäben sich mit 2,26 Å jedoch deutlich zu kurze Bi-Bi-Abstände, weshalb dies nicht realistisch ist. Ausgeschlossen erscheint es, die direkt benachbarten Positionen zu besetzen, da hier extrem kurze Bi-Bi-Abstände von nur 0,9 Å auftreten würden (unten).

Sind die Bi6-Atomlagen abwechselnd besetzt und unbesetzt, ergeben sich lineare Ketten aus formal einfach negativ geladenen Bi-Atomen. Die Valenzstrichformel einer solchen Kette ist in Abb. 4.3.7 dargestellt.

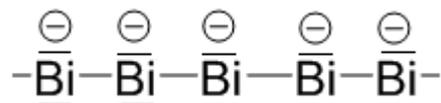


Abbildung 4.3.7: Valenzstrichformel der linearen Ketten aus Bi6-Atomen

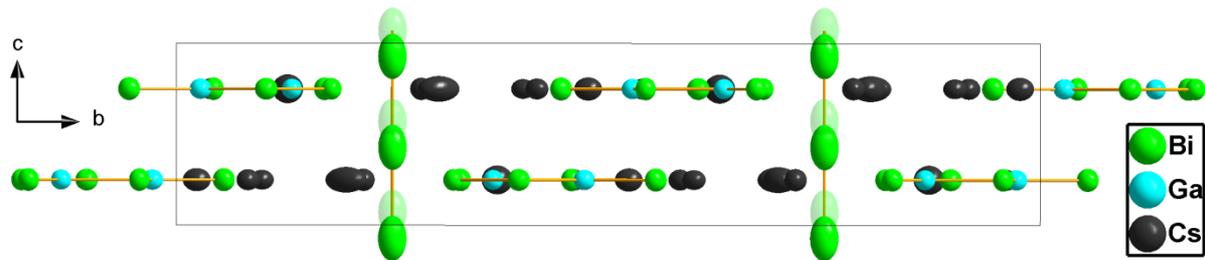


Abbildung 4.3.8: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$ in einer Projektion entlang der kristallographischen a -Achse. Zu erkennen ist die Planarität der Fünfringe sowie Stränge aus linear angeordneten, zu 50% besetzten Bismutlagen. Wird jede zweite dieser Positionen besetzt, entsprechen die Bi-Bi-Abstände mit $3,16 \text{ \AA}$ denen von typischen Bi-Bi-Einfachbindungen.

Diese linear angeordneten Bismutatome sind verzerrt oktaedrisch von sechs Cs-Atomen umgeben, liegen - je nachdem welche der beiden halbbesetzten Bismutpositionen besetzt wird - allerdings etwas außerhalb der Oktaedermitten, da der Schwerpunkt der zu 50% besetzten, benachbarten Bismutlagen genau im Zentrum dieses verzerrten Oktaeders liegt (vgl. Abb. 4.3.9).

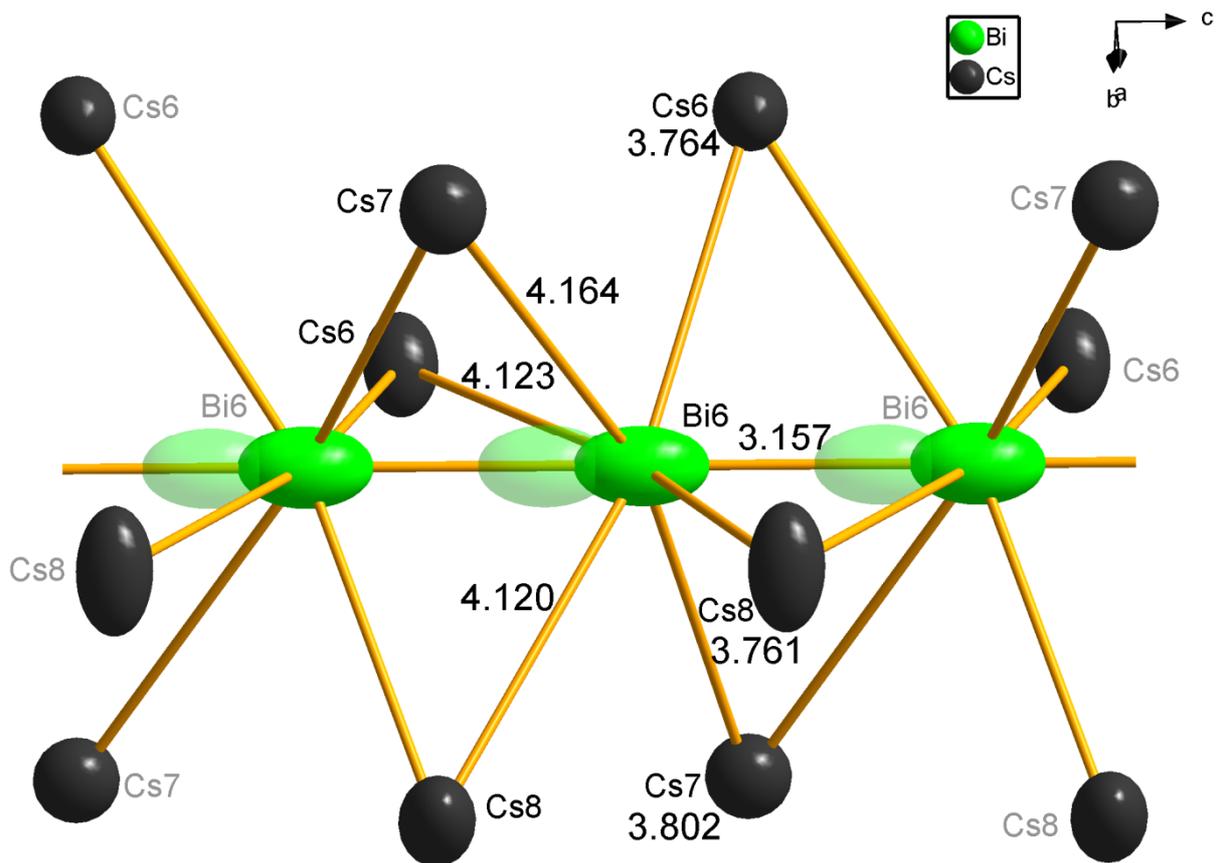


Abbildung 4.3.9: Die zu 50% besetzte Atomlage Bi6 liegt leicht außerhalb des Zentrums eines verzerrten Oktaeders aus Cs-Atomen. Das Herausrücken aus dem Zentrum ist durch die Halbbesetzung der Bismutpaare begründet, deren Schwerpunkt genau im Zentrum der Oktaeder zwischen der besetzten und der nicht besetzten Bismutlage liegt.

4.4 Rb₃In₃As₄

4.4.1 Synthese

221 mg (0,67 mmol) Rb₃As, 230 mg (2,00 mmol) Indium und 125 mg (1,67 mmol) Arsen wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in eine Stahllampulle gegeben. Diese wurde unter vermindertem Druck abgeschmolzen, in einen graphitierten Quarz-Schlenkkolben eingebracht und zwei Wochen in einem Röhrenofen bei 680 °C belassen. Dann wurde die Temperatur mit einer Abkühlrate von 5 °C/h auf 500 °C und anschließend mit einer Abkühlrate von 100 °C/h auf Raumtemperatur gesenkt.

Es entstand ein graues Pulver, in dem schwarz schimmernde Plättchen zu erkennen waren.

Die Zusammensetzung von Rb₃In₃As₄ konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen Spotmessungen möglich waren. Tabelle 4.4.1 gibt die Mittelwerte dieser Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die Zusammensetzung Rb₃In₃As₄ berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten, eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des vermessenen Kristalls sowie das entsprechende Spektrum befinden sich im Anhang (Kapitel A2.4.4).

Tabelle 4.4.1: Vergleich zwischen den für die Summenformel Rb₃In₃As₄ berechneten und den im EDX gemessenen Werten einer Elementanalyse in Atomprozent.

Element	Rb L	In L	As L
gemessen	29,34	31,13	39,53
berechnet	30,00	30,00	40,00

Weitere EDX-Messungen weisen darauf hin, dass zusätzlich diverse binäre Phasen des Systems Rubidium-Arsen verschiedenster Zusammensetzung vorliegen. Im entsprechenden Pulverdiffraktogramm ist neben den Reflexen der Zielverbindung Rb₃In₃As₄ nur Indium in elementarer Form zu erkennen. Aufgrund der mechanischen Anfälligkeit der Rb₃In₃As₄-Kristalle (vgl. Kapitel 4.4.3) wurde hierbei ein handelsüblicher Klebefilm als Probenträger und deshalb eine sehr kurze Messzeit von 15 Minuten gewählt. Die physikalischen Messdaten sowie die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturbestimmung dieser Verbindung befinden sich im Anhang. Tabelle 4.4.2 bietet eine Übersicht.

Tabelle 4.4.2: Übersicht der im Anhang befindlichen Daten zu Rb₃In₃As₄.

Anhang Rb ₃ In ₃ As ₄	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A2.4.1	-128-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A2.4.2	-129-
Pulverdiffraktogramm	A2.4.3	-130-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A2.4.4	-131-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A2.4.5	-132-

4.4.2 Struktur

$\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$ kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pnna$ (Nr. 52). Die Gitterparameter sind im Vergleich zur isotypen Verbindung $\text{K}_3\text{Ga}_3\text{As}_4$ in Tabelle 4.4.3 gezeigt. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt $Z = 4$.

Tabelle 4.4.3: Übersicht der Gitterkonstanten der isotypen Verbindungen $\text{K}_3\text{Ga}_3\text{As}_4$ und $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$. Beide Verbindungen kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem.

	$\text{K}_3\text{Ga}_3\text{As}_4$ [45]	$\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$
$a/\text{\AA}$	6,60	7,14
$b/\text{\AA}$	14,79	15,83
$c/\text{\AA}$	10,59	11,34

Der anionische Teil, der sich formal als $\text{In}_3\text{As}_4^{3-}$ auffassen lässt, bildet Schichten, die von Rb^+ -Ionen voneinander getrennt sind. In diesen Schichten ist jedes Arsenatom an drei Indiumatome gebunden, welche in einer Ebene liegen. Dies führt zu trigonalen Bipyramiden mit Arsenatomen als Spitzen und drei Indiumatomen in der Basisfläche.

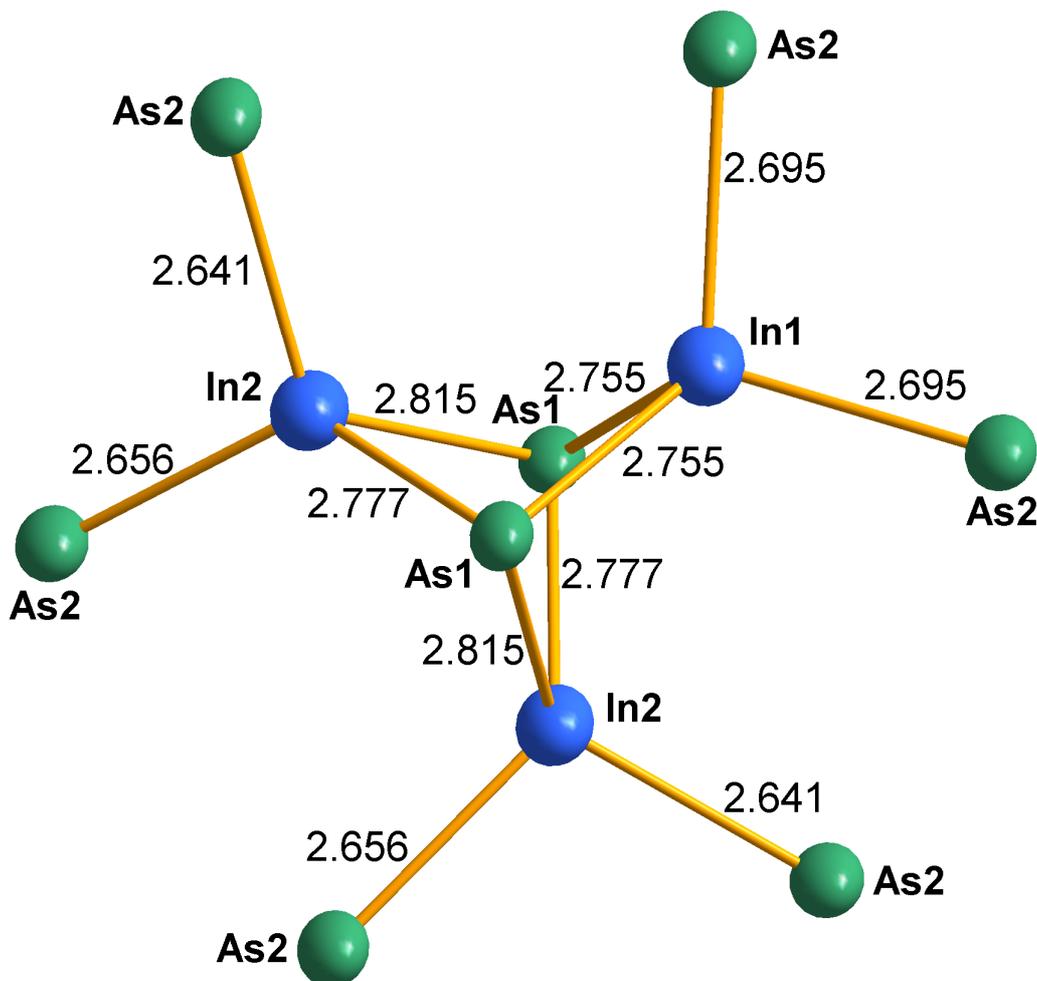


Abbildung 4.4.1: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$. Drei über eine gemeinsame Kante zu einer trigonalen Bipyramide kantenverknüpfte InAs_4 -Tetraeder bilden den Grundbaustein, aus dem sich eine schichtartige Anionenteilstruktur aufbaut.

Jedes Indiumatom teilt sich zwei weitere, terminale Arsenome mit den Indiumatomen der benachbarten Bipyramide, was zu einer verzerrt tetraedrischen Umgebung von vier Arsenatomen für jedes Indiumatom führt. Jeweils drei trigonale Bipyramiden sind also über gemeinsame, verbrückende Arsenatome trigonal-planar zu Schichten verknüpft.

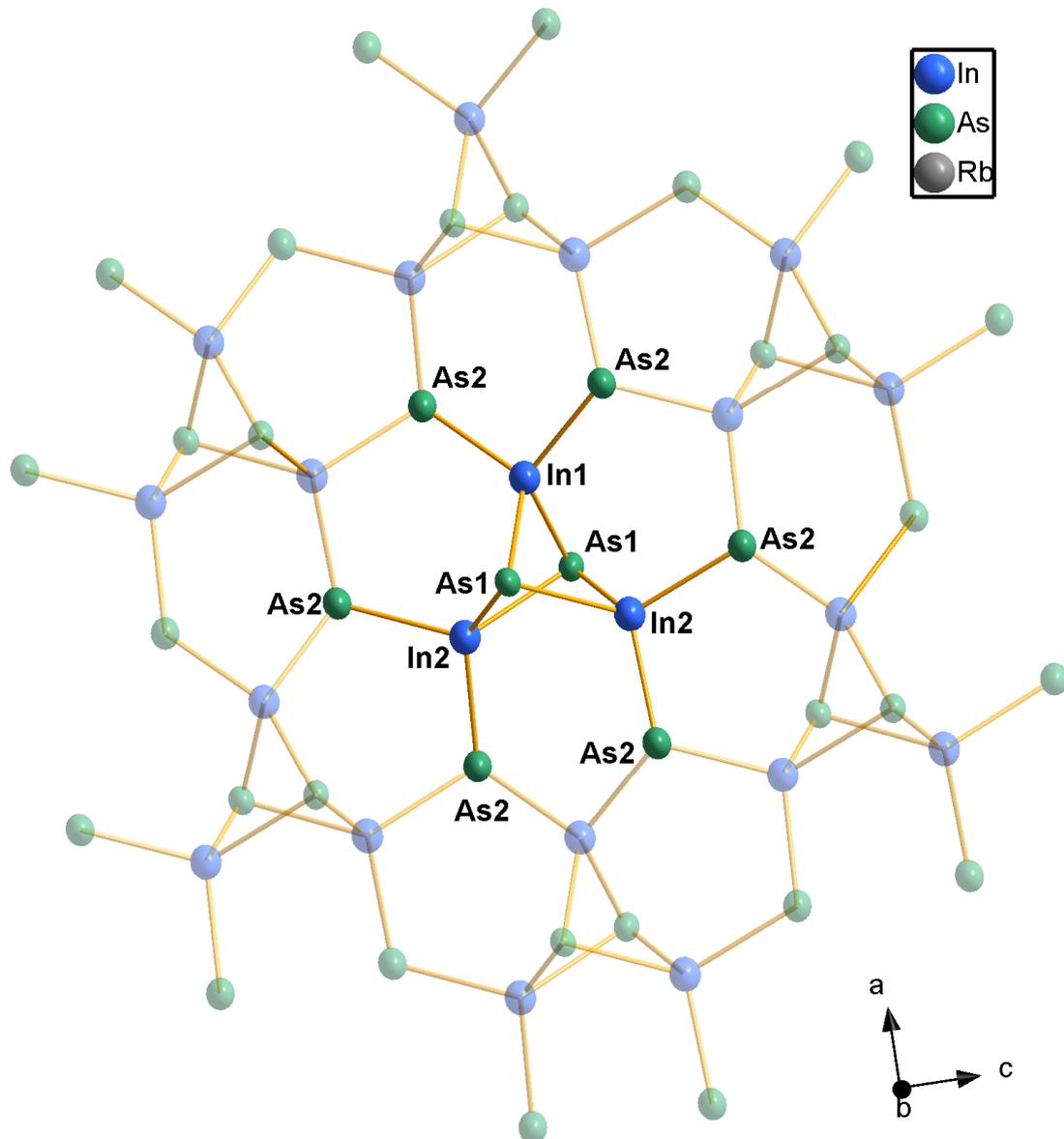


Abbildung 4.4.2: Eine Schicht in der Anionenteilstruktur von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$. Jeweils drei in einer Kante kantenverknüpfte Tetraeder bilden trigonale Bipyramiden (vgl. Abb. 4.4.1), von welchen sich jeweils drei ein gemeinsames Arsenatom teilen, so dass die Bipyramiden über trigonal-planare AsIn_3 -Einheiten zu Schichten verknüpft sind.

Die Bindungslängen entsprechen mit $2,64 \text{ \AA}$ bis $2,82 \text{ \AA}$ den für derartige Zintl-Anionen typischen In-As-Abständen (zum Vergleich: die Indium-Arsen-Abstände in der Anionenteilstruktur der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Zintl-Phase Sr_3InAs_3 betragen $2,69 \text{ \AA}$ bis $2,71 \text{ \AA}$, s. Kapitel 4.6). Im Vergleich zu der Summe der Ionenradien ($3,14 \text{ \AA}$) sind die Abstände zwischen Indium und Arsen signifikant verkürzt, entsprechen hingegen der Summe der Kovalenzradien dieser Elemente nach Pauling ($2,70 \text{ \AA}$), so dass von einem weitgehend kovalenten In-As-Teilverband ausgegangen werden kann.

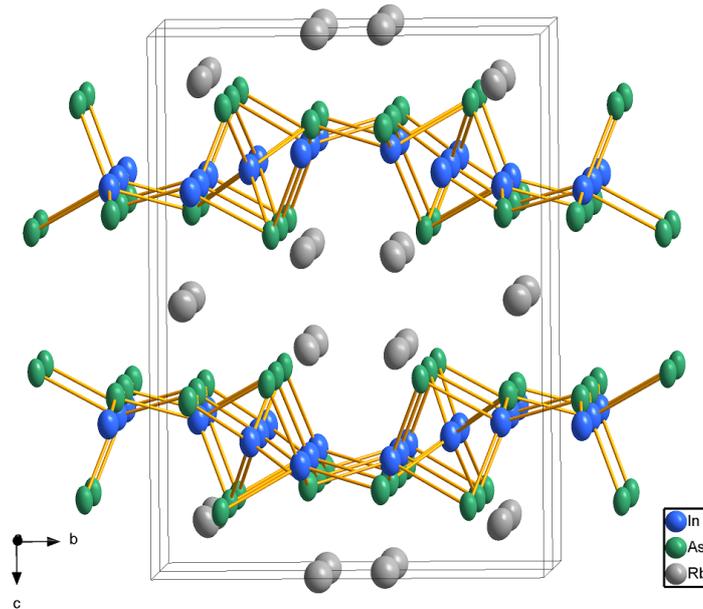


Abbildung 4.4.3: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$ in einer Projektion leicht verkippt entlang kristallographischen a -Achse, was einem Blick entlang der Ebene der Schichten entspricht.

Die Schichten der Anionenteilstruktur sind durch Rubidiumionen voneinander getrennt. Diese besetzen zwei unabhängige Lagen. Rb1 ist von einem unregelmäßigen Polyeder von sechs Arsen- und drei Indiumatomen umgeben. Rb2 liegt im Zentrum eines leicht verzerrten Oktaeders aus sechs Arsenatomen (vgl. Abb. 4.4.4).

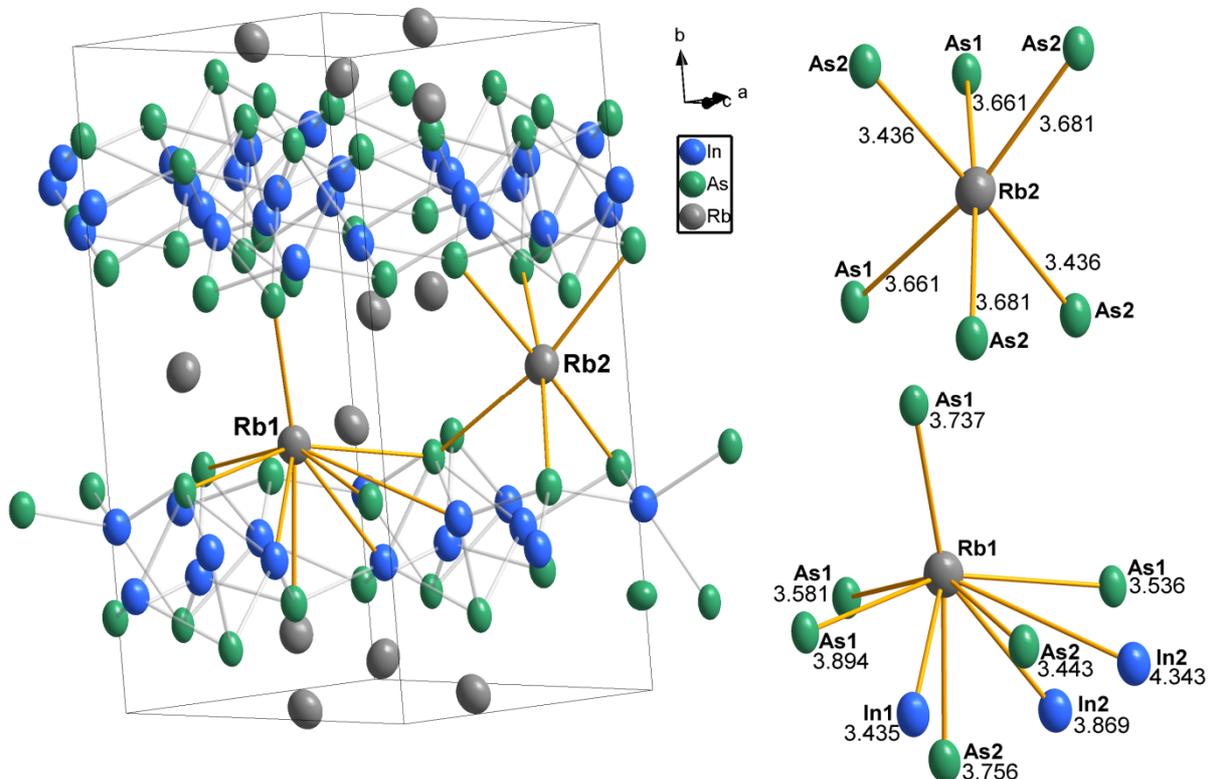


Abbildung 4.4.4: Die Elementarzelle von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$. Zwischen den Schichten befinden sich zwei unabhängige Rubidiumlagen. Rb1 ist von einem unregelmäßigen Polyeder von sechs Arsen- und drei Indiumatomen umgeben. Rb2 liegt im Zentrum eines verzerrten Oktaeders aus Arsenatomen.

4.4.3 Kristallographische Probleme bei der Verfeinerung von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$

Die vergleichsweise hohen Gütefaktoren der Verfeinerung von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$ von $R(|F|) = 6,67\%$ und $wR(F^2) = 19,09\%$ werfen die Frage auf, ob ein unzureichendes Verfeinerungsmodell gewählt wurde oder ob sie durch eine schlechte Qualität der Kristalle begründet werden können.

Es spricht viel dafür, dass die hohen Gütefaktoren sich durch eine Verdrehung der Schichten zueinander im schichtartigen Aufbau der Kristalle erklären lassen. Es scheinen nur sehr schwache Kräfte zwischen den Schichten zu wirken, da mechanische Manipulation, beispielsweise durch das Aufsetzen des Kristalls auf den Goniometerkopf des Einkristalldiffraktometers, zu Verschieben zwischen den Schichten führt. Diese Anfälligkeit der Kristalle war durch ein Lichtmikroskop gut sichtbar. Dies führt zu einer extremen Erhöhung der anisotropen Mosaizität im Kristall, welche an diffusen Reflexen in den rekonstruierten Präzessionsaufnahmen deutlich zu erkennen ist. Dieses Problem trat bei der Strukturbestimmung der literaturbekanntesten isotypen Verbindung $\text{K}_3\text{Ga}_3\text{As}_4$ in diesem Strukturtyp ebenfalls auf ($R(|F|) = 7,10\%$).^[45]

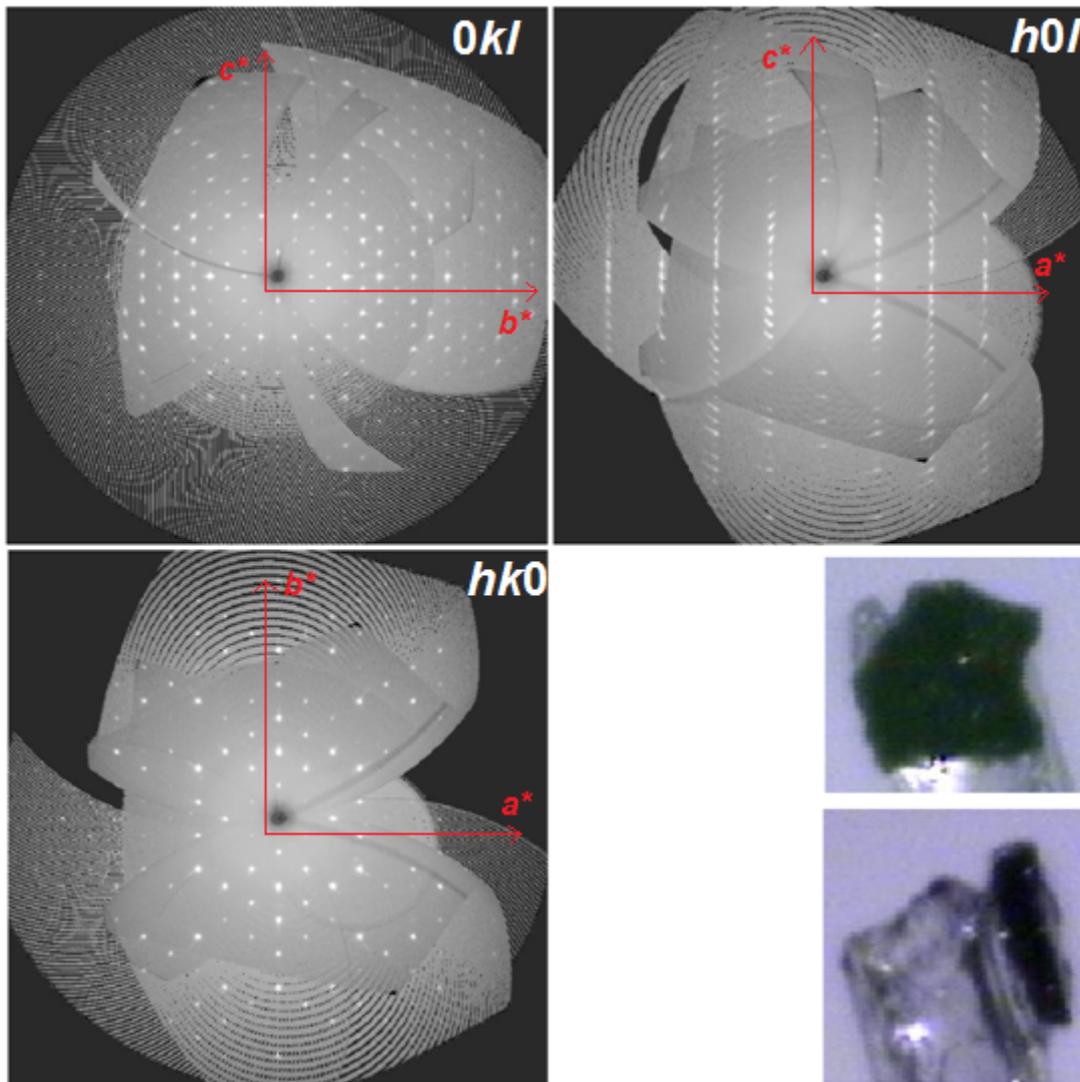


Abbildung 4.4.5: Rekonstruierte Präzessionsaufnahmen eines Kristalls von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$ aus den Messdaten des Flächendetektor-Diffraktometers. Die Aufnahmen $0kl$ (links oben) und besonders $h0l$ (rechts oben) zeigen deutliche diffuse Streuanteile, während $hk0$ (links unten) klar definierte Reflexe zeigt. Rechts sind zwei mikroskopische Aufnahmen des gemessenen Kristalls zu sehen. Die Schichtstruktur führt zu einem plättchenartigen Aufbau der Kristalle.

Diese mechanische Anfälligkeit der Kristalle zeigt sich auch darin, dass im entsprechenden Pulverdiffraktogramm nach dem Mörsern der Probe keine Reflexe der Verbindung $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$ mehr zu erkennen waren. Um überhaupt ein Pulverdiffraktogramm aufnehmen zu können, wurde die ungemörserte Substanz vorsichtig auf einen Klebefilm aufgetragen und eine sehr kurze Messzeit von wenigen Minuten gewählt.

4.5 Rb₇In₄Bi₆

4.5.1 Synthese

630 mg (7,37 mmol) Rubidium, 520 mg (4,53 mmol) Indium und 1320 mg (6,31 mmol) Bismut wurden in einem Schutzgashandschuhkasten abgewogen und in ein Korundschiffchen eingebracht. Dieses wurde unter Argonatmosphäre in einer Borosilikatglasampulle abgeschmolzen und zwei Tage bei 450 °C in einem Röhrenofen belassen. Die für derartige Reaktionen ausgesprochen niedrige Reaktionstemperatur lässt sich durch den vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt der entsprechenden binären Rubidium-Bismut-Phasen erklären. Ein entsprechendes Phasendiagramm befindet sich im Anhang (A5.3).

Es wurde ein graues Pulver erhalten, in dem kristalline, silbrige Plättchen zu erkennen waren.

Die Zusammensetzung von Rb₇In₄Bi₆ konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen Spotmessungen möglich waren. Tabelle 4.5.1 gibt die Mittelwerte dieser Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die Zusammensetzung Rb₇In₄Bi₆ berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten, eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des vermessenen Kristalls sowie das Spektrum befinden sich im Anhang (Kapitel A2.5.4).

Tabelle 4.5.1: Vergleich zwischen den für die Summenformel Rb₇In₄Bi₆ berechneten und den im EDX gemessenen Werten einer Elementanalyse in Atomprozent.

Element	Rb L	In L	Bi M
gemessen	40,76	24,42	34,82
berechnet	41,18	23,52	35,29

Weitere EDX-Messungen weisen darauf hin, dass zusätzlich diverse binäre Phasen des Systems Rubidium-Bismut verschiedenster Zusammensetzung vorliegen. Im entsprechenden Pulverdiffraktogramm sind neben den Reflexen der Zielverbindung Rb₇In₄Bi₆ Bismut in elementarer Form und RbBi₂ zu erkennen. Es ist aber ein deutlicher amorpher Anteil zu sehen, der vermutlich durch die erwähnten binären Phasen zustande kommt.

Die physikalischen Messdaten sowie die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturbestimmung dieser Verbindung befinden sich im Anhang. Tabelle 4.5.2 bietet eine Übersicht.

Tabelle 4.5.2: Übersicht der im Anhang befindlichen Daten zu $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$.

Anhang $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A2.5.1	-133-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A2.5.2	-134-
Pulverdiffraktogramm	A2.5.3	-135-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A2.5.4	-136-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A2.5.5	-137-

4.5.2 Struktur

$\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$ kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem in der selten vorkommenden, chiralen Raumgruppe $P4_3$ (Nr. 78). Bislang sind in dieser Raumgruppe erst 22 anorganische Verbindungen veröffentlicht, wovon eine die isotype Verbindung $\text{K}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$ darstellt^[15]. Die Gitterparameter sind im Vergleich zu dieser in Tabelle 4.5.3 gezeigt. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt $Z = 4$.

Tabelle 4.5.3: Übersicht der Gitterkonstanten der isotypen Verbindungen $\text{K}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$ und $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$. Beide Verbindungen kristallisieren im tetragonalen Kristallsystem.

	$\text{K}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$ ^[15]	$\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$
$a/\text{Å}$	9,70	9,90
$c/\text{Å}$	17,52	17,87

Das Strukturmotiv der Verbindung wird von Ketten aus abwechselnd cis- und trans-kantenverknüpften InBi_4 -Tetraedern geprägt (vgl. Abb 4.5.1). Dadurch bildet sich eine Helix mit 4_3 -Schraubenachse (vgl. Abb. 4.5.2), wodurch die Chiralität dieser Verbindung zustande kommt. Die korrekte Zuordnung der Raumgruppe $P4_3$ und damit die Zuordnung der korrekten absoluten Struktur wird durch den Flack-Parameter $x = -0,014(5)$ bestätigt. Das andere Enantiomer kristallisiert in der Raumgruppe $P4_1$, wurde aber im Rahmen dieser Arbeit nicht vermessen. Es gibt jedoch keinen Grund anzunehmen, dass nicht beide Enantiomere entstanden sind.

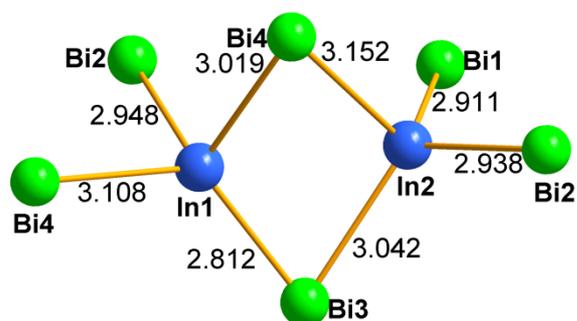


Abbildung 4.5.1: Zwei kantenverknüpfte InBi_4 -Tetraeder mit Bindungslängen in der Struktur von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$. Die Abwechselnde cis- und trans-Verknüpfung ist in Abb. 4.5.2 gezeigt.

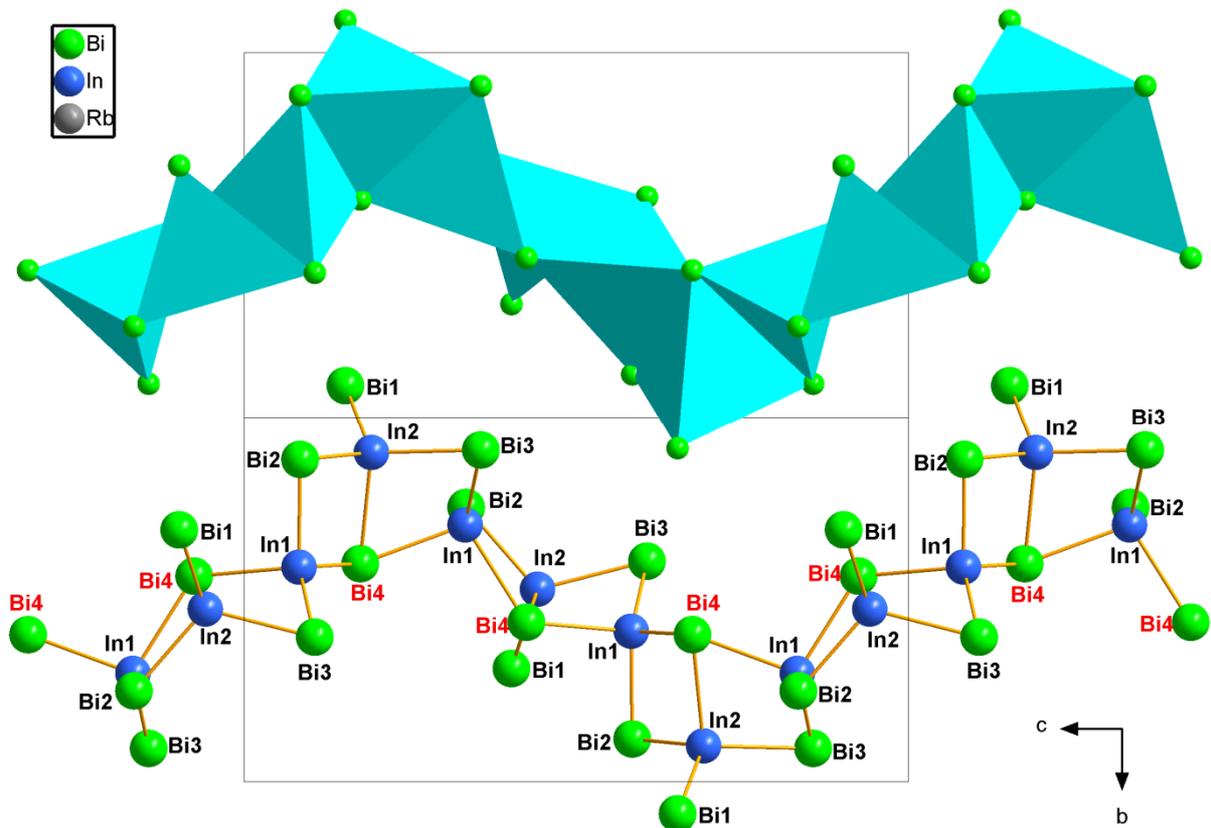


Abbildung 4.5.2: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$. Abwechselnd cis- und trans-kantenverknüpfte InBi_4 -Tetraeder bilden eine 4_3 -Schraubenachse entlang der kristallographischen c -Achse. Die abwechselnde cis- und trans-Verknüpfung der Tetraeder führt zu einer Dreibindigkeit des Atoms Bi_4 (rot markiert). Zur besseren Übersicht sind nur die Atome dargestellt, die an dieser Schraubenachse beteiligt sind.

Die unabhängigen Indiumatome In_1 und In_2 liegen im Zentrum zweier Bi_4 -Tetraeder, die diese Ketten formen. Die abwechselnde cis- und trans-Verknüpfung der Tetraeder führt zu dreibindigen Bismutatomen Bi_4 . Die beiden übrigen, fehlgeordneten Indiumlagen In_3 und In_4 liegen außerhalb dieser Ketten. Das Atom In_3 ist von drei Bismutatomen einer Kette und einem In_4 -Atom der benachbarten Kette, das Atom In_4 von drei Bismutatomen einer Kette und einem In_3 -Atom der benachbarten Kette tetraedrisch umgeben. Diese Indium-Indium-Abstände betragen $2,90 \text{ \AA}$ und können somit als Bindung betrachtet werden, was zu einer Oxidationsstufe von +2 für die In_3 - und In_4 -Atome führt. Diese In-In-Hanteln verknüpfen zwei benachbarte Ketten der beschriebenen Helix miteinander. Formal exakt auf der Bindung zwischen den zu 1/3 besetzten Atomlagen In_3 und In_4 liegt die zu 2/3 besetzte Atomlage Rb_5 (vgl. Abb. 4.5.3).

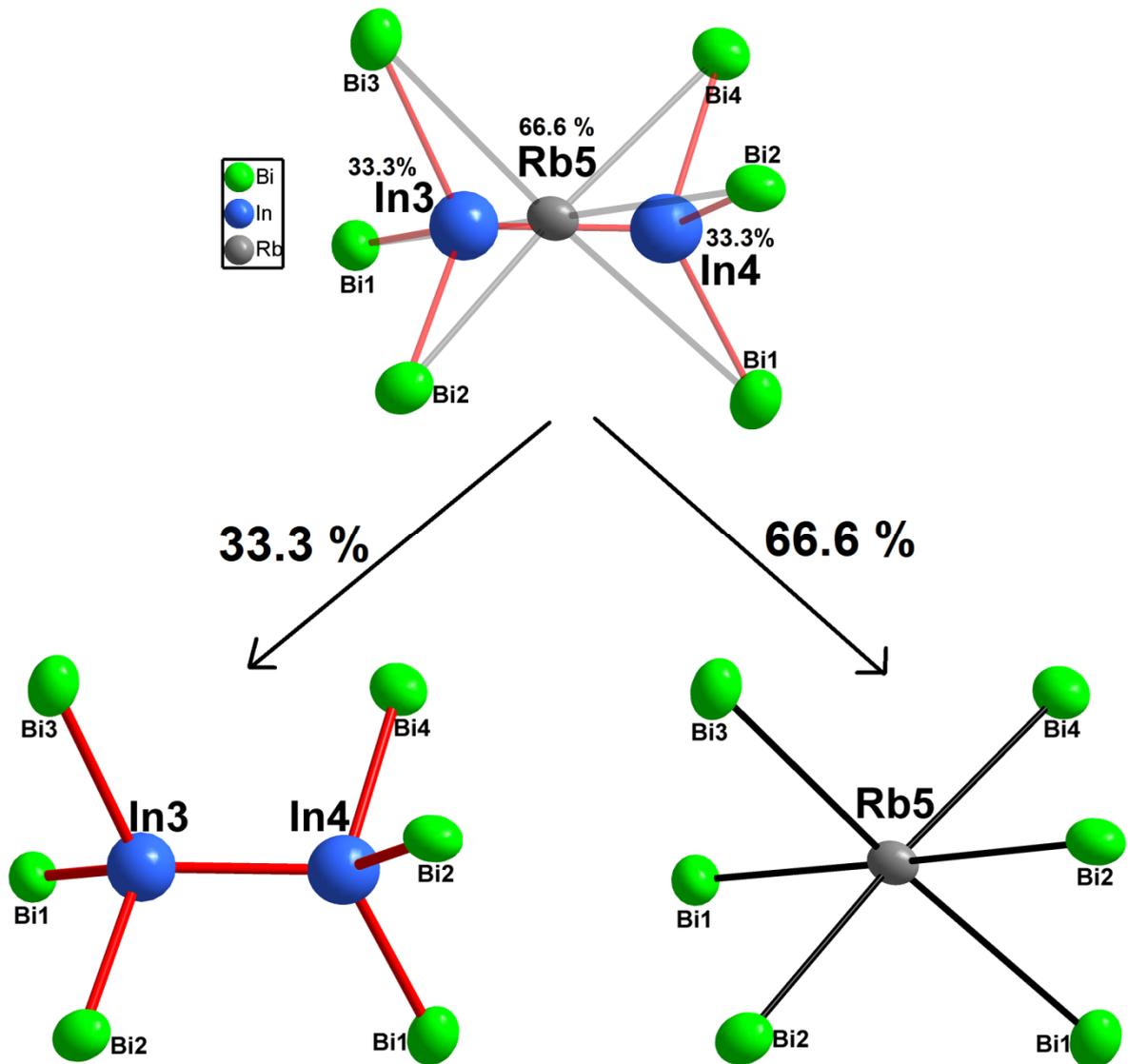


Abbildung 4.5.3: In der Struktur von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$ liegen die teilbesetzten Positionen In3 (33.3%), In4 (33.3%) und Rb5 (66.6%) allesamt innerhalb eines trigonalen Antiprismas aus sechs Bismutatomen. Aufgrund der kurzen Abstände zwischen Rb5 und den beiden Indiumlagen ist es nicht möglich, alle drei Positionen gleichzeitig zu besetzen. Es ist anzunehmen, dass in einem Drittel der Fälle beide Indiumpositionen besetzt sind (und so eine Brücke zwischen zwei benachbarten helixartigen Strängen aus InBi_4 -Tetraedern bilden) und in den restlichen zwei Dritteln der Fälle die Rubidiumposition besetzt ist (und so wie alle anderen Rubidiumatome im Zentrum eines verzerrten Oktaeders aus Bi-Atomen liegt).

Deren Abstände zu den beiden Indiumatomen sind mit 1,23 Å bzw. 1,66 Å deutlich zu kurz, um alle drei Positionen gleichzeitig zu besetzen. Es liegt also nahe, dass in zwei Dritteln aller Fälle die Rb5-Position besetzt ist und wie alle anderen Rubidiumatome im Zentrum eines verzerrten Oktaeders aus sechs Bismutatomen mehrerer verschiedener Stränge liegt (vgl. Abb. 4.5.5) und im restlichen Drittel der Fälle beide Indiumpositionen besetzt sind und dort eine In-In-Verbrückung zur benachbarten Kette bilden. Diese Brücken sind in Abb. 4.5.4 gezeigt, wobei die Bindungen rot eingefärbt sind, um eine deutlichere Abgrenzung zu den Helix-Ketten erkennbar zu machen.

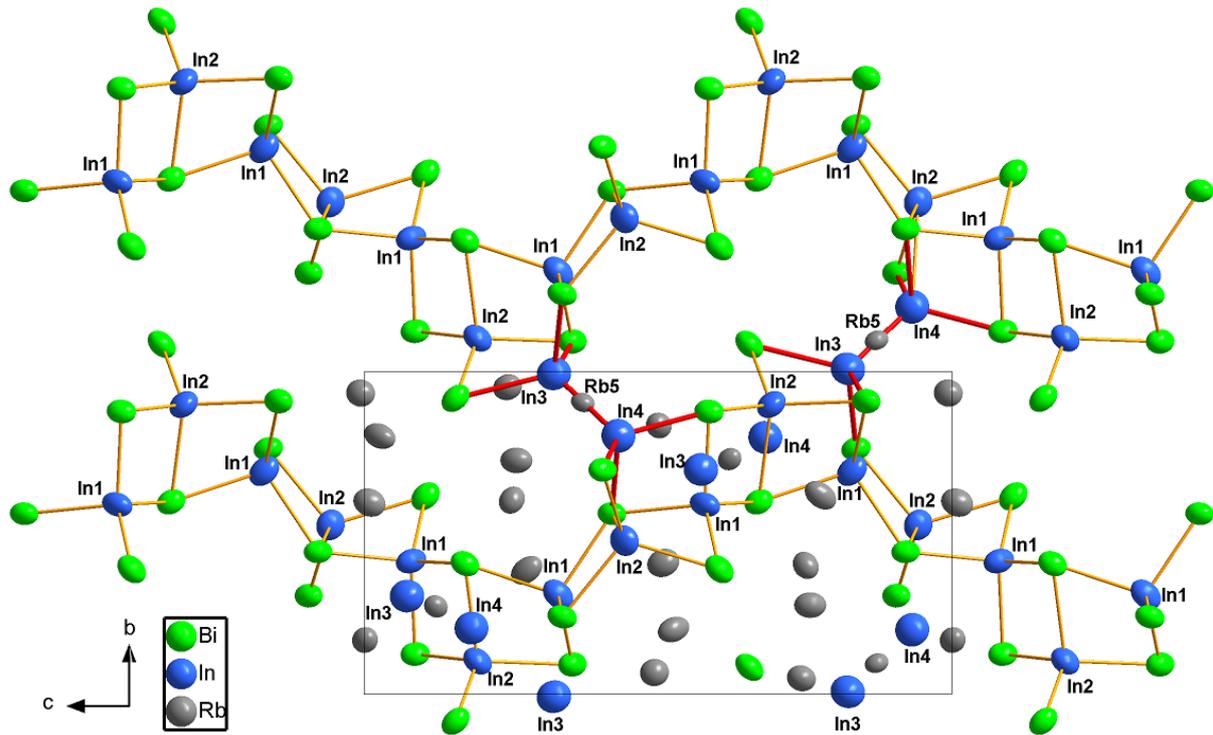


Abbildung 4.5.4: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$ in einer Projektion entlang der kristallographischen c -Achse. Die Lage der in Abb. 4.5.3 verdeutlichten teilbesetzten Atome In3, In4 und Rb5 zwischen zwei helixartigen Strängen ist durch rote Bindungen hervorgehoben.

Die Verbindung $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$ lässt sich anschaulicher durch die Summenformel mit nicht-ganzzahligen Koeffizienten $\text{Rb}_{4,67}\text{In}_{2,67}\text{Bi}_4$ beschreiben. Hierdurch lassen sich die Teilbesetzungen der Positionen In3 (33,3 %), In4 (33,3 %) und Rb5 (66,6 %) verdeutlichen.

Die Grundbausteine der unendlich langen Ketten aus über gemeinsame Kanten verknüpften InBi_4 -Tetraedern lassen sich formal als $[\text{In}_2\text{Bi}_{8/2}]^{6-}$ beschreiben. Vier dieser negativen Ladungen werden von den vier voll besetzten Rubidiumpositionen ausgeglichen. Die übrigen zwei negativen Ladungen werden von dem zu 2/3 besetzten Rb-Atom (Rb^+)_{0,67} und den beiden zu 1/3 besetzten Indium(II)atomen (In^{2+})_{0,67} ausgeglichen.

Somit ergibt sich die in ionische Bestandteile zerlegte Summenformel $\text{Rb}_{4,67}\text{In}_{2,67}\text{Bi}_4 = (\text{Rb}^+)_4(\text{Rb}^+)_{0,67}(\text{In}^{2+})_{0,67}[\text{In}_2\text{Bi}_{8/2}]^{6-}$.

Die Verbindung lässt sich also als diamagnetische, elektronenpräzise, klassische, ternäre Zintl-Phase beschreiben.

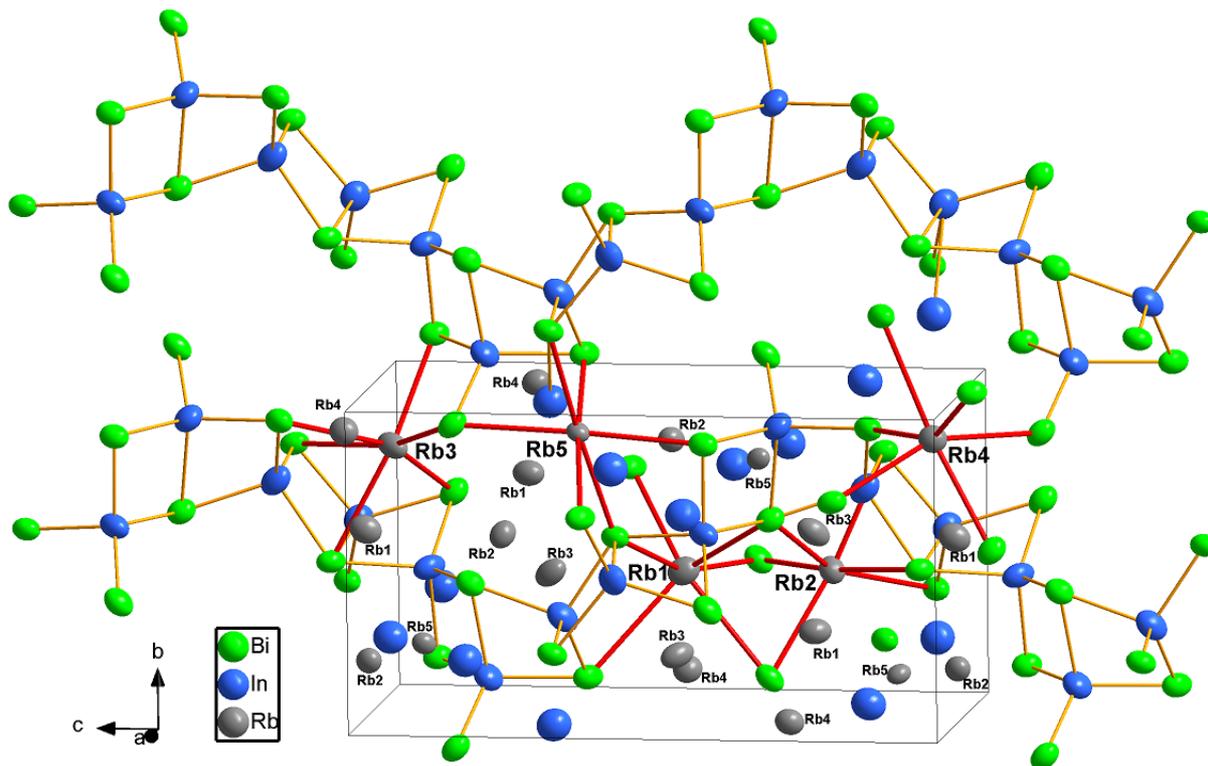


Abbildung 4.5.5: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$ in einer Projektion entlang der kristallographischen a -Achse. Alle Rubidiumatome liegen zwischen zwei helixartigen Strängen in den Zentren mehr oder weniger verzerrter Oktaeder aus sechs Bismutatomen. Diese Antiprismen sind durch rot ange deutete Bindungen hervorgehoben.

Alle Rubidiumatome sind von sechs Bismutatomen in Form mehr oder weniger stark verzerrter Oktaeder umgeben. Diese RbBi_6 -Oktaeder liegen zwischen mehreren der helixartigen Stränge aus kettenverknüpften InBi_4 -Tetraedern (vergl. Abb. 4.5.5). Die Abstände zwischen Rb und Bi sind für alle RbBi_6 -Oktaeder in Abb. 4.5.6 gezeigt.

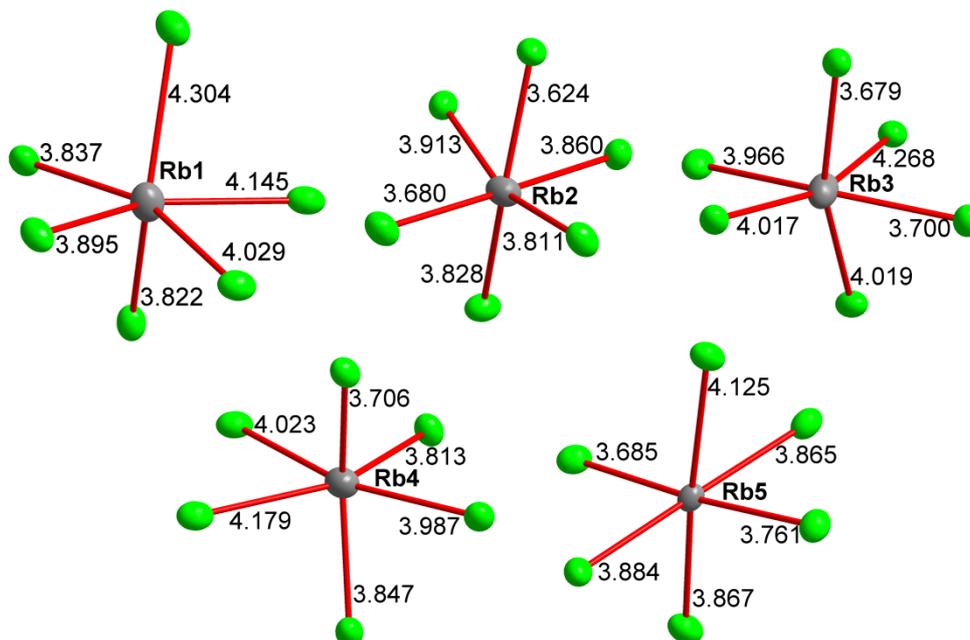


Abbildung 4.5.6: Die fünf unabhängigen Rb-Atome und ihre Koordination durch benachbarte Bi-Atome in der Struktur von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$.

4.6 Sr₃InAs₃

4.6.1 Synthese

526 mg (6,00 mmol) Strontium, 230 mg (2,00 mmol) Indium und 450 mg (6,00 mmol) Arsen wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in eine Stahlhalbampulle gegeben. Diese wurde unter vermindertem Druck abgeschmolzen, in einen graphitierten Quarz-Schlenkkolben eingebracht und für 90 Minuten in einem Röhrenofen bei 1150 °C belassen. Es wurde ein graues Pulver erhalten, in dem schwarze, metallisch schimmernde Reguli vorhanden waren.

Die Zusammensetzung von Sr₃InAs₃ konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen Spotmessungen möglich waren. Tabelle 4.6.1 gibt die Mittelwerte dieser Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die Zusammensetzung Sr₃InAs₃ berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten, eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des vermessenen Kristalls sowie das Spektrum befinden sich im Anhang (Kapitel A2.6.4).

Abbildung 4.6.1: Vergleich zwischen den für die Summenformel Sr₃InAs₃ berechneten und den im EDX gemessenen Werten einer Elementanalyse in Atomprozent.

Element	Sr L	In L	As L
gemessen	40,23	16,70	39,78
berechnet	42,86	14,29	42,86

Im entsprechenden Pulverdiffraktogramm sind neben den Reflexen der Zielverbindung Sr₃InAs₃ auch Indium in elementarer Form sowie die binäre Phase SrAs₃ zu erkennen.

Die physikalischen Messdaten sowie die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturbestimmung dieser Verbindung befinden sich im Anhang. Tabelle 4.6.2 bietet eine Übersicht.

Tabelle 4.6.2: Übersicht der im Anhang befindlichen Daten zu Sr₃InAs₃.

Anhang Sr ₃ InAs ₃	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A2.6.1	-138-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A2.6.2	-139-
Pulverdiffraktogramm	A2.6.3	-140-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A2.6.4	-141-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A2.6.5	-142-

4.6.2 Struktur

Sr_3InAs_3 kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62). Die Gitterparameter sind im Vergleich zur isotypen Verbindung Ca_3AlSb_3 ^[66] in Tabelle 4.6.3 gezeigt. Die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle beträgt $Z = 4$.

Tabelle 4.6.3: Vergleich der Gitterparameter der isotypen Verbindungen Ca_3AlSb_3 und Sr_3InAs_3 . Beide Verbindungen kristallisieren im orthorhombischen Kristallsystem. Die Strukturbestimmung der grau hinterlegten Literaturverbindung erfolgte bei Raumtemperatur.

	Ca_3AlSb_3 ^[66]	Sr_3InAs_3
$a/\text{\AA}$	12,84	13,01
$b/\text{\AA}$	4,49	4,43
$c/\text{\AA}$	14,28	14,12

Die Anionenteilstruktur ist aus InAs_4 -Tetraedern aufgebaut, welche über gemeinsame Ecken zu unendlich langen linearen Strängen entlang der kristallographischen b -Achse verknüpft sind. Dieser Aufbau lässt sich durch die Niggli-Formel ${}^1_{\infty}[(\text{InAs}_2\text{As}_{2/2})^6]$ beschreiben. Der Aufbau ist analog zu den isovalenzelektronischen $[\text{SiO}_3]^{2-}$ -Ketten in entsprechenden Kettensilikaten wie beispielsweise Wollastonit (CaSiO_3)^[67]. In Abb. 4.6.1 ist ein Ausschnitt aus einer solchen Kette mit den Indium-Arsen-Bindungslängen gezeigt.

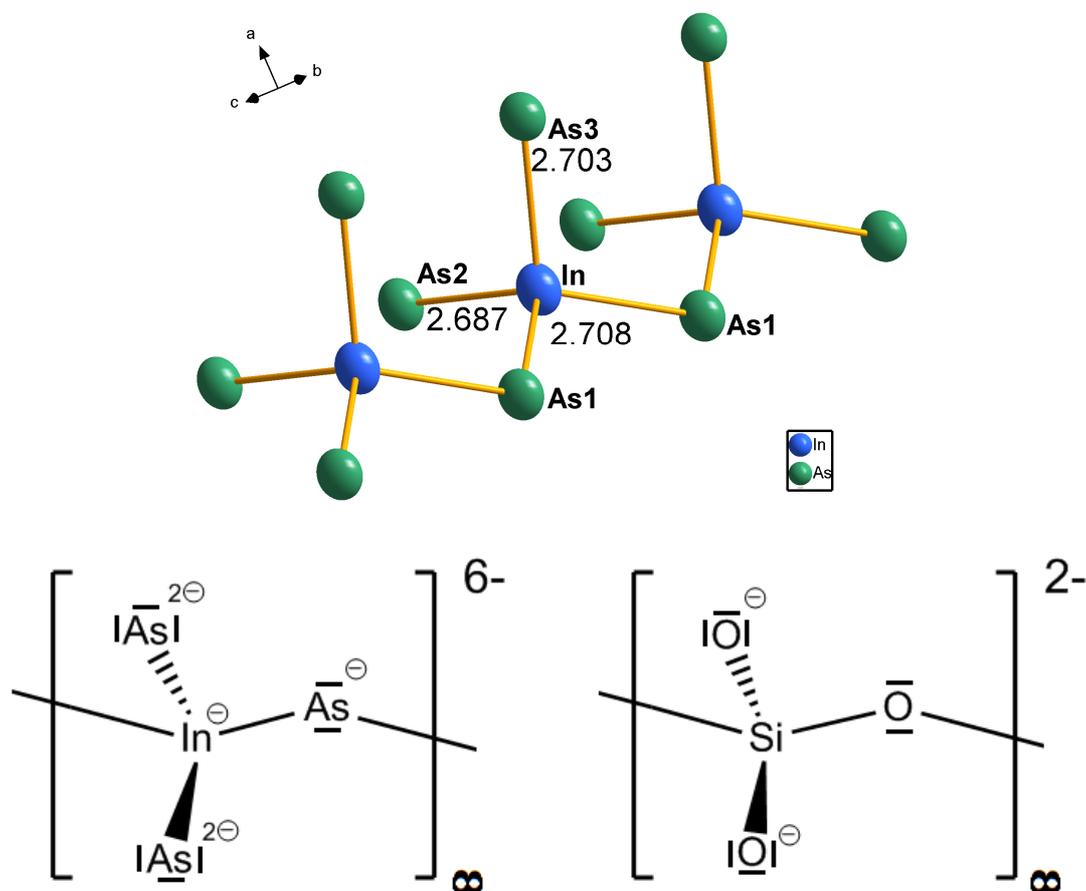


Abbildung 4.6.1: Die Anionenteilstruktur von Sr_3InAs_3 ist aus Ketten aus eckenverknüpften InAs_4 -Tetraedern zusammengesetzt (oben). Die Baueinheiten dieser Ketten lassen sich formal als $[\text{InAs}_3]^{6-}$ (unten links) erklären und sind somit isovalenzelektronisch zu den $[\text{SiO}_3]^{2-}$ -Einheiten (unten rechts) in Kettensilikaten.

Die In-As-Bindungslängen entsprechen mit 2,69 Å bis 2,71 Å den für derartige Zintl-Anionen typischen Abständen (zum Vergleich: Die Indium-Arsen-Abstände in der Anionenteilstruktur der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Zintl-Phase $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$ betragen 2,64 Å bis 2,83 Å, s. Kapitel 4.4). Im Vergleich zu der Summe der Ionenradien (3,14 Å) sind die Abstände zwischen Indium und Arsen signifikant verkürzt, entsprechen aber etwa der Summe der Kovalenzradien dieser Elemente nach Pauling (2,71 Å), so dass von einem weitgehend kovalenten In-As-Teilverband ausgegangen werden kann. Zwischen den Strängen der Anionenteilstruktur befinden sich drei unabhängige Strontiumlagen, welche die Ladung der polymeren Anionenteilstruktur ausgleichen.

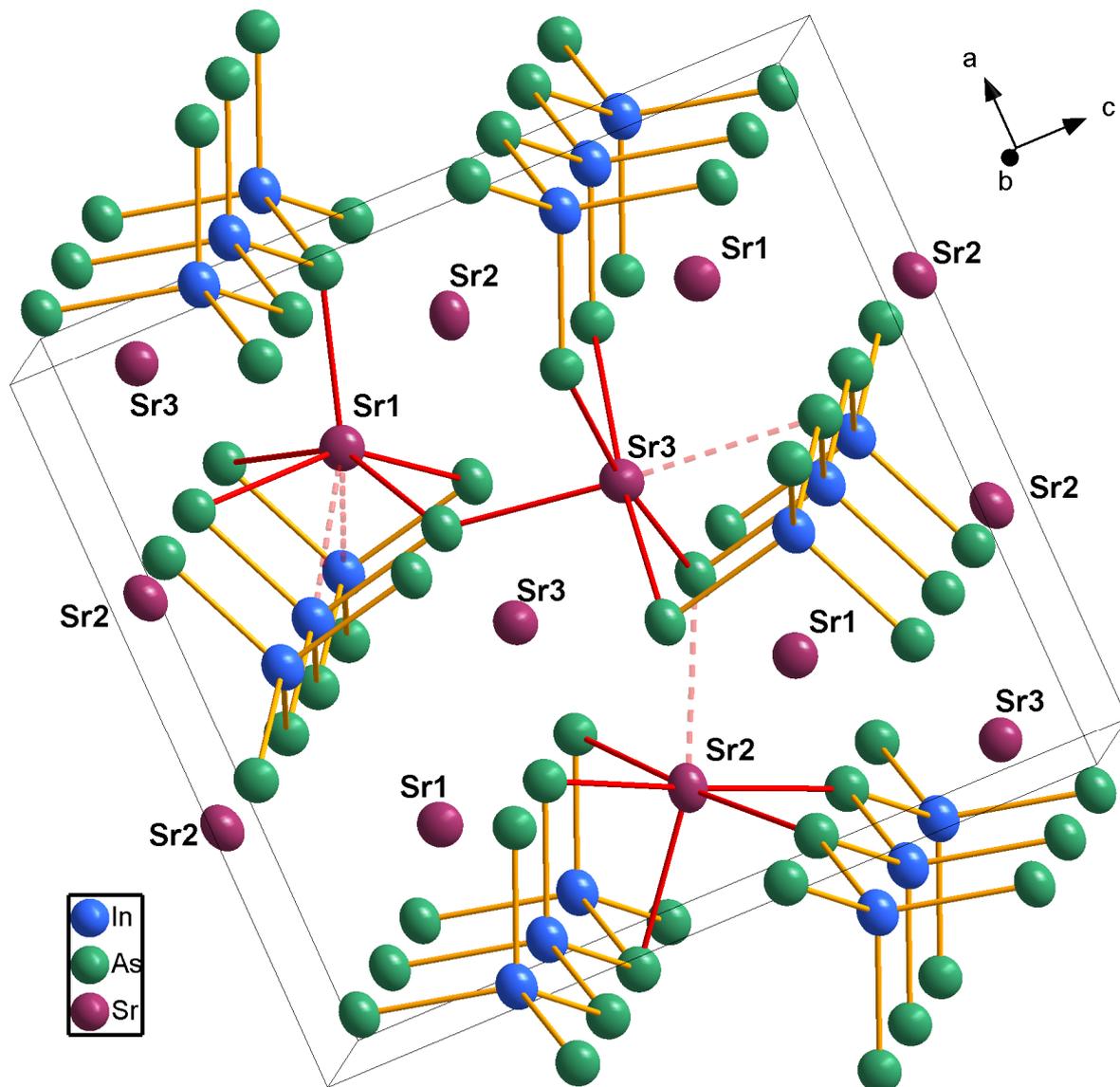


Abbildung 4.6.2: Erweiterte Elementarzelle von Sr_3InAs_3 in einer Projektion entlang der kristallographischen b -Achse. Die Strontiumatome liegen zwischen den Strängen der Anionenteilstruktur.

Die Sr1-Atome sind von sieben In- bzw. As-Atomen in einem unregelmäßigen Polyeder umgeben. Werden die im Vergleich zur Summe der Ionenradien der beiden Kationen In^{3+}

und Sr^{2+} (2,19 Å) sehr langen Sr-In-Abstände (3,38 Å) nicht beachtet, bleiben fünf As-Nachbarn, die eine leicht verzerrte quadratische Pyramide bilden (Abb 4.6.3). Die Sr2-Atome haben sechs direkte As-Nachbarn, die Koordination lässt sich dabei als verzerrter Oktaeder verstehen.

Beachtenswert ist allerdings, dass auch hier ein Abstand (3,64 Å) deutlich länger ist als die anderen fünf (3,12 Å bis 3,30 Å). Dieser längere Abstand ist deutlich größer als die Summe der Metallradien von Sr und As (3,40 Å) bzw. der Ionenradien von Sr^{2+} und As^{3-} (3,49 Å). Wird dieser längere Abstand nicht als Bindung gezählt, liegt auch hier eine verzerrt quadratisch-pyramidale Konfiguration vor (vgl. Abb. 4.6.4).

Die Umgebung der Sr3-Atome ist mit der von Sr2 vergleichbar. Auch hier liegt ein verzerrter Oktaeder vor, bei dem eine Bindung signifikant länger ist (3,53 Å verglichen mit 3,13 Å bis 3,28 Å), was sich ebenfalls als quadratisch-pyramidale Konfiguration interpretieren lässt (vgl. Abb. 4.6.5). Dies wird bestärkt dadurch, dass die Länge der Bindung auch hier die Summe der entsprechenden Metall- und Ionenradien übersteigt.

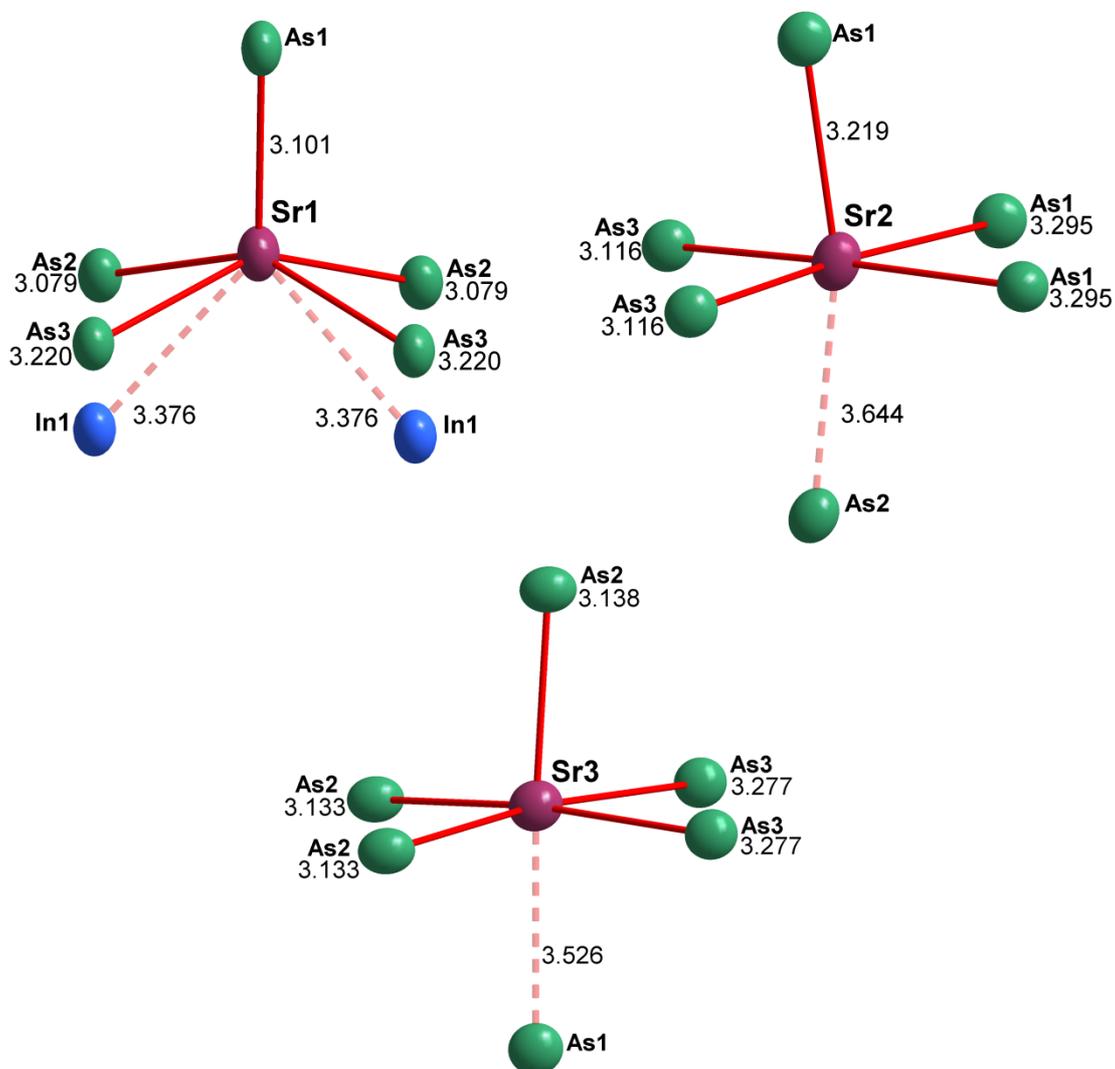


Abbildung 4.6.3: Umgebung der drei unabhängigen Strontiumatome in Sr_3InAs_3 . Beachtet man nur die nächsten Nachbarn, lassen sich alle drei Umgebungen als quadratische Pyramide verstehen. Sr2 und Sr3 haben jeweils einen weiteren, deutlich weiter entfernten As-Nachbarn über quadratischen Basisfläche. Bezieht man diese in die Koordination mit ein, ergeben sich leicht verzerrte SrAs_6 -Oktaeder.

5. Partiiell oxidierte intermetallische Verbindungen

5.0 Einleitung

Im Jahr 1970 untersuchte E. Maass die Zusammensetzung verschiedener binärer Phasen der Systeme Sr/P und Ba/P. Dabei kam das erste mal die Vermutung der Existenz eines Bariumphosphidoxides auf, als es nicht gelang, die binäre Phase Ba_3P_2 phasenrein zu synthetisieren („*Es war nicht möglich, die kubische Phase ganz rein darzustellen, da sie immer geringe Anteile einer Oxidphosphidphase enthielt.*“^[68]). Auch bei der Synthese von Strontiumphosphiden konnte eine „*vermutlich Sauerstoff enthaltende Phosphidphase* Sr_2P “^[69] beobachtet werden. Angaben über die genaue Zusammensetzung oder röntgenographische Daten konnten zu diesem Zeitpunkt noch nicht gemacht werden.

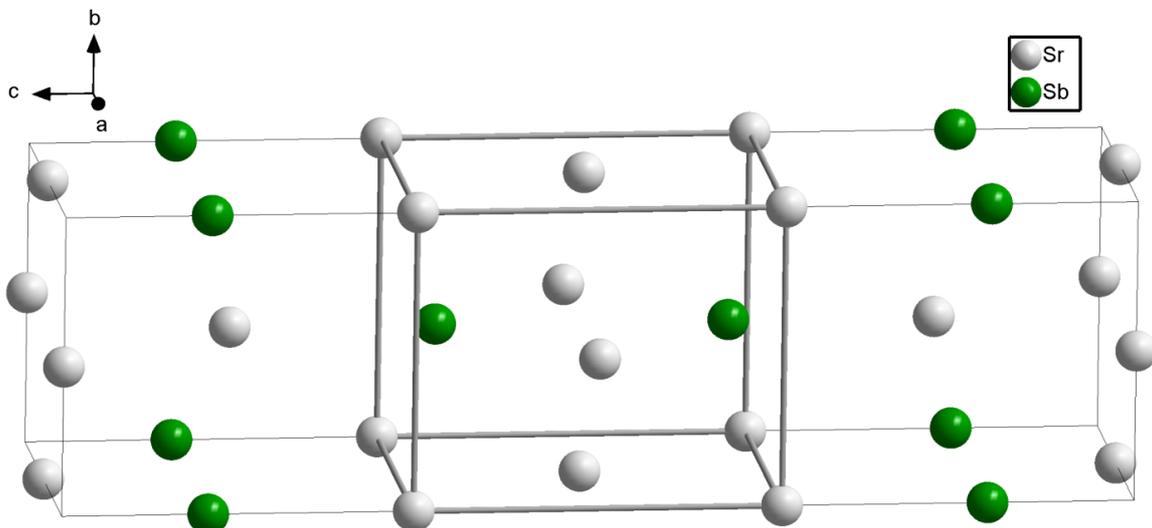


Abbildung 5.0.1: Die fälschlicherweise als „ Sr_2Sb “ publizierte Elementarzelle des 1973 von G. Brauer entdeckten und heute zu Sr_4Sb_2O korrigierten Pentelidoxids. Die grauen Linien sind nicht als Bindungen zu verstehen, sondern sollen die würfelförmige räumliche Gestalt verdeutlichen.

Mitte der 1970er-Jahre wurden in verschiedenen Arbeitsgruppen eine ganze Reihe isotyper Verbindungen veröffentlicht, die damals als die Erdalkalimetallpentelide „ Sr_2Sb “^[70] (G. Brauer, 1973, vgl. Abb. 5.0.1), „ Ba_2Bi “^[71] (G. Brauer, 1974), „ Sr_2Bi “, „ Ba_2Sb “^[72] (B. Eisenmann, 1975) sowie „ Sr_2As “ und „ Ba_2As “^[73] (B. Better, 1976) verstanden wurden. Diese binäre Zusammensetzung wurde erstmals 1977 in Frage gestellt, als Y. Wang die im K_2NiF_4 -Strukturtyp^[74] kristallisierende Seltenerdverbindung Eu_4As_2O veröffentlichte^[75], die den gleichen Raumgruppentyp und sehr ähnliche Gitterkonstanten wie das schon länger bekannte, zu den binären Erdalkalimetallverbindungen isotype „ La_2Sb “^[76] (1970) aufwies. Kurz darauf veröffentlichte er einen Artikel mit dem vielsagenden Titel „*is there an oxygen atom in La_2Sb ?*“^[77]. Es war H. G. von Schnering, der auf der Tagung der GdCh-Fachgruppe Festkörperchemie in Gießen im Jahr 1978 diesen Gedanken auch auf die binären

Erdalkalimetallverbindungen übertrug und deren Summenformeln zu $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{Ba}_4\text{Bi}_2\text{O}$, $\text{Sr}_4\text{Bi}_2\text{O}$, $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}$, $\text{Sr}_4\text{As}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ba}_4\text{As}_2\text{O}$ korrigierte^[78]. Unabhängig davon brachte F. Hulliger diesen Gedanken 1979 zu Papier, als er die Bindungsverhältnisse der oben erwähnten binären Erdalkalimetallpentelide nicht mit deren nichtmetallischen Eigenschaften in Einklang bringen konnte und so unter dem Hinweis auf das kürzlich entdeckte $\text{Eu}_4\text{As}_2\text{O}$ zu dem Schluss kam „based on their nonmetallic properties we can safely say that these phases must have the ideal composition M_4X_2O ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$, $X = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$)“^[79]. Dazu passte seine Beobachtung, dass sich die entsprechenden Verbindungen aus den sauberen Elementen nur in den seltensten Fällen reproduzieren ließen, was bei der Einwaage kleiner Mengen verschiedener Oxide deutlich besser funktionierte.

Damit wurde eine Familie aus vielfältig zusammengesetzten, isotypen, partiell oxidierten intermetallischen Verbindungen der nun korrekten Zusammensetzung $A_4\text{Pn}_2\text{O}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$; $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) begründet, die in den folgenden Jahren - teils durch Neuentdeckungen, teils durch Korrekturen - deutlich erweitert werden konnte. Tabelle 5.0.1 bietet eine Zusammenfassung aller bis heute publizierter Verbindungen dieser Zusammensetzung, welche bis auf $\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}$ ^[80], das eine leicht verzerrte Struktur bildet (Bild im Anhang Kapitel A6.1), alle im K_2NiF_4 -Typ in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ kristallisieren (Abb 5.0.2).

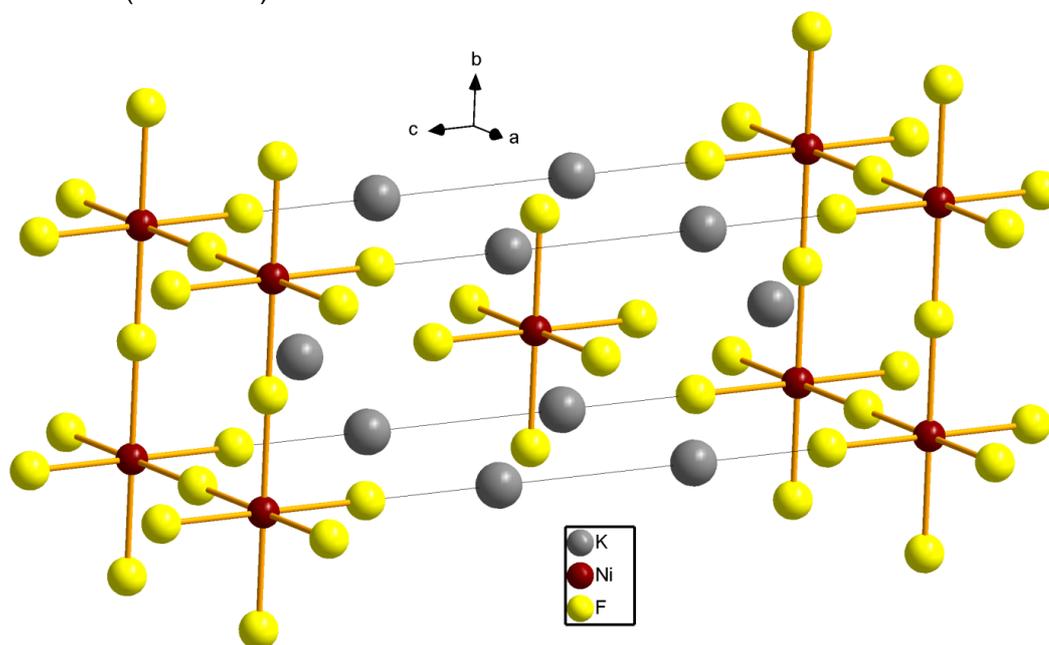


Abbildung 5.0.2: Erweiterte Elementarzelle von K_2NiF_4 . In diesem Strukturtyp kristallisieren neben vielen weiteren Vertretern die Verbindungen $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$.

Die Verbindungen dieser Zusammensetzung waren die ersten Substanzen, die sowohl einen Sauerstoffanteil als auch Arsen, Antimon oder Bismut in negativer Oxidationsstufe enthalten. Bis heute sind nur sehr wenige weitere Substanzen dieser Verbindungsklasse in der Literatur zu finden.

Tabelle 5.0.1: Übersicht aller bekannten Pentelide des K_2NiF_4 -Strukturtyps sowie deren Gitterkonstanten, der Erstautoren und dem Jahr der Veröffentlichung. Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals strukturell untersuchten Verbindungen sind grün hinterlegt. Obwohl die Verbindung Sr_4Sb_2O schon 1973 als „ Sr_2Sb “ beschrieben wurde und auch die Korrektur der Summenformel bereits 1978 erfolgte, gibt es die korrekte Struktur bis heute nicht in den Datenbanken. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Maria Taplick^[86] konnte mit Yb_4Sb_2O ein weiterer Vertreter dieser Verbindungsklasse synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden.

Formel	Raumgruppe	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	Erstautor	Jahr
Ca_4P_2O ^[81]	$I4/mmm$	4,49	15,08	Hadenfeldt	1991
Sr_4P_2O ^[80]	$I4/mmm$	4,79	15,98	Hadenfeldt	1991
Ba_4P_2O ^[80]	$Abma$	7,33	16,73	Hadenfeldt	1991
„ Sm_4P_2O “					
„ Eu_4P_2O “					
„ Yb_4P_2O “					

Ca_4As_2O ^[81]	$I4/mmm$	4,53	15,44	Hadenfeldt	1991
Sr_4As_2O ^[80]	$I4/mmm$	4,83	16,36	Hadenfeldt	1991
Ba_4As_2O ^[80]	$I4/mmm$	5,12	17,33	Hadenfeldt	1991
„ Sm_4As_2O “					
Eu_4As_2O ^[75]	$I4/mmm$	4,79	16,19	Wang	1980
Yb_4As_2O ^[82]	$I4/mmm$	4,56	15,44	Burkhardt	1998

Ca_4Sb_2O ^[83]	$I4/mmm$	4,67	16,34	Eisenmann	1980
Sr_4Sb_2O	$I4/mmm$	4,95	17,23		
Ba_4Sb_2O ^[84]	$I4/mmm$	5,11	17,94	Roehr	1996
„ Sm_4Sb_2O “					
Eu_4Sb_2O ^[85]	$I4/mmm$	4,91	17,12	Schaal	1998
Yb_4Sb_2O ^[86]	$I4/mmm$	4,69	16,26		

Ca_4Bi_2O ^[87]	$I4/mmm$	4,71	16,50	Bobev	2007
Sr_4Bi_2O ^[88]	$I4/mmm$	4,99	17,54	v. Schnering	2011
Ba_4Bi_2O ^[88]	$I4/mmm$	5,26	18,60	v. Schnering	2011
Sm_4Bi_2O ^[89]	$I4/mmm$	4,92	17,55	Jansen	2011
Eu_4Bi_2O ^[90]	$I4/mmm$	4,95	17,36	v. Schnering	2011
„ Yb_4Bi_2O “					

Beim Versuch der Synthese einer ternären Zintl-Phase im System Barium-Gallium-Bismut wurde durch eine Oxidschicht des Bariums die Verbindung $Ba_9(GaO_4)_3Bi$ erhalten, das erste bekannte Pentelidgallat. Gleichzeitig ist diese Verbindung das Pentelidoxid mit dem höchsten Sauerstoffanteil überhaupt. Durch gezielten Sauerstoffeintrag konnte diese neue Verbindungsklasse reproduziert und die bislang sehr kleine Familie der Pentelidoxide um mehrere bislang völlig unbekannte Verbindungen und Strukturtypen erweitert werden. Diesen ist das folgende Kapitel gewidmet.

5.1 $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$

5.1.1 Synthesen

5.1.1.1 $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$

526 mg (6,00 mmol) Strontium und 292 mg (1,00 mmol) Sb_2O_3 wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in eine Stahllampulle gegeben. Diese wurde unter vermindertem Druck abgeschmolzen, in einen graphitierten Quarz-Schlenkkolben eingebracht und in einem Röhrenofen zunächst für einen Tag bei 550 °C und anschließend für einen Tag bei 905 °C belassen.

Es wurde ein graues Pulver erhalten, in dem hydrolyseempfindliche, metallisch schwarz schimmernde Plättchen zu erkennen waren. Ein Pulverdiffraktogramm (vgl. A3.1.3) zeigt neben $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ auch SrO und ein amorphes Nebenprodukt bislang unbekannter Zusammensetzung. Es konnte ein Kristall isoliert werden, mit dem eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchführbar war.

5.1.1.2 Synthese von $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$

692 mg (4,00 mmol) Ytterbium, 162 mg Sb (1,33 mmol) und 97 mg (0,33 mmol) Sb_2O_3 wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in eine Stahllampulle gegeben. Diese wurde unter vermindertem Druck abgeschmolzen, in einen graphitierten Quarz-Schlenkkolben eingebracht und in einem Röhrenofen für einen Tag bei 1050 °C belassen. Es wurde ein grau-schwarzes Pulver erhalten (vgl. Abb. 5.1.1). Es konnte ein Kristall isoliert werden, mit dem eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchführbar war.

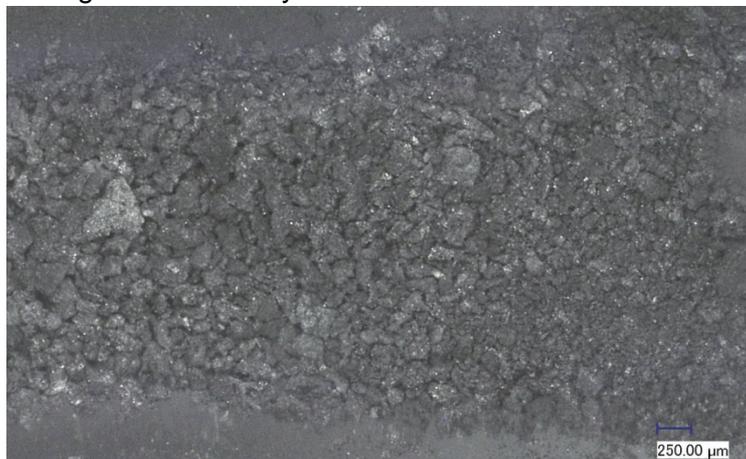


Abbildung 5.1.1: Metallisch glänzendes, grau-schwarzes Phasengemisch nach der Synthese von $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Die Zielverbindung ist visuell nicht von den Nebenprodukten zu unterscheiden.

Die Zusammensetzung von $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$ konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen gezielt die Oberflächenzusammensetzung analysiert werden konnte. Tabelle 5.2 gibt die Mittelwerte dieser Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die Zusammensetzung $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$ berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten, eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des vermessenen Kristalls sowie das EDX-Spektrum befinden sich im Anhang (A3.1.4).

Tabelle 5.1.1: Elementanalyse von $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent. Die vermessenen Emissionslinien sind hinter dem Elementsymbol angefügt. Der Sauerstoffwert kann nicht zuverlässig bestimmt werden und wurde nicht berechnet. Bei der Berechnung der theoretischen Zusammensetzung der Probe wurden die Werte der übrigen Atome auf 100% hochgerechnet.

Element	Yb <i>M</i>	Sb <i>L</i>
gemessen	65,88	34,12
berechnet	66,66	33,33

Im Pulverdiffraktogramm konnten neben der Zielverbindung $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$ die Nebenprodukte Yb_2O_3 und Yb_5Sb_2 identifiziert werden (A3.1.3).

Die physikalischen Messdaten sowie die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturbestimmung dieser Verbindungen befinden sich im Anhang. Tabelle 5.1.2 bietet eine Übersicht.

Tabelle 5.1.2: Übersicht der im Anhang befindlichen Daten zu $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$.

Anhang $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A3.1.1	-143-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A3.1.2	-144-
Pulverdiffraktogramm	A3.1.3	-145-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A3.1.5	-148-
Anhang $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A3.1.1	-143-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A3.1.2	-144-
Pulverdiffraktogramm	A3.1.3	-146-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A3.1.4	-147-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A3.1.5	-148-

5.1.2 Struktur von A_4Sb_2O ($A = Sr, Yb$)

Die Verbindungen Sr_4Sb_2O und Yb_4Sb_2O kristallisieren im K_2NiF_4 -Typ (Abb. 5.0.2) in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$. Die Gitterparameter sind im Vergleich zu den isotypen Verbindungen dieses Strukturtyps in Tabelle 5.0.1 gezeigt.

Alle Sauerstoff-Atome befinden sich in den Zentren entlang der kristallographischen c -Achse gestreckter OSr_6 - bzw. OYb_6 -Oktaeder.

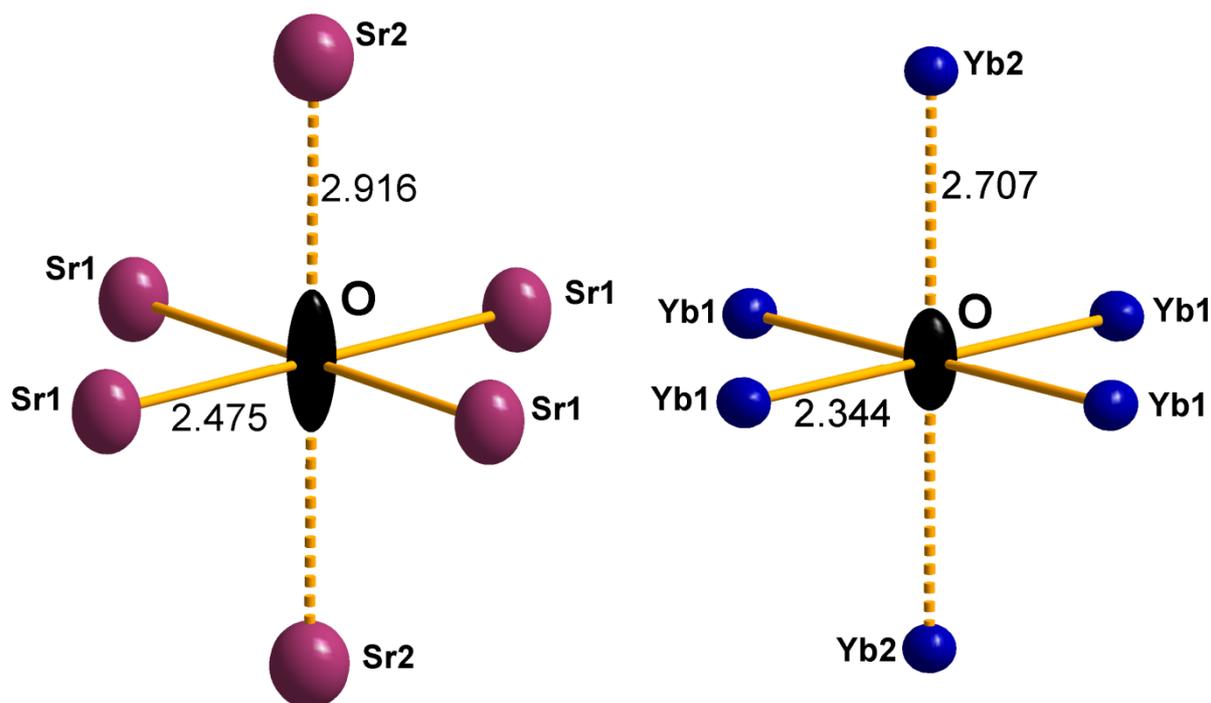


Abbildung 5.1.2: Vergleich der OSr_6 -Oktaeder in der Struktur von Sr_4Sb_2O mit den OYb_6 -Oktaedern in Yb_4Sb_2O . Die Oktaeder sind entlang der kristallographischen c -Achse deutlich gestreckt (die verlängerten Bindungen sind gestrichelt dargestellt). Dies könnte ein Grund dafür sein, dass die Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome in dieser Richtung gestreckt sind.

Diese OSr_6 -Oktaeder sind zweidimensional über vier gemeinsame Ecken zu Schichten verknüpft. Die in Richtung der c -Achse befindlichen M^{2+} -O-Bindungen in den Oktaedern sind dabei mit 2,92 Å (Sr_4Sb_2O) bzw. 2,71 Å (Yb_4Sb_2O) deutlich länger als die entsprechenden Bindungslängen in den Schichten, welche 2,48 Å bzw. 2,34 Å betragen (Abb. 5.1.2). Dies führt dazu, dass die Auslenkungsparameter der Sauerstoffatome entlang der größeren Abstände gestreckt sind. Das Verhältnis der anisotropen Auslenkungsparameter U_{33} und U_{11} beträgt für Sr_4Sb_2O 8:1 und für Yb_4Sb_2O 4:1.

Dies ist eine Beobachtung, die oft in der Literatur zu den entsprechenden Verbindungen zu finden ist. In den meisten Veröffentlichungen ist das Sauerstoffatom aus diesem Grund mit isotroper Auslenkung verfeinert, teils sogar auf zwei teilbesetzten Lagen (*"The oxygen atom was refined isotropically on the 4e position (00z, SOF 0.5) showing reasonable displacement coefficients, instead of 2a because of the unusually large ratios of the maximum (U_{33}) and minimum (U_{11}) libration amplitudes about a factor of 12 (Sr_4Bi_2O) and 25 (Ba_4Bi_2O), if refined*

anisotropically^[88]). Im Rahmen dieser Arbeit brachten derartige Verfeinerungsmodelle keine nennenswerte Verbesserung der Gütefaktoren.

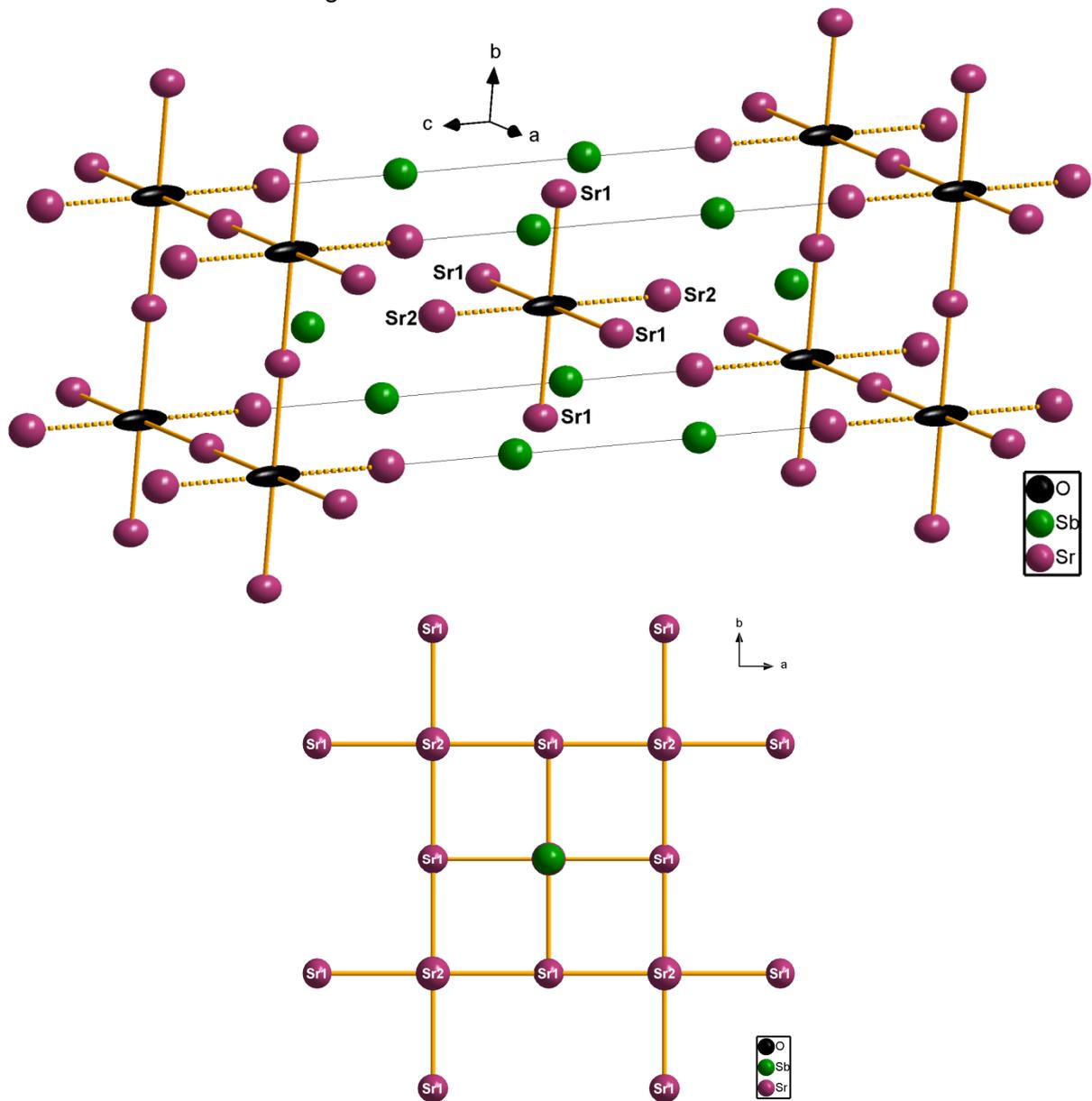


Abbildung 5.1.3: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ aus zwei verschiedenen Perspektiven. Aus der Sicht der kristallographischen c -Achse ist die vierzählige Drehachse deutlich zu erkennen (unten). Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 99.9% dargestellt.

Die Sr-Atome umgeben die Sb-Atome in Form eines verzerrten tetragonalen Antiprismas mit einem weiteren Sr-Atom über einer aufgespannten Basisfläche. Die quadratischen Flächen der Prismen setzen sich dabei aus jeweils vier Spitzen und jeweils vier Ecken der beschriebenen gestreckten OSr_6 -Oktaeder zusammen. Die SbSr_{8+1} -Antiprismen liegen in der Ebene der Oktaederschichten flächen- und zwischen den Schichten kantenverknüpft vor (Abb. 5.1.4).

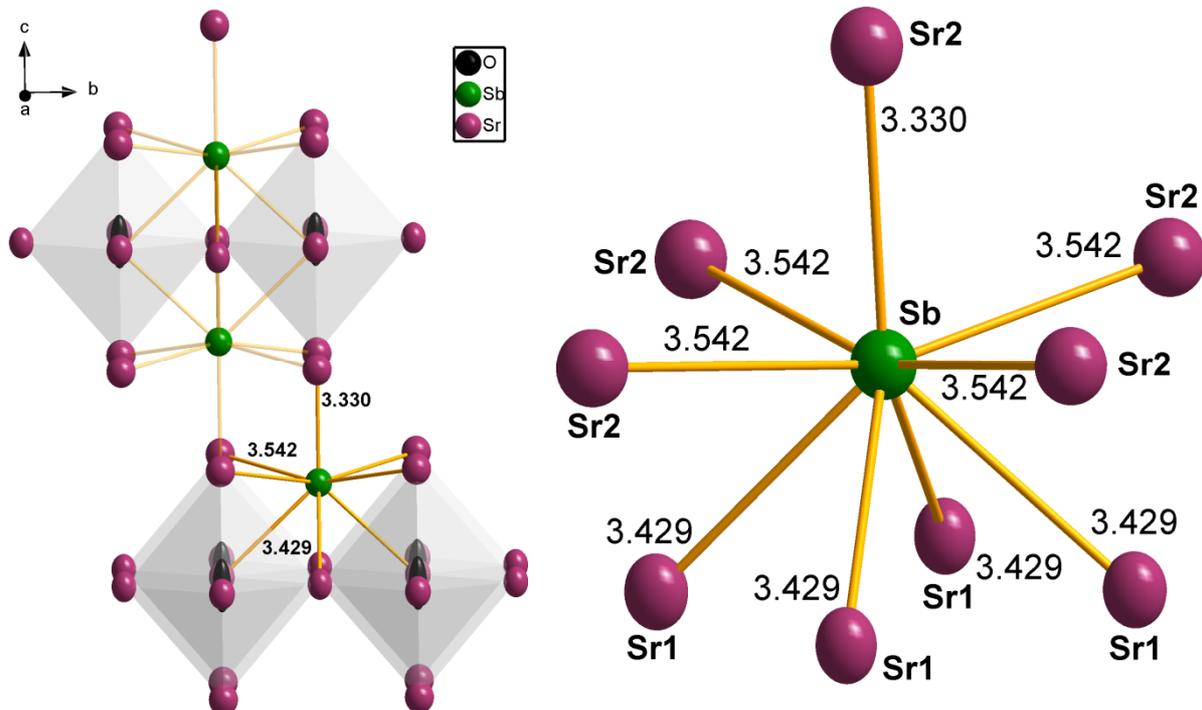


Abbildung 5.1.4: Flächenverknüpfte (in den Ebenen der Schichten aus eckenverknüpften Oktaedern) und kantenverknüpfte (zwischen den entsprechenden Schichten) SbSr_{8+1} -Antiprismen in der Struktur von $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ (links) sowie ein einzelnes, an einer Fläche überkapptes, tetragonales Antiprisma mit allen Atomabständen (rechts).

5.1.2.1 Oxidationsstufe des Ytterbiums in $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$

Im Gegensatz zu Strontium, bei dem zweifelsfrei von der Oxidationsstufe +2 ausgegangen werden kann (2. Ionisierungsenergie 11,03 eV, 3. Ionisierungsenergie 43,63 eV), wäre für Ytterbium auch die Oxidationsstufe +3 denkbar (2. Ionisierungsenergie 12,19 eV, 3. Ionisierungsenergie 25,03 eV). Ein solcher M^{3+} -Anteil wurde schon bei Europiumverbindungen in diesem Strukturtyp nachgewiesen^[91].

Werden die Besetzungsfaktoren der Atome auf den Ytterbium-Positionen frei verfeinert, so wird für die Yb1-Position eine Besetzung von 97,208(624) % vorgeschlagen. Dabei verbessert sich der Gütefaktor der Verfeinerung $R(|F|)$ signifikant von 3,29 % auf 3,05 %. Es wäre also denkbar, dass die Verbindung neben dem erwarteten Yb^{2+} einen kleinen Anteil Yb^{3+} enthält, wobei die größere positive Ladung durch eine nicht ganz vollständige Besetzung der Atomlage Yb1 ausgeglichen wird. Für die Besetzung der Lage Yb1 von

97,5 % ergäbe sich bei vollständiger Besetzung aller anderen Positionen die Summenformel $\text{Yb}^{2+}_{3,85}\text{Yb}^{3+}_{0,1}\text{Sb}_2\text{O}$.

Obwohl die Genauigkeit der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie bei den Nachkommastellen keine besonders große Aussagekraft hat, soll nicht unerwähnt bleiben, dass auch bei dieser Messung ein minimal geringerer Yb-Anteil als für die Formel $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$ erwartet wird, erhalten wurde (vgl. Tabelle 5.1.1).

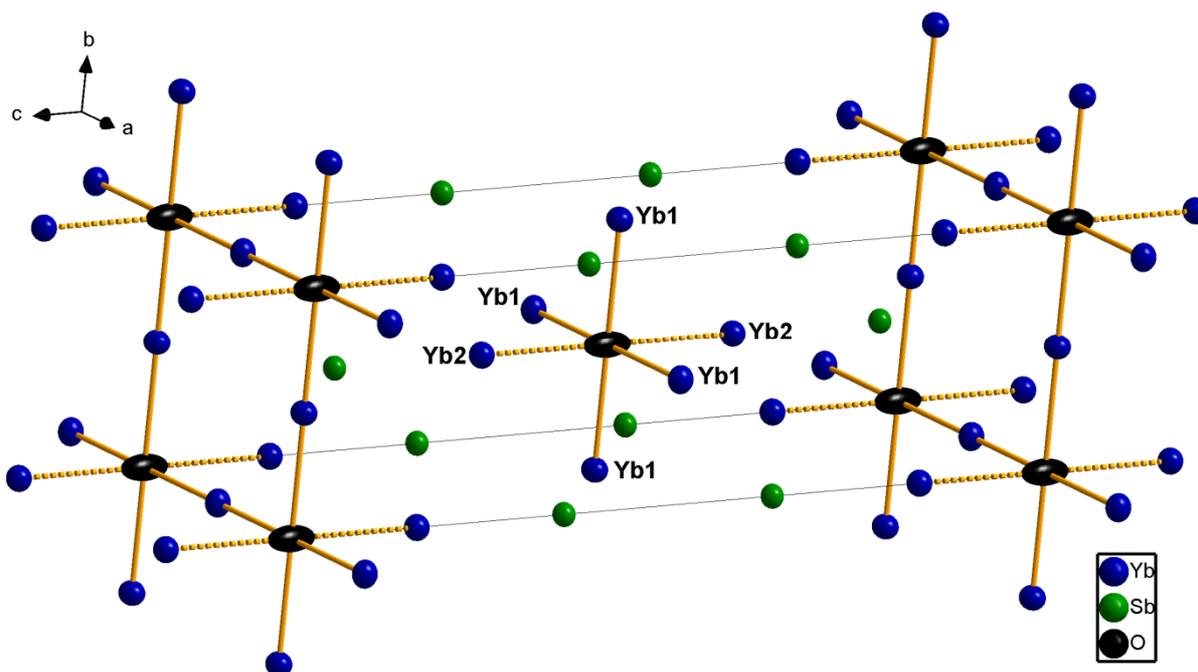


Abbildung 5.1.5: Erweiterte Elementarzelle der Verbindung $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Die Yb1-Lage enthält neben dem erwarteten Yb^{2+} möglicherweise einen geringen Anteil Yb^{3+} und wäre somit leicht unterbesetzt. Alle Atome sind als Schwingungsellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 99,9% dargestellt.

Yb^{3+} (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{13}$) hätte im Gegensatz zu Yb^{2+} (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{14}$) ein ungepaartes Elektron, weshalb sich ein Anteil an Yb^{3+} durch magnetische Messungen nachweisen ließe.

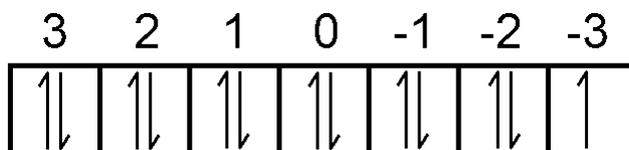


Abbildung 5.1.6: Besetzung der f-Orbitale für die Elektronenkonfiguration f^{13} (Yb^{3+}).

Für die in Abb. 5.1.6 gezeigte Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]f^{13}$ ($L = 3$, $S = \frac{1}{2}$, $J = 3,5$) ergibt sich der Grundzustand der f-Konfiguration ${}^2F_{7/2}$ (${}^{2s+1}F_J$). Mit dem berechneten Landé-Faktor $g = 1 + \frac{[S(S+1) - L(L+1) + J(J+1)]}{2J(J+1)} = 1,14286$ ergibt sich durch die Hund'sche Formel ein magnetisches Moment für Yb^{3+} ($[\text{Xe}]f^{13}$) von $\mu / \mu_B = g \cdot [J(J+1)]^{0,5} = 4,54$. Experimentell werden für f^{13} bei Raumtemperatur Werte zwischen 4,4 und 4,9 angegeben^[91]. Das magnetische Moment von Yb^{2+} ($[\text{Xe}]f^{14}$) beträgt aufgrund der voll besetzten f-Orbitale null, was auch experimentell bestätigt wird^[91].

Da Ytterbium in dem durch ein Pulverdiffraktogramm zweifelsfrei nachgewiesenen Nebenprodukt Yb_2O_3 ebenfalls in der Oxidationsstufe +3 vorliegt und somit ebenfalls ein magnetisches Moment aufweist, war für solche Messungen das erhaltene Phasengemisch nicht geeignet. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es trotz umfangreicher Bemühungen nicht, eine phasenreine Probe zu erhalten, da weder eine vielfältige Variation der Synthesebedingungen zum erwünschten Ergebnis führte noch die Nebenprodukte sich von $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$ visuell unterscheiden ließen.

5.2 $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ und $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$

5.2.0 Einleitung

Nachdem im Rahmen dieser Arbeit diverse neue Zintl-Phasen der Zusammensetzung Alkalimetall-Triel-Pentel synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden konnten, lag es nahe, dies auch in den Systemen Erdalkalimetall-Triel-Pentel zu versuchen. Auch hier gab es vor allem bei den Bismutverbindungen noch Forschungsbedarf. Trotz intensiver Versuche waren diese Zintl-Phasen mit der Ausnahme von Sr_3InAs_3 (vgl. Kapitel 4.6) auf den in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionswegen nicht zugänglich. Stattdessen bildeten sich bei den entsprechenden Ansätzen nur Phasengemische aus diversen binären Phasen.

Bei einem Ansatz mit Barium, Gallium und Bismut gelangte, vermutlich durch eine Oxidschicht des verwendeten Bariums, Sauerstoff in das System. In dem wie üblich metallisch-grau-glänzenden Produktgemisch waren vereinzelt orangefarbene, durchsichtige Kristalle zu erkennen (Abb 5.2.2), die sich als das erste Pentelidgallat $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ erwiesen.

Durch das gezielte Einwiegen kleiner Mengen Bariumperoxid (BaO_2) gelang nicht nur die gezielte Reproduktion der Synthese von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$, sondern es war auch das isotype Antimonidgallat $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ auf diesem Weg zugänglich. Die Ausbeute bei diesen Reaktionen liess sich nur visuell abschätzen, betrug aber kaum mehr als 10%. Im folgenden Kapitel werden sowohl die gezielten Synthesen, als auch die Kristallstrukturen dieser beiden neuen Verbindungen beschrieben.

5.2.1.1 Synthese von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$

720 mg (5,24 mmol) Barium, 154 mg (2,21 mmol) Gallium, 800 mg (6,57 mmol) Antimon und 180 mg (1,06 mmol) BaO_2 wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in eine Stahllampulle gegeben. Diese wurde unter vermindertem Druck abgeschmolzen, in einen graphitierten Quarz-Schlenkkolben eingebracht und in einem Röhrenofen zunächst 20 Stunden bei 660 °C, anschließend 190 Minuten bei 960 °C belassen.

Es wurde ein graues Pulver erhalten, in dem gelbe, transparente Plättchen zu erkennen waren (vgl. Abb. 5.2.1). Es konnte ein Einkristall dieser Plättchen isoliert werden, mit dem eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchführbar war.

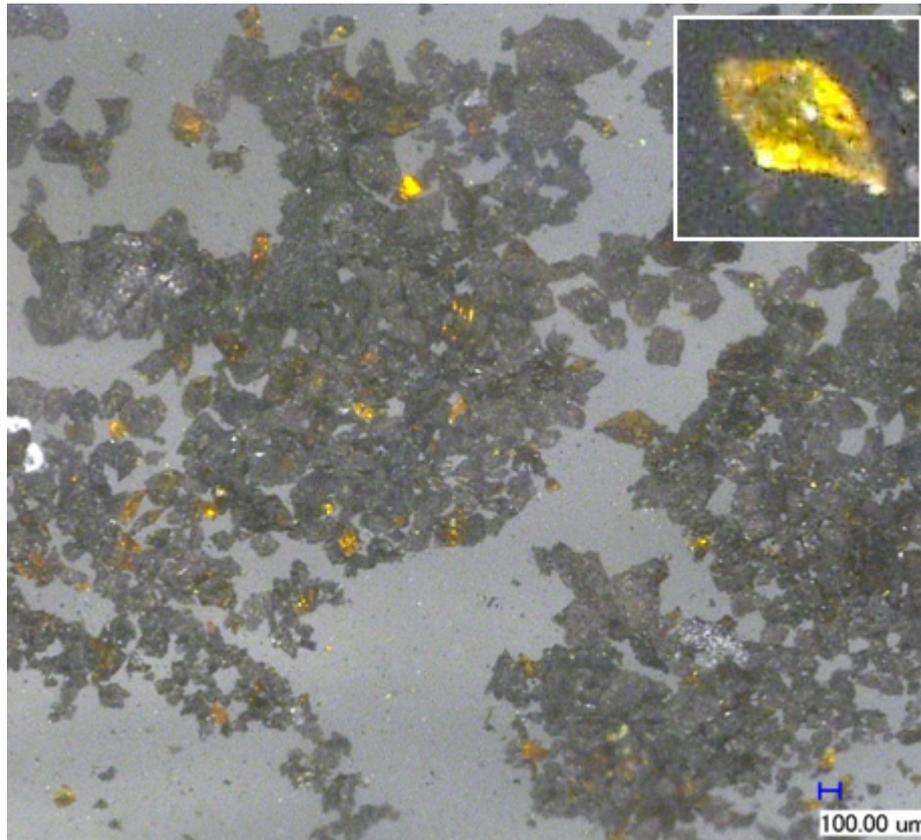


Abbildung 5.2.1: Gelbe, transparente Kristalle von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ in einem Phasengemisch mit metallisch glänzenden Nebenprodukten. Ein Pulverdiffraktogramm zeigt die Reflexe von BaO , BaSb_2 und Ba .

Die Zusammensetzung von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen Spotmessungen möglich waren. Tabelle 5.2.1 gibt die Mittelwerte dieser Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die Zusammensetzung $\text{Ba}_9\text{Ga}_3\text{O}_{12}\text{Sb}$ berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten, eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des vermessenen Kristalls sowie das EDX-Spektrum befinden sich im Anhang (A3.2.4).

Tabelle 5.2.1: Elementanalyse (EDX) von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent. Die vermessenen Emissionslinien sind hinter dem Elementsymbol angefügt. Der Sauerstoffwert kann nicht zuverlässig bestimmt werden und wurde nicht berechnet. Bei der Berechnung der theoretischen Zusammensetzung der Probe wurden die Werte der übrigen Atome auf 100% hochgerechnet.

Element	Ba L	Ga L	Sb L
gemessen	69,36	22,74	7,90
berechnet	69,23	23,08	7,69

Ein Pulverdiffraktogramm zeigt neben der Zielverbindung $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ die Nebenprodukte BaO , Ba_2Sb_3 und Barium in elementarer Form (vgl Anhang A3.2.3).

Das Vorliegen von Bariumoxid spricht für folgende Zerfallsreaktion, welche auch bei der analogen Synthese von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ beobachtet werden kann:



Dies deckt sich mit Angaben in der Literatur, dass sich Bariumperoxid bei 700 °C zersetzt^[18].

Um eine zu schnelle Gasentwicklung zu vermeiden, wurde die Ampulle zunächst 20 Stunden bei 660 °C im Ofen belassen, was zwischen dem Zersetzungspunkt und dem Schmelzpunkt (450 °C) von Bariumperoxid liegt. Bei Temperaturen unterhalb von 960 °C bildet sich die Zielverbindung nicht.

5.2.1.2 Synthese von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$

830 mg (6,05 mmol) Barium, 172 mg (2,47 mmol) Gallium, 1350 mg (6,46 mmol) Bismut und 550 mg (3,25 mmol) BaO_2 wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in eine Stahllampulle gegeben. Diese wurde unter vermindertem Druck abgeschmolzen, in einen graphitierten Quarz-Schlenkkolben eingebracht und in einem Röhrenofen zunächst 20 Stunden bei 610 °C, anschließend 220 Minuten bei 960 °C belassen.

Es wurde ein graues Pulver erhalten, in dem orangefarbene, transparente Plättchen zu erkennen waren (vgl. Abb. 5.2.2). Es konnte ein Einkristall dieser Plättchen isoliert werden, mit dem eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchführbar war.

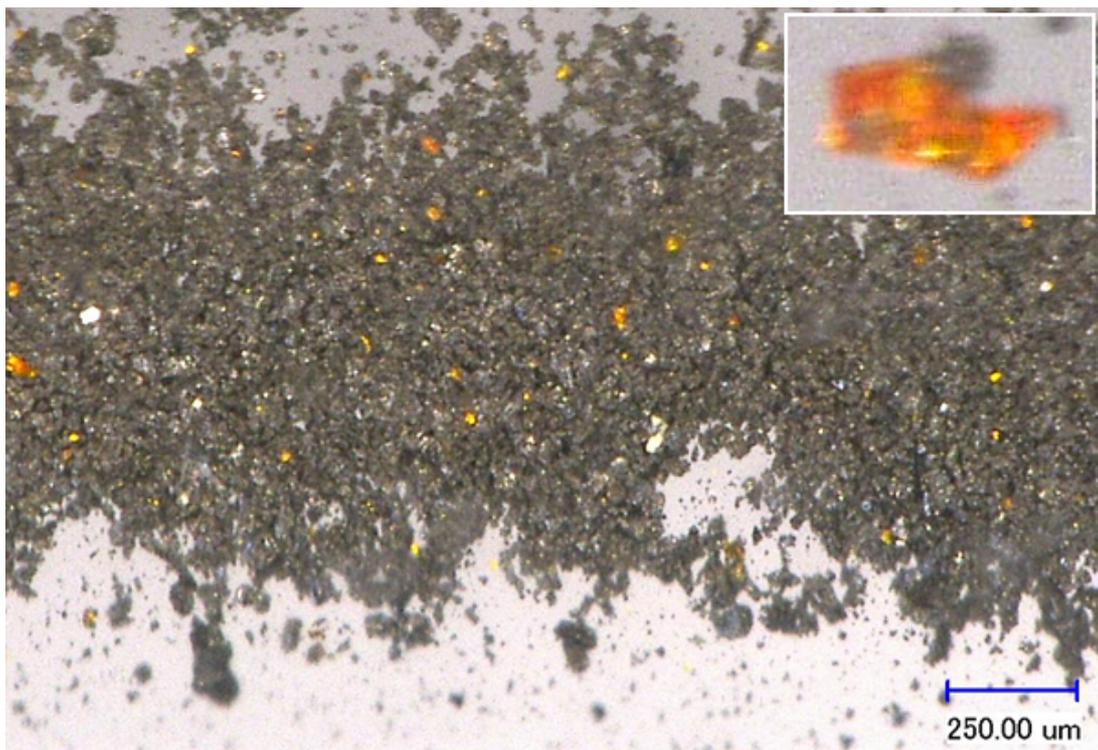


Abbildung 5.2.2: Orangefarbene, transparente Kristalle von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ in einem Phasengemisch mit metallisch glänzenden Nebenprodukten. Ein Pulverdiffraktogramm zeigt die Reflexe von BaO . Die EDX-Daten weisen darauf hin, dass zusätzlich diverse binäre Phasen des Systems Barium-Bismut sowie ternäre Phasen des Systems Barium-Gallium-Bismut vorliegen. Diese sind jedoch nicht im Pulverdiffraktogramm zu sehen und liegen somit vermutlich nicht in kristalliner Form vor.

Die Zusammensetzung von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen Spotmessungen möglich waren. Tabelle 5.2.2 gibt die Mittelwerte dieser

Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die Zusammensetzung $\text{Ba}_9\text{Ga}_3\text{O}_{12}\text{Bi}$ berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten, eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des vermessenen Kristalls sowie das EDX-Spektrum befinden sich im Anhang (A3.2.4).

Tabelle 5.2.2: Elementanalyse (EDX) von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent. Die vermessenen Emissionslinien sind hinter dem Elementsymbol angefügt. Der Sauerstoffwert kann nicht zuverlässig bestimmt werden und wurde nicht berechnet. Bei der Berechnung der theoretischen Zusammensetzung der Probe wurden die Werte der übrigen Atome auf 100% hochgerechnet.

Element	Ba L	Ga L	Bi M
gemessen	69,64	23,25	7,10
berechnet	69,23	23,08	7,69

Weitere EDX-Messungen weisen darauf hin, dass zusätzlich diverse binäre Phasen des Systems Barium-Bismut sowie ternäre Phasen des Systems Barium-Gallium-Bismut vorliegen. Da ein möglicher Sauerstoffanteil nicht zuverlässig bestimmt werden kann, könnte es sich hier allerdings auch um Oxide handeln. Diese sind jedoch nicht im Pulverdiffraktogramm zu sehen und liegen somit vermutlich nicht in kristalliner Form vor.

Im Pulverdiffraktogramm konnten neben der Zielverbindung $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ die Nebenprodukte BaO , $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ und Barium in elementarer Form identifiziert werden (vgl. Anhang A3.2.3). Die Erklärung für die Bildung des Nebenproduktes BaO sowie der verwendeten Temperaturen ist analog der Synthese der Antimonverbindung (vgl. Kapitel 5.2.1.1)

Die physikalischen Messdaten sowie die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturbestimmung von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ und $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ befinden sich im Anhang. Tabelle 5.2.2 bietet eine Übersicht.

Tabelle 5.2.2: Übersicht der im Anhang befindlichen Daten zu $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ und $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$.

Anhang $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A3.2.1	-149-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A3.2.2	-150-
Pulverdiffraktogramm	A3.2.3	-152-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A3.2.4	-154-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A3.2.5	-156-
Anhang $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A3.2.1	-149-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A3.2.2	-151-
Pulverdiffraktogramm	A3.2.3	-152-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A3.2.4	-155-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A3.2.5	-156-

5.2.2 Struktur

Die beiden Verbindungen $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ und $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ kristallisieren isotyp im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) in einem bislang unbekanntem Strukturtyp. Die Gitterparameter betragen $a = 15,7350(3) \text{ \AA}$ und $c = 14,0289(3) \text{ \AA}$ (für $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$) bzw. $a = 15,7648(3) \text{ \AA}$ und $c = 14,0417(3) \text{ \AA}$ (für $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$). Die Zahl der Formeleinheiten beträgt $Z = 6$. Da die beiden in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen isotyp sind, wird im Folgenden stellvertretend für diesen Strukturtyp nur die Struktur von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ beschrieben. Die wichtigen Atomabstände und Winkel der antimonhaltigen Verbindung werden im Anhang (A3.2.5) in Tabellenform wiedergegeben. Die Nummerierung der Atome bzw. der entsprechenden Lagen ist bei beiden Verbindungen abgesehen von den verschiedenen Pentelen identisch.

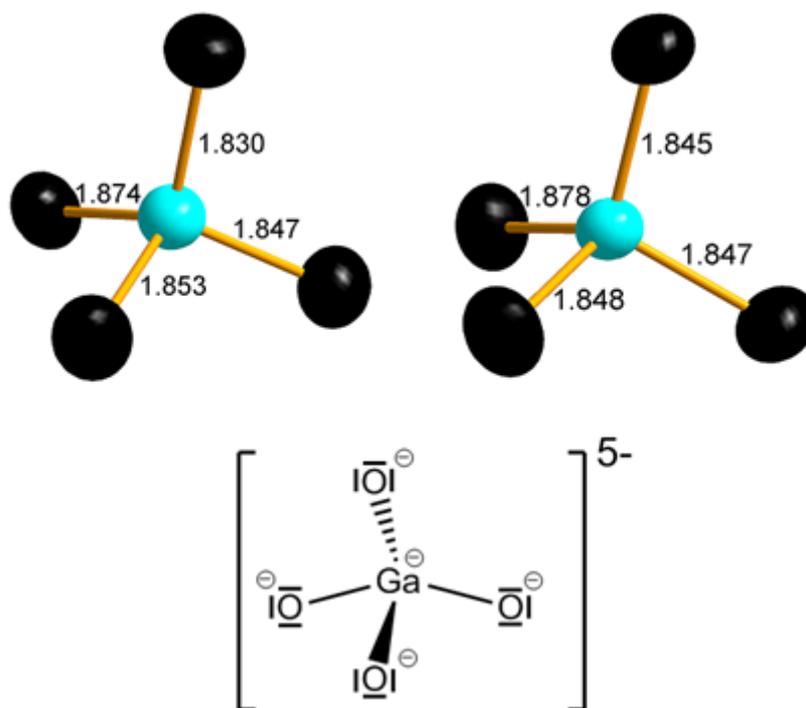


Abbildung 5.2.3: Vergleich der Bindungslängen der $[\text{GaO}_4]^{5-}$ -Tetraeder in den Verbindungen $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ (oben links) und $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ (oben rechts) und Valenzstrichformel mit Formalladungen (unten).

Die Kristallstruktur von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ enthält isolierte GaO_4 -Tetraeder (vgl. Abb. 5.2.3), welche formal fünffach negativ geladen sind und durch Bariumkationen von dreifach negativ geladenen Bismutatomen räumlich getrennt sind. Somit handelt es sich bei dieser Verbindung, die sich ionisch als $(\text{Ba}^{2+})_9[\text{GaO}_4^{5-}]_3\text{Bi}^{3-}$ beschreiben lässt, gleichzeitig um ein Pentelid und ein Gallat.

Drei dieser $[\text{GaO}_4]^{5-}$ -Tetraeder sind in der Elementarzelle entlang der kristallographischen c-Achse hintereinander angeordnet und von Bariumatomen umgeben (vgl. Abb. 5.2.4).

Es gibt zwei unabhängige Bismutlagen. Bi1 ist verzerrt ikosaedrisch, Bi2 verzerrt kuboktaedrisch jeweils von zwölf Bariumatomen umgeben. In beiden Fällen sind die Bariumatome die nächsten Nachbarn. In Abb. 5.2.5 ist zu erkennen, dass die GaO_4 -Tetraeder deutlich weiter als die Ba-Ionen von den Bismutatomen entfernt sind. Dies lässt sich durch die dreifach negative Ladung des Bismuts erklären, die nicht mit einer Bi-O-Bindung vereinbar wäre. Die Bismutatome sind $7,02 \text{ \AA}$ voneinander entfernt, so dass auch hier keine Bindungen vorliegen. Auch dies wäre nicht mit dem Vorliegen von Bi^{3-} vereinbar.

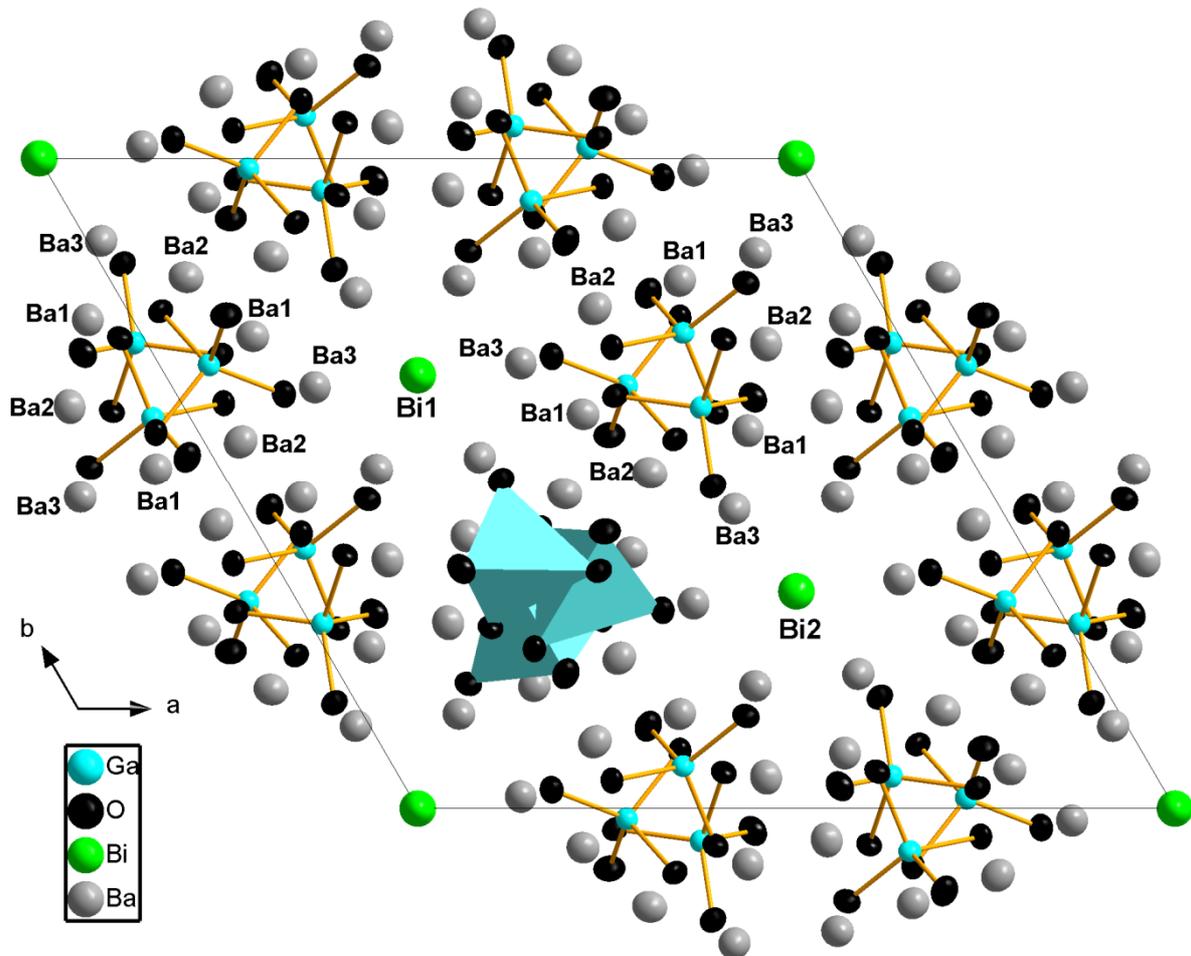


Abbildung 5.2.4: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ in einer Projektion entlang der kristallographischen c -Achse. Die sechs dreieckig aussehenden Einheiten sind in einer dreizähligen Symmetrie um die Bismutatome angeordnet, auf denen ein Inversionszentrum liegt.

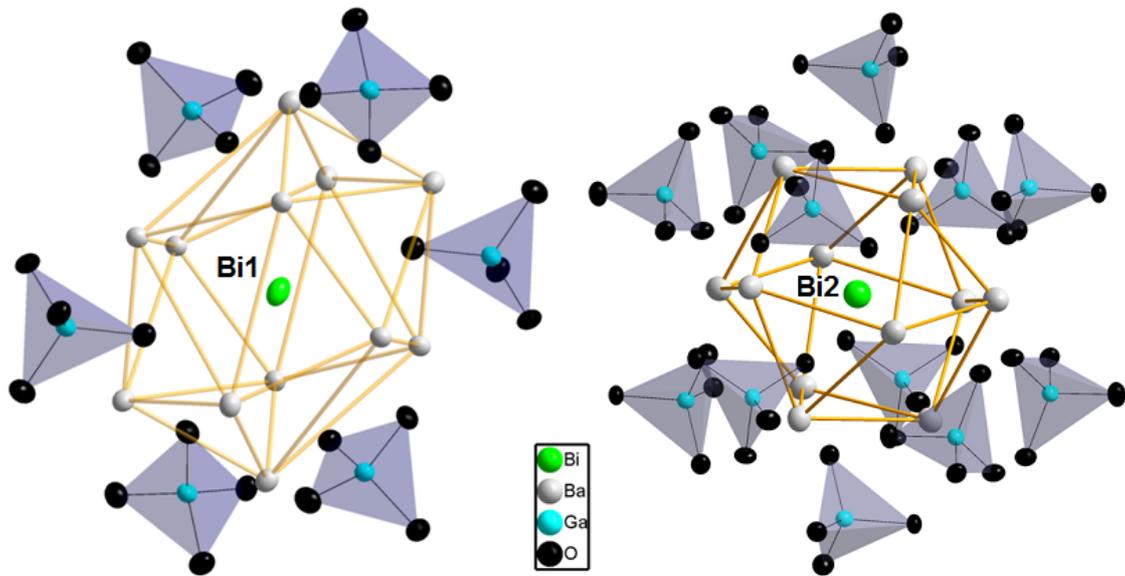


Abbildung 5.2.5: Ausschnitt aus der Struktur von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$. Das Atom Bi1 ist verzerrt ikosaedrisch (links), Bi2 verzerrt kuboktaedrisch (rechts) von Bariumatomen umgeben. Zu erkennen ist, dass die GaO_4 -Tetraeder deutlich außerhalb der Bi-Ba-Koordinationspolyeder liegen.

Die Bariumatome befinden sich auf drei unabhängigen Lagen. Ba1 und Ba2 sind jeweils von sieben Sauerstoffatomen und einem Bismutatomen in einem unregelmäßigen Polyeder umgeben. Die Umgebung von Ba3 besteht aus zwei Bismutatomen und fünf Sauerstoffatomen, die Koordination erinnert hier entfernt an eine von Bismut überkappte pentagonale Pyramide (vergl. Abb. 5.2.6).

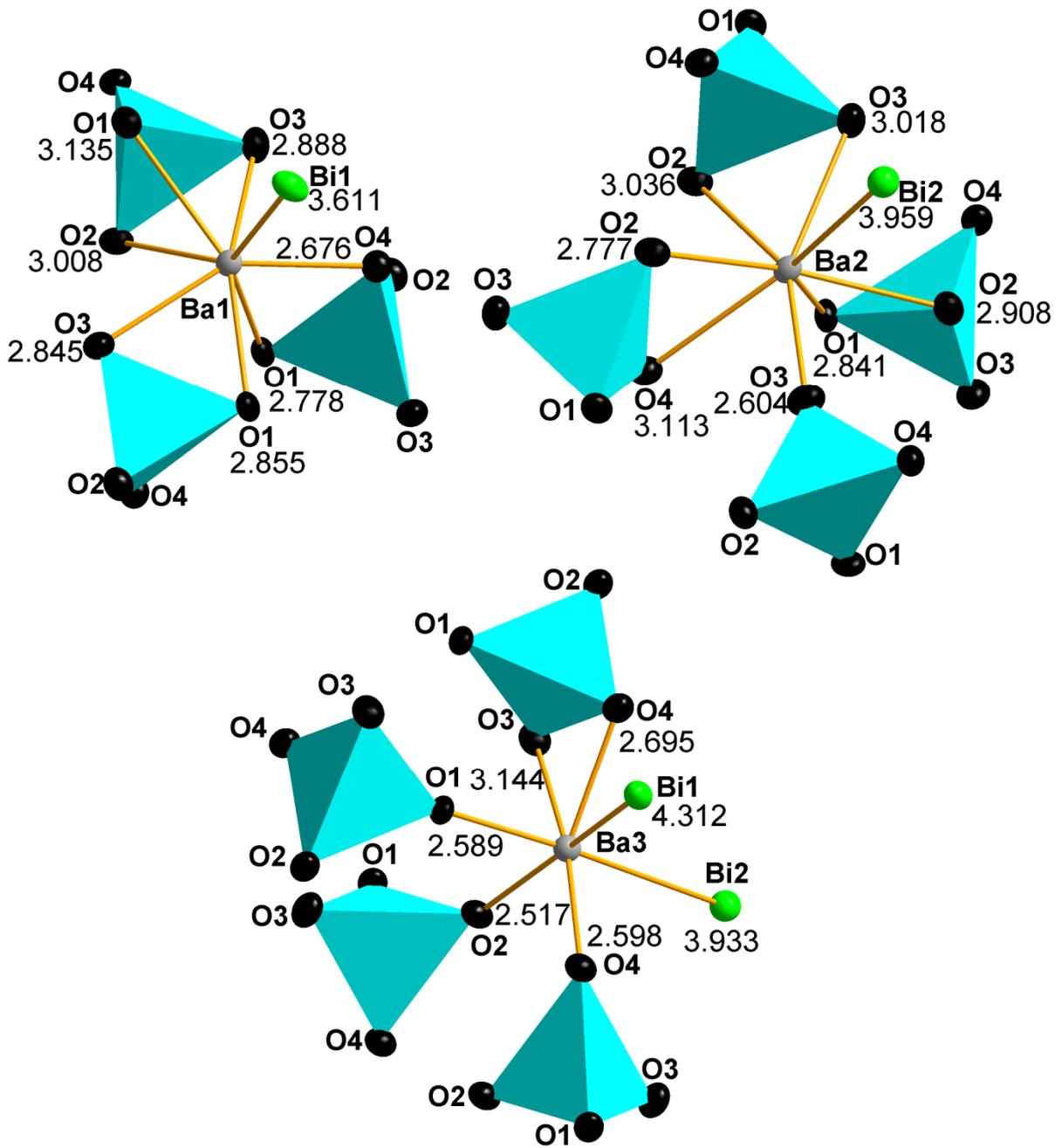


Abbildung 5.2.6: Umgebung der drei unabhängigen Bariumatome in der Struktur von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$. Ba1 und Ba2 sind jeweils von sieben Sauerstoffatomen und einem Bismutatom in einem unregelmäßigen Polyeder umgeben. Die Umgebung von Ba3 erinnert an eine von Bismut überkappte Pyramide mit pentagonaler Basisfläche aus vier Sauerstoffatomen und einem Bismutatom.

5.3 Ba₂GaO₂As

5.3.0 Einleitung

Nachdem neben der gezielten Reproduktion der Synthese von Ba₉(GaO₄)₃Bi auch Ba₉(GaO₄)₃Sb auf dem in Kapitel 5.2 beschriebenen Reaktionsweg zugänglich war, lag es nahe, auf ebendiesem Weg auch die Synthese von "Ba₉(GaO₄)₃As" zu versuchen. Hierbei wurde Antimon bei einer analogen Synthese durch die äquivalente Stoffmenge Arsen ersetzt. Auch bei dieser Reaktion bildete sich ein Pentelidgallat, welches allerdings die Zusammensetzung Ba₂GaO₂As hat und anstatt isolierter GaO₄-Tetraeder Stränge aus eckenverknüpften GaO₂As₂-Tetraedern bildet. Die Sauerstoffatome liegen in dieser Verbindung also nicht mehr von den dreifach negativ geladenen Pentelionen isoliert vor, sondern sind ein direkter Teil der Anionenteilstruktur. Es kann von einem partiell oxidierten Zintl-Anion gesprochen werden.

Mehrere Ansätze mit einer breiten Variation der Synthesebedingungen führten fast immer zur Entstehung von Ba₂GaO₂As, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass "Ba₉(GaO₄)₃As" entweder nicht realisierbar oder zumindest auf diesem Reaktionsweg nicht zugänglich ist.

5.3.1 Synthese

1298 mg (9,45 mmol) Barium, 209 mg (3,00 mmol) Gallium, 599 mg (8,00 mmol) Arsen und 500 mg (2,95 mmol) BaO₂ wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in eine Stahlampulle gegeben. Diese wurde unter vermindertem Druck abgeschmolzen, in einen graphitierten Quarz-Schlenkkolben eingebracht und 180 Minuten in einem Röhrenofen bei 905 °C belassen.

Es wurde ein graues Pulver erhalten, in dem unter dem Mikroskop wenige, metallisch glänzende Stäbchen zu erkennen waren. Es konnte ein Kristall isoliert werden, mit dem eine Einkristallröntgenstrukturanalyse durchführbar war.

Die Zusammensetzung von Ba₂GaO₂As konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen Spotmessungen möglich waren. Tabelle 5.3.1 gibt die Mittelwerte dieser Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die Zusammensetzung Ba₂GaO₂As berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten, eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des vermessenen Kristalls sowie das EDX-Spektrum befinden sich im Anhang (A3.3.4).

Tabelle 5.3.1: Elementanalyse (EDX) von Ba₂GaO₂As und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent. Die vermessenen Emissionslinien sind hinter dem Elementsymbol angefügt.

Element	Ba L	Ga L	As L	O K
gemessen	31,72	15,94	16,37	35,98
berechnet	33,33	16,66	16,66	33,33

Neben den einzelnen durch Spotmessungen vermessenen Ba₂GaO₂As-Kristallen wurden zusätzlich diverse weitere binäre Phasen des Systems Barium-Arsen verschiedenster Zusammensetzung gefunden. Da ein möglicher Sauerstoffanteil nicht zuverlässig bestimmt werden kann, könnte es sich hier allerdings auch um Oxide handeln. Im Pulverdiffraktogramm sind nur die Reflexe der Verbindung Ba₂GaO₂As zu erkennen. Es ist aber ein deutlicher amorpher Anteil zu sehen, der vermutlich durch die erwähnten Nebenprodukte zustande kommt (vgl. Anhang A3.3.3).

Eine bemerkenswerte Beobachtung ist, dass die genauen Synthesebedingungen bei der Bildung der Zielverbindung keine große Rolle zu spielen scheinen, sofern ein Unterschuss Sauerstoff im System vorliegt. Bei diversen Versuchen, das bislang fiktive Pentelidgallat „Ba₉(GaO₄)₃As“ (vgl. vorheriges Kapitel 5.2) zu synthetisieren, bildete sich in den meisten Fällen stattdessen ebenfalls Ba₂GaO₂As. Dies war bei verschiedenen Einwaagen der Edukte und verschiedenen Temperaturen der Fall.

Die physikalischen Messdaten sowie die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturbestimmung dieser Verbindung befinden sich im Anhang. Tabelle 5.3.2 bietet eine Übersicht.

Tabelle 5.3.2: Übersicht der im Anhang befindlichen Daten zu Ba₂GaO₂As.

Anhang Ba₂GaO₂As	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A3.3.1	-157-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A3.3.2	-158-
Pulverdiffraktogramm	A3.3.3	-159-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A3.3.4	-160-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A3.3.5	-161-

5.3.2 Struktur

$\text{Ba}_2\text{GaO}_2\text{As}$ kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) in einem bislang unbekanntem Strukturtyp. Die Gitterparameter betragen $a = 4,1803(3) \text{ \AA}$, $b = 11,2875(7) \text{ \AA}$ und $c = 11,7196(8) \text{ \AA}$. Die Zahl der Formeleinheiten beträgt $Z = 4$.

Wie die Anionenteilstruktur der in dieser Arbeit beschriebenen Zintl-Phase Sr_3InAs_3 (Kapitel 4.6) bildet die Verbindung ebenfalls formal negativ geladene Stränge, die sich von Kettensilikaten ableiten lassen (vgl. Abb. 5.3.1).

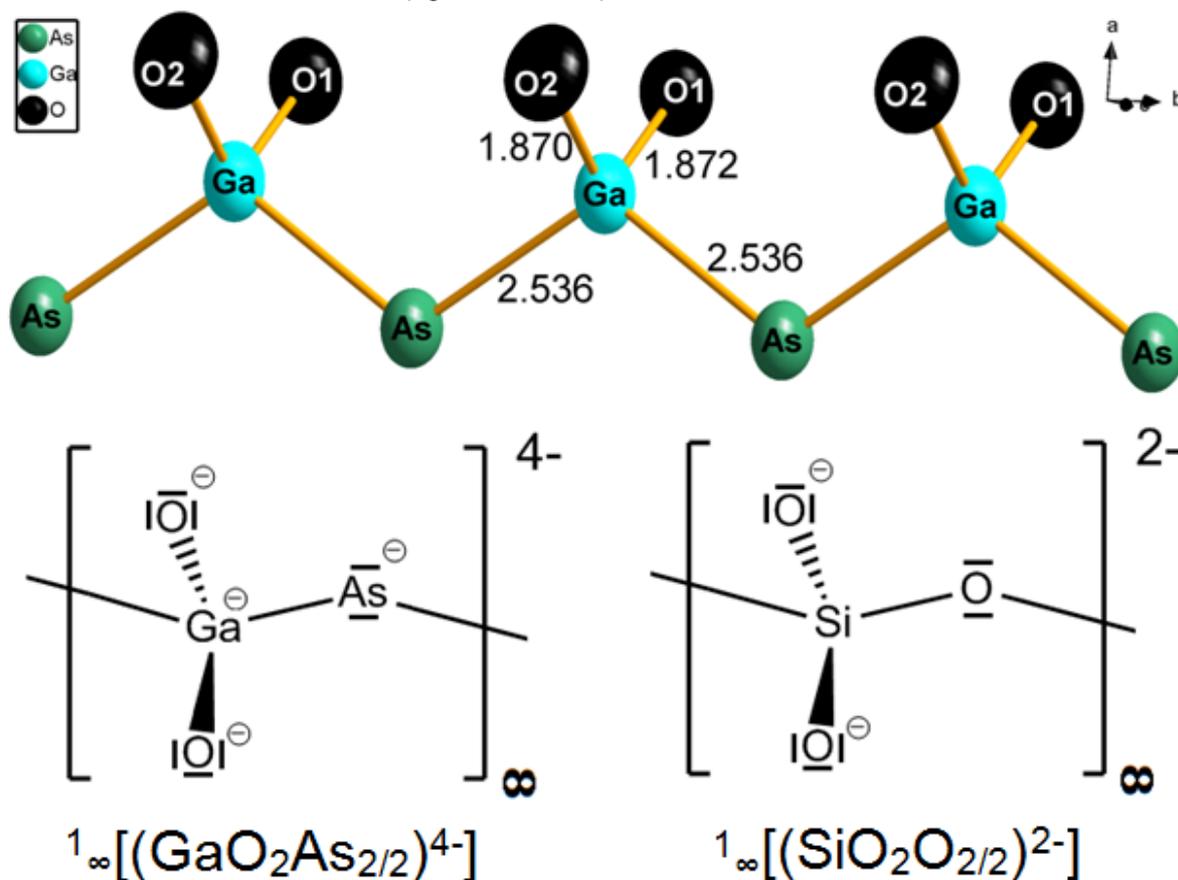


Abbildung 5.3.1: Ausschnitt aus einem $1_{\infty}[(\text{GaO}_2\text{As}_{2/2})^{4-}]$ -Strang mit den entsprechenden Bindungslängen (oben) sowie die Valenzstrichformel der $1_{\infty}[(\text{GaO}_2\text{As}_{2/2})^{4-}]$ -Stränge im Vergleich mit $1_{\infty}[(\text{SiO}_2\text{O}_{2/2})^{2-}]$ -Strängen in einem isovalenzelektronischen Kettensilikat (unten).

Formal können diese Stränge mit der Niggli-Formel $1_{\infty}[(\text{GaO}_2\text{As}_{2/2})^{4-}]$ beschrieben werden, wobei hier der sehr exotische Fall eintritt, dass die Anionenteilstruktur trotz der enthaltenen Sauerstoffatome an eine typische Zintlphase erinnert. Es kann in diesem Zusammenhang von einem partiell oxidierten Zintl-Anion gesprochen werden.

Vier dieser Stränge sind parallel zueinander in einer Elementarzelle angeordnet, wobei zwischen den Strängen Bariumatome auf zwei unabhängigen Lagen liegen, die die negativen Ladungen der Anionenteilstruktur ausgleichen. Ba1 ist in Form einer verzerrten, zweifach überkappten trigonalen Pyramide von vier Sauerstoff- und zwei Arsenatomen umgeben. Ba2 ist von drei Sauerstoff- und vier Arsenatomen umgeben, wobei sich die

Koordination hier als verzerrter Oktaeder verstehen lässt, welcher an einer Fläche von einem Arsenatom überkappt ist (Abb. 5.3.2).

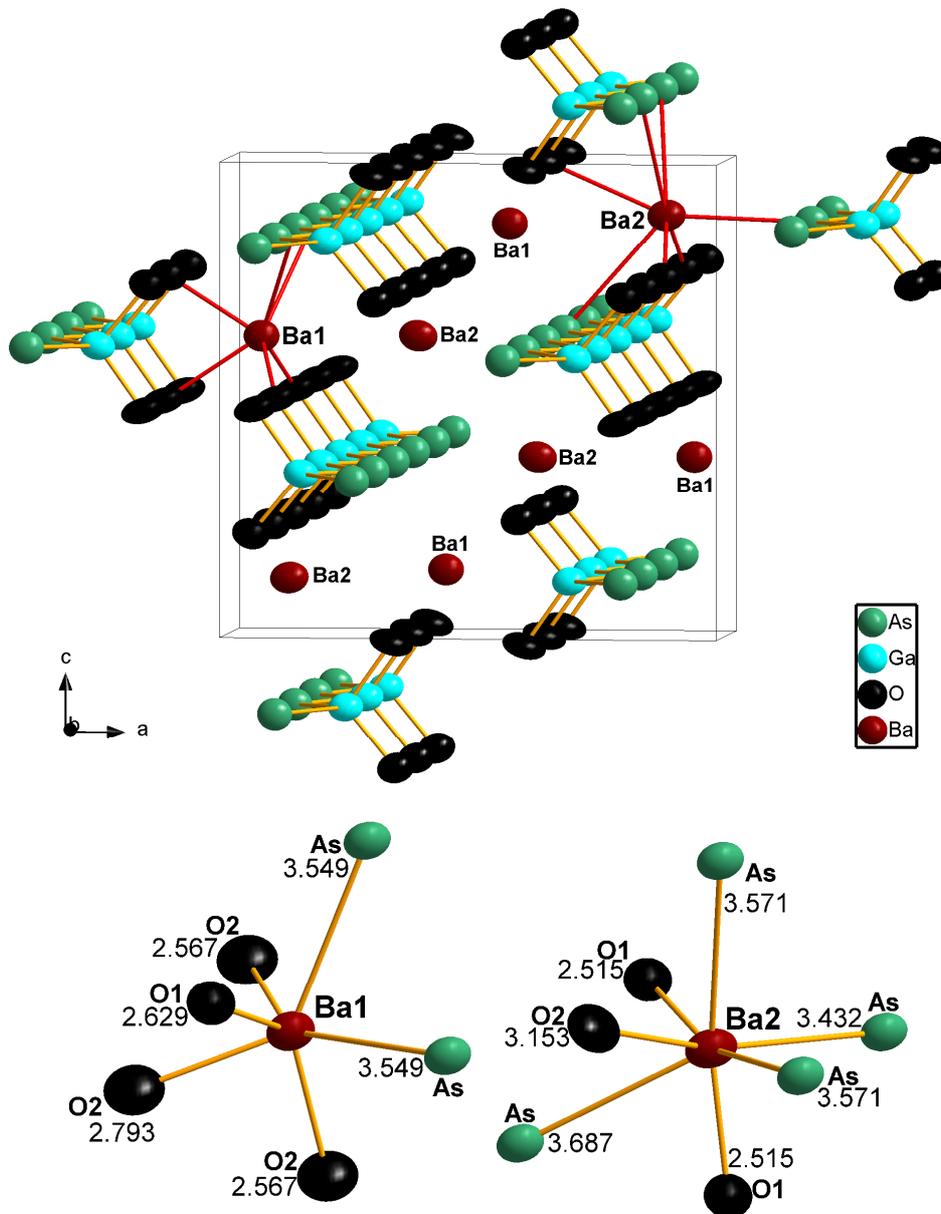


Abbildung 5.3.2: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Ba}_2\text{GaO}_2\text{As}$ in einer Projektion leicht verkippt entlang der kristallographischen b -Achse (oben). Jeweils vier Stränge sind in einer Elementarzelle parallel zueinander angeordnet, wobei Bariumatome zwischen den Strängen liegen und deren negative Ladungen ausgleichen. Unten ist die genaue Umgebung der beiden Bariumlagen Ba1 (links) und Ba2 (rechts) mit deren Atomabständen gezeigt.

5.4 Ba₆Ga₂Cr₂O₉Sb₂

5.4.0 Einleitung

Nach der Entdeckung von Ba₂GaO₂As erschien es sinnvoll, zu untersuchen, ob sich auf diesem Wege auch „Ba₂GaO₂Sb“ synthetisieren lässt, sich also in diesem Strukturtyp Arsen durch Antimon substituieren lässt. Da in diesem quaternären System mit Ba₉(GaO₄)₃Sb bereits eine Verbindung existiert, wurden die Einwagen der Edukte bei diesen Versuchen an die Summenformel von "Ba₂GaO₂Sb" angepasst, welche vergleichsweise deutlich mehr Pentel (16,6 Atomprozent im Vergleich zu 4,0 Atomprozent) und deutlich weniger Sauerstoff (33,3 Atomprozent im Vergleich zu 46,0 Atomprozent) enthält.

Aufgrund der vielen benötigten Versuche wurden als Reaktionsgefäße ausschließlich Stahlampullen aus Nickel-Chrom-Stahl verwendet (vgl. Kapitel 2.2). Die Synthese von „Ba₂GaO₂Sb“ gelang auf diesem Wege nicht. Bei einer Synthese mit vergleichsweise sehr langer Reaktionszeit von 24 h konnte mit Ba₆Ga₂Cr₂O₉Sb₂ völlig unerwartet das erste Pentelidgallat erhalten werden, welches ein Nebengruppenelement enthält. Auch bei dieser Verbindung sind die Sauerstoffatome Teil einer Zintl-Phasen-artigen Anionenteilstruktur. Offenbar wurde Chrom aus der Stahlampulle in die Verbindung eingebaut. Die gezielte Reproduktion der Synthese von Ba₆Ga₂Cr₂O₉Sb₂ gelang mit Bariumchromat, wodurch gezielt gleichzeitig Sauerstoff und Chrom in das System eingebracht werden konnten. Chrom(III)oxid erwies sich ungeeignet als Reagenz, da es sich nicht umsetzte. Bisherige Versuche, Antimon in dieser Verbindung durch Arsen oder Bismut zu substituieren, waren nicht erfolgreich.

5.4.1 Synthese

687 mg (5,00 mmol) Barium, 349 mg (5,00 mmol) Gallium, 609 mg (5,00 mmol) Antimon und 633 mg (2,50 mmol) BaCrO₄ wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in eine Stahlampulle gegeben. Diese wurde unter vermindertem Druck abgeschmolzen, in einen graphitierten Quarz-Schlenkkolben eingebracht und in einem Röhrenofen zunächst 24 Stunden bei 580 °C, dann weitere 24 Stunden bei 905 °C belassen.

Es wurde ein graues Pulver erhalten, in dem schwarze, metallisch glänzende Reguli zu erkennen waren. Diese waren im Gegensatz zu allen anderen in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen an Luft stabil. Einer dieser Kristalle konnte für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse isoliert werden.

Die Zusammensetzung von $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$ konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen Spotmessungen möglich waren. Tabelle 5.4.1 gibt die Mittelwerte dieser Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die Zusammensetzung $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$ berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten, eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des vermessenen Kristalls sowie das Spektrum befinden sich im Anhang (A3.4.4).

Tabelle 5.4.1: Elementanalyse (EDX) von $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$ und die berechnete Zusammensetzung in Atomprozent. Die vermessenen Emissionslinien sind hinter dem Elementsymbol angefügt.

Element	Ba L	Ga L	Cr K	Sb L	O K
gemessen	25,92	13,12	8,43	9,14	43,39
berechnet	28,57	9,52	9,52	9,52	42,85

Weitere EDX-Messungen weisen auf eine mannigfaltige Zusammensetzung der Nebenprodukte hin. Es lassen sich diverse Zusammensetzungen der Systeme Barium-Antimon-Chrom, Barium-Gallium sowie Barium-Chrom identifizieren. Da ein möglicher Sauerstoffanteil nicht zuverlässig bestimmt werden kann, könnte es sich hier allerdings auch um Oxide handeln. Ein Pulverdiffraktogramm (vgl. Anhang A3.4.3) zeigt neben den Reflexen der Zielverbindung $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$ und einem amorphen Anteil das Nebenprodukt Ba_3OSb_2 .

Die vielfältige Zusammensetzung des Produktgemisches ist vermutlich auf die nicht zur Zusammensetzung der Zielverbindung passende Einwaage der Edukte zurückzuführen. Ein Anpassen dieser Ansatzgrößen führt jedoch zu weitaus schlechteren Ergebnissen. Ist deutlich mehr Barium als Antimon im Ansatz vorhanden, bildet sich als Hauptprodukt die literaturbekannte Verbindung $\text{Ba}_4\text{Sb}_2\text{O}^{[84]}$, deren Strukturtyp in Kapitel 5.1 beschrieben ist.

Die physikalischen Messdaten sowie die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturbestimmung dieser Verbindung befinden sich im Anhang. Tabelle 5.4.2 bietet eine Übersicht.

Tabelle 5.4.2: Übersicht der im Anhang befindlichen Daten zu $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$.

Anhang $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A3.4.1	-162-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A3.4.2	-163-
Pulverdiffraktogramm	A3.4.3	-164-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A3.4.4	-165-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A3.4.5	-166-

5.4.2 Struktur

Die Verbindung $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$ kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) in einem bislang unbekanntem Strukturtyp. Die Gitterparameter betragen $a = 5,7370(2) \text{ \AA}$ und $c = 30,3713(9) \text{ \AA}$. Die Zahl der Formeleinheiten beträgt $Z = 2$.

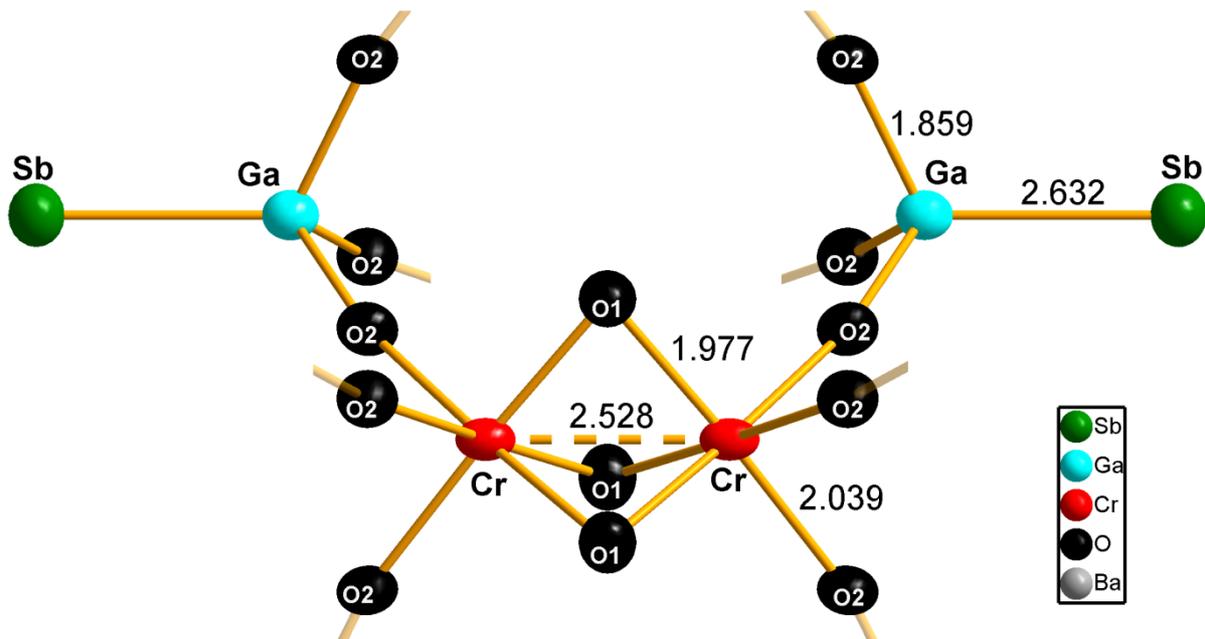


Abbildung 5.4.1: Zwei zu einer Cr_2O_9 -Einheit flächenverknüpfte CrO_6 -Oktaeder in der Struktur von $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$. Jedes der sechs äußeren Sauerstoffatome dieses Doppeloktaeders bildet die Ecke eines GaO_3Sb -Tetraeders. Aus Gründen der Übersicht sind einige dieser Tetraeder nur durch unvollständige Bindungen angedeutet.

Die Anionenteilstruktur baut sich aus Dimeren aus flächenverknüpften CrO_6 -Oktaedern auf, wobei die sechs äußeren Sauerstoffatome eines Doppeloktaeders jeweils die Ecke eines GaO_3Sb -Tetraeders bilden, dessen weitere Sauerstoffatome ihrerseits an die benachbarten Cr_2O_9 -Doppeloktaeder binden (vgl. Abb. 5.4.1). Dadurch ergeben sich Schichten, die sich entlang der kristallographischen a -Achse und b -Achse aufspannen. Diese Schichten werden entlang der kristallographischen c -Achse von den an die GaO_3Sb -Tetraeder gebundenen, dreifach negativ geladenen Antimonatomen abgeschlossen, wobei zwei benachbarte Schichten von Bariumionen voneinander getrennt werden.

Trotz des vergleichsweise komplizierten Aufbaus der Anionenteilstruktur weist die Verbindung eine hohe Symmetrie auf (vgl. Abb. 5.4.2).

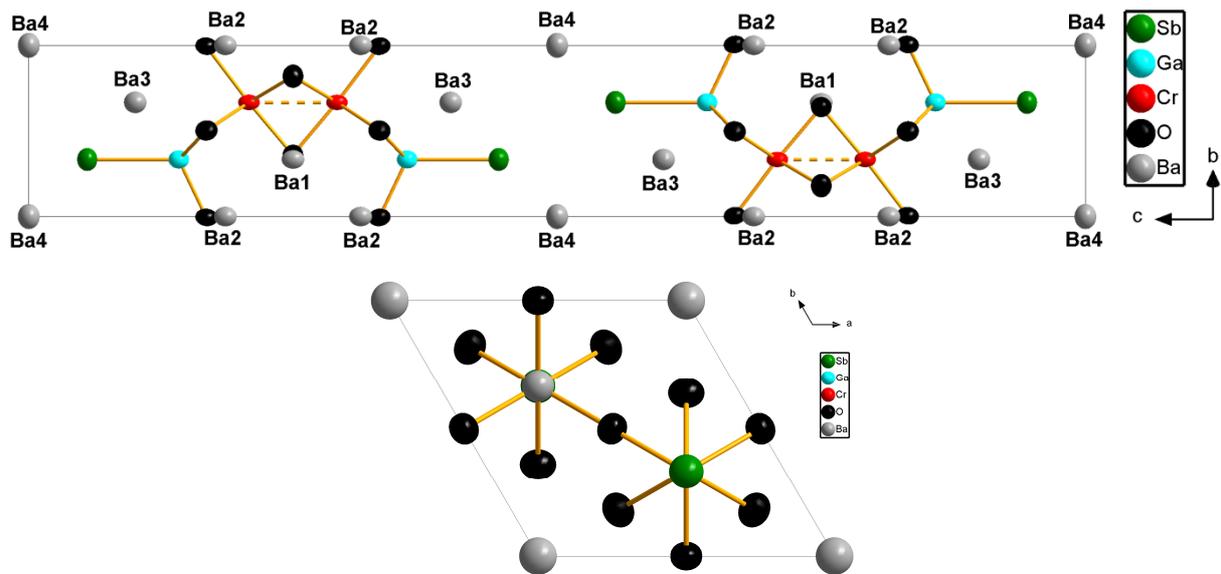


Abbildung 5.4.2: Elementarzelle von Ba₆Ga₂Cr₂O₉Sb₂ in einer Projektion entlang der kristallographischen *a*-Achse (oben) sowie der kristallographischen *c*-Achse (unten). Oben lässt sich eine Schichtstruktur entlang der *a*-*b*-Ebene erahnen, im unteren Bild ist die hexagonale Symmetrie entlang der *c*-Achse gut zu erkennen.

Von den Bariumatomen liegt nur Ba4, welches in Form eines BaSb₆-Oktaeders nur von Antimonatomen umgeben ist und somit die anionischen Schichten voneinander trennt, zwischen den Schichten. Alle anderen Bariumlagen befinden sich in den Schichten selbst. So liegt die Ba3-Position auf Höhe der Galliumatome in den Schichten in einem verzerrten, trigonalen BaO₃Sb₃-Prisma zwischen drei GaO₃Sb-Tetraedern. Ba1 liegt genau in der Mitte zwischen drei Cr₂O₉-Doppeloktaedern und somit exakt in der Ebene einer Schicht in einem BaO₁₂-Ikosaeder. Ba2 liegt Umgeben von neun Sauerstoffatomen zwischen drei Cr₂O₉-Doppeloktaedern und drei GaO₃Sb-Tetraedern. Die Koordination lässt sich dabei als Ikosader verstehen, bei dem eine Dreiecksfläche fehlt. Diese fehlende Dreiecksfläche wird von drei Antimonatomen gebildet, die allerdings mit einem Abstand von 5,2 Å zu weit entfernt sind, um sie zur direkten Umgebung dieses Bariumatoms zu zählen.

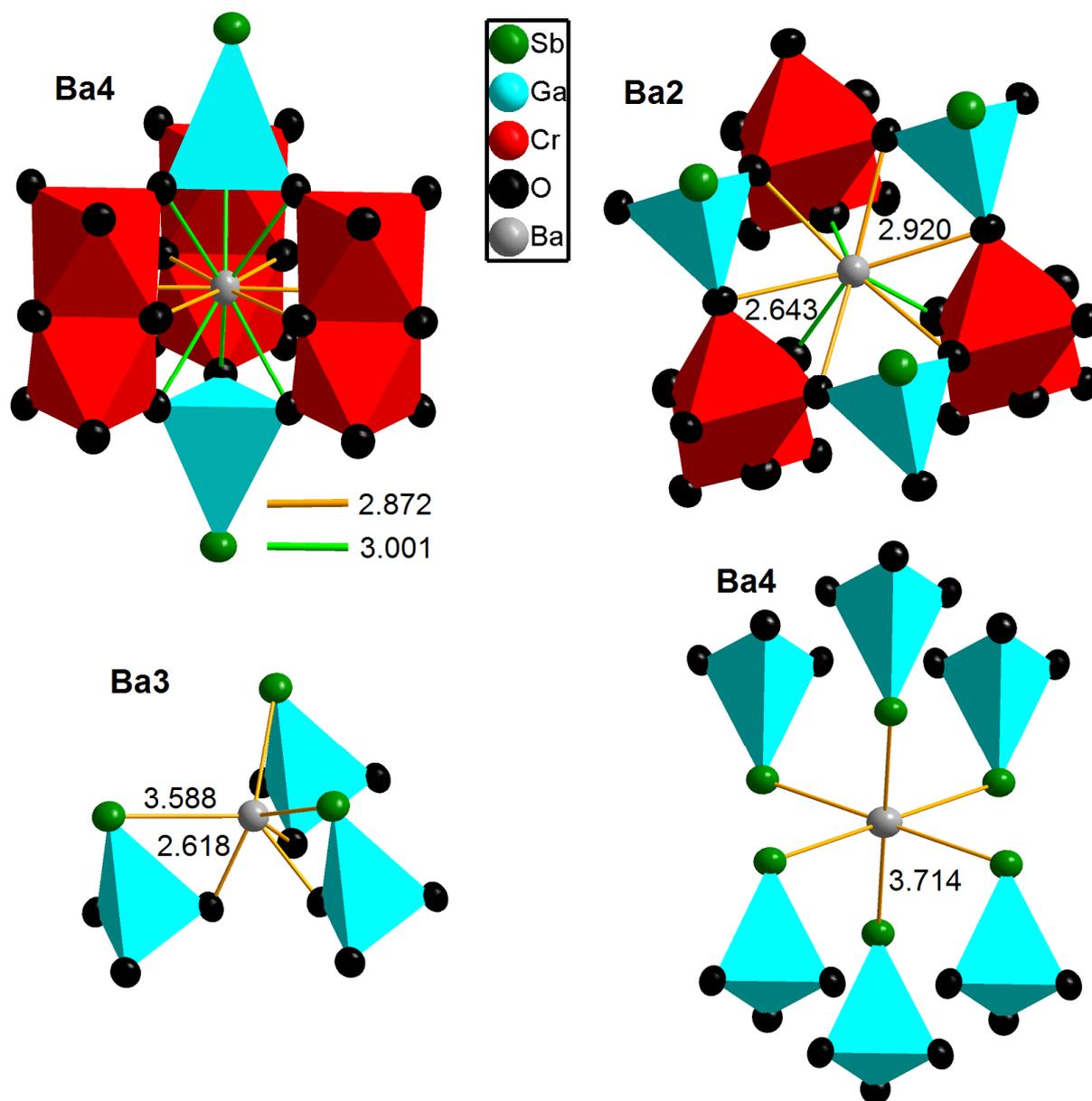


Abbildung 5.4.4 Umgebung der vier unabhängigen Bariumlagen in der Struktur von $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$. Ba1 liegt in einem Icosaeder genau in der Mitte dreier Cr_2O_9 -Doppeloktaeder (links oben). Ba2 ist in einem Icosaeder, bei dem eine Dreiecksfläche fehlt von neun Sauerstoffatomen umgeben. Die drei Antimonatome, die die fehlende Fläche bilden, sind mit 5,2 Å zu weit entfernt, um zur Koordination gezählt werden zu können (rechts oben). Ba3 ist in einem verzerrten trigonalen Prisma von drei Antimon- und drei Sauerstoffatomen umgeben (links unten). Ba4 ist perfekt oktaedrisch von sechs Antimonatomen umgeben (rechts unten).

5.4.2.1 Chrom-Chrom-Abstand in den Cr₂O₉-Doppeloktaedern

Der Cr-Cr-Abstand in den Cr₂O₉-Doppeloktaedern in der Struktur von Ba₆Ga₂Cr₂O₉Sb₂ von 2.53 Å liegt genau zwischen den Abständen einer typischen Chrom-Chrom-Einfachbindung, wie sie beispielsweise in metallorganischen Komplexen auftritt (~2.70 Å) und einer typischen Vierfachbindung wie sie beispielsweise in Chrom(II)-acetat (2.35 Å) vorliegt. Eine magnetische Messung könnte über die Anzahl ungepaarter Elektronen und somit über die Bindungsverhältnisse zwischen den beiden Chromatomen Aufschluss geben. Eine solche Messung konnte bislang nicht durchgeführt werden, da dafür eine phasenreine Probe erforderlich wäre.

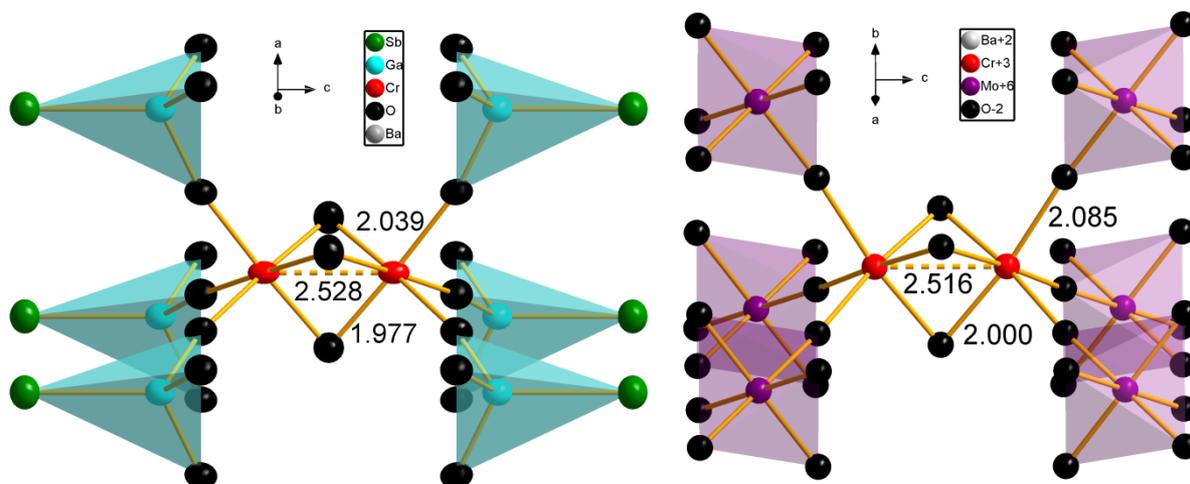


Abbildung 5.4.5: Vergleich der Anionenteilstruktur von Ba₆Ga₂Cr₂O₉Sb₂ mit der ähnlichen Anionenteilstruktur in Ba₃Cr₂MoO₉^[92].

Da die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen die ersten Pentelidgallate überhaupt sind, handelt es sich bei Ba₆Ga₂Cr₂O₉Sb₂ um das erste bekannte Pentelidgallat, das ein Nebengruppenelement enthält sowie das erste, welches eine Schichtstruktur bildet. In der Literatur gibt es mit Ba₃Cr₂MoO₉^[92] einen entfernten Verwandten. Diese Verbindung bildet ebenfalls Cr₂O₉-Doppeloktaeder, auch die Cr-Cr-Abstände sind hierbei mit 2,52 Å fast identisch. Allerdings bilden die sechs äußeren Sauerstoffatome der Cr₂O₉-Doppeloktaeder in Ba₃Cr₂MoO₉ jeweils eine Ecke von MoO₆-Oktaedern. Diese schließen nicht wie die Sb-Atome im Fall des Ba₆Ga₂Cr₂O₉Sb₂ die Anionenteilstruktur zu Schichten ab, sondern binden wiederum an die nächsten Cr₂O₉-Doppeloktaeder, wodurch sich ein Raumnetz anstatt einer Schichtstruktur bildet. Auch in der Literatur zu Ba₃Cr₂MoO₉ konnte keine klare Aussage über die Cr-Cr-Bindungsverhältnisse gemacht werden („Clearly more work needs to be done before the magnetic properties of these phases are fully understood“^[92]).

6. Oxogallate der Alkalimetalle

6.0 Bislang literaturbekannte Oxogallate der Alkalimetalle

Die ersten literaturbekannten Oxogallate der Alkalimetalle wurden 1969 von E. Vielhaber und R. Hoppe veröffentlicht. Diesen gelang es erstmals, die Verbindungen der Zusammensetzung $AGaO_2$ ($A = Na, K, Rb, Cs$) zu synthetisieren und deren Strukturen aufzuklären^[93]. Die Synthese erfolgte bei der Natriumverbindung durch das Tempern eines Na_2CO_3/Ga_2O_3 -Gemisches bei 850 °C (Tiefemperaturmodifikation) bzw. 1150 °C (Hochtemperaturmodifikation). Bei den Verbindungen der schwereren Alkalimetalle wurden Gemische aus Ga_2O_3 mit $K_{0,62}O$, $Rb_{0,86}O$ bzw. $Cs_{1,25}O$ bei 450 °C getempert, wobei stets ein farbloses, stark hydrolyseempfindliches Pulver erhalten wurde. Bei $KGaO_2$ gelang es durch Tempern einer Pulverprobe bei 1200 °C , einige wenige Einkristalle zu erhalten.

Die Strukturen von $NaGaO_2$, $KGaO_2$, $RbGaO_2$ und $CsGaO_2$ sind isotyp, wobei $NaGaO_2$ zusätzlich noch eine Tiefemperaturmodifikation bildet. Von $RbGaO_2$ und $CsGaO_2$ konnten bislang nur Pulveraufnahmen für die Strukturlösung herangezogen werden, weshalb diese Verbindungen nicht in den einschlägigen Datenbanken zu finden sind. Eine Übersicht der bislang bekannten Verbindungen der beschriebenen Zusammensetzung ist in Tabelle 6.0.1 gezeigt.

Tabelle 6.0.1: Übersicht der Gitterparameter aller bislang bekannten Alkalimetalloxogallate der Zusammensetzung $AGaO_2$ ($A = Na, K, Rb, Cs$). Von den grau hinterlegten Verbindungen konnten bislang nur Pulverdaten erhalten werden, weshalb diese nicht in den Datenbanken zu finden sind. Bei der grün hinterlegten Verbindung handelt es sich um einen neuen, im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Vertreter.

Summenformel	Kristallsystem	Raumgruppe	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	Arbeitskreis	Jahr
$NaGaO_2$ ^[93]	orthorhombisch	$P2_1nb$	5,30	5,52	7,20	Hoppe	1969
$NaGaO_2$ ^[94]	orthorhombisch	$Pbca$	5,31	10,62	14,78	Villafuerte-Castrejón	2002
$KGaO_2$ ^[93]	orthorhombisch	$Pbca$	5,51	11,07	15,81	Hoppe	1969
$RbGaO_2$ ^[93]	orthorhombisch	$Pbca$	5,64	11,37	16,19	Hoppe	1969
$CsGaO_2$ ^[93]	orthorhombisch	$Pbca$	5,83	11,68	16,50	Hoppe	1969
$CsGaO_2$	hexagonal	$P\bar{6}2c$	10,15	10,15	5,90		

Im Rahmen dieser Arbeit konnte zufällig eine bislang unbekannte, hexagonale, luftstabile Modifikation der Verbindung $CsGaO_2$ erhalten werden. Durch den Defekt eines Heizelementes erhitze sich ein Röhrenofen auf 1200 °C , was zum Einreißen eines Quarz-Reaktionsgefäßes und dadurch zum Einbruch einer unbekanntem Menge Luft führte. Die Reproduktion der Reaktionsbedingungen gelang jedoch bislang nicht.

6.1 Eine neue, hexagonale Modifikation des Oxogallats CsGaO₂

6.1.1 Entstehung und Versuch der Reproduktion

85 mg (0,14 mmol) Cs₃Bi und 161 mg (2,31 mmol) Ga wurden in einem Schutzgashandschuhkasten in einen Niobtiegel mit Stahldeckel gegeben. Dieser wurde in einen graphitierten Quarz-Schlenkkolben eingebracht und in einem Röhrenofen platziert. Durch einen Defekt des Heizelementes heizte dieser Ofen auf das Maximum von 1200 °C, was erst nach 120 Minuten bemerkt wurde. Das Quarzrohr war nach Ende der Reaktion deutlich eingerissen, was den Einbruch einer unbekannt Menge Luft zur Folge hatte. Es wurden farblose, perlmutierende Kristalle neben einem grauen Pulver erhalten.

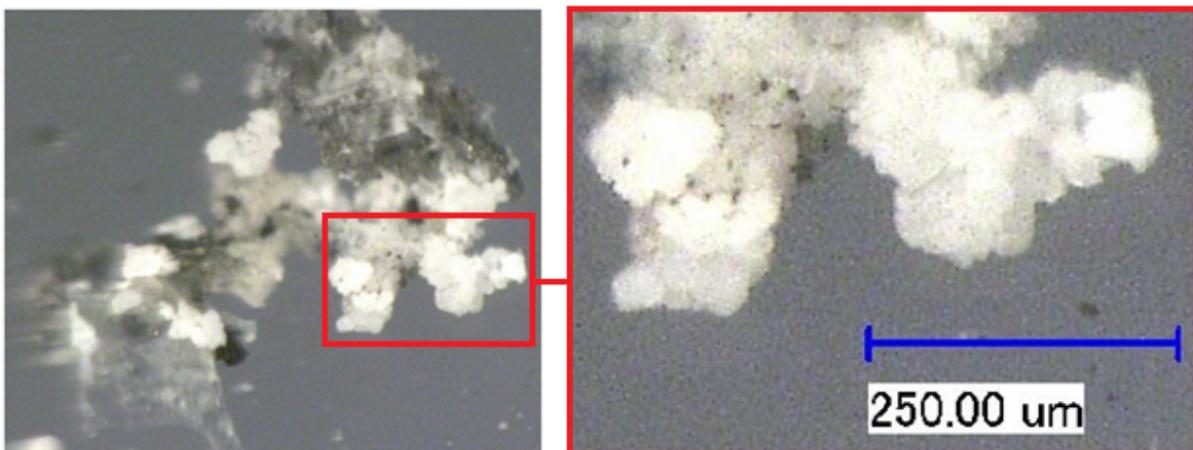


Abbildung 6.1.1: Perlmutierende, farblose Kristalle von CsGaO₂. Rechts ist eine vergrößerte Darstellung des rot markierten Ausschnittes gezeigt. Die graue Substanz war in einem Pulverdiffraktogramm sichtbar, konnte bislang aber nicht identifiziert werden.

Die gezielte Reproduktion dieser Synthese gelang bislang nicht, es konnte allerdings eine ausreichende Menge der Substanz isoliert werden, um eine Röntgenbeugung an Einkristallen und Energiedispersive Röntgenspektroskopie durchzuführen sowie ein Pulverdiffraktogramm aufzunehmen.

Die Zusammensetzung von CsGaO₂ konnte durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestätigt werden. Hierfür wurden einzelne Kristalle herangezogen, bei denen Spotmessungen möglich waren. Tabelle 6.1.1 gibt die Mittelwerte dieser Spotmessungen in Atomprozent im Vergleich zu den für die Zusammensetzung CsGaO₂ berechneten Werten an. Die ausführlichen Daten, eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme des vermessenen Kristalls sowie das Spektrum befinden sich im Anhang (Kapitel A4.1.4).

Tabelle 6.1.1: Vergleich zwischen den für die Summenformel CsGaO₂ berechneten und den im EDX gemessenen Werten einer Elementanalyse in Atomprozent.

Element	Cs L	Ga L	O K
gemessen	22,80	22,30	55,90
berechnet	25,00	25,00	50,00

Ein Pulverdiffraktogramm zeigt neben der Zielverbindung und den Reflexen von Ga_2O_3 und Bismut weitere Reflexe, die keiner literaturbekannten Verbindung zugeordnet werden konnten (vgl. Anhang A4.1.3). Es gelang bislang nicht, Einkristalle dieses Nebenproduktes bislang unbekannter Zusammensetzung zu isolieren und Röntgenbeugung an Einkristallen durchzuführen.

Die physikalischen Messdaten sowie die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturbestimmung dieser Verbindung befinden sich im Anhang. Tabelle 6.1.2 bietet eine Übersicht.

Tabelle 6.1.2: Übersicht der im Anhang befindlichen Daten zu CsGaO_2 .

Anhang CsGaO_2	Kapitel	Seite
Kristallographische Daten/Parameter der Einkristallstrukturbestimmung	A4.1.1	-167-
Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter	A4.1.2	-168-
Pulverdiffraktogramm	A4.1.3	-169-
Energiedispersive Röntgenspektroskopie	A4.1.4	-170-
Ausgewählte Atomabstände und Winkel	A4.1.5	-171-

Im Jahr 1992 gelang Hoppe et. al. die gezielte Synthese von Einkristallen der Verbindung NaGaO_2 durch das Tempern eines Gemisches aus Na_2O_2 und GaAs bei 650 °C für mehrere Wochen in offenen, in Glas eingeschmolzenen Silbertiegeln^[95]. Über die Rolle des Arsens bei der Reaktion werden dort allerdings keine Angaben gemacht. Auffällig ist jedoch, dass auch bei der oben beschriebenen Reaktion, die zur Entstehung von CsGaO_2 -Einkristallen führte, mit Bismut ein Element der fünften Hauptgruppe möglicherweise eine Rolle gespielt haben könnte. Sowohl Arsen (in GaAs) als auch Bismut (in Cs_3Bi) lagen zu Beginn der entsprechenden Reaktionen in dreifach negativer Oxidationsstufe vor.

6.1.2 Struktur

Die Verbindung CsGaO_2 kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem in einem bislang unbekanntem Strukturtyp in der Raumgruppe $P\bar{6}2c$ (Nr. 190). Die Gitterparameter betragen $a = 10,1545(2)\text{ Å}$ und $c = 5,9004(1)\text{ Å}$. Die Zahl der Formeleinheiten beträgt $Z = 6$.

In der Kristallstruktur von CsGaO_2 ist jedes Galliumatom tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Drei dieser Tetraeder sind über jeweils zwei Sauerstoffatome (O_2) zu ebenen Ga_3O_3 -Sechsringen eckenverknüpft, wobei an jedem Galliumatom noch zwei zu den nächsten Ringen verbrückende Sauerstoffatome (O_1) verbleiben. Pro Elementarzelle sind zwei dieser Sechsringe entlang der c -Achse um $\frac{1}{2}$ versetzt, wobei die verbrückenden

Sauerstoffatome genau zwischen diesen beiden Sechsringen (auf $\frac{1}{2}$) liegen und diese miteinander verknüpfen.

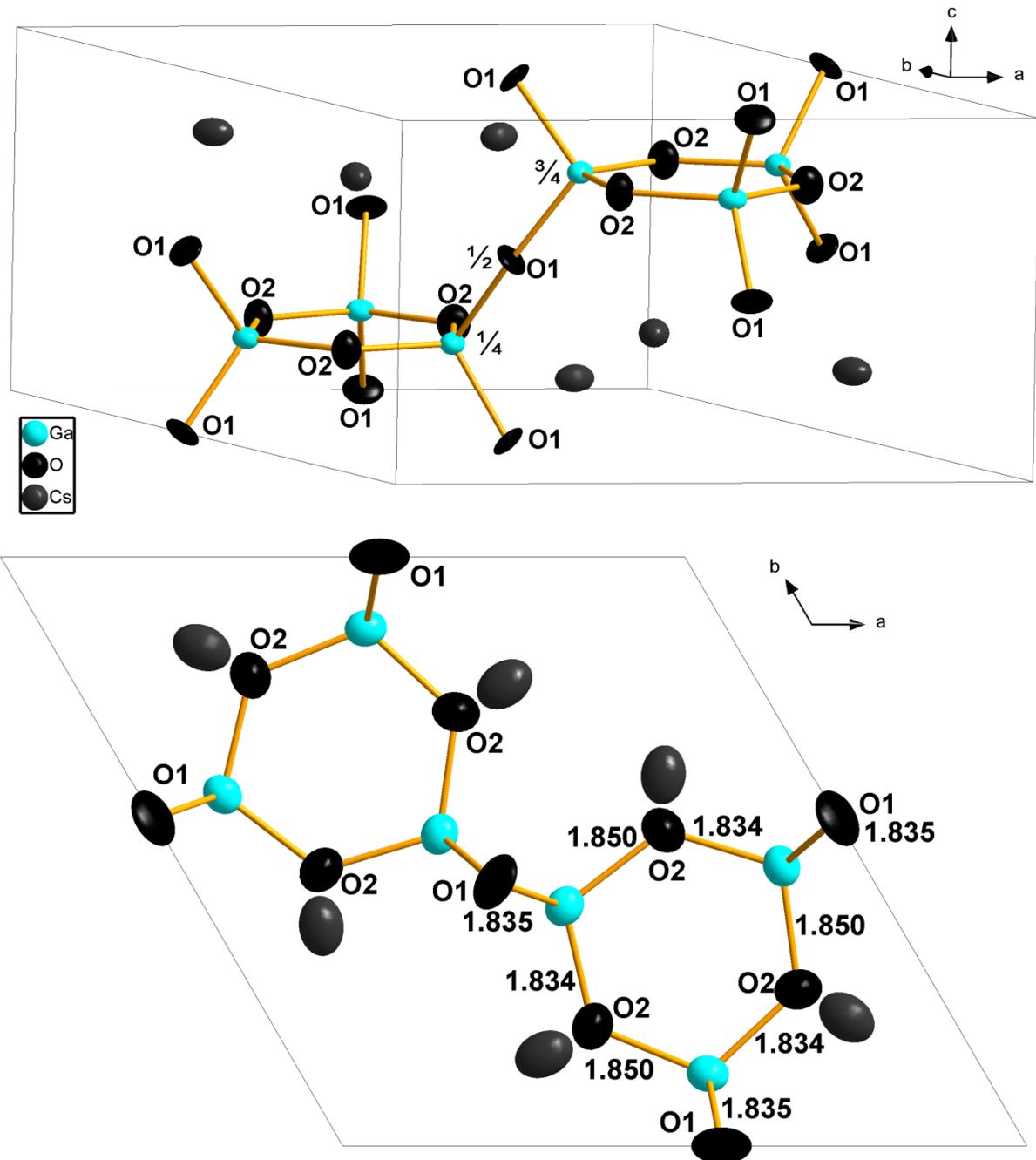


Abbildung 6.1.2: Elementarzelle von CsGaO₂ aus zwei verschiedenen Perspektiven. Zu erkennen sind zwei Sechsringe, welche aus jeweils drei über zwei gemeinsame Sauerstoffatome (O2) eckenverknüpften GaO₄-Tetraedern bestehen. Die Ringe liegen entlang der kristallographischen c -Achse auf $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ und werden über zwei verbrückende Sauerstoffatome (O1) der Tetraeder, welche auf $\frac{1}{2}$ liegen, miteinander verknüpft. Die Ringe sind perfekt planar.

Entlang der kristallographischen c -Achse befinden sich Kanäle, in denen kein Atom liegt. Dies ist in Abbildung 6.1.3 deutlich zu erkennen. Eine Restelektronendichte von $0,906 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ (max) bzw. $-1,352 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$ (min) lässt nicht auf darauf schließen, dass sich Atome in diesen Kanälen befinden.

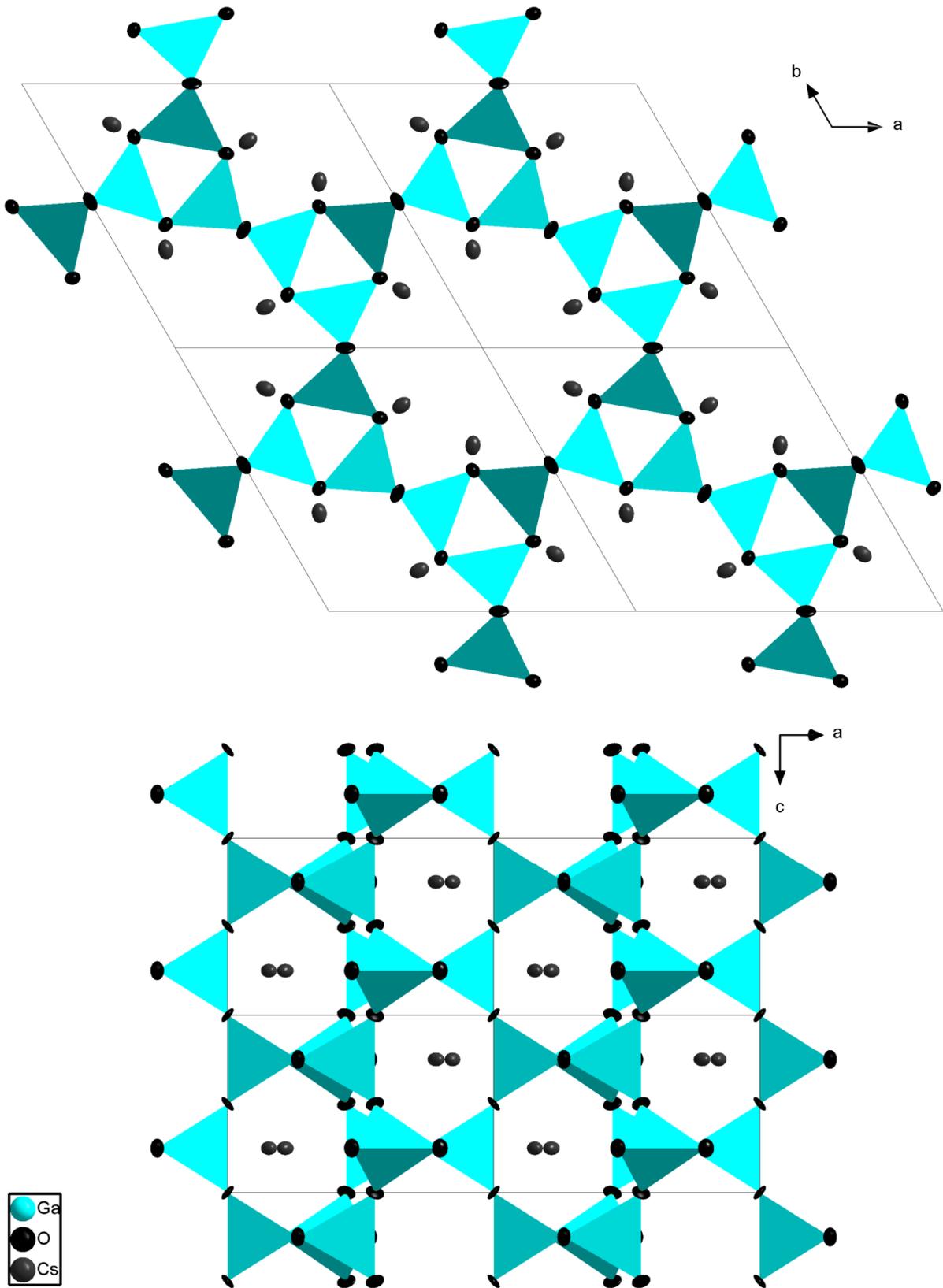


Abbildung 6.1.3: Jeweils vier Elementarzellen von CsGaO₂ in einer Projektion entlang der kristallographischen *b*-Achse (unten) bzw. *c*-Achse (oben) in Polyederdarstellung.

Die Gallium-Sauerstoff-Abstände in den Tetraedern entsprechen mit 1,83 Å bis 1,85 Å (zum Vergleich: Die Abstände in den GaO_4 -Tetraedern in der Verbindung $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ betragen 1,83 Å bis 1,88 Å) den üblichen Abständen dieser beiden Atome.

Neben zwei Galliumatomen hat jedes O1-Atom vier Caesiumatome als Nachbarn, wobei sich die Umgebung verzerrt oktaedrisch verstehen lässt. Die O2-Atome haben neben ebenfalls zwei Galliumatomen drei Caesiumatome zum Nachbarn, wobei es sich um eine stark verzerrte quadratisch pyramidale Umgebung handelt (Abb. 6.1.4).

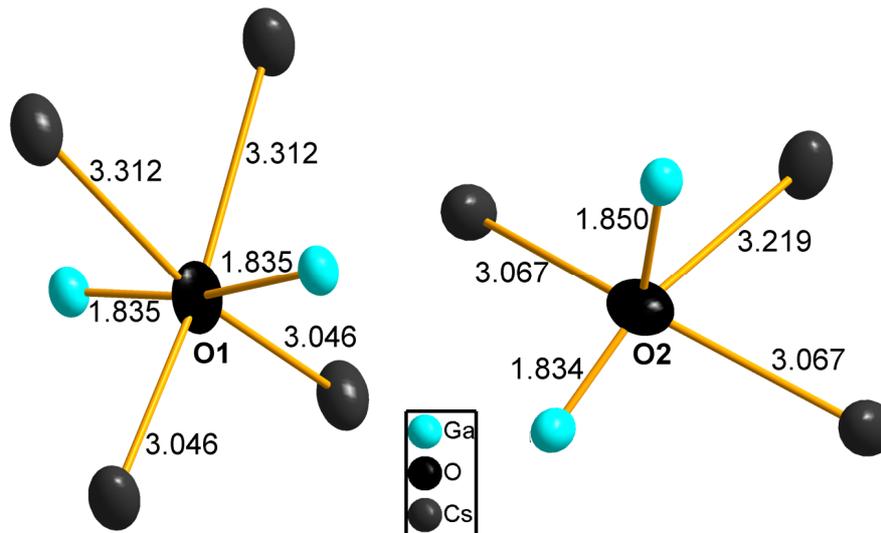


Abbildung 6.1.4: Umgebung der Sauerstoffatome in der Struktur von CsGaO_2 . Die Umgebung des Sauerstoffatoms O1 (links) lässt sich als verzerrter Oktaeder beschreiben. Die Umgebung des O2 (rechts) als stark verzerrte quadratische Pyramide.

Die Caesiumatome liegen auf einer einzigen Lage zwischen drei Ga_3O_3 -Sechsringen und sind dort von sieben Sauerstoffatomen in einem unregelmäßigen Polyeder umgeben (vgl. Abb. 6.1.5). Die Caesium-Sauerstoff-Abstände betragen 3,05 Å bis 3,31 Å, was im Vergleich zu Cs_2O (2,86 Å) deutlich verlängert ist.

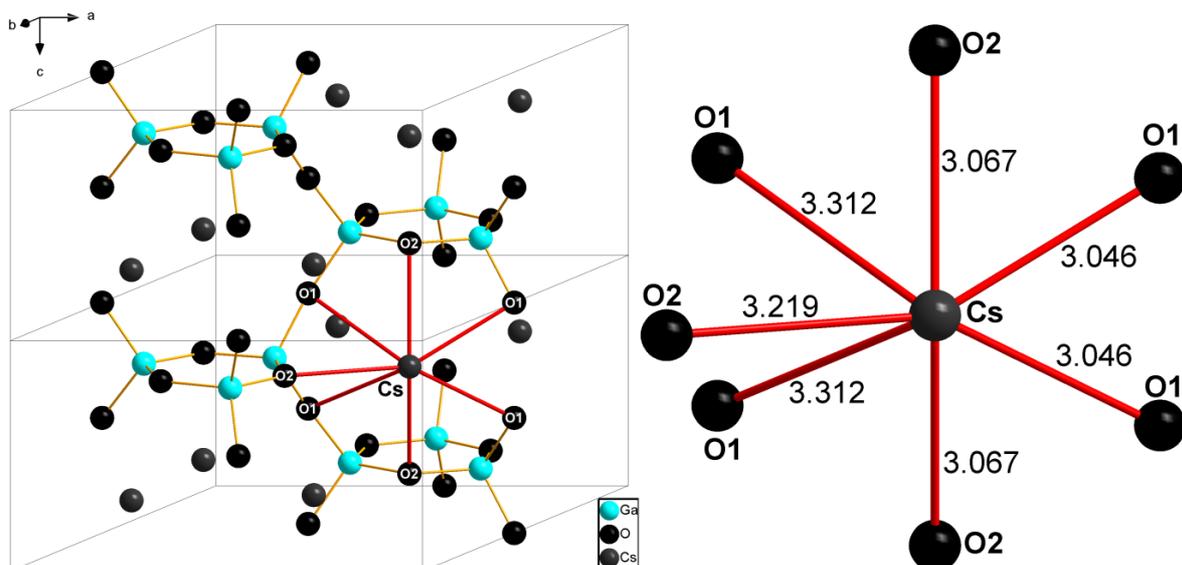


Abbildung 6.1.5: Umgebung der einzigen Caesiumlage in der Kristallstruktur von CsGaO_2 . Die Caesiumatome sind von sieben Sauerstoffatomen in einem unregelmäßigen Polyeder umgeben, welcher zwischen drei Ga_3O_3 -Sechsringen liegt.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein Großteil der bisher noch fehlenden Vertreter der ternären Zintl-Phasen der Zusammensetzung Alkalimetall-Triell-Bismut dargestellt werden. Während die große Mehrzahl dieser Zintl-Phasen in bekannten Strukturtypen kristallisiert, bildet $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$ einen grundlegend neuen Strukturtyp und enthält mit $[\text{Ga}_2\text{Bi}_5]^{7-}$ ein bislang unbekanntes Zintl-Anion, welches sich vom literaturbekannten, isovalenzelektronischen Thioborat-Anion $[\text{B}_2\text{S}_5]^{2-}$ ableiten lässt.

Bei diesen Arbeiten konnten Erkenntnisse über den Einfluss der Radienverhältnisse der beteiligten Atome auf die Umgebung des Triellatoms und damit auf den Strukturtyp gewonnen werden. So bilden die relativ kleinen Kationen Gallium und Aluminium mit den großen

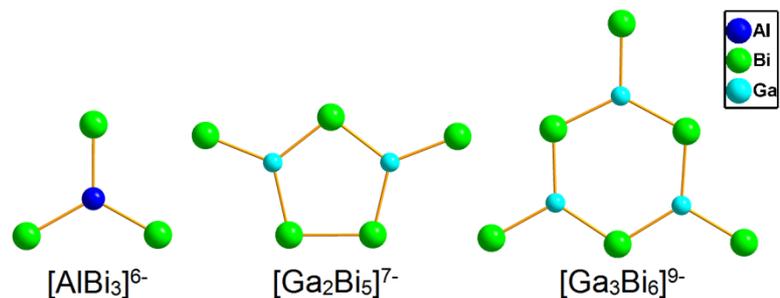


Abbildung 7.1: Aus trigonal-planaren TrPn_3 -Einheiten aufgebaute Zintl-Anionen in Rb_6AlBi_3 , $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$ und $\text{K}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$.

Bismutanionen in den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Zintl-Phasen Rb_6AlBi_3 , $\text{K}_{10}\text{Al}_3\text{Bi}_{6,33}$, $\text{K}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$, $\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$, $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$ und $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$ ausschließlich trigonal-planare Koordinationen (vgl. Abb 7.1), während mit dem größeren Triell Indium in $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$, $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$ und Sr_3InAs_3 stets tetraedrische Umgebungen auftreten (vgl. Abb. 7.2).

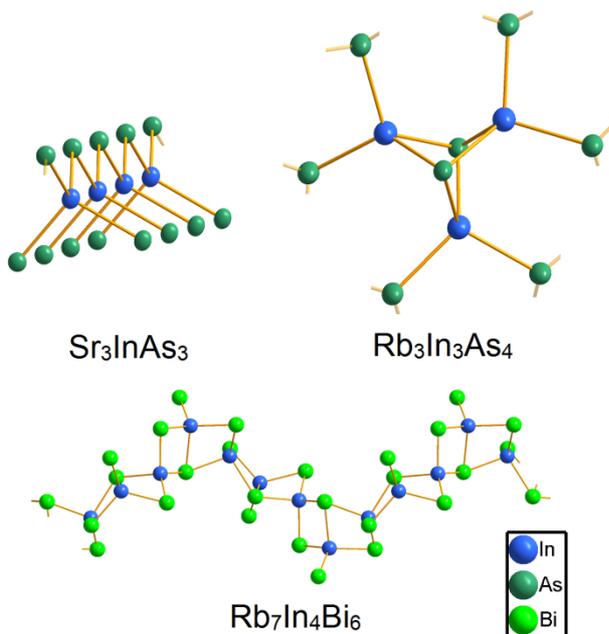


Abbildung 7.2: Im Rahmen dieser Arbeit auftretende Anionenteilstrukturen mit tetraedrisch koordinierten Indiumatomen.

Bei den Zintl-Phasen der Zusammensetzung Erdalkalimetall-Triell-Bismut waren die in dieser Arbeit eingeschlagenen Synthesewege weniger erfolgreich. Gemäß der bisher gewonnenen Erfahrungen mit den entsprechenden Alkalimetallverbindungen wären vermutlich auch hier in der Regel literaturbekannte Strukturtypen zu erwarten. Aus diesem Grund wurde dieses Thema nicht intensiv weiter verfolgt, zumal sich aus den entsprechenden Experimenten mit der Darstellung der Pentelidgallate eine völlig neue Verbindungsklasse ergab, in der gleich eine Reihe von Vertretern mit bislang unbekannten Strukturtypen synthetisiert werden konnten. Anstatt in das System eingebrachten Sauerstoff beispielsweise in üblichen binären oder ternären Oxiden zu

binden, liegen hier dreifach negativ geladene Pentelanionen neben Oxidionen gemeinsam in einer Verbindung vor.

Diese neuartigen Substanzen können also als neueste Mitglieder der noch sehr kleinen Familie der sauerstoffhaltigen Pentelidverbindungen betrachtet werden. Die ersten sauerstoffhaltigen Pentelidverbindungen wurden in den 1970er-Jahren veröffentlicht, haben die Zusammensetzung A_4B_2O ($A = Ca, Sr, Ba, Sm, Eu, Yb$; $B = As, Sb, Bi$) und kristallisieren im hochsymmetrischen K_2NiF_4 -Typ. Im Rahmen dieser Arbeit konnte dieser weithin bekannte Strukturtyp mit Sr_4Sb_2O und Yb_4Sb_2O um zwei weitere Vertreter ergänzt werden.

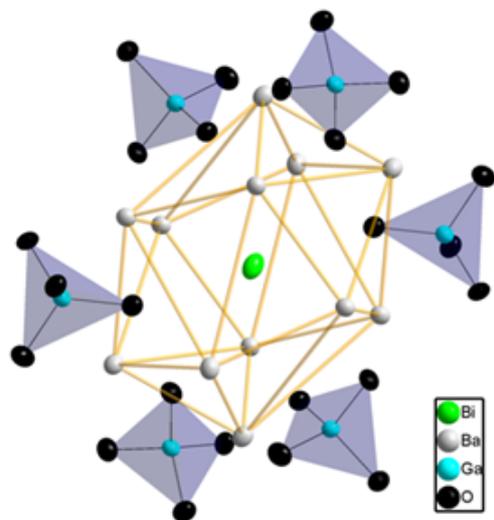


Abbildung 7.3: Umgehung eines Bismutatoms im erstmals im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Bismutidgallat $Ba_9(GaO_4)_3Bi$. Deutlich zu erkennen ist die räumliche Trennung der negativ geladenen Atome Bi und O.

In der Kristallstruktur der erstmals im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Pentelidgallate $Ba_9(GaO_4)_3Sb$ und $Ba_9(GaO_4)_3Bi$ sind die negativ geladenen Pentelatome durch Bariumkationen räumlich deutlich von den Sauerstoffatomen getrennt (vgl. Abb. 7.3). Diese natürlich erscheinende Barriere findet sich in anderen Verbindungen nicht mehr. Bei Ba_2GaO_2As tritt der exotische Fall auf, dass die Sauerstoffatome Teil von $^{\infty}[(GaO_2As_{2/2})^4]$ -Strängen sind, welche einer (Zintl-)Anionenteilstruktur entsprechen. Es kann von einem partiell oxidierten Zintl-Anion gesprochen werden.

Ähnlich verhält es sich bei $Ba_6Ga_2Cr_2O_9Sb_2$, wo die Sauerstoffatome ebenfalls als Teil der Anionenteilstruktur angesehen werden können. Hier bilden die Sauerstoffatome als Bestandteil sowohl von Cr_2O_9 -Doppeloktaedern als auch von GaO_3Sb -Tetraedern eine Schichtstruktur (vgl. Abb. 7.4). Es handelt es sich um das erste Pentelidgallat, welches ein Nebengruppenelement enthält.

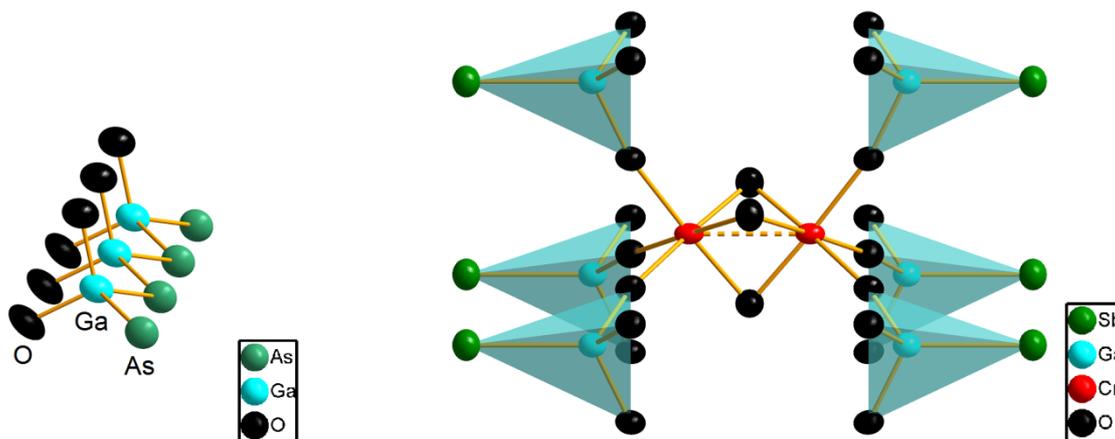


Abbildung 7.4: Anionenteilstrukturen der im Rahmen dieser Arbeit erstmals erhaltenen Pentelidgallate Ba_2GaO_2As (links) und $Ba_6Ga_2Cr_2O_9Sb_2$ (rechts). Die Sauerstoffatome sind hier Bestandteil der Anionenteilstruktur.

Alle in dieser Arbeit erstmals beschriebenen Verbindungen konnten anhand von Einkristallröntgenbeugung strukturell aufgeklärt sowie die entsprechenden Summenformeln durch energiedispersive Röntgenspektroskopie gestützt werden. Es war durch die visuelle Ähnlichkeit der Produkte mit Edukten und Nebenprodukten trotz intensiver Versuche aber in keinem Fall möglich, phasenreine Proben zu erhalten. Somit konnten weitere physikalische Größen wie Leitfähigkeit oder Magnetismus leider nicht bestimmt werden. Die diesbezüglichen Probleme sind in Kapitel 2 beschrieben. Trotz vielfältiger Variation der Synthesbedingungen oder der Apparaturen gab es keine Beobachtung, die in dieser Hinsicht Hoffnung auf den Erhalt phasenreiner Proben machen würde.

Kürzlich durchgeführte Versuche wecken aber die Erwartung, dass es in dieser Verbindungsklasse noch eine große Vielfalt weiterer Verbindungen zu entdecken gibt. Besonders der Umstand, dass die Pentelidgallate durch die Darstellung von $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$ mit einem Nebengruppenelement erweitert werden konnten, eröffnet Möglichkeiten für weitere Experimente. Es liegt nahe, hier den Einbau weiterer Nebengruppenelemente anstelle des Chroms zu versuchen. Kürzlich konnte in der Bachelorarbeit von Thomas Forst^[96] in der Arbeitsgruppe von Professor J. Beck mit $\text{Ba}_{14}\text{Bi}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ ein weiterer Vertreter erhalten werden.

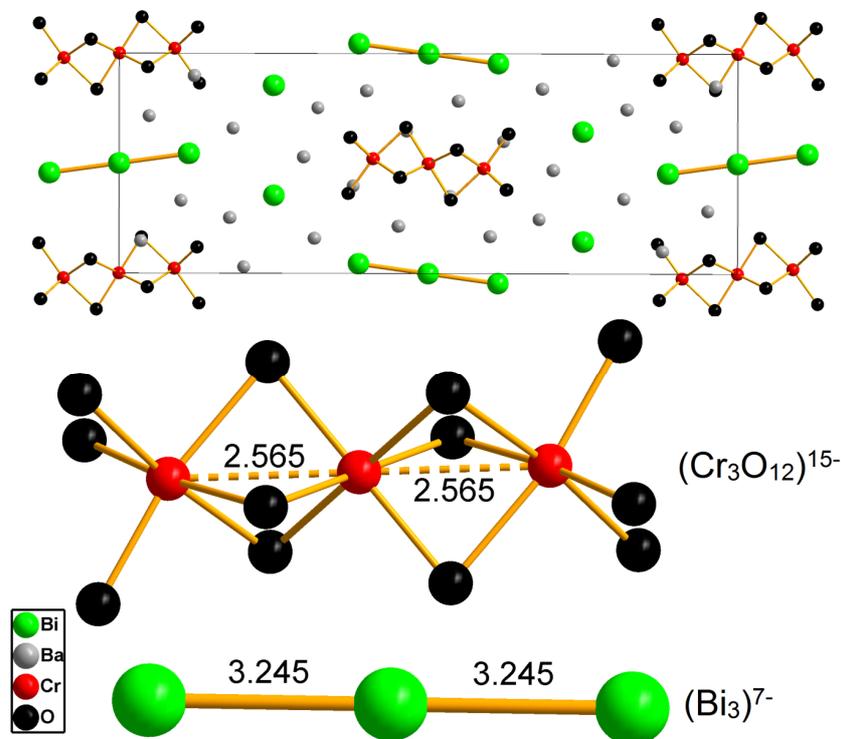


Abbildung 7.5: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Ba}_{14}\text{Bi}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ (oben), das kürzlich im Rahmen der Bachelorarbeit von Thomas Forst^[96] synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden konnte. Zu erkennen sind Bi_3^{7-} -Einheiten (Mitte), die isovalenzelektronisch zum Triiodid sind, sowie $[\text{Cr}_3\text{O}_{12}]^{15-}$ -Einheiten, die aus drei flächenverknüpften CrO_6 -Oktaedern bestehen (unten).

Diese Substanz erhält zwar kein Gallium und kann somit auch nicht zu den Pentelidgallaten gezählt werden, allerdings zeigt die ionische Zerlegung $\text{Ba}^{2+}_{14}(\text{Cr}_3\text{O}_{12})^{15-}(\text{Bi}_3)^{7-}\text{Bi}^{3-}_2$, dass es sich auch hier um eine sauerstoffhaltige Pentelidverbindung handelt. Die interessanten Struktur motive von $\text{Ba}_{14}\text{Bi}_5\text{Cr}_3\text{O}_{12}$ sind drei zu isolierten $[\text{Cr}_3\text{O}_{12}]^{15-}$ -Einheiten flächenverknüpfte CrO_6 -Oktaeder sowie ein zum Triiodid (I_3^-) isovalenzelektronisches Bi_3^{7-} -Anion (vgl. Abb. 7.5).

Nicht erfolgreich waren Versuche, Barium oder Gallium durch andere Elemente ihrer entsprechenden Hauptgruppen zu substituieren. So sind die leichteren Elemente Strontium bzw. Aluminium höchstwahrscheinlich zu sauerstoffaffin. Bei entsprechenden Versuchen wurden nur die entsprechenden Oxide sowie binäre Phasen vielfältiger Zusammensetzung erhalten. Auch Phosphor scheint aus ähnlichen Gründen für diese Verbindungsklasse nicht geeignet. Der Einsatz von Seltenerdmetallen anstelle von Barium, ein bei Zintl-Phasen sehr üblicher Gedanke, gelang bislang ebenfalls nicht.

In Tabelle 7.1 sind alle erstmals im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und strukturell aufgeklärten Verbindungen aufgelistet.

Tabelle 7.1: Übersicht der Summenformeln und Strukturtypen aller im Rahmen dieser Arbeit erstmals synthetisierten Verbindungen.

Zintl-Phasen

Summenformel	Strukturtyp	Seite
$\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$	$\text{K}_3\text{Ga}_3\text{As}_4$ [45]	-45-
Sr_3InAs_3	Ca_3AlAs_3 [66]	-57-
Rb_6AlBi_3	Cs_6InAs_3 [23]	-21-
$\text{K}_{10}\text{Al}_3\text{Bi}_{6,33}$	$\text{K}_{10}\text{Ga}_3\text{As}_{6,33}$ [20]	-27-
$\text{K}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$	$\text{K}_{10}\text{Ga}_3\text{As}_{6,33}$ [20]	-27-
$\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$	$\text{K}_{10}\text{Ga}_3\text{As}_{6,33}$ [20]	-27-
$\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$	$\text{K}_{10}\text{Ga}_3\text{As}_{6,33}$ [20]	-27-
$\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$	neu	-38-
$\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$	$\text{K}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$ [15]	-51-

Pentelidgallate

Summenformel	Strukturtyp	Seite
$\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$	neu	-71-
$\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$	neu	-71-
$\text{Ba}_2\text{GaO}_2\text{As}$	neu	-79-
$\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$	neu	-83-

Sonstige Verbindungen

Summenformel	Strukturtyp	Seite
$\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$	$\text{Eu}_4\text{As}_2\text{O}$ [75]	-64-
$\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$	$\text{Eu}_4\text{As}_2\text{O}$ [75]	-64-
CsGaO_2	neu	-91-

Anhang

A1 Verwendete Computerprogramme

Sowohl bei den praktischen Arbeiten als auch beim Verfassen dieser Arbeit kamen diverse Computerprogramme zum Einsatz. Diese sind in Tabelle A1.1 aufgelistet.

Tabelle A1.1: Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Computerprogramme sowie die Nummern der entsprechenden Versionen, die jeweiligen Anwendungen, die jeweiligen Programmierer und das Erscheinungsjahr der verwendeten Version.

Programm	Version	Verwendung	Programmierer	Jahr
Chem Draw ^[97]	15.1.0.144	Chemischer Formeleditor	PerkinElmer Informatics	2017
Diamond ^[98]	3.2k	Visualisierung von Kristallstrukturen	Crystal Impact	2010
Find It ^[99]	1.99	anorganische Kristallstrukturdatenbank	FIZ Karlsruhe	2017
Match ^[100]	2.4.7	Auswertung von Pulverdiffraktogrammen	Crystal Impact	2016
Platon ^[101]	10	Hilfsprogramm für kristallographische Fragestellungen	A. L. Spek, Utrecht	2014
WinGX ^[102]	2013.3	Programmoberfläche zur Verwaltung von Programmen zur Strukturanalyse	L. J. Farrugia	2012
WinXPOW ^[103]	1.05	Aufnahme und Auswertung von Pulverdiffraktogrammen	STOE & Cie GmbH	1999
Superflip ^[104]	1.80	Rechnung von Kristallstrukturen	L. Palatinus	2007
SHELX ^[105]	97	Rechnung und Verfeinerung von Kristallstrukturen	G.M. Sheldrick	1998

A2 Zintl-Phasen: Strukturbestimmung und physikalische Messdaten

A2.1 Strukturbestimmung von Rb_6AlBi_3

A2.1.1 Kristallographische Daten und Parameter der Einkristallstrukturbestimmung

Tabelle A2.1.1: Kristallographische Daten von Rb_6AlBi_3 und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	Rb_6AlBi_3 
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Gitterkonstanten	$a = 10,7711(4) \text{ \AA}$
	$b = 6,3038(2) \text{ \AA}$
	$c = 12,5069(5) \text{ \AA}$
	$\beta = 100,898(2)^\circ$
Zellvolumen / \AA^3	833,89(5)
Zahl der Formeleinheiten	2
Molare Masse / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	748,8
Berechnete Dichte / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4,647
Kristallgröße / mm^3	0,03 · 0,04 · 0,07
Messbereich	$3,318^\circ < \theta < 27,531^\circ$
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	15420
Zahl der unabhängigen Reflexe	2087
Güterfaktor der Mittelung R_{int}	7,02%
Zahl der verfeinerten Parameter	61
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	48,982
Absorptionskorrektur	Multiscan
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	3,11%
$wR(F^2)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	7,55%
$R(F)$ für alle Reflexe	3,83%
$wR(F^2)$ für alle Reflexe	7,76%
GooF (F^2)	1,399
max./min. Restelektronendichte / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1,387 / -1,186

A2.1.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Tabelle A2.1.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von Rb_6AlBi_3 . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Bi1	1,0000	2e	0,0758(1)	0,2500	0,2723(1)	31(1)
Bi2	1,0000	2e	0,7107(1)	0,2500	0,0079(1)	29(1)
Bi3	1,0000	2e	0,6775(1)	0,2500	0,3786(1)	31(1)
Al1	1,0000	2e	0,8236(4)	0,2500	0,2196(1)	29(1)
Rb1	1,0000	2e	0,6242(1)	0,7500	0,1746(1)	34(1)
Rb2	1,0000	2e	0,3671(1)	0,2500	0,4803(1)	33(1)
Rb3	1,0000	2e	0,0409(2)	0,2500	0,5770(1)	39(1)
Rb4	1,0000	2e	0,2513(1)	0,7500	0,2833(1)	36(1)
Rb5	1,0000	2e	0,9462(1)	0,7500	0,0469(1)	36(1)
Rb6	1,0000	2e	0,4100(1)	0,2500	0,1333(1)	34(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	28(1)	34(1)	31(1)	0	3(1)	0
Bi2	29(1)	30(1)	27(1)	0	3(1)	0
Bi3	32(1)	34(1)	28(1)	0	7(1)	0
Al1	29(1)	29(1)	27(1)	0	4(2)	0
Rb1	35(1)	31(1)	35(1)	0	5(1)	0
Rb2	30(1)	34(1)	33(1)	0	4(1)	0
Rb3	45(1)	37(1)	37(1)	0	12(1)	0
Rb4	39(1)	34(1)	36(1)	0	7(1)	0
Rb5	34(1)	36(1)	40(1)	0	8(1)	0
Rb6	37(1)	30(1)	33(1)	0	2(1)	0

A2.1.3 Pulverdiffraktogramm

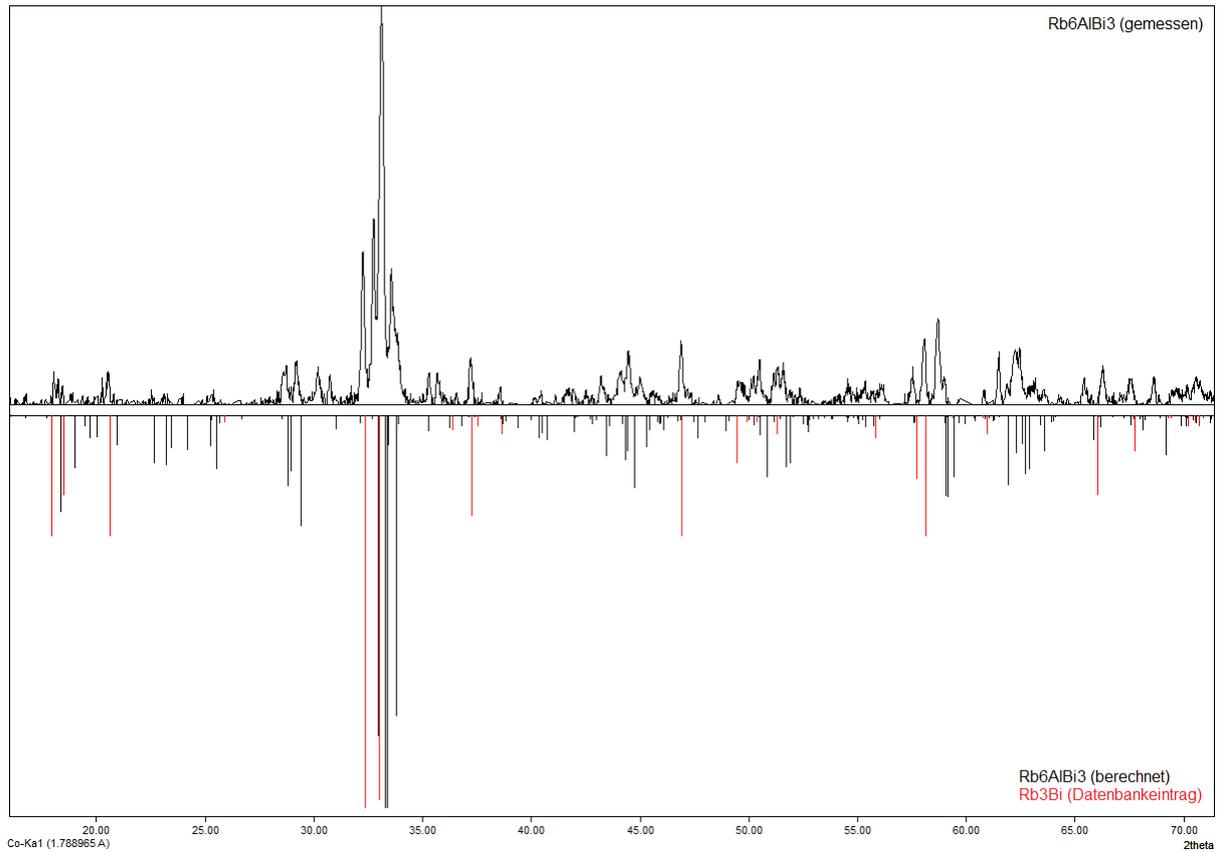


Abbildung A2.1.1: Pulverdiffraktogramm von Rb_6AlBi_3 (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und dem Datenbankeintrag zu $\text{Rb}_3\text{Bi}^{[106]}$ (unten, rot). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A2.1.2 gezeigt.

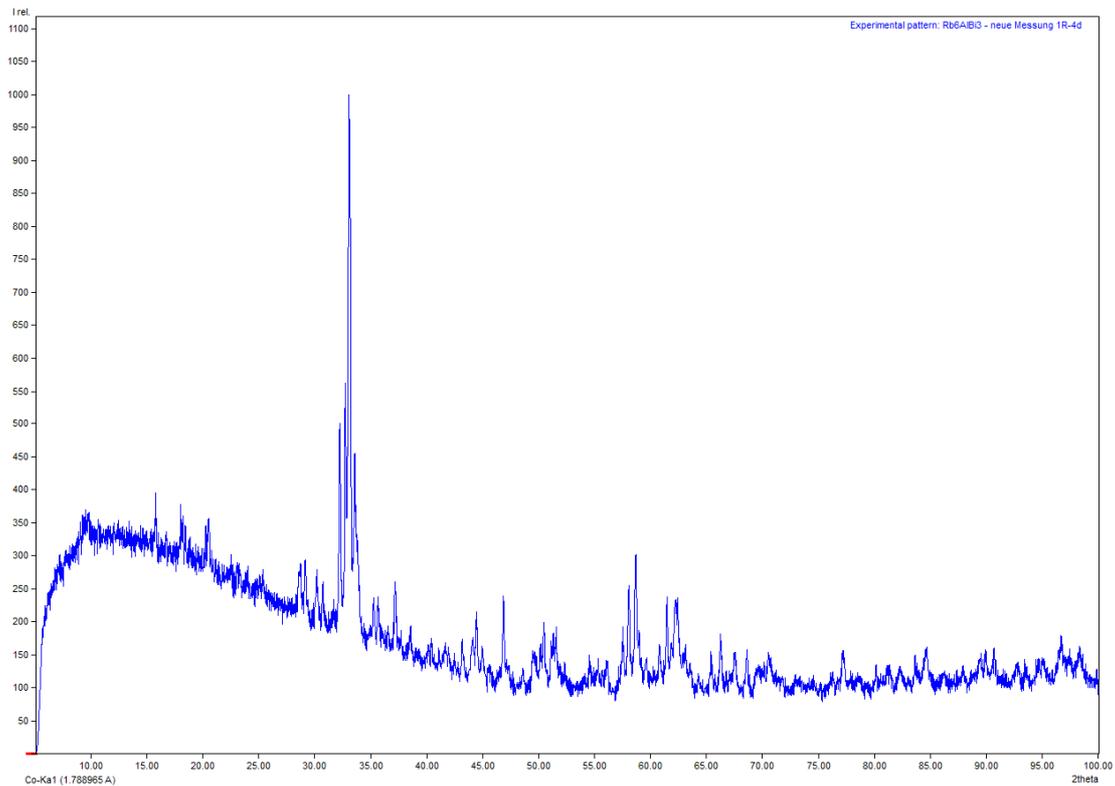


Abbildung A2.1.2: Pulverdiffraktogramm von Rb_6AlBi_3 in unbearbeiteter Form.

A2.1.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

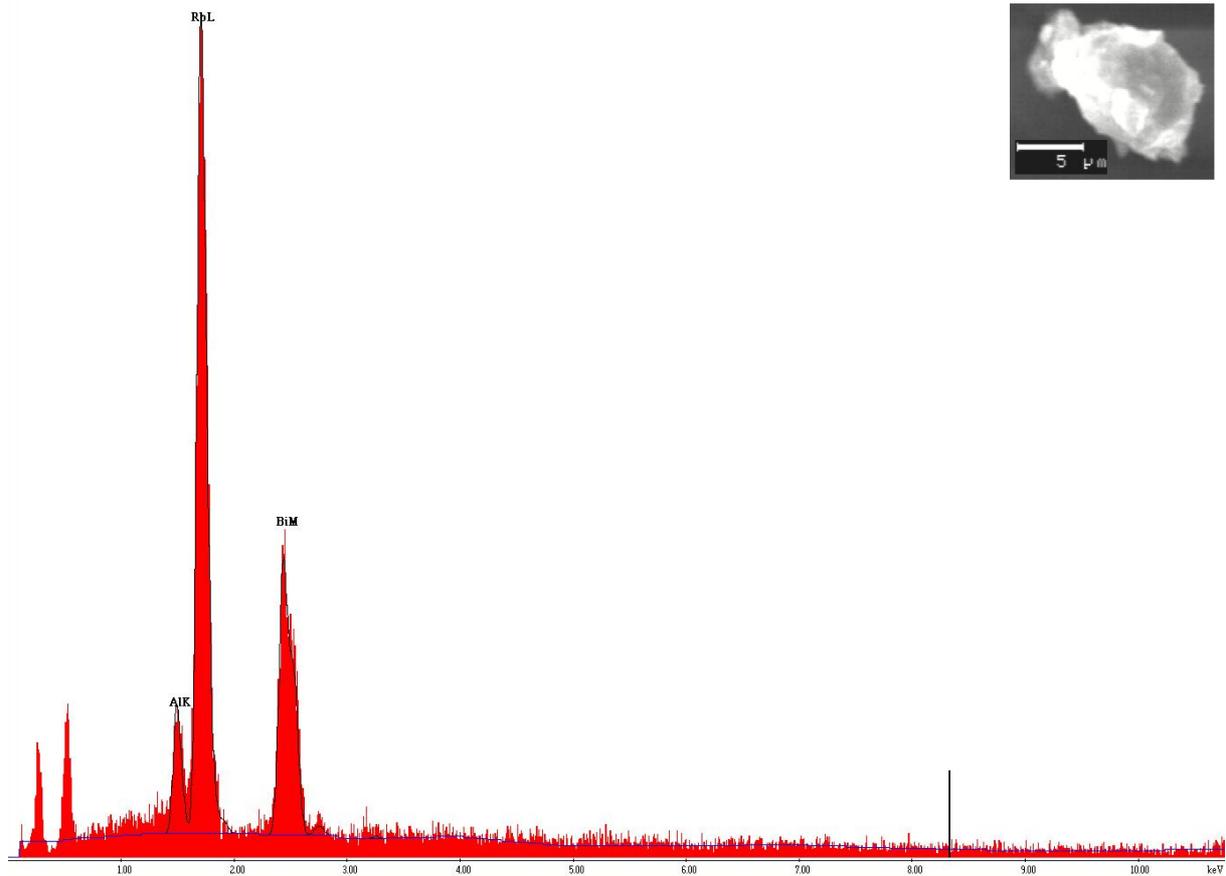


Abbildung A2.1.3: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung Rb_6AlBi_3 . Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A2.1.3: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von Rb_6AlBi_3 .

Elemente	Rb L	Al K	Bi M
	65,31	11,45	23,24
	66,35	10,68	22,97
	62,18	12,49	25,32
	63,60	11,66	24,74
	64,01	11,23	24,76
Mittelwert	64,29	11,50	24,21
Fehler	0,72	0,30	0,46
normiert	6,00	1,07	2,26
	5,59	1,00	2,10
	7,97	1,43	3,00

A2.1.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel

Tabelle A2.1.4: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von Rb_6AlBi_3 . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl	Atome	Winkel /°
[AlBi ₃] ⁶⁻ -Anion			[AlBi ₃] ⁶⁻ -Anion	
Al-Bi1	2,6711(1)		Bi1-Al-Bi2	119,417(1)
Al-Bi2	2,6967(1)		Bi2-Al-Bi3	119,641(1)
Al-Bi3	2,7589(1)		Bi3-Al-Bi1	120,942(2)
trigonales Prisma				
Bi1-Rb2	3,9846(1)	2X		
Bi1-Rb3	4,0169(1)	2X		
Bi1-Rb4	3,7250(1)	2X		
trigonales Prisma				
Bi2-Rb3	4,2833(1)	2X		
Bi2-Rb5	3,6644(1)	2X		
Bi2-Rb6	3,9949(1)	2X		
trigonales Prisma				
Bi3-Rb1	3,6877(1)	2X		
Bi3-Rb2	4,0279(1)	2X		
Bi3-Rb6	4,3355(1)	2X		
Bi1-Rb2	3,8861(1)			
Bi1-Rb3	3,8853(1)			
Bi1-Rb4	3,8577(1)			
Bi1-Rb5	3,7418(1)			
Bi2-Rb1	3,6777(1)			
Bi2-Rb3	3,9544(2)			
Bi2-Rb4	4,2813(1)			
Bi2-Rb6	3,9003(2)			
Bi3-Rb1	3,7965(1)			
Bi3-Rb4	3,7916(1)			
Bi3-Rb5	4,1525(2)			
Bi3-Rb6	4,2207(1)			

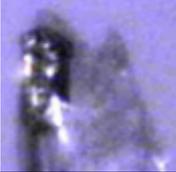
A2.2 Strukturbestimmung von $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$, $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$, $Rb_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ und $Cs_{10}Ga_3Bi_{6,33}$

A2.2.1 Kristallographische Daten und Parameter der Einkristallstrukturbestimmung

Tabelle A2.2.1: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$ und $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	$K_{10}Al_3Bi_{6,33}$ 	$K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ 
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$ (Nr. 176)	$P6_3/m$ (Nr. 176)
Gitterkonstanten /Å	$a = 18,0945(10)$	$a = 18,1031(3)$
	$c = 5,4957(3)$	$c = 5,4746(1)$
Zellvolumen /Å ³	1558,28(19)	1553,78(6)
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1865,27	1993,49
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	3,975	4,274
Kristallgröße /mm ³	0,02 · 0,02 · 0,21	0,03 · 0,03 · 0,17
Messbereich	3,440° < Θ < 27,462°	3,438° < Θ < 27,495°
Messtemperatur /K	123(2)	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	25598	24168
Zahl der unabhängigen Reflexe	1315	1316
Güterfaktor der Mittelung R_{int}	18,90%	10,93%
Zahl der verfeinerten Parameter	41	41
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	46,408	40,546
Absorptionskorrektur	Multiscan	Multiscan
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	3,51%	2,87%
$wR(F^2)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	7,62%	7,02%
$R(F)$ für alle Reflexe	5,36%	3,46%
$wR(F^2)$ für alle Reflexe	8,23%	7,30%
GooF (F^2)	1,059	1,161
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1,617 / -1,202	1,956 / -1,630

Tabelle A2.2.2: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$ und $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	$\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$	$\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$
		
Kristallsystem	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/m$ (Nr. 176)	$P6_3/m$ (Nr. 176)
Gitterkonstanten /Å	$a = 18,5799(6)$	$a = 19,0392(3)$
	$c = 5,7031(1)$	$c = 5,9695(1)$
Zellvolumen /Å ³	1705,02(11)	1873,98(7)
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2457,19	2931,49
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	4,786	5,195
Kristallgröße /mm ³	0,05 · 0,06 · 0,13	0,03 · 0,03 · 0,09
Messbereich	3,350° < Θ < 27,474°	3,269° < Θ < 27,469°
Messtemperatur /K	123(2)	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	35872	32032
Zahl der unabhängigen Reflexe	1442	1572
Güterfaktor der Mittelung R_{int}	14,90%	9,95%
Zahl der verfeinerten Parameter	41	41
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	52,480	42,081
Absorptionskorrektur	Multiscan	Multiscan
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	3,50%	3,50%
$wR(F^2)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	6,71%	8,93%
$R(F)$ für alle Reflexe	5,10%	4,16%
$wR(F^2)$ für alle Reflexe	7,25%	9,26%
GooF (F^2)	1,102	1,108
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	3,191 / -1,793	8,799 / -7,394*

*Die im Vergleich zu den anderen Vertretern dieses Strukturtyps deutlich erhöhte Restelektronendichte bei $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$ entlang der kristallographischen c-Achse ist durch die Fehlordnung des Atoms Bi3 begründet (vgl. Kapitel 4.2.2.1). Auch bei dieser Verbindung brachten Splitmodelle keine Verbesserung bei den Gütefaktoren.

A2.2.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Tabelle A2.2.3: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Bi1	1,0000	6h	0,6104(1)	0,1598(1)	0,2500	34(1)
Bi2	1,0000	6h	0,3360(1)	0,1097(1)	0,2500	35(1)
Bi3	0,3333	2b	0,0000	0,0000	0,0000	213(3)
Al1	1,0000	6h	0,5011(3)	0,2214(3)	0,2500	36(1)
K1	1,0000	2c	0,3333	0,6667	0,2500	37(1)
K2	1,0000	6h	0,3860(2)	0,4511(2)	0,2500	38(1)
K3	1,0000	6h	0,1203(2)	0,3933(2)	0,2500	38(1)
K4	1,0000	6h	0,1862(2)	0,1907(2)	0,2500	47(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	32(1)	32(1)	38(1)	0	0	16(1)
Bi2	33(1)	34(1)	37(1)	0	0	15(1)
Bi3	31(1)	31(1)	579(8)	0	0	15(1)
Al1	34(2)	32(2)	42(2)	0	0	17(2)
K1	39(2)	39(2)	33(3)	0	0	20(1)
K2	39(2)	40(2)	37(2)	0	0	21(2)
K3	35(2)	39(2)	39(2)	0	0	18(1)
K4	54(2)	47(2)	47(2)	0	0	31(2)

Tabelle A2.2.4: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Bi1	1,0000	6h	0,6105(1)	0,1593(1)	0,2500	25(1)
Bi2	1,0000	6h	0,3364(1)	0,1093(1)	0,2500	26(1)
Bi3	0,3333	2b	0,0000	0,0000	0,0000	201(2)
Ga1	1,0000	6h	0,5018(1)	0,2218(1)	0,2500	25(1)
K1	1,0000	2c	0,3333	0,6667	0,2500	29(1)
K2	1,0000	6h	0,3845(2)	0,4514(2)	0,2500	30(1)
K3	1,0000	6h	0,1222(2)	0,3938(2)	0,2500	29(1)
K4	1,0000	6h	0,1862(2)	0,1902(2)	0,2500	40(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	24(1)	24(1)	28(1)	0	0	12(1)
Bi2	24(1)	25(1)	27(1)	0	0	11(1)
Bi3	26(1)	26(1)	550(7)	0	0	13(1)
Ga1	24(1)	24(1)	26(1)	0	0	12(1)
K1	30(1)	30(1)	27(1)	0	0	15(1)
K2	30(1)	32(1)	29(1)	0	0	16(1)
K3	28(1)	30(1)	29(1)	0	0	14(1)
K4	46(1)	42(1)	39(1)	0	0	29(1)

Tabelle A2.2.5: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Bi1	1,0000	6h	0,6107(1)	0,1630(1)	0,2500	30(1)
Bi2	1,0000	6h	0,3424(1)	0,1154(1)	0,2500	31(1)
Bi3	0,3333	2b	0	0	0,0000	192(2)
Ga1	1,0000	6h	0,5047(1)	0,2247(1)	0,2500	30(1)
Rb1	1,0000	2c	0,3333	0,6667	0,2500	32(1)
Rb2	1,0000	6h	0,3857(1)	0,4530(1)	0,2500	34(1)
Rb3	1,0000	6h	0,1203(1)	0,3964(1)	0,2500	34(1)
Rb4	1,0000	6h	0,1863(1)	0,1936(1)	0,2500	47(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	29(1)	29(1)	31(1)	0	0	15(1)
Bi2	29(1)	31(1)	31(1)	0	0	14(1)
Bi3	33(1)	33(1)	511(7)	0	0	17(1)
Ga1	28(1)	30(1)	31(1)	0	0	14(1)
Rb1	33(1)	33(1)	30(1)	0	0	17(1)
Rb2	36(1)	37(1)	31(1)	0	0	19(1)
Rb3	34(1)	36(1)	31(1)	0	0	17(1)
Rb4	57(1)	51(1)	45(1)	0	0	35(1)

Tabelle A2.2.6: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Bi1	1,0000	6h	0,8341(1)	0,3921(1)	0,2500	20(1)
Bi2	1,0000	6h	0,8735(1)	0,6518(1)	0,2500	22(1)
Bi3	0,3333	2b	0,0000	0,0000	0,0000	142(2)
Ga1	1,0000	6h	0,7701(1)	0,4928(1)	0,2500	20(1)
Cs1	1,0000	2c	0,3333	0,6667	0,2500	22(1)
Cs2	1,0000	6h	0,3836(1)	0,9321(1)	0,2500	24(1)
Cs3	1,0000	6h	0,1135(1)	0,7138(1)	0,2500	24(1)
Cs4	1,0000	6h	0,1839(1)	0,9855(1)	0,2500	39(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	20(1)	20(1)	22(1)	0	0	10(1)
Bi2	23(1)	20(1)	22(1)	0	0	9(1)
Bi3	19(1)	19(1)	386(7)	0	0	10(1)
Ga1	20(1)	19(1)	20(1)	0	0	9(1)
Cs1	24(1)	24(1)	19(1)	0	0	12(1)
Cs2	26(1)	24(1)	22(1)	0	0	11(1)
Cs3	24(1)	27(1)	22(1)	0	0	13(1)
Cs4	49(1)	28(1)	36(1)	0	0	18(1)

A2.2.3 Pulverdiffraktogramme

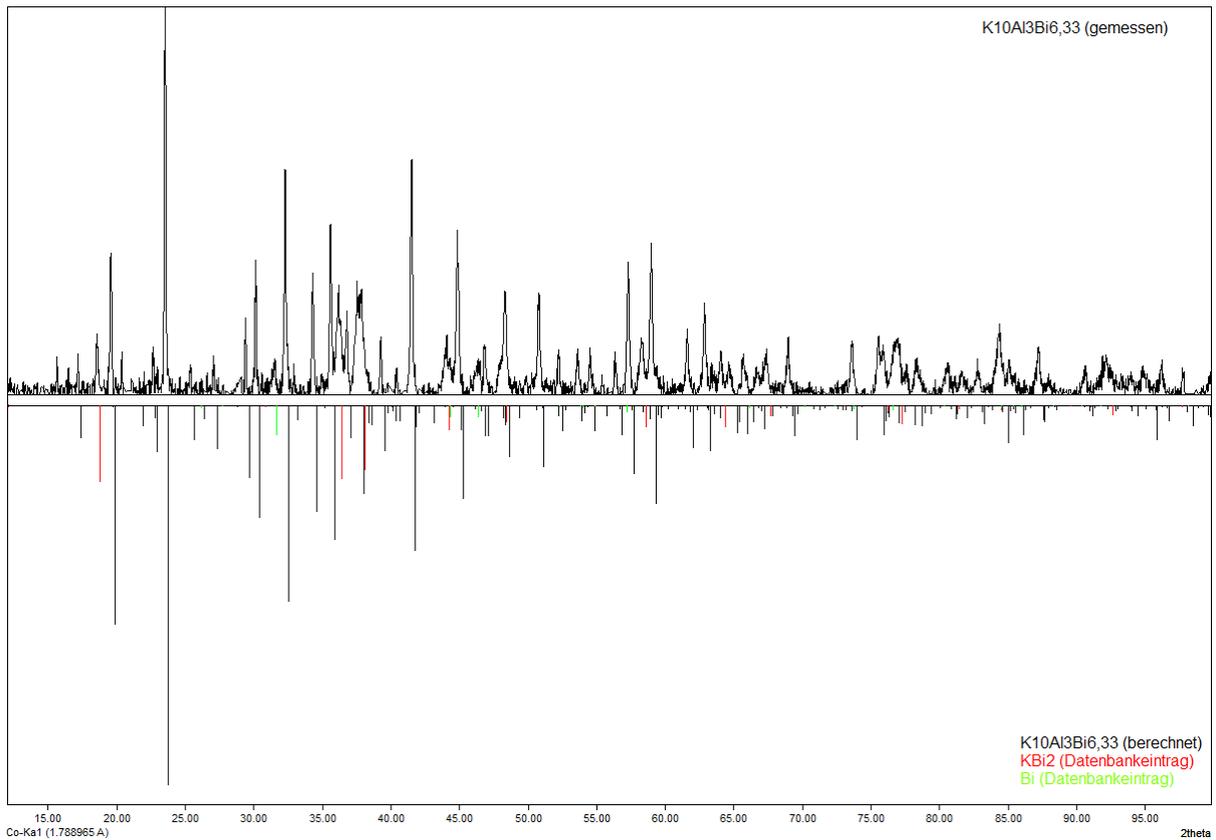


Abbildung A2.2.1: Pulverdiffraktogramm von $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$ (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und den Datenbankeinträgen zu $KBi_2^{[107]}$ (unten, rot) und Bismut^[108] (unten, grün). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A2.2.2 gezeigt.

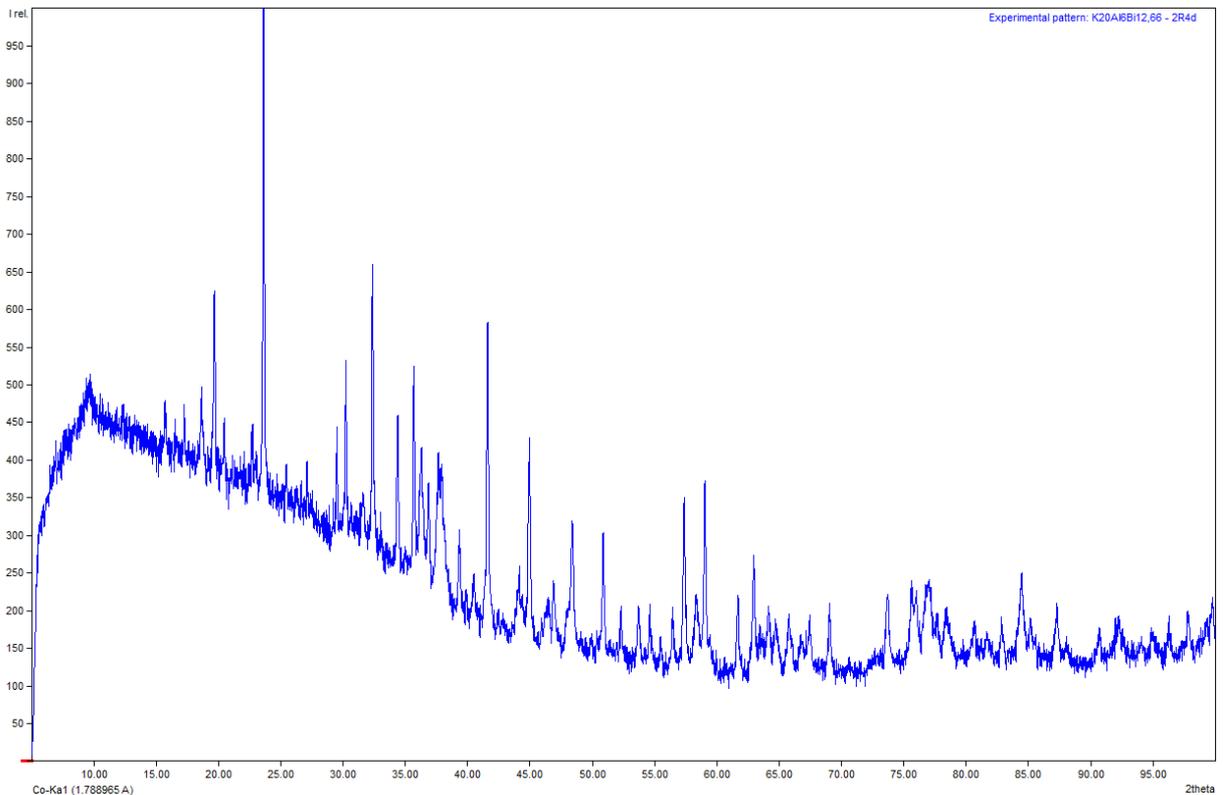


Abbildung A2.2.2: Pulverdiffraktogramm von $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$ in unbearbeiteter Form.

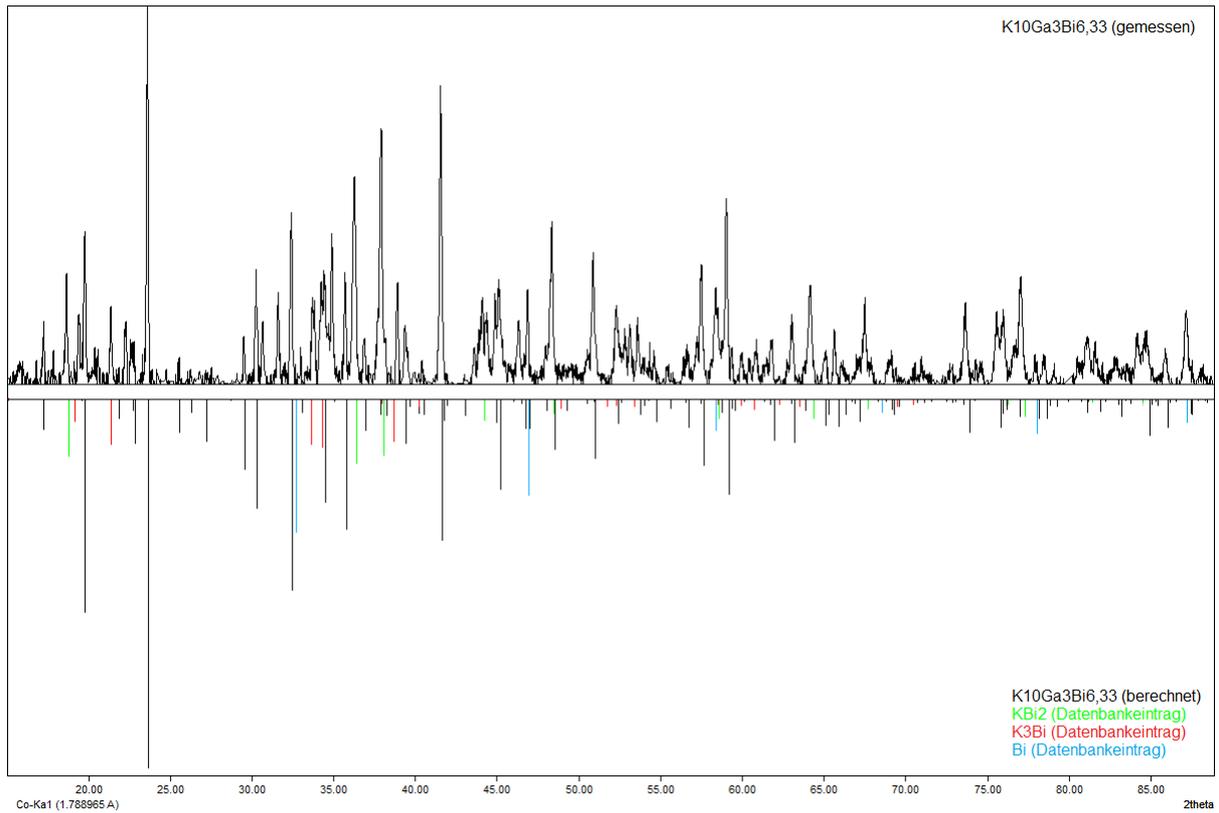


Abbildung A2.2.3: Pulverdiffraktogramm von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und den Datenbankeinträgen zu Bismut^[108] (unten, blau), K_3Bi ^[109] (unten, rot) und KBi_2 ^[107] (unten, grün). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A2.2.4 gezeigt.

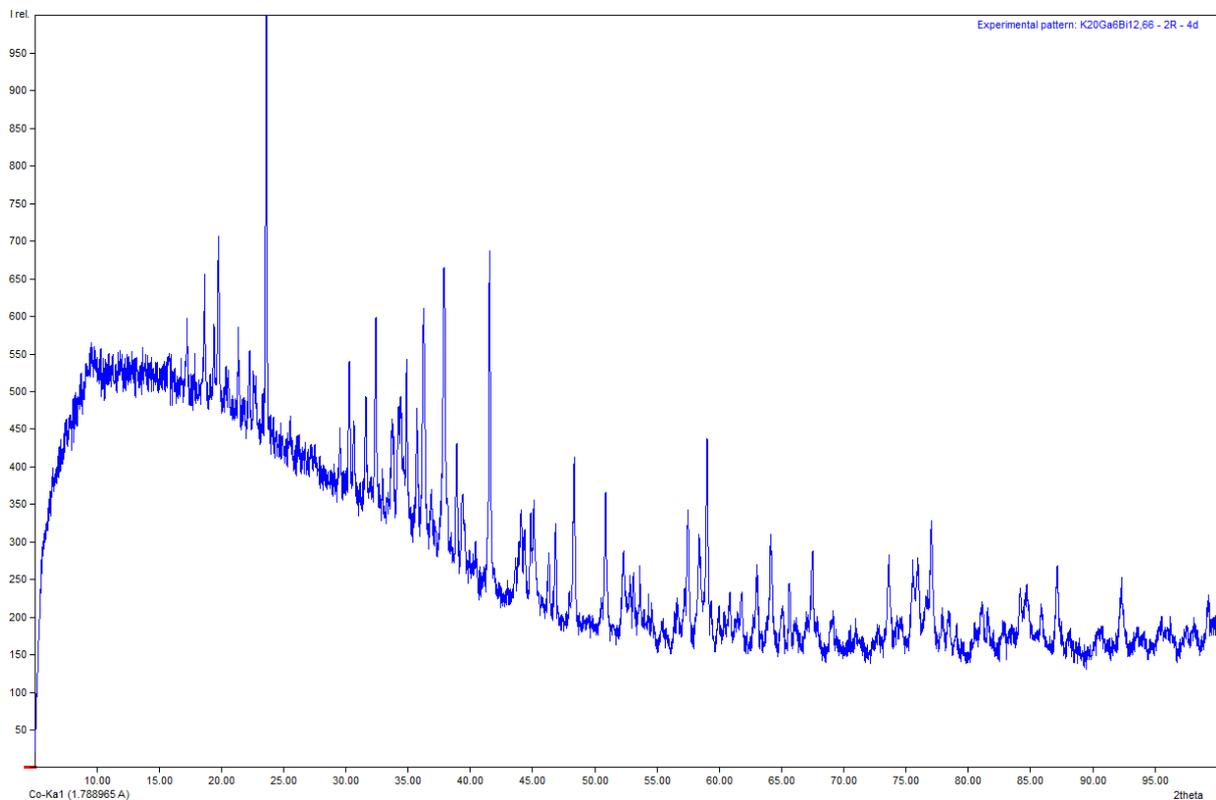


Abbildung A2.2.4: Pulverdiffraktogramm von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ in unbearbeiteter Form.

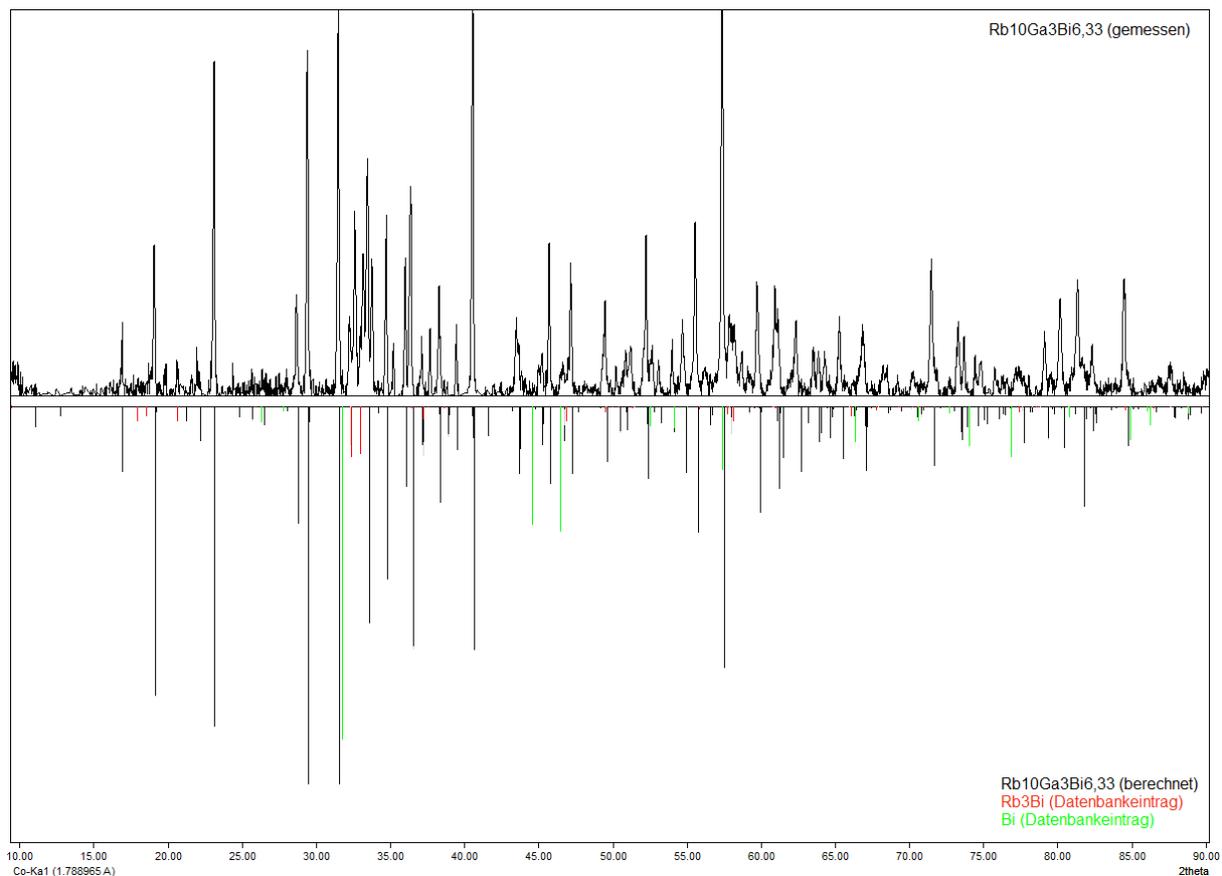


Abbildung A2.2.5: Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6.33}$ (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und den Datenbankeinträgen zu Bismut^[108] (unten, grün) und Rb_3Bi ^[106] (unten, rot). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A2.2.6 gezeigt.

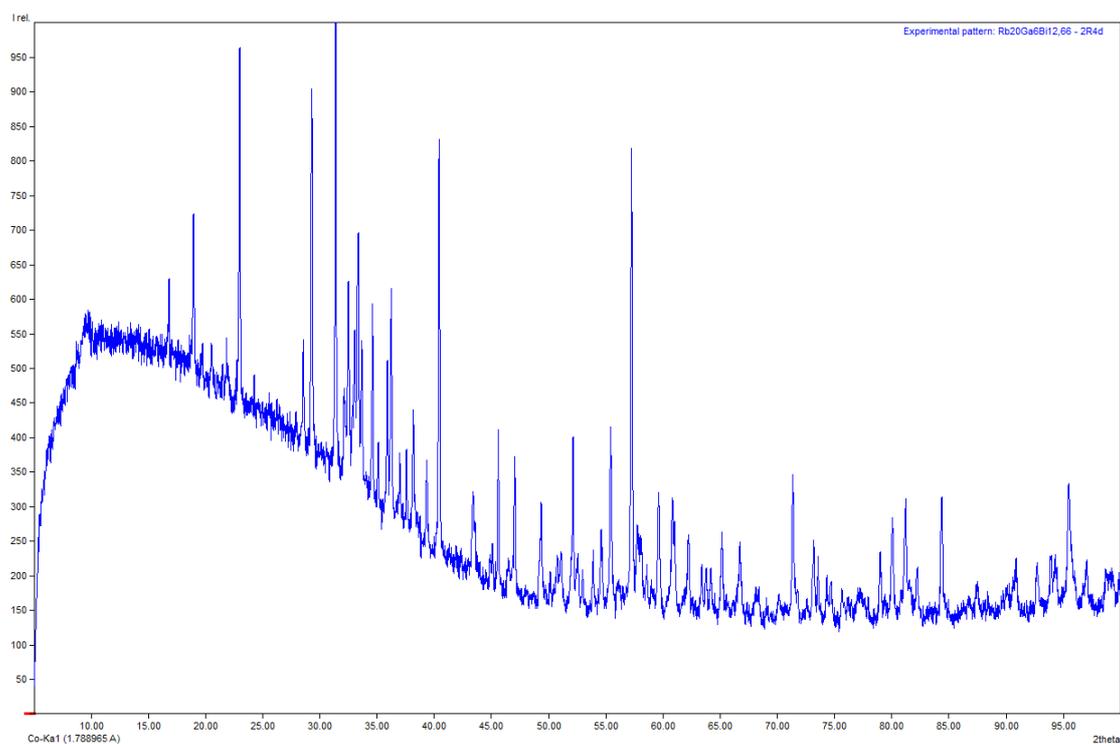


Abbildung A2.2.6: Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6.33}$ in unbearbeiteter Form.

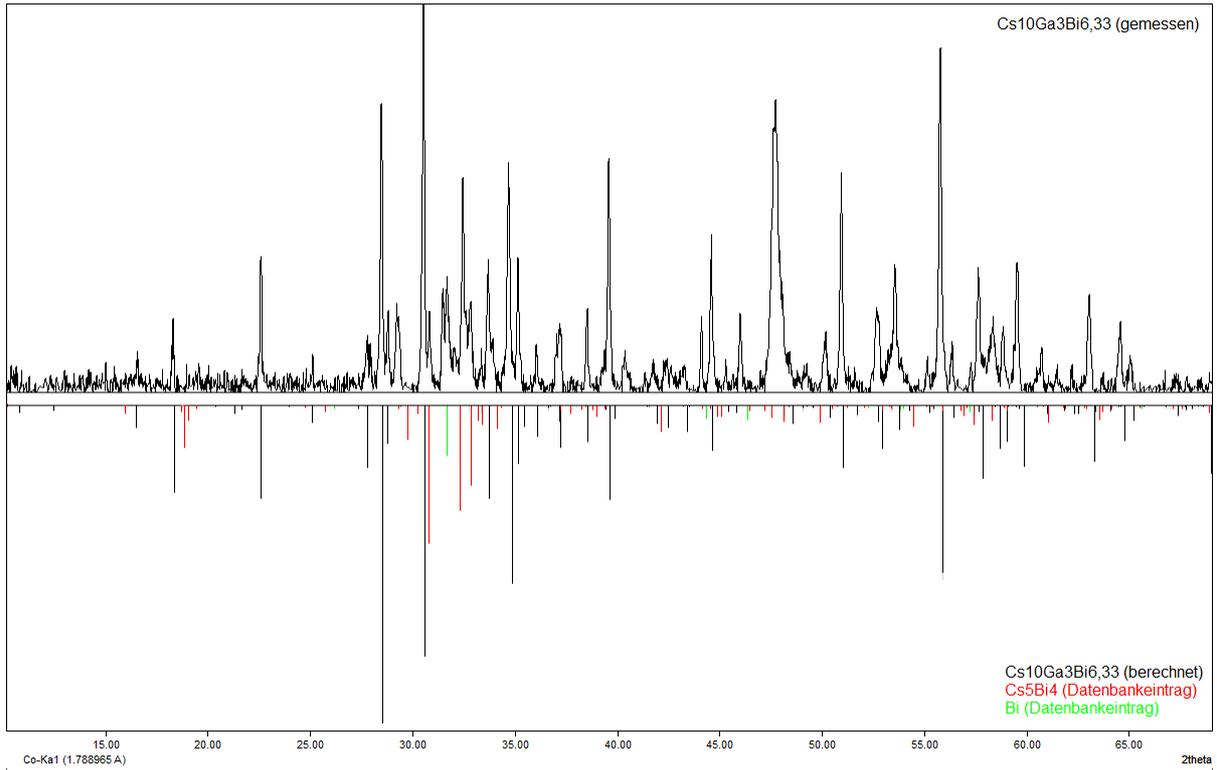


Abbildung A2.2.7: Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$ (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und den Datenbankeinträgen zu Bismut^[108] (unten, grün) und Cs_5Bi_4 ^[110] (unten, rot). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A2.2.8 gezeigt.

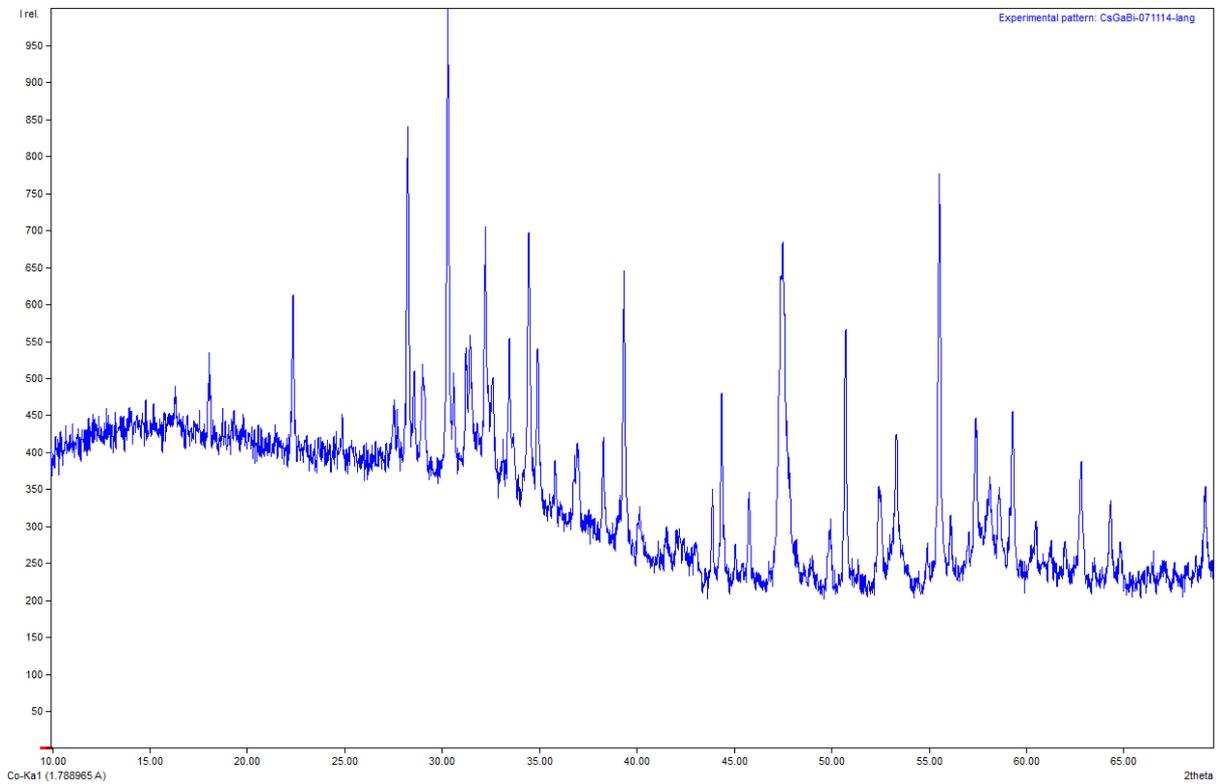


Abbildung A2.2.8: Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$ in unbearbeiteter Form.

A2.2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

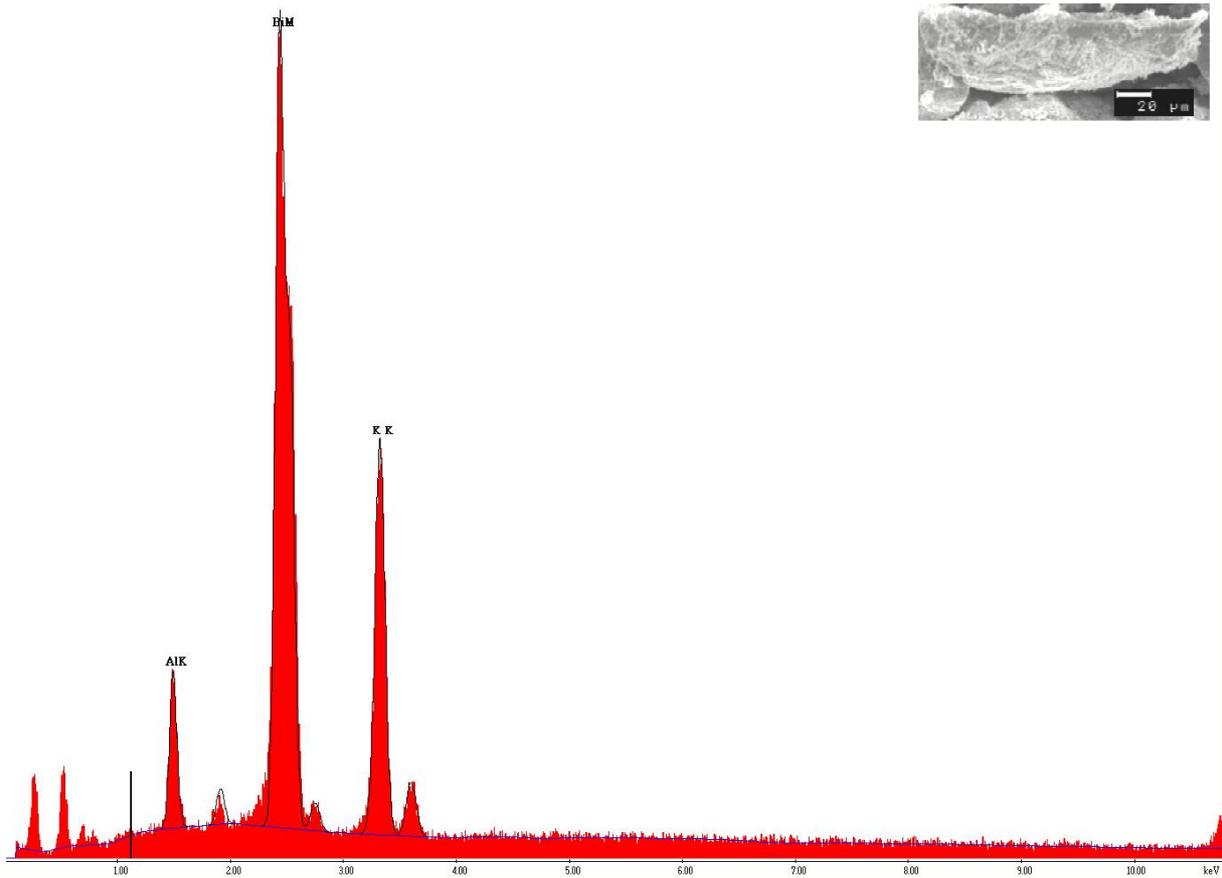


Abbildung A2.2.9: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$. Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A2.2.7: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$.

Elemente	K K	Al K	Bi M
	52,58	16,05	31,38
	51,04	16,87	32,09
	51,40	16,77	31,84
	51,18	16,75	32,08
	50,99	16,84	32,17
Mittelwert	51,44	16,66	31,91
Fehler	0,29	0,15	0,14
normiert	10,00	3,24	6,20
	9,26	3,00	5,75
	10,20	3,30	6,33

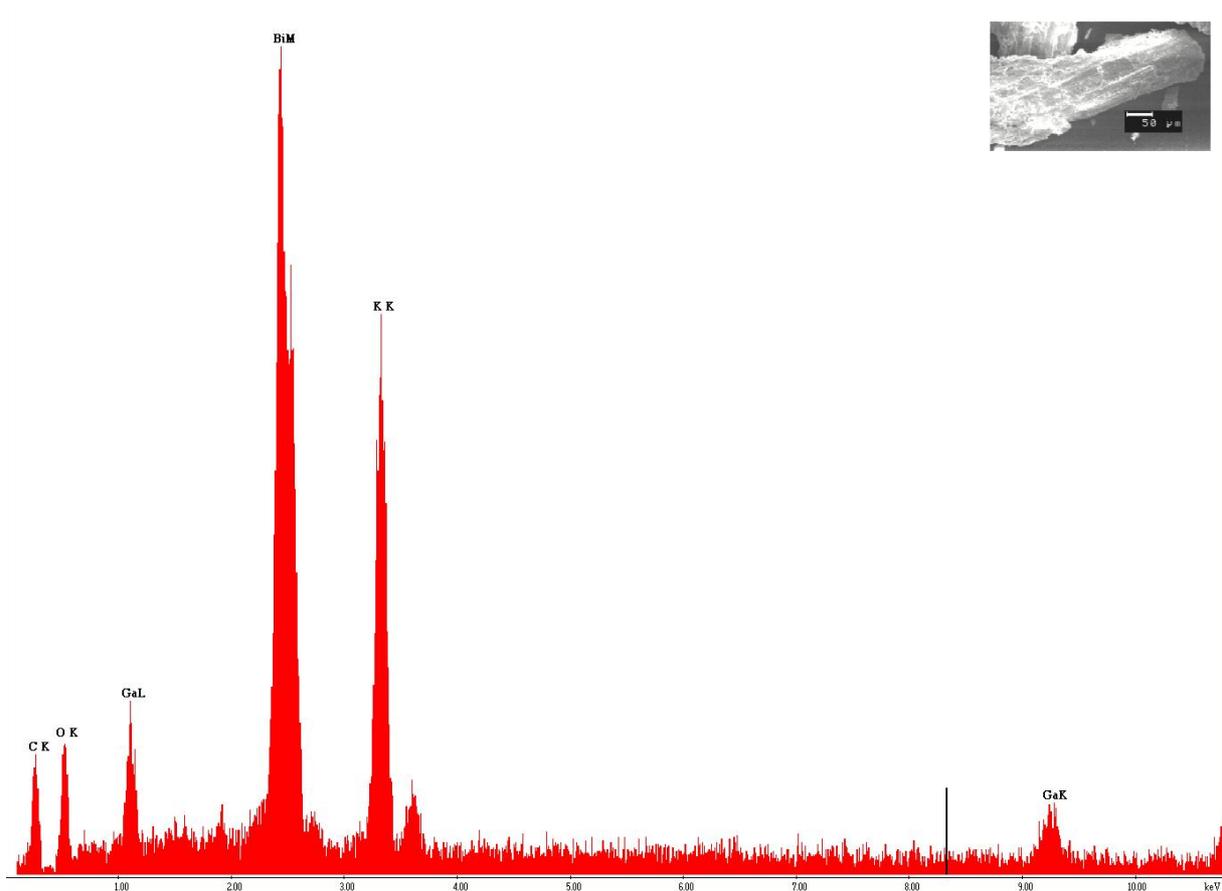


Abbildung A2.2.10: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$. Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A2.2.8: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$.

Elemente	K K	Ga L	Bi M
	55,46	14,99	29,55
	55,44	14,96	29,60
	55,38	14,98	29,64
	56,50	13,65	29,85
	55,49	14,41	31,10
Mittelwert	55,65	14,60	29,95
Fehler	0,21	0,26	0,29
normiert	10,00	2,62	5,38
	11,44	3,00	6,15
	11,76	3,09	6,33

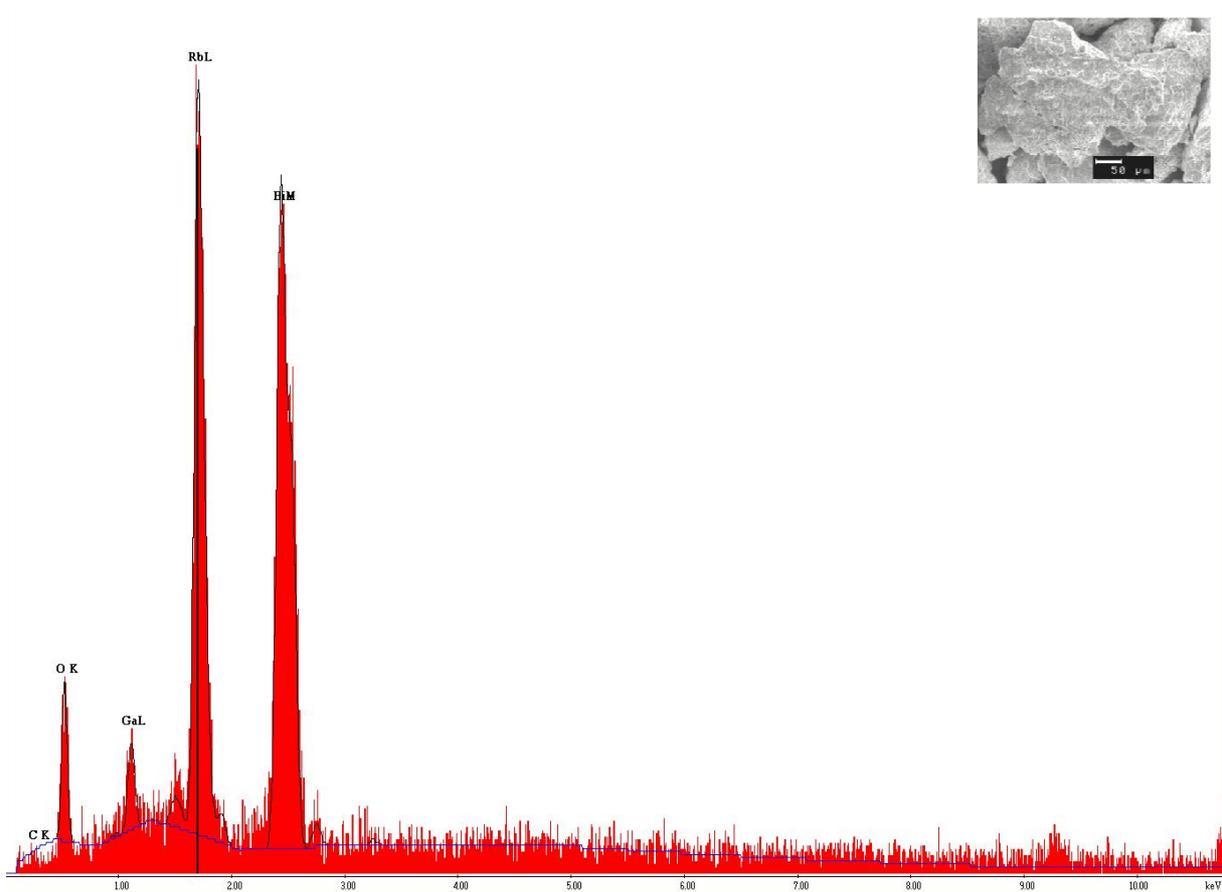


Abbildung A2.2.11: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung $\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$. Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A2.2.9: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von $\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$.

Elemente	Rb L	Ga L	Bi M
	51,12	14,81	34,07
	53,49	11,30	35,20
	53,88	9,72	36,40
	53,48	9,34	37,17
Mittelwert	52,99	11,29	35,71
Fehler	0,63	1,25	0,68
normiert	10,00	2,13	6,74
	14,08	3,00	9,49
	9,39	2,00	6,33

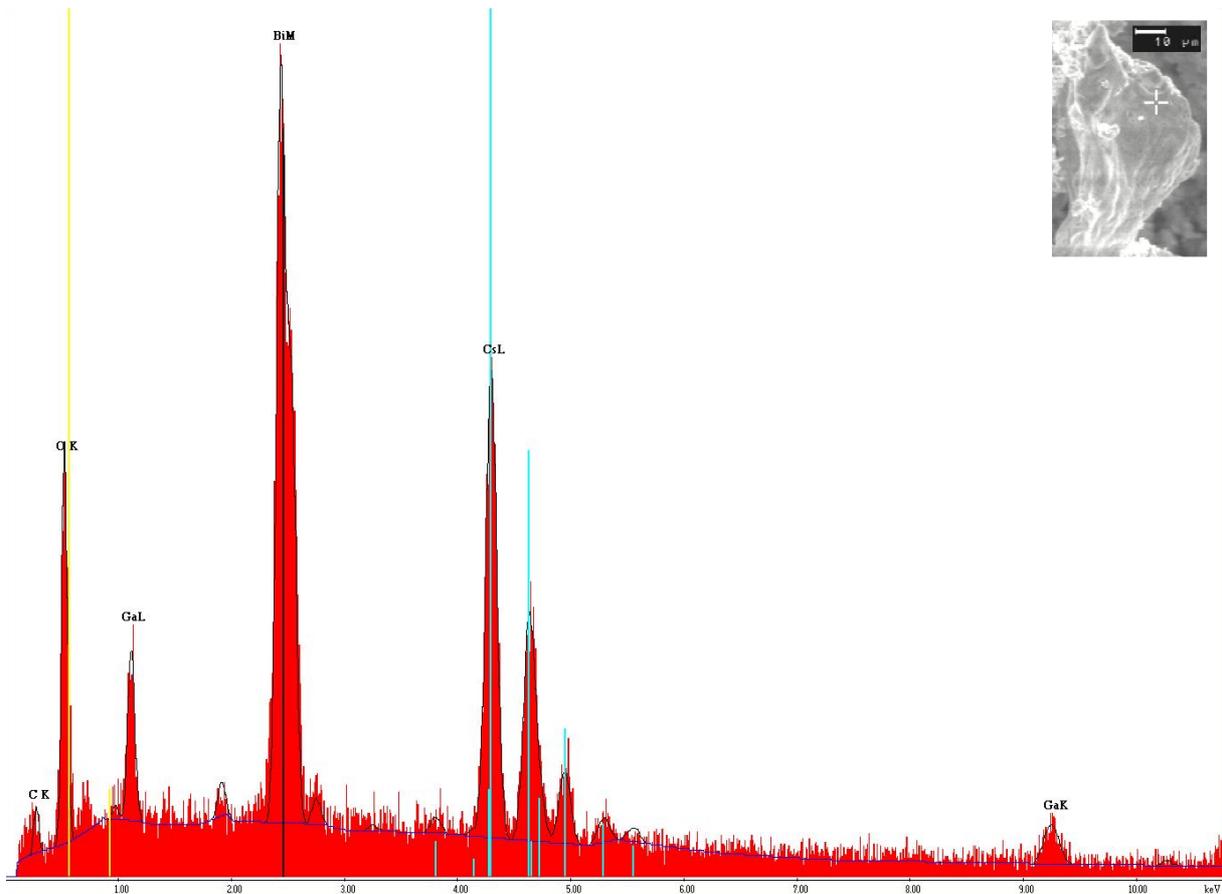


Abbildung A2.2.12: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$. Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A2.2.10: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$.

Elemente	Cs L	Ga L	Bi M
	52,98	14,48	32,54
	52,79	14,55	32,66
	50,09	17,36	32,55
	51,84	14,31	33,85
	48,70	18,85	32,54
	51,21	15,89	32,90
Mittelwert	51,27	15,91	32,84
Fehler	0,67	0,76	0,21
normiert	10,00	3,10	6,41
	9,67	3,00	6,19
	9,88	3,07	6,33

A2.2.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel

Tabelle A2.2.11: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von $K_{10}Al_3Bi_{6,33}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl	Atome	Winkel /°
[Al ₃ Bi ₆] ⁹⁻ -Anion			[Al ₃ Bi ₆] ⁹⁻ -Anion	
Al-Bi1	2,7130(2)		Bi2-Al-Bi1	117,572(3)
Al-Bi1	2,7143(1)		Al-Bi1-Al	115,361(3)
Al-Bi2	2,6397(1)		Bi1-Al-Bi2	117,789(3)
trigonales Prisma				
Bi1-K1	3,9052(1)	2X		
Bi1-K2	3,7216(1)	2X		
Bi1-K3	3,7450(2)	2X		
trigonales Prisma				
Bi2-K2	3,7701(1)	2X		
Bi2-K3	3,7816(1)	2X		
Bi2-K4	3,6168(1)	2X		
trigonales Prisma				
Bi1-K2	3,6433(2)			
Bi2-K3	3,7234(2)			
Bi2-K4	3,6714(2)			

Tabelle A2.2.12: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl	Atome	Winkel /°
[Ga ₃ Bi ₆] ⁹⁻ -Anion			[Ga ₃ Bi ₆] ⁹⁻ -Anion	
Ga-Bi1	2,7156(11)		Bi2-Ga-Bi1	117,111(1)
Ga-Bi1	2,7124(11)		Ga-Bi1-Ga	114,612(1)
Ga-Bi2	2,6497(11)		Bi1-Ga-Bi2	117,501(1)
trigonales Prisma				
Bi1-K1	3,9047(3)	2X		
Bi1-K2	3,7112(16)	2X		
Bi1-K3	3,7324(16)	2X		
trigonales Prisma				
Bi2-K2	3,7439(16)	2X		
Bi2-K3	3,7627(16)	2X		
Bi2-K4	3,6173(18)	2X		
trigonales Prisma				
Bi1-K2	3,665(2)			
Bi2-K3	3,744(2)			
Bi2-K4	3,677(3)			

Tabelle A2.2.13: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl	Atome	Winkel /°
[Ga ₃ Bi ₆] ⁹⁻ -Anion			[Ga ₃ Bi ₆] ⁹⁻ -Anion	
Ga-Bi1	2,7296(1)		Bi2-Ga-Bi1	117,349(2)
Ga-Bi1	2,7258(1)		Ga-Bi1-Ga	115,042(2)
Ga-Bi2	2,6630(1)		Bi1-Ga-Bi2	117,693(2)
trigonales Prisma				
Bi1-Rb1	3,9917(1)	2X		
Bi1-Rb2	3,8296(1)	2X		
Bi1-Rb3	3,8546(1)	2X		
trigonales Prisma				
Bi2-Rb2	3,8720(1)	2X		
Bi2-Rb3	3,8799(1)	2X		
Bi2-Rb4	3,7756(1)	2X		
trigonales Prisma				
Bi1-Rb2	3,8278(1)			
Bi2-Rb3	3,9124(1)			
Bi2-Rb4	3,8388(1)			

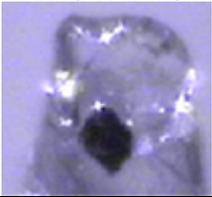
Tabelle A2.2.14: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von $\text{Cs}_{10}\text{Ga}_3\text{Bi}_{6,33}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl	Atome	Winkel /°
[Ga ₃ Bi ₆] ⁹⁻ -Anion			[Ga ₃ Bi ₆] ⁹⁻ -Anion	
Ga-Bi1	2,7376(17)		Bi2-Ga-Bi1	117,653(1)
Ga-Bi1	2,7364(17)		Ga-Bi1-Ga	115,141(1)
Ga-Bi2	2,6611(16)		Bi1-Ga-Bi2	117,489(1)
trigonales Prisma				
Bi1-Cs1	4,0936(4)	2X		
Bi1-Cs2	3,9619(7)	2X		
Bi1-Cs3	3,9983(7)	2X		
trigonales Prisma				
Bi2-Cs2	4,0275(8)	2X		
Bi2-Cs3	4,0163(7)	2X		
Bi2-Cs4	3,9374(9)	2X		
trigonales Prisma				
Bi1-Cs2	4,0073(1)			
Bi2-Cs3	4,1086(1)			
Bi2-Cs4	3,9347(9)			

A2.3 Strukturbestimmung von Cs₈Ga₂Bi₆

A2.3.1 Kristallographische Daten und Parameter der Einkristallstrukturbestimmung

Tabelle A2.3.1: Kristallographische Daten von Cs₈Ga₂Bi₆ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	Cs ₈ Ga ₂ Bi ₆ 
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcm</i> (Nr. 57)
Gitterkonstanten /Å	<i>a</i> = 15,6488(3)
	<i>b</i> = 29,8274(6)
	<i>c</i> = 6,3140(1)
Zellvolumen /Å ³	2947,14(10)
Zahl der Formeleinheiten	4
Molare Masse /g·mol ⁻¹	2456,64
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	5,419
Kristallgröße /mm ³	0,02 · 0,08 · 0,06
Messbereich	2,940 ° < Θ < 27,469°
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	44469
Zahl der unabhängigen Reflexe	3684
Güterfaktor der Mittelung R _{int}	10,65%
Zahl der verfeinerten Parameter	100
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	45,724
Absorptionskorrektur	Multiscan
R(F) für F _o >4σ(F _o)	3,54%
wR(F ²) für F _o >4σ(F _o)	8,76%
R(F) für alle Reflexe	5,30%
wR(F ²) für alle Reflexe	9,39%
GooF (F ²)	1,061
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1,897 / -3,322

A2.3.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Tabelle A2.3.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Bi1	1,0000	4d	0,0904(1)	0,0430(1)	0,7500	21(1)
Bi2	1,0000	4d	0,3603(1)	0,1038(1)	0,7500	22(1)
Bi3	1,0000	4d	-0,0761(1)	0,1714(1)	0,7500	23(1)
Bi4	1,0000	4d	0,2285(1)	0,1794(1)	0,7500	22(1)
Bi5	1,0000	4d	0,3242(1)	-0,0549(1)	0,7500	23(1)
Bi6	0,5000	8e	0,5868(1)	0,2501(1)	0,0713(3)	58(1)
Ga1	1,0000	4d	0,2620(1)	0,0278(1)	0,7500	21(1)
Ga2	1,0000	4d	0,0772(1)	0,1335(1)	0,7500	21(1)
Cs1	1,0000	4d	0,2082(1)	0,0990(1)	0,2500	24(1)
Cs2	1,0000	4d	0,8367(1)	0,0399(1)	0,7500	24(1)
Cs3	1,0000	4d	0,9445(1)	0,0829(1)	0,2500	25(1)
Cs4	1,0000	4d	0,0685(1)	0,2166(1)	0,2500	28(1)
Cs5	1,0000	4d	0,4295(1)	0,0236(1)	0,2500	29(1)
Cs6	1,0000	4d	0,3813(1)	0,1965(1)	0,2500	42(1)
Cs7	1,0000	4d	0,6106(1)	0,1288(1)	0,7500	41(1)
Cs8	1,0000	4d	0,7920(1)	0,1964(1)	0,2500	56(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	19(1)	20(1)	25(1)	0	0	-1(1)
Bi2	19(1)	24(1)	23(1)	0	0	-1(1)
Bi3	22(1)	22(1)	25(1)	0	0	1(1)
Bi4	23(1)	20(1)	23(1)	0	0	-1(1)
Bi5	21(1)	23(1)	26(1)	0	0	2(1)
Bi6	35(1)	39(1)	99(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
Ga1	20(1)	22(1)	20(1)	0	0	1(1)
Ga2	23(1)	20(1)	20(1)	0	0	1(1)
Cs1	26(1)	27(1)	19(1)	0	0	-1(1)
Cs2	24(1)	27(1)	22(1)	0	0	-3(1)
Cs3	28(1)	26(1)	22(1)	0	0	-3(1)
Cs4	36(1)	24(1)	25(1)	0	0	1(1)
Cs5	23(1)	37(1)	26(1)	0	0	0(1)
Cs6	53(1)	43(1)	31(1)	0	0	-13(1)
Cs7	38(1)	45(1)	41(1)	0	0	2(1)
Cs8	53(1)	82(1)	32(1)	0	0	24(1)

A2.3.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Tabelle A2.3.3: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von $\text{Cs}_8\text{Ga}_2\text{Bi}_6$.

Elemente	Bi M	Cs L	Ga K
	32,58	53,31	13,91
	38,62	46,16	15,22
	34,53	48,93	16,54
	33,24	57,76	08,99

Mittelwert	34,74	51,54	13,67
Fehler	1,35	2,54	1,65

normiert	6,00	8,90	2,36
	5,39	8,00	2,12
	5,08	7,54	2,00

A2.3.4 Ausgewählte Atomabstände und Winkel

Tabelle A2.3.4: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von Cs₈Ga₂Bi₆. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl
Fünfring		
Ga1-Bi1	2,723(2)	
Ga1-Bi2	2,740(2)	
Ga1-Bi5	2,651(2)	
Ga2-Bi1	2,7063(19)	
Ga2-Bi3	2,652(2)	
Ga2-Bi4	2,736(2)	
Bi2-Bi4	3,0561(10)	
fehlgeordnete Ketten		
Bi6-Bi6	3,1569(5)	2X
Cs1-Bi1	4,0186(8)	2X
Cs1-Bi2	3,9561(8)	2X
Cs1-Bi4	3,9786(8)	2X
Cs2-Bi1	4,1686(1)	2X
Cs2-Bi5	4,0635(1)	2X
Cs2-Bi1	3,9710(13)	
Cs2-Bi3	4,1519(1)	
Cs3-Bi1	4,0744(9)	2X
Cs3-Bi3	4,1269(8)	2X
Cs3-Bi1	3,7948(13)	
Cs3-Bi5	4,2871(14)	
Cs4-Bi3	4,1113(9)	2X
Cs4-Bi4	4,1792(9)	2X
Cs4-Bi3	4,0358(14)	
Cs4-Bi4	3,9861(14)	
Cs5-Bi2	4,1069(9)	2X
Cs5-Bi5	4,2607(9)	2X
Cs5-Bi5	3,9658(14)	

Atome	Abstände /Å	Anzahl
Cs6-Bi2	4,2095(10)	2X
Cs6-Bi4	3,9927(10)	2X
Cs6-Bi4	4,4048(17)	
Cs6-Bi6	4,1228(19)	
Cs6-Bi6	3,764(2)	
Cs7-Bi2	3,9868(16)	
Cs7-Bi5	3,9841(10)	2X
Cs7-Bi6	3,802(2)	
Cs7-Bi6	4,164(2)	
Cs8-Bi3	3,8456(10)	2X
Cs8-Bi3	4,451(2)	
Cs8-Bi5	4,598(2)	
Cs8-Bi6	3,761(2)	
Cs8-Bi6	4,120(2)	

Atome	Winkel [°]
Bi5-Ga1-Bi1	121,118(1)
Bi5-Ga1-Bi2	124,314(1)
Ga1-Bi1-Ga2	103,965(1)
Ga1-Bi2-Bi4	103,405(1)
Bi3-Ga2-Bi1	119,615(1)
Bi3-Ga2-Bi4	124,698(1)

A2.4 Strukturbestimmung von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$

A2.4.1 Kristallographische Daten und Parameter der Einkristallstrukturbestimmung

Tabelle A2.4.1: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	$\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$ 
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnna</i> (Nr. 52)
Gitterkonstanten /Å	$a = 7,1432(3)$
	$b = 15,8285(7)$
	$c = 11,3424(5)$
Zellvolumen /Å ³	1282,44(10)
Zahl der Formeleinheiten	4
Molare Masse /g·mol ⁻¹	900,49
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	4,664
Kristallgröße /mm ³	0,07 · 0,06 · 0,02
Messbereich	3,370° < Θ < 30,039°
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	19097
Zahl der unabhängigen Reflexe	1874
Güterfaktor der Mittelung R_{int}	10,50%
Zahl der verfeinerten Parameter	47
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	26,846
Absorptionskorrektur	Multiscan
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	6,67%
$wR(F^2)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	19,09%
$R(F)$ für alle Reflexe	7,74%
$wR(F^2)$ für alle Reflexe	19,97%
GooF (F^2)	1,167
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	4,338 / -2.571

A2.4.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Tabelle A2.4.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Rb1	1,0000	8e	0,5704(2)	0,0922(1)	0,1200(1)	29(1)
Rb2	1,0000	4c	0,2500(2)	0,0000	0,4208(2)	30(1)
In1	1,0000	4d	0,3126(2)	0,2500	0,2500	22(1)
In2	1,0000	8e	0,9026(1)	0,2149(1)	0,3913(1)	22(1)
As1	1,0000	8e	0,0443(2)	0,1325(1)	0,1902(1)	18(1)
As2	1,0000	8e	0,5439(2)	0,1714(1)	0,4023(2)	20(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Rb1	26(1)	37(1)	23(1)	-4(1)	0(1)	2(1)
Rb2	26(1)	37(1)	28(1)	0	0	-4(1)
In1	18(1)	33(1)	15(1)	-1(1)	0	0
In2	19(1)	31(1)	15(1)	0(1)	0(1)	0(1)
As1	14(1)	29(1)	10(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
As2	17(1)	31(1)	13(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)

A2.4.3 Pulverdiffraktogramm

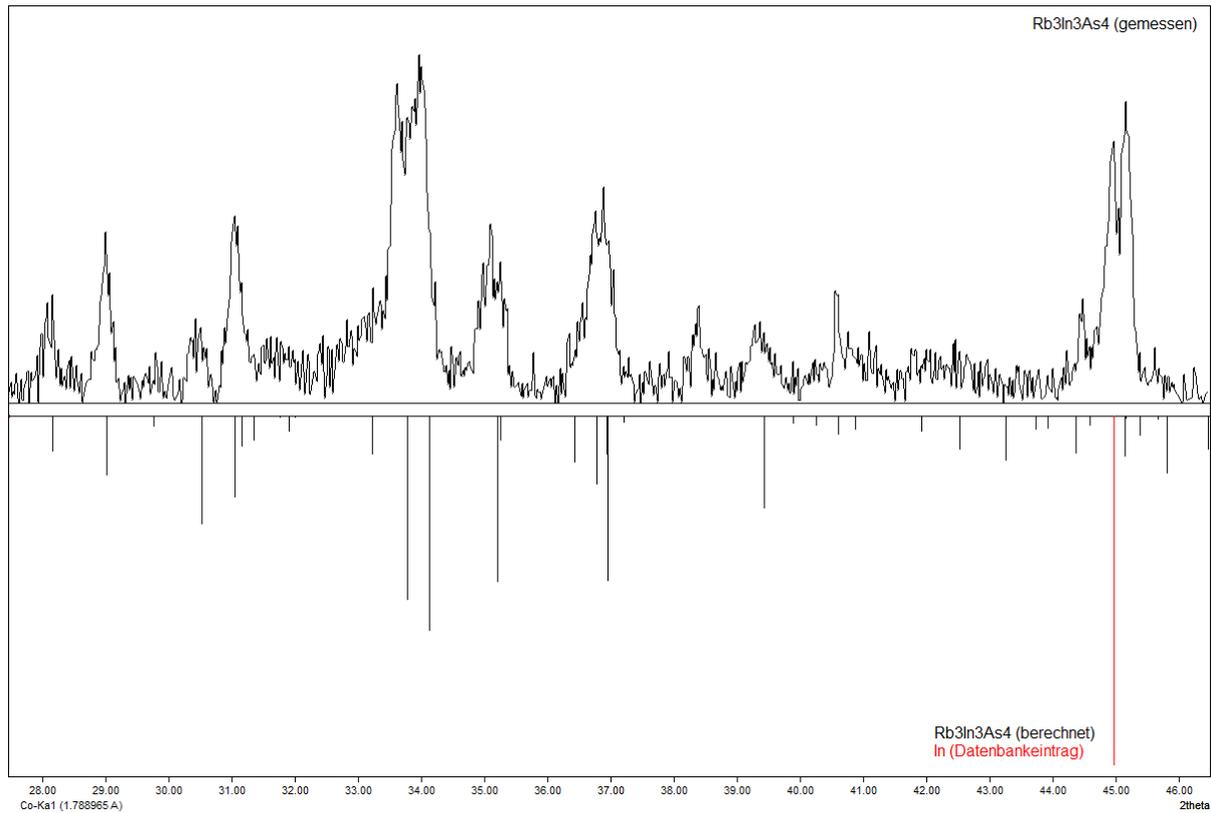


Abbildung A2.4.1: Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$ (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und dem Datenbankeintrag zu In^{111} (unten, rot). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A2.4.2 gezeigt. Die nicht zugeordneten Reflexe stammen von einem Klebefilm, der als Probenträger verwendet wurde. Dies war aufgrund der Schichtstruktur der Verbindung $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$ erforderlich (vgl. Kapitel 4.4.3). Wegen dieses improvisierten Probenträgers wurde eine relativ kurze Messzeit von 15 Minuten gewählt, was das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis erklärt.

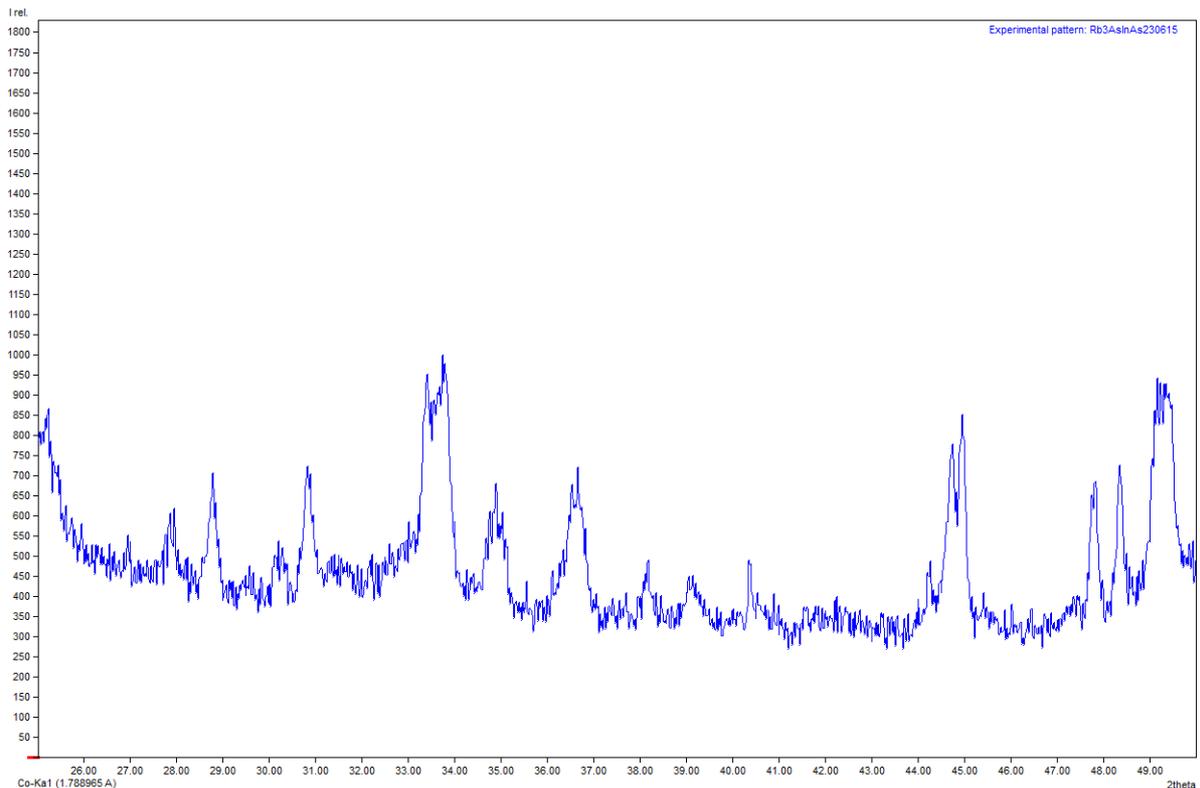


Abbildung A2.4.2: Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$ in unbearbeiteter Form.

A2.4.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

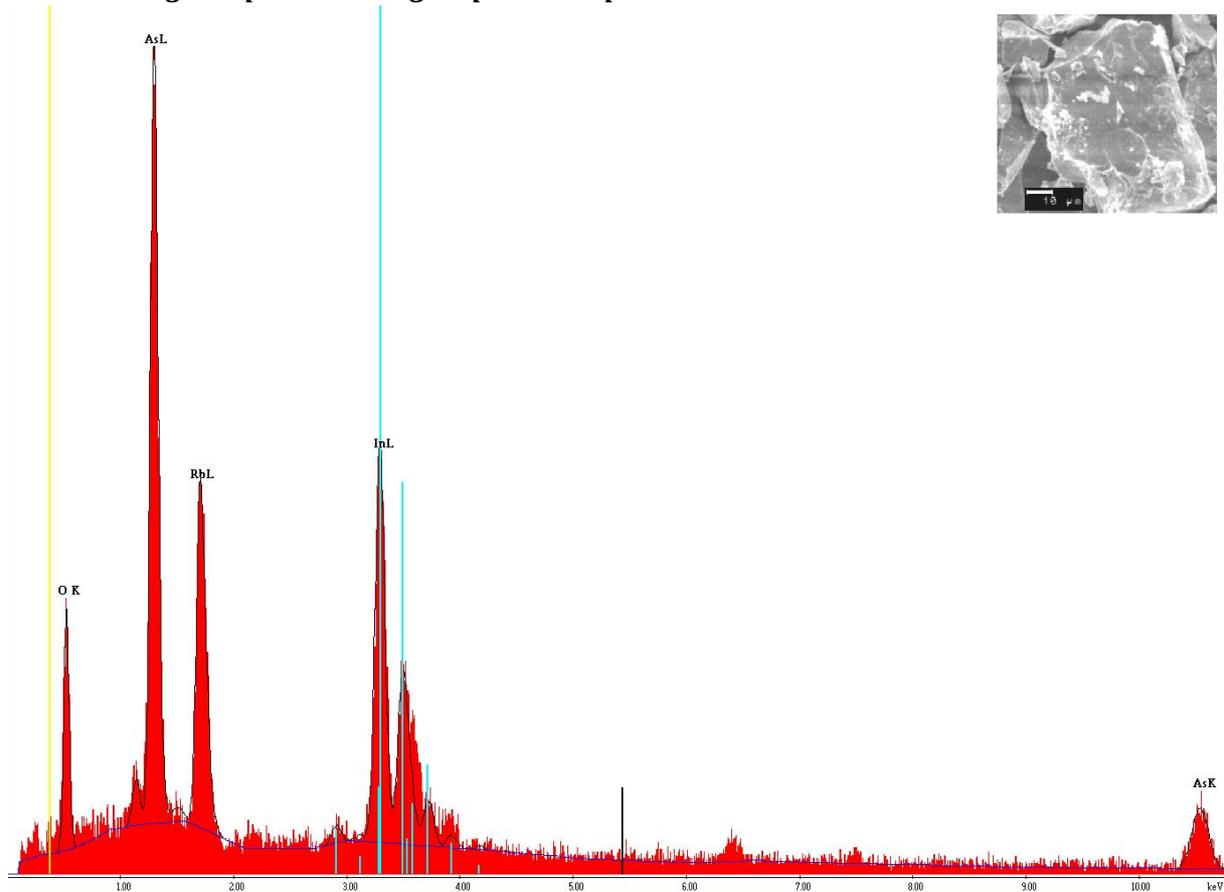


Abbildung A2.4.3: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$. Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A2.4.3: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$.

Elemente	Rb L	In L	As L
	30,10	29,84	40,06
	29,22	30,35	40,43
	28,93	31,41	39,67
	29,33	32,24	38,43
	29,32	31,12	39,56
	29,12	31,84	39,04
Mittelwert	29,34	31,13	39,53
Fehler	0,16	0,37	0,29
normiert	3,00	3,18	4,04
	2,83	3,00	3,81
	2,97	3,15	4,00

Tabelle A2.4.4: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_3\text{In}_3\text{As}_4$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

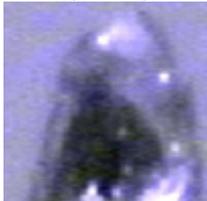
Atome	Abstände /Å	Anzahl
Schichten		
In1-As1	2,7548(1)	2X
In1-As2	2,6954(1)	2X
In2-As1	2,8150(1)	
In2-As1	2,7773(1)	
In2-As2	2,6560(1)	
In2-As2	2,6412(1)	
trigonales Prisma		
Rb2-As1	3,6611(1)	2X
Rb2-As2	3,4362(1)	2X
Rb2-As2	3,6807(1)	2X
Rb1-As1	3,7365(2)	
Rb1-As1	3,5806(2)	
Rb1-As1	3,5358(1)	
Rb1-As1	3,8938(2)	
Rb1,As2	3,4432(1)	
Rb1-As2	3,7556(2)	

Atome	Winkel /°
Schichten	
As2-In1-As1	125,477(1)
As2-In1-As1	105,817(1)
As2-In1-As2	104,369(1)
In1-As1-In2	75,431(1)
In1-As1-In2	74,825(1)
In2-As1-In2	74,685(1)
As2-In2-As2	105,030(1)
As2-In2-As1	112,481(1)
As2-In2-As1	117,396(1)

A2.5 Strukturbestimmung von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$

A2.5.1 Kristallographische Daten und Parameter der Einkristallstrukturbestimmung

Tabelle A2.5.1: Kristallographische Daten von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	$\text{Rb}_{4.67}\text{In}_{2.67}\text{Bi}_4$ 
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_3$ (Nr. 78)
Gitterkonstanten /Å	$a = 9,8964(1)$
	$c = 17,8748(2)$
Zellvolumen /Å ³	1750,63(4)
Zahl der Formeleinheiten	4
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1541,6609
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	5,91
Kristallgröße /mm ³	0,09 · 0,08 · 0,04
Messbereich	$2,911^\circ < \Theta < 27,450^\circ$
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	34993
Zahl der unabhängigen Reflexe	4010
Güterfaktor der Mittelung R_{int}	12,70%
Zahl der verfeinerten Parameter	118
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	56,701
Absorptionskorrektur	Multiscan
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	3,52%
$wR(F^2)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	8,97%
$R(F)$ für alle Reflexe	3,71%
$wR(F^2)$ für alle Reflexe	9,12%
Strukturparameter (Flack x)	-0,014(5)
GooF (F^2)	1,026
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1,766 / -2,347

A2.5.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Tabelle A2.5.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Bi1	1,0000	4a	0,4165(1)	0,1948(1)	0,9055(1)	26(1)
Bi2	1,0000	4a	0,7397(1)	0,3757(1)	0,0868(1)	25(1)
Bi3	1,0000	4a	0,8872(1)	0,4077(1)	0,3543(1)	28(1)
Bi4	1,0000	4a	0,0589(1)	0,0956(1)	0,1714(1)	25(1)
In1	1,0000	4a	0,8088(2)	0,0876(2)	0,0798(1)	30(1)
In2	1,0000	4a	0,9757(2)	0,3971(2)	0,1928(1)	31(1)
In3	0,3333	4a	0,4923(6)	0,1960(6)	0,0728(3)	42(1)
In4	0,3333	4a	0,3004(6)	0,2954(6)	0,1824(3)	42(1)
Rb1	1,0000	4a	0,9066(2)	0,8760(2)	0,2589(1)	31(1)
Rb2	1,0000	4a	0,1010(2)	0,3321(2)	0,0013(1)	26(1)
Rb3	1,0000	4a	0,8838(2)	0,7004(2)	0,0263(1)	31(1)
Rb4	1,0000	4a	0,4507(2)	0,5672(2)	0,9938(1)	28(1)
Rb5	0,6666	4a	0,4038(3)	0,2280(3)	0,1219(2)	18(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	28(1)	22(1)	29(1)	0(1)	9(1)	1(1)
Bi2	21(1)	22(1)	32(1)	-1(1)	-4(1)	2(1)
Bi3	30(1)	23(1)	30(1)	-1(1)	-8(1)	-2(1)
Bi4	20(1)	24(1)	30(1)	5(1)	-1(1)	2(1)
In1	34(1)	23(1)	34(1)	-5(1)	-10(1)	1(1)
In2	36(1)	28(1)	30(1)	7(1)	-3(1)	3(1)
In3	40(3)	40(3)	44(3)	0(2)	2(2)	0(2)
In4	43(3)	41(3)	43(3)	-1(2)	-1(2)	-1(2)
Rb1	31(1)	25(1)	38(1)	0(1)	4(1)	-1(1)
Rb2	28(1)	25(1)	25(1)	-1(1)	4(1)	-4(1)
Rb3	31(1)	25(1)	37(1)	6(1)	11(1)	4(1)
Rb4	26(1)	28(1)	31(1)	1(1)	2(1)	2(1)
Rb5	15(1)	19(1)	21(1)	2(1)	-2(1)	-3(1)

A2.5.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

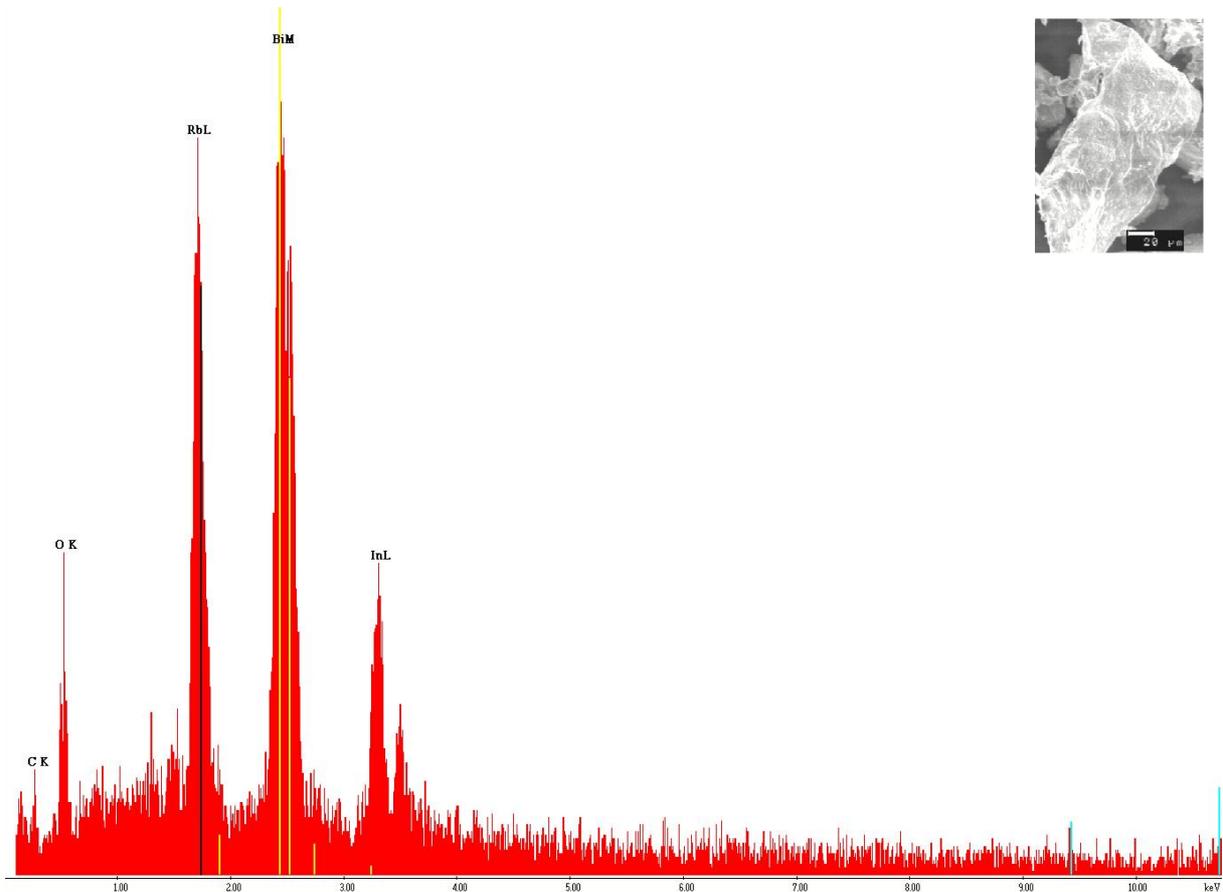


Abbildung A2.5.3: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$. Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A2.5.3: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$.

Elemente	Rb L	In L	Bi M
	41,16	24,62	34,22
	40,74	24,90	34,36
	40,72	24,02	35,26
	40,42	24,14	35,44
Mittelwert	40,76	24,42	34,82
Fehler	0,15	0,21	0,31
normiert	7,00	4,19	5,98
	6,68	4,00	5,70
	7,02	4,21	6,00

Tabelle A2.5.4: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von $\text{Rb}_7\text{In}_4\text{Bi}_6$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl
Ketten		
In1-Bi2	2,9344(17)	
In1-Bi3	2,9522(18)	
In1-Bi4	2,9698(19)	
In1-Bi4	2,9981(18)	
In2-Bi1	2,9240(19)	
In2-Bi2	3,0138(18)	
In2-Bi3	3,0190(18)	
In2-Bi4	3,1192(19)	
fehlgeordnete Hanteln		
In3-In4	2,9004(80)	
In3-Bi1	3,0832(54)	
In3-Bi2	3,0364(60)	
In3-Bi3	3,2609(60)	
In4-Bi1	3,0746(60)	
In4-Bi2	2,8804(55)	
In4-Bi4	3,1077(60)	
Rb1-Bi1	3,8957(22)	
Rb1-Bi1	4,1446(23)	
Rb1-Bi3	4,0288(23)	
Rb1-Bi3	4,3034(24)	
Rb1-Bi4	3,8221(24)	
Rb1-Bi4	3,8369(22)	
Rb2-Bi1	3,8109(21)	
Rb2-Bi1	3,8282(21)	
Rb2-Bi2	3,9130(21)	
Rb2-Bi3	3,6799(21)	
Rb2-Bi4	3,8600(21)	
Rb2-Bi4	3,6238(21)	
Rb3-Bi1	4,0178(22)	
Rb3-Bi2	3,6784(22)	
Rb3-Bi2	4,2681(24)	
Rb3-Bi3	3,6994(22)	
Rb3-Bi3	3,9665(24)	
Rb3-Bi4	4,0186(22)	

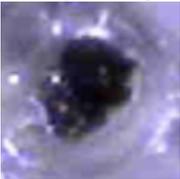
Atome	Abstände /Å	Anzahl
Rb4-Bi1	4,0232(22)	
Rb4-Bi1	3,8466(22)	
Rb4-Bi2	3,8131(22)	
Rb4-Bi2	3,7061(22)	
Rb4-Bi3	4,1785(22)	
Rb4-Bi3	3,9872(22)	
Rb5-Bi1	4,1252(31)	
Rb5-Bi1	3,8841(28)	
Rb5-Bi2	3,6850(31)	
Rb5-Bi2	3,8653(28)	
Rb5-Bi3	3,8666(31)	
Rb5-Bi4	3,7612(31)	

Atome	Winkel [°]
Bi4-In1-Bi3	122,748(56)
Bi3-In1-Bi4	107,812(54)
Bi4-In1-Bi2	101,902(54)
Bi2-In1-Bi4	98,304(51)
Bi2-In2-Bi4	93,46(5)
Bi3-In2-Bi4	103,120(54)
Bi1-In2-Bi3	114,286(57)
Bi1-In2-Bi2	118,425(58)

A2.6 Strukturbestimmung von Sr₃InAs₃

A2.6.1 Kristallographische Daten und Parameter der Einkristallstrukturbestimmung

Tabelle A2.6.1: Kristallographische Daten von Sr₃InAs₃ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	Sr ₃ InAs ₃ 
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Gitterkonstanten /Å	$a = 13,0122(4)$
	$b = 4,4339(2)$
	$c = 14,1243(4)$
Zellvolumen /Å ³	814,90(5)
Zahl der Formeleinheiten	4
Molare Masse /g·mol ⁻¹	602,42
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	4,910
Kristallgröße /mm ³	0,03 · 0,04 · 0,01
Messbereich	3,131 ° < Θ < 27,467°
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	13054
Zahl der unabhängigen Reflexe	1055
Güterfaktor der Mittelung R _{int}	10,88%
Zahl der verfeinerten Parameter	43
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	34,306
Absorptionskorrektur	Multiscan
R(F) für F _o >4σ(F _o)	3,32%
wR(F ²) für F _o >4σ(F _o)	7,49%
R(F) für alle Reflexe	4,14%
wR(F ²) für alle Reflexe	7,72%
GooF (F ²)	1,307
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1,576 / -2,094

A2.6.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Tabelle A2.6.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von Sr_3InAs_3 . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Sr1	1,0000	4c	0,2274(1)	0,2500	0,2104(1)	8(1)
Sr2	1,0000	4c	0,1469(1)	0,2500	0,4992(1)	8(1)
Sr3	1,0000	4c	0,4318(1)	0,2500	0,3930(1)	8(1)
In1	1,0000	4c	0,0568(1)	0,7500	0,2987(1)	8(1)
As1	1,0000	4c	0,9546(1)	0,2500	0,3558(1)	7(1)
As2	1,0000	4c	0,1018(1)	0,7500	0,1130(1)	7(1)
As3	1,0000	4c	0,2474(1)	0,7500	0,3748(1)	7(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr1	9(1)	5(1)	9(1)	0	0(1)	0
Sr2	11(1)	6(1)	7(1)	0	1(1)	0
Sr3	9(1)	7(1)	8(1)	0	0(1)	0
In1	10(1)	5(1)	7(1)	0	0(1)	0
As1	9(1)	5(1)	9(1)	0	0(1)	0
As2	10(1)	6(1)	7(1)	0	0(1)	0
As3	9(1)	5(1)	8(1)	0	0(1)	0

A2.6.3 Pulverdifraktogramm

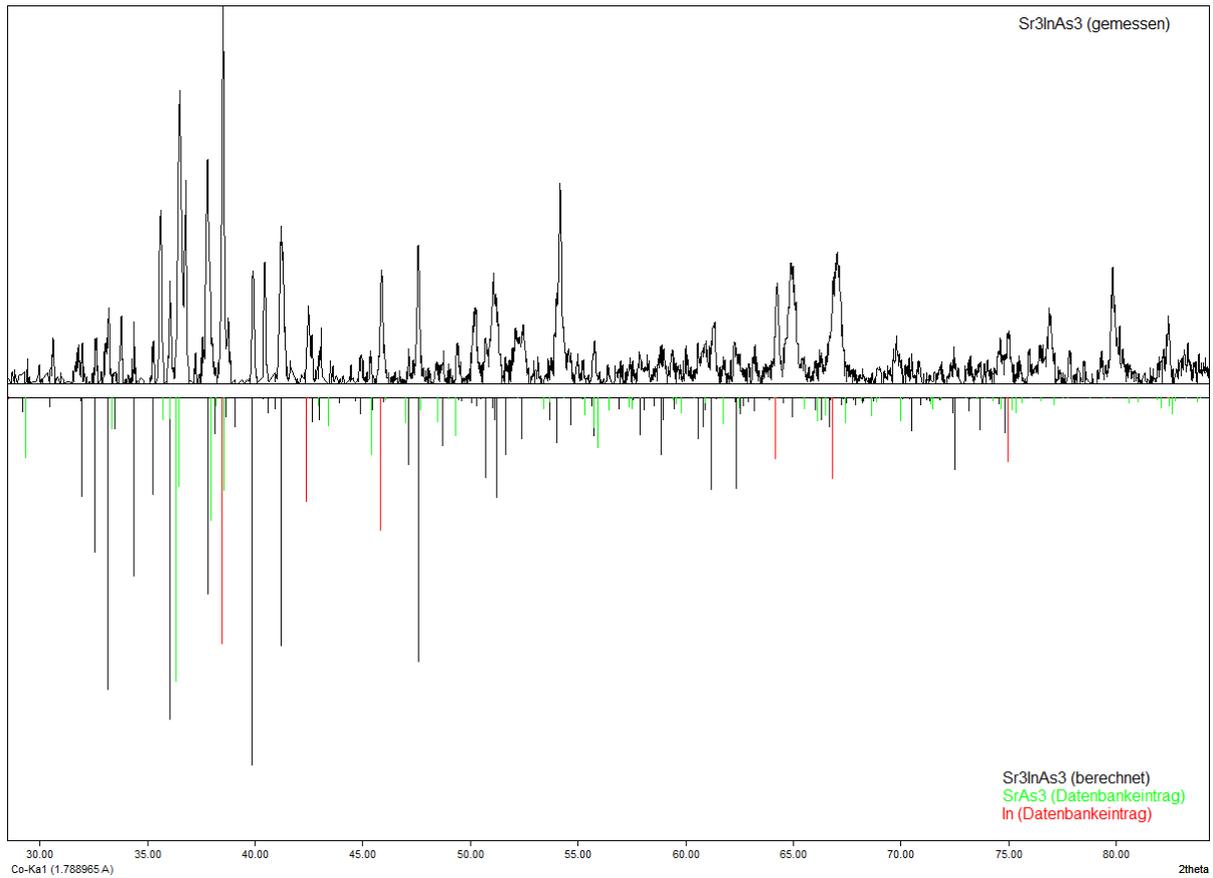


Abbildung A2.6.1: Pulverdifraktogramm von Sr_3InAs_3 (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und den Datenbankeinträgen von Indium^[111] (unten, rot) und SrAs_3 ^[112] (unten, grün). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A2.6.2 gezeigt.

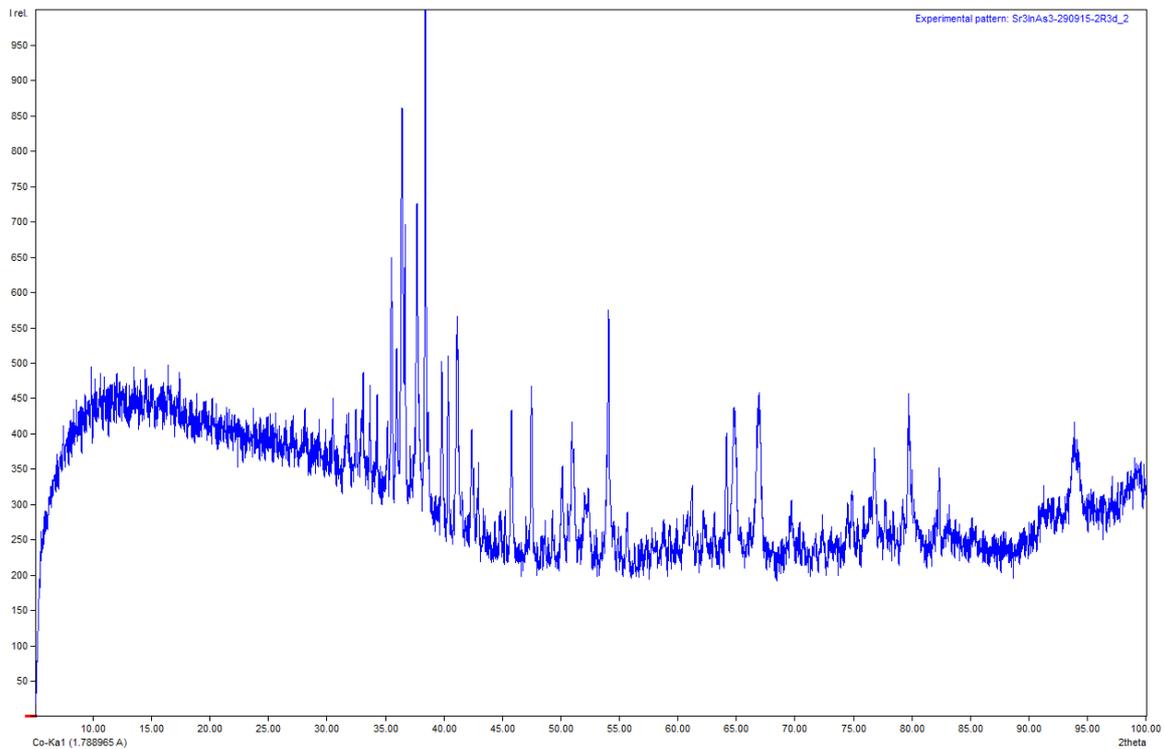


Abbildung A2.6.2: Pulverdifraktogramm von Sr_3InAs_3 in unbearbeiteter Form.

A2.6.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

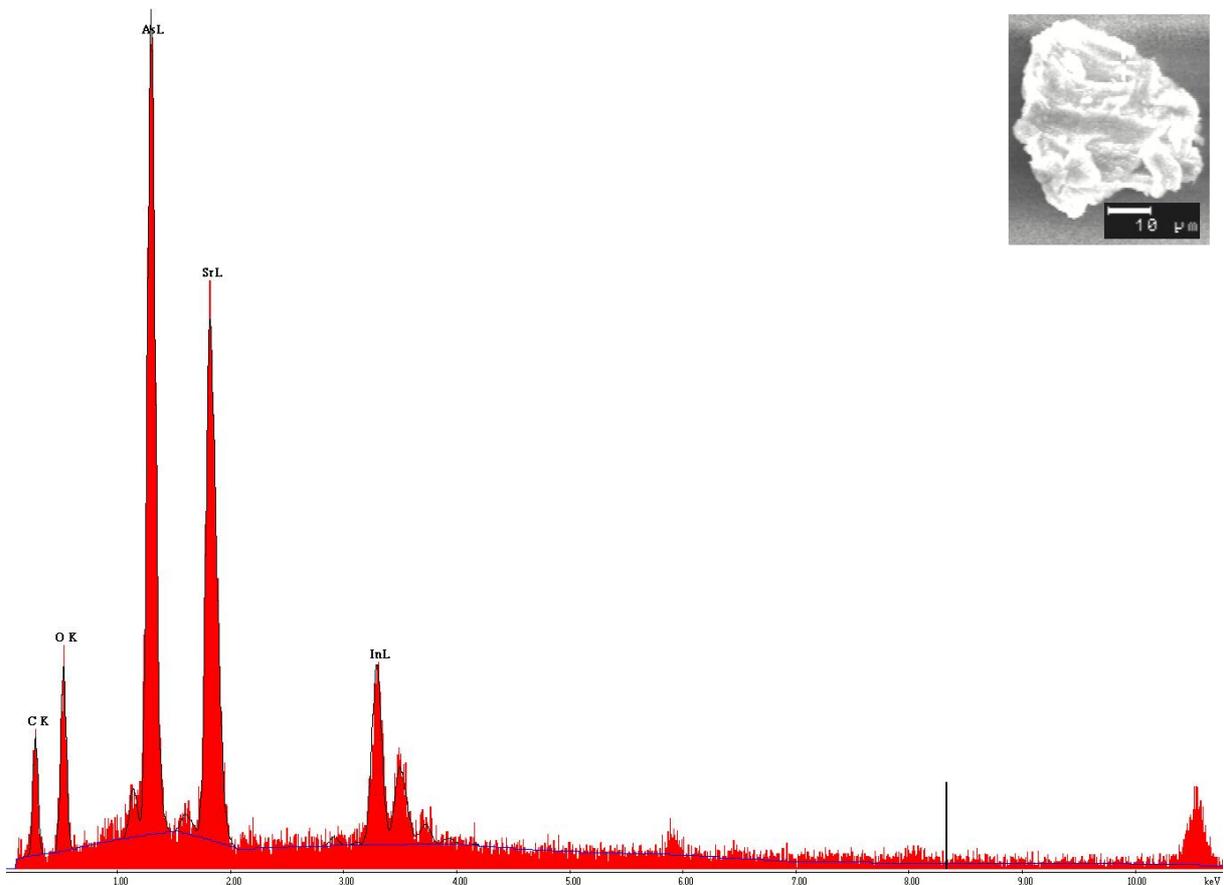


Abbildung A2.6.3: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung Sr_3InAs_3 . Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A2.6.3: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von Sr_3InAs_3 .

Elemente	Sr L	In L	As L
	43,44	17,32	39,24
	43,66	17,78	38,56
	36,53	17,00	36,53
	38,43	16,64	38,43
	39,07	14,78	46,16
Mittelwert	40,23	16,70	39,78
Fehler	1,42	0,52	1,66
normiert	3,00	1,25	2,97
	2,41	1,00	2,38
	3,03	1,26	3,00

A2.6.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel

Tabelle A2.6.4: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von Sr_3InAs_3 . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl
Kette		
In-As1	2,7078(1)	2X
In-As2	2,6875(1)	
In-As3	2,7029(1)	
Kette		
Sr1-As1	3,1012(1)	
Sr1-As2	3,0790(1)	2X
Sr1-As3	3,2201(1)	2X
Sr1-In1	3,3759(1)	2X
Kette		
Sr2-As1	3,2951(1)	2X
Sr2-As1	3,2189(1)	
Sr2-As2	3,6443(1)	
Sr2-As3	3,1163(1)	2X
Kette		
Sr3-As1	3,5259(1)	
Sr3-As2	3,1327(1)	2X
Sr3-As2	3,1382(1)	
Sr3-As3	3,2771(1)	2X

Atome	Winkel /°
Kette	
As1-In-As1	109,914(1)
As1-In-As3	109,399(1)
As1-In-As2	113,427(1)
As2-In-As3	100,837(1)

A3 Pentelidgallate: Strukturbestimmung und physikalische Messdaten

A3.1 Strukturbestimmung von $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$

A3.1.1 Kristallographische Daten und Parameter der Einkristallstrukturbestimmung

Tabelle A3.1.1: Kristallographische Daten von $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	$\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$ 	$\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$ 
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)	$I4/mmm$ (Nr. 139)
Gitterkonstanten /Å	$a = 4,9504(2)$ $c = 17,2376(11)$	$a = 4,6882(3)$ $c = 16,2619(14)$
Zellvolumen /Å ³	422,43(4)	357,42(6)
Zahl der Formeleinheiten	2	2
Molare Masse /g·mol ⁻¹	610,08	951,60
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	4,796	8,843
Kristallgröße /mm ³	0,017 · 0,020 · 0,027	0,014 · 0,020 · 0,004
Messbereich	4,283° < Θ < 27,406°	4,525° < Θ < 27,428°
Messtemperatur /K	123(2)	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	2703	1903
Zahl der unabhängigen Reflexe	178	151
Güterfaktor der Mittelung R_{int}	7,57%	8,54%
Zahl der verfeinerten Parameter	12	12
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	31,282	59,130
Absorptionskorrektur	Multiscan	Multiscan
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	2,18%	3,29%
$wR(F^2)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	5,35%	8,56%
$R(F)$ für alle Reflexe	2,50%	3,47%
$wR(F^2)$ für alle Reflexe	5,52%	8,77%
GooF (F^2)	1,176	1,191
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1,430 / -1,252	2,193 / -2,981

A3.1.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Tabelle A3.1.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Sr1	1,0000	4c	0,0000	0.5000	0,0000	11(1)
Sr2	1,0000	4e	0,0000	0,0000	0.1691(1)	13(1)
O1	1,0000	2a	0,0000	0,0000	0,0000	17(3)
Sb1	1,0000	4e	0.5000	0.5000	0.1377(1)	11(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sr1	9(1)	9(1)	14(1)	0	0	0
Sr2	12(1)	12(1)	14(1)	0	0	0
O1	5(3)	5(3)	42(8)	0	0	0
Sb1	10(1)	10(1)	12(1)	0	0	0

Tabelle A3.1.3: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Yb1	1,0000	4c	0,0000	0.5000	0,0000	9(1)
Yb2	1,0000	4e	0,0000	0,0000	0.1665(1)	9(1)
O1	1,0000	2a	0,0000	0,0000	0,0000	19(3)
Sb1	1,0000	4e	0.5000	0.5000	0.1382(1)	8(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Yb1	11(1)	8(1)	9(1)	0	0	0
Yb2	10(1)	10(1)	8(1)	0	0	0
O1	10(8)	10(8)	40(20)	0	0	0
Sb1	8(1)	8(1)	6(1)	0	0	0

A3.1.3 Pulverdiffraktogramm

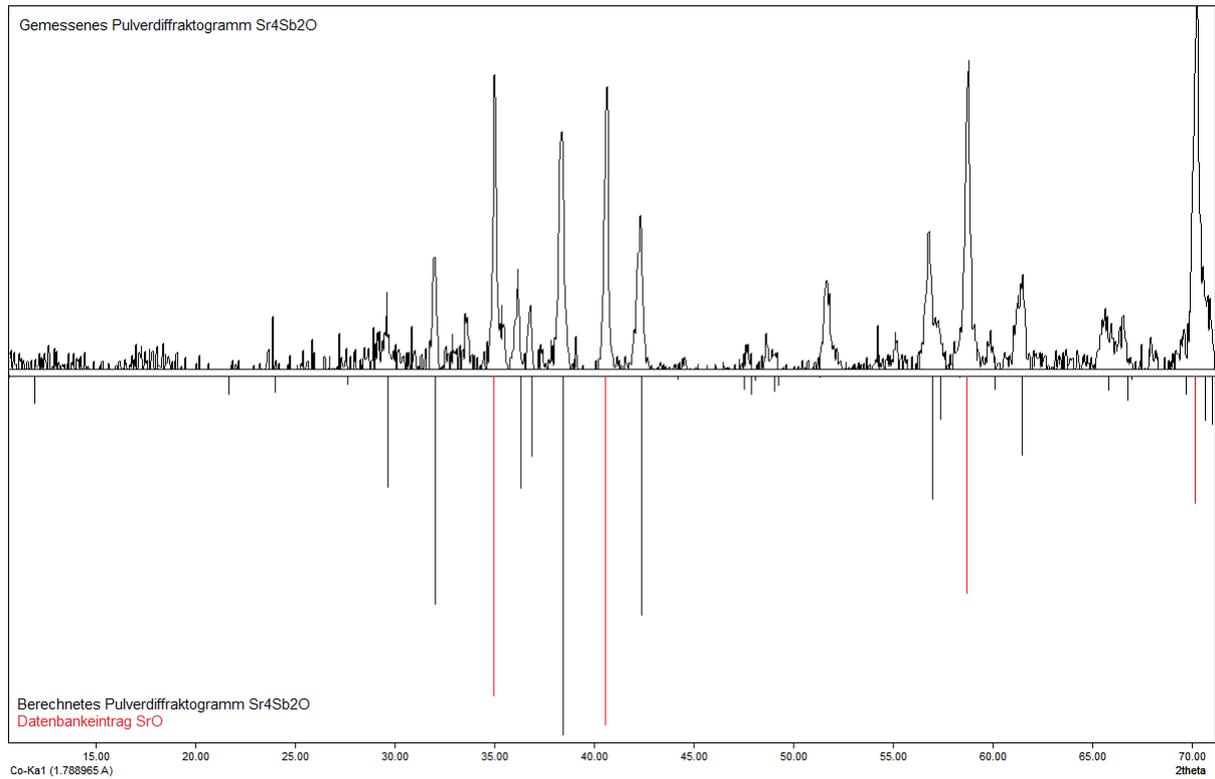


Abbildung A3.1.1: Pulverdiffraktogramm von Sr₄Sb₂O (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und dem Datenbankeintrag von SrO^[113] (unten, rot). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A3.1.2 gezeigt.

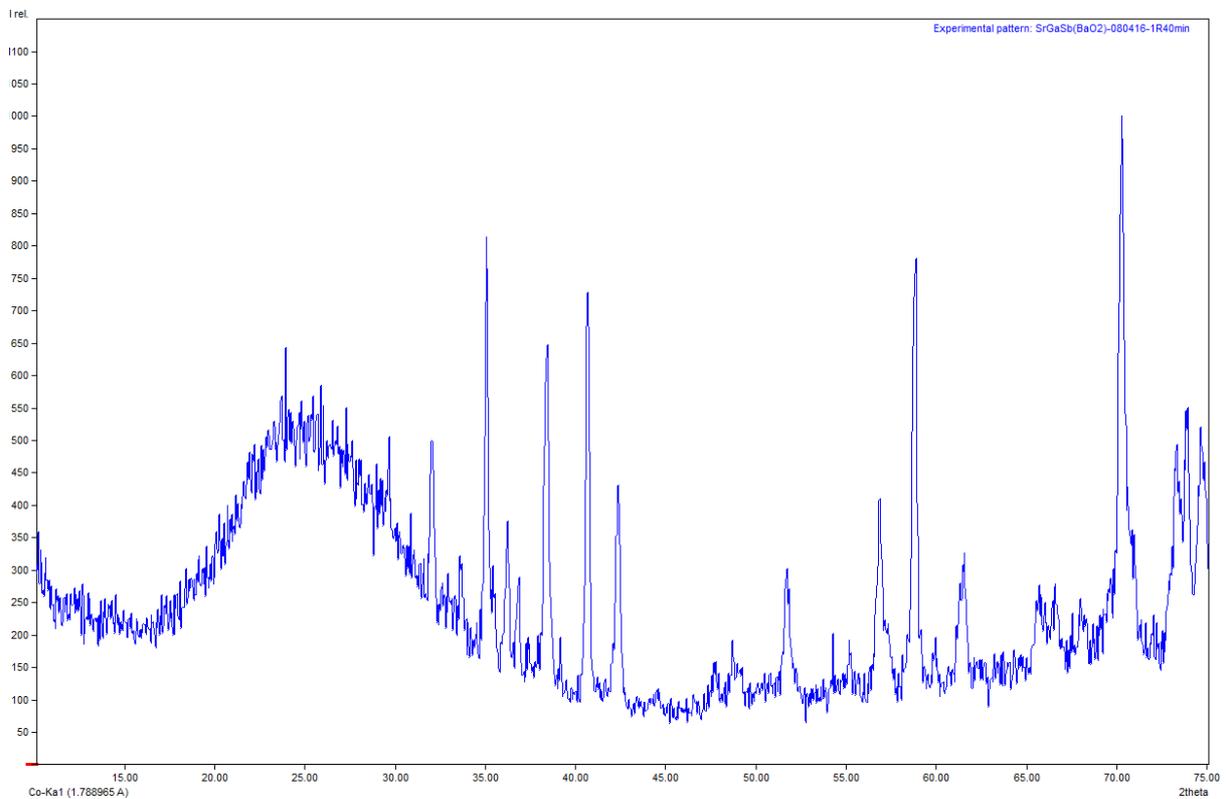


Abbildung A3.1.2: Pulverdiffraktogramm von Sr₄Sb₂O in unbearbeiteter Form.

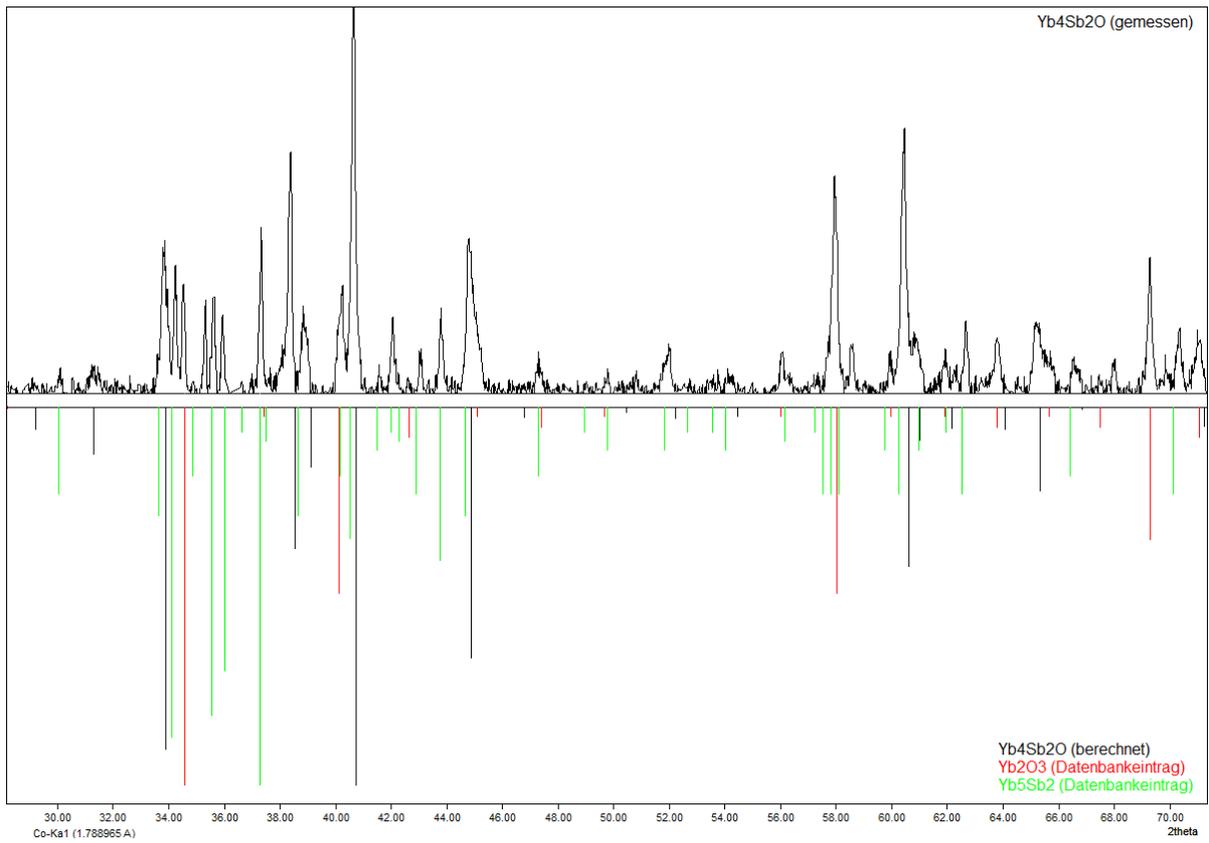


Abbildung A3.1.3: Pulverdiffraktogramm von $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$ (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und den Datenbankeinträgen von Yb_2O_3 ^[114] (unten, rot) und Yb_5Sb_2 ^[115] (unten, grün). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A3.1.4 gezeigt.

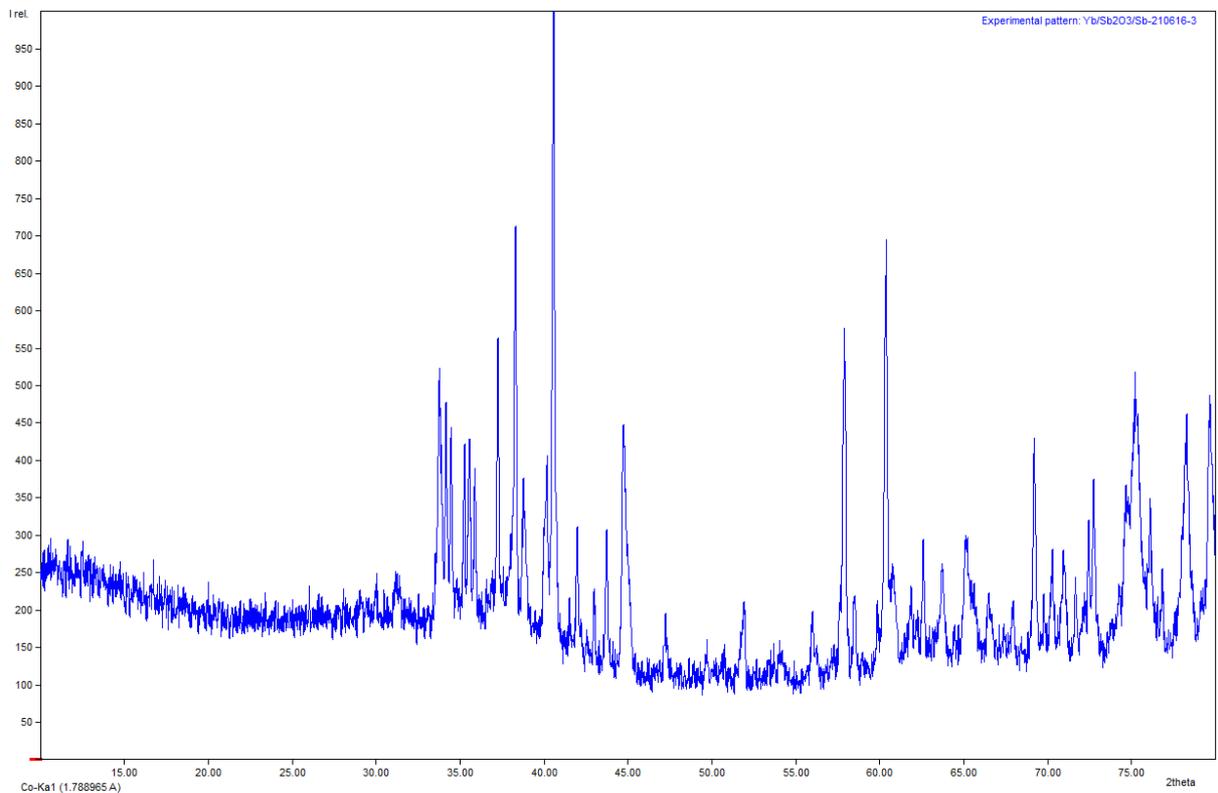


Abbildung A3.1.4: Pulverdiffraktogramm von $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$ in unbearbeiteter Form.

A3.1.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

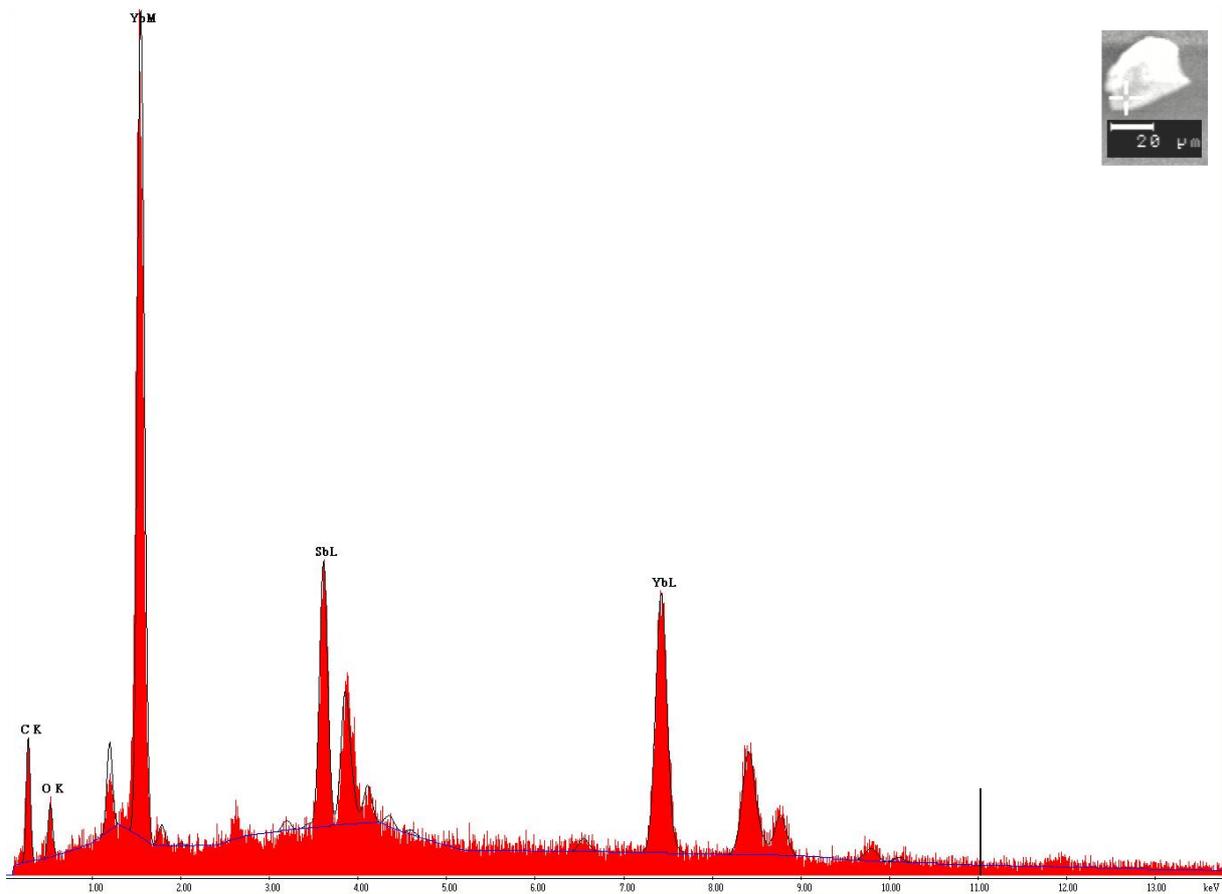


Abbildung A3.1.5: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A3.1.4: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Der Sauerstoffwert kann nicht zuverlässig bestimmt werden und wurde nicht berechnet. Bei der Berechnung der theoretischen Zusammensetzung der Probe wurden die Werte der übrigen Atome auf 100% hochgerechnet.

Elemente	Sb L	Yb M
	32,39	67,61
	32,34	67,66
	35,37	64,63
Mittelwert	33,37	66,63
	Fehler	1,00
normiert	2,00	3,99
	2,00	4,00

A3.1.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel

Tabelle A3.1.5: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von $\text{Sr}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl	Atome	Winkel /°
OSr ₆ -Oktaeder			OSr ₆ -Oktaeder	
O-Sr1	2,4752(10)	4X	Sr1-O-Sr1	90,000(1)
O-Sr2	2,9155(11)	2X	Sr2-O-Sr1	90,000(1)
OSr ₆ -Oktaeder				
Sr1-Sb	3,4293(5)	4X		
Sr2-Sb	3,5422(5)	4X		
Sr2-Sb	3,3297(15)			

Tabelle A3.1.6: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von $\text{Yb}_4\text{Sb}_2\text{O}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl	Atome	Winkel /°
OYb ₆ -Oktaeder			OYb ₆ -Oktaeder	
O-Yb1	2,3441(15)	4X	Yb1-O-Yb1	90,000(1)
O-Yb2	2,7074(13)	2X	Yb2-O-Yb1	90,000(2)
OYb ₆ -Oktaeder				
Yb1-Sb	3,2471(13)	4X		
Yb2-Sb	3,3469(4)	4X		
Yb2-Sb	3,1766(3)			

A3.2 Strukturbestimmung von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ und $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$

A3.2.1 Kristallographische Daten und Parameter der Einkristallstrukturbestimmung

Tabelle A3.2.1: Kristallographische Daten von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ und $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	$\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ 	$\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ 
Kristallsystem	trigonal	trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (Nr. 148)	$R\bar{3}$ (Nr. 148)
Gitterkonstanten /Å	$a = 15,7350(3)$	$a = 15,7648(3)$
	$c = 14,0289(3)$	$c = 14,0417(3)$
Zellvolumen /Å ³	3008,07(13)	3022,23(13)
Zahl der Formeleinheiten	6	6
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1758,6602	1845,8601
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	5,826	5,928
Kristallgröße /mm ³	0,02 · 0,03 · 0,04	0,03 · 0,04 · 0,05
Messbereich	$3,266^\circ < \Theta < 27,474^\circ$	$3,263^\circ < \Theta < 27,464^\circ$
Messtemperatur /K	123(2)	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	15704	19364
Zahl der unabhängigen Reflexe	1534	1542
Güterfaktor der Mittelung R_{int}	5,60%	10,47%
Zahl der verfeinerten Parameter	77	77
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	22,671	29,927
Absorptionskorrektur	Multiscan	Multiscan
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	2,33%	2,61%
$wR(F^2)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	5,65%	6,28%
$R(F)$ für alle Reflexe	2,60%	2,89%
$wR(F^2)$ für alle Reflexe	5,72%	6,37%
GooF (F^2)	1,286	1,239
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1,128 / -2,276	1,254 / -4.187

A3.2.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Tabelle A3.2.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ba1	1,0000	18f	0,0598(1)	0,2472(1)	0,9482(1)	10(1)
Ba2	1,0000	18f	0,3820(1)	0,2312(1)	0,8084(1)	10(1)
Ba3	1,0000	18f	0,1264(1)	0,1451(1)	0,7333(1)	11(1)
Ga1	1,0000	18f	0,3175(1)	0,3828(1)	0,9363(1)	9(1)
O1	1,0000	18f	0,2345(3)	0,2774(3)	0,8576(3)	12(1)
O2	1,0000	18f	0,4216(3)	0,3647(3)	0,9668(3)	13(1)
O3	1,0000	18f	0,2417(3)	0,3683(4)	0,0428(3)	16(1)
O4	1,0000	18f	0,3624(3)	0,5036(3)	0,8820(3)	12(1)
Sb1	1,0000	3a	0,0000	0,0000	0,0000	15(1)
Sb2	1,0000	3b	0,0000	0,0000	0,5000	13(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	10(1)	10(1)	10(1)	0(1)	0(1)	5(1)
Ba2	12(1)	11(1)	9(1)	0(1)	0(1)	6(1)
Ba3	10(1)	10(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	5(1)
Ga1	10(1)	9(1)	10(1)	0(1)	0(1)	5(1)
O1	10(2)	10(2)	12(2)	-1(2)	-1(2)	3(2)
O2	12(2)	11(2)	15(2)	-2(2)	-2(2)	5(2)
O3	14(2)	18(3)	12(2)	-1(2)	-1(2)	6(2)
O4	14(2)	9(2)	14(2)	1(2)	0(2)	6(2)
Sb1	10(1)	10(1)	26(1)	0	0	5(1)
Sb2	13(1)	13(1)	14(1)	0	0	6(1)

Tabelle A3.2.3: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ba1	1,0000	18f	0,0600(1)	0,2482(1)	0,9478(1)	10(1)
Ba2	1,0000	18f	0,3815(1)	0,2308(1)	0,8086(1)	10(1)
Ba3	1,0000	18f	0,1268(1)	0,1452(1)	0,7342(1)	11(1)
Ga1	1,0000	18f	0,3177(1)	0,3829(1)	0,9367(1)	9(1)
O1	1,0000	18f	0,2349(3)	0,2779(3)	0,8573(4)	11(1)
O2	1,0000	18f	0,4215(4)	0,3647(4)	0,9668(4)	12(1)
O3	1,0000	18f	0,2413(4)	0,3676(4)	0,0423(4)	14(1)
O4	1,0000	18f	0,3623(4)	0,5044(4)	0,8822(4)	12(1)
Bi1	1,0000	3a	0,0000	0,0000	0,0000	14(1)
Bi2	1,0000	3b	0,0000	0,0000	0,5000	13(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	10(1)	11(1)	9(1)	0(1)	0(1)	5(1)
Ba2	12(1)	11(1)	8(1)	0(1)	0(1)	6(1)
Ba3	10(1)	10(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	5(1)
Ga1	9(1)	9(1)	8(1)	1(1)	0(1)	5(1)
O1	10(2)	10(2)	12(3)	-4(2)	-2(2)	4(2)
O2	13(2)	10(2)	8(1)	0(2)	-2(2)	6(2)
O3	12(2)	16(3)	12(3)	0(2)	2(2)	6(2)
O4	14(2)	11(2)	11(3)	0(2)	-1(2)	7(2)
Bi1	10(1)	10(1)	21(1)	0	0	5(1)
Bi2	13(1)	13(1)	12(1)	0	0	6(1)

A3.2.3 Pulverdiffraktogramm

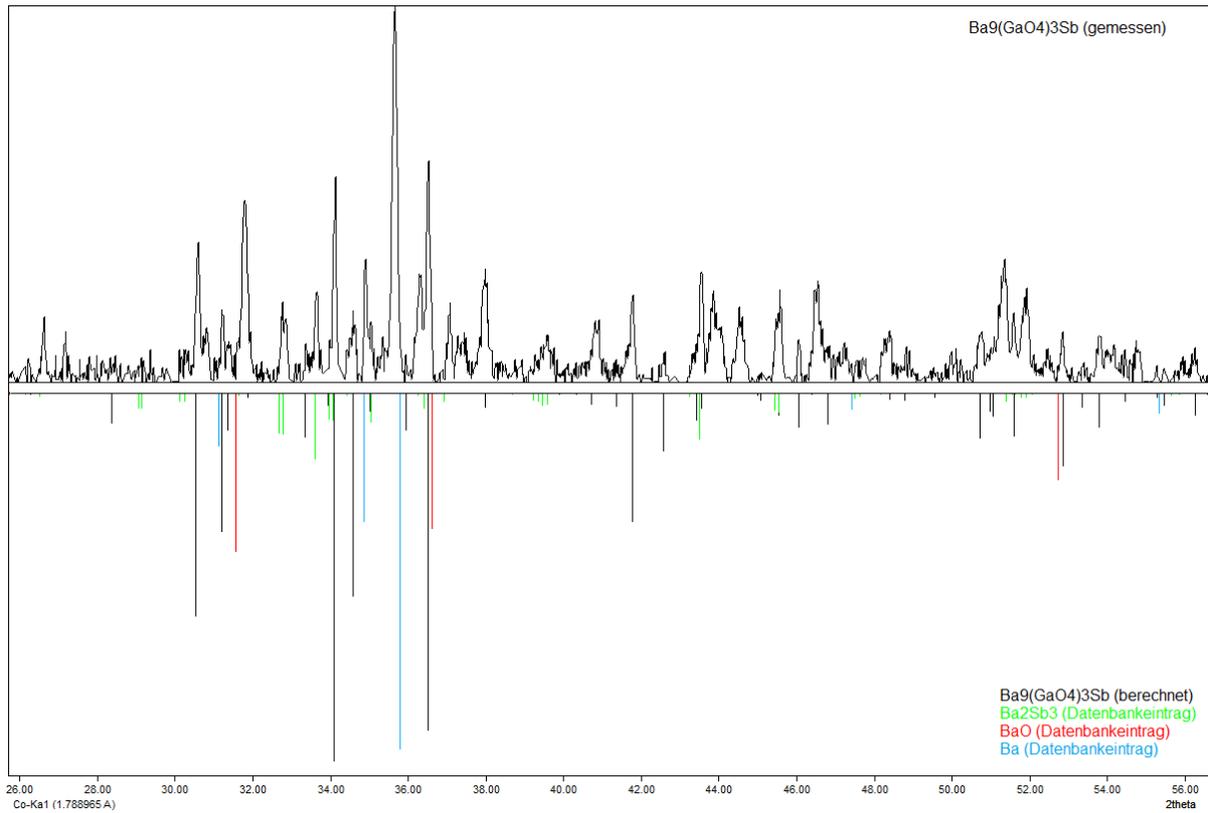


Abbildung A3.2.3: Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und den Datenbankeinträgen von $\text{BaO}^{[113]}$ (unten, rot), $\text{Ba}^{[116]}$ (unten, blau) und $\text{Ba}_2\text{Sb}_3^{[118]}$ (unten, grün). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A3.2.4 gezeigt. Die nicht zugeordneten Reflexe stimmen mit keiner literaturbekannten Verbindung überein. Es konnten aber keine Einkristalle für eine Strukturaufklärung isoliert werden.

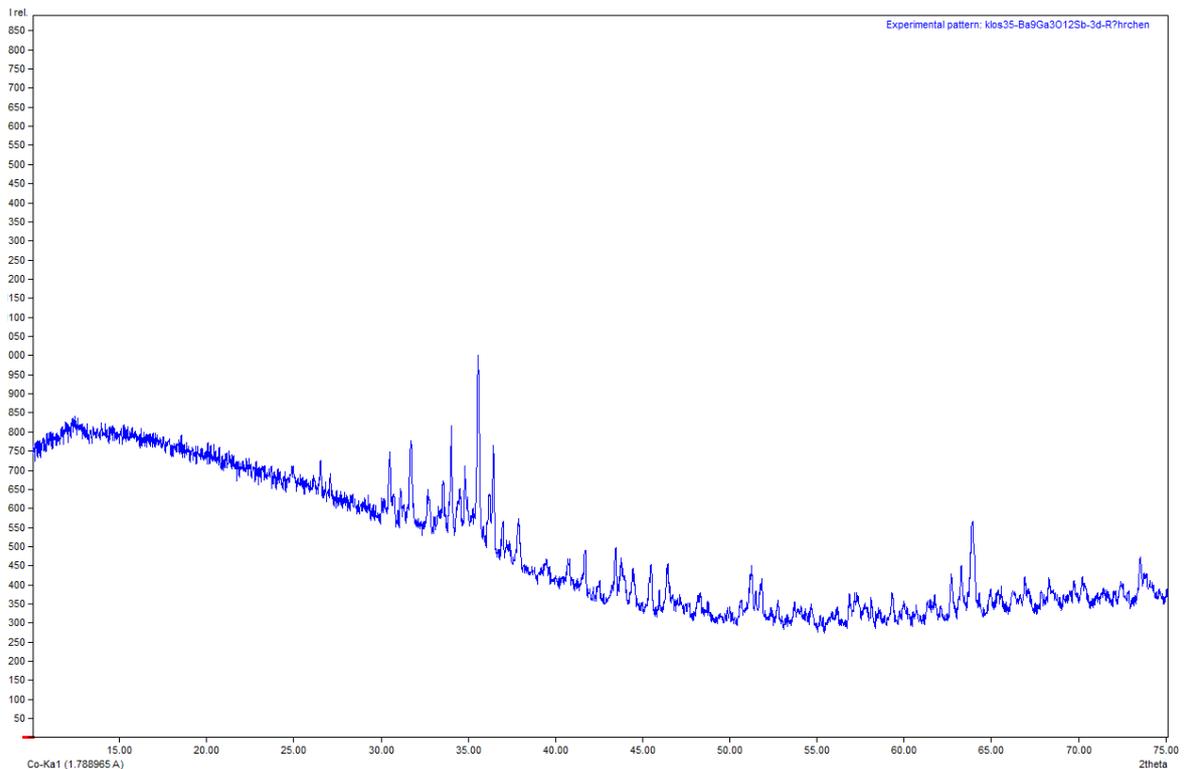


Abbildung A3.2.4: Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$ in unbearbeiteter Form.

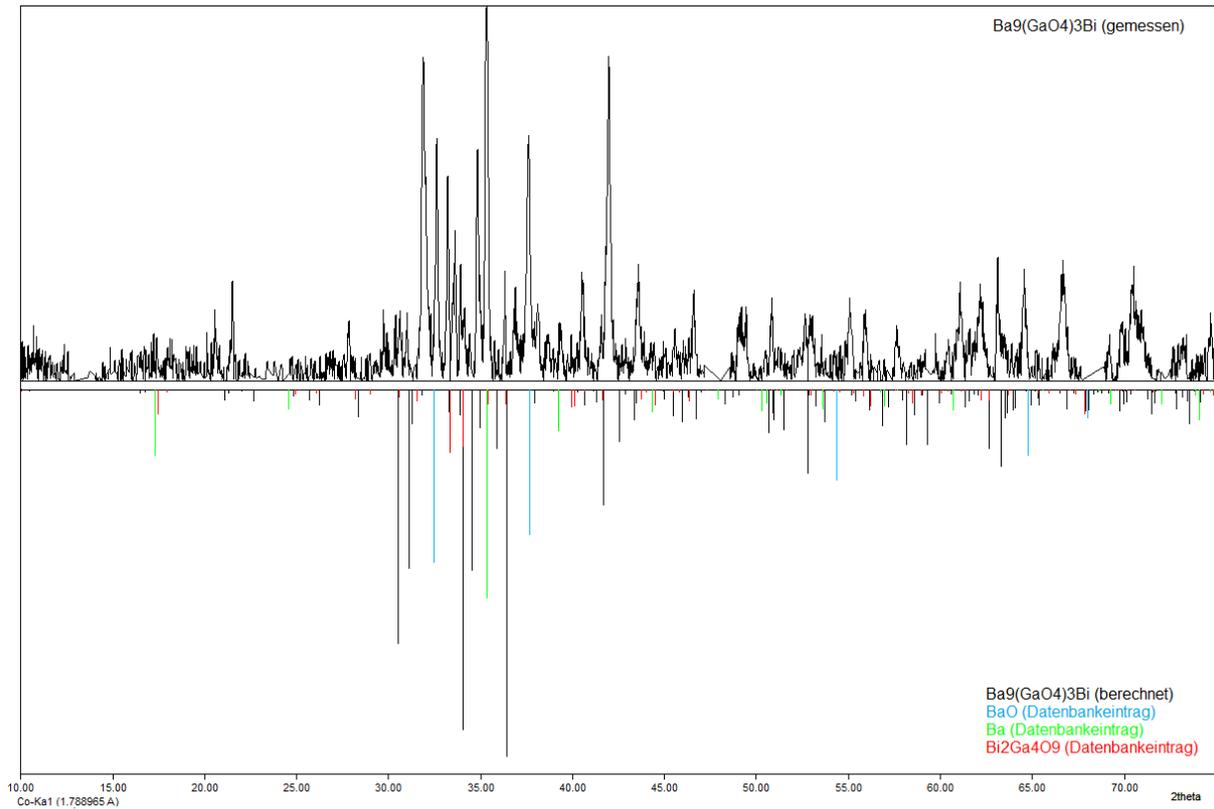


Abbildung A3.2.1: Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und den Datenbankeinträgen von $\text{BaO}^{[113]}$ (unten, blau), Barium^[116] (unten, grün) und $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9^{[117]}$ (unten, rot). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A3.2.2 gezeigt. Die nicht zugeordneten Reflexe stimmen mit keiner literaturbekannten Verbindung überein. Es konnten aber keine Einkristalle für eine Strukturaufklärung isoliert werden.

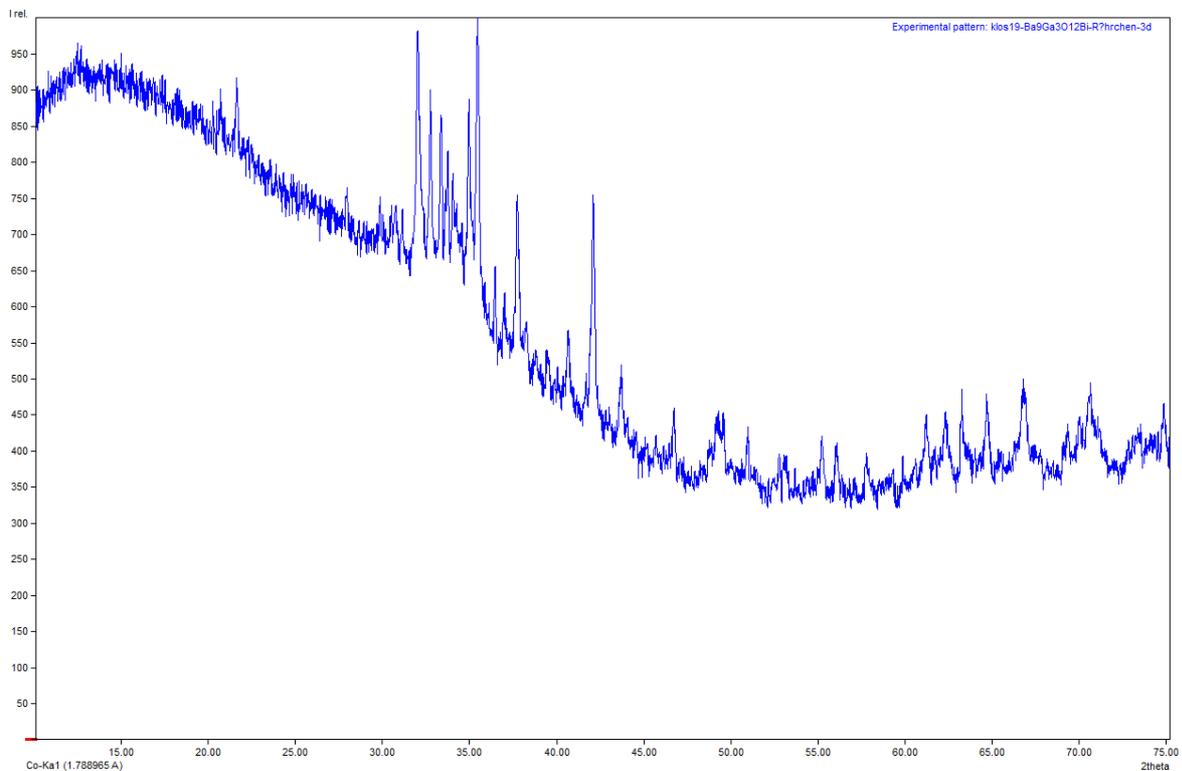


Abbildung A3.2.2: Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$ in unbearbeiteter Form.

A3.2.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

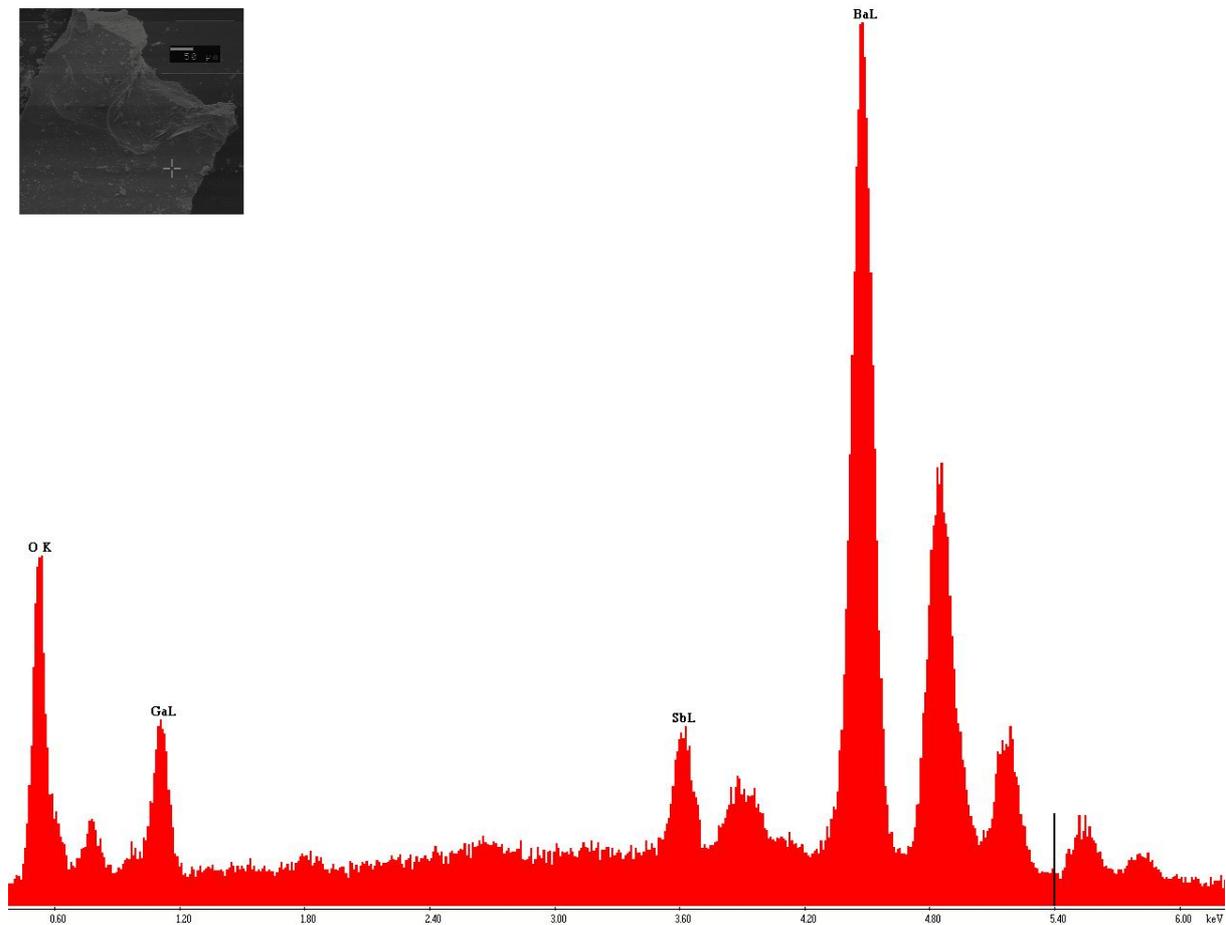
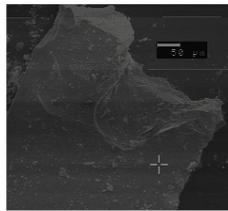


Abbildung A3.2.5: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$. Links oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A3.2.4: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$. Der Sauerstoffwert kann nicht zuverlässig bestimmt werden und wurde nicht berechnet. Bei der Berechnung der theoretischen Zusammensetzung der Probe wurden die Werte der übrigen Atome auf 100% hochgerechnet.

Elemente	Ga L	Sb L	Ba L
	23,44	8,23	68,33
	20,85	8,72	70,43
	22,70	7,23	70,06
	24,18	7,55	68,27
	22,51	7,77	69,72
Mittelwert	22,74	7,90	69,36
Fehler	0,56	0,26	0,45
normiert	3,00	1,04	9,15
	2,88	1,00	8,78
	2,95	1,03	9,00

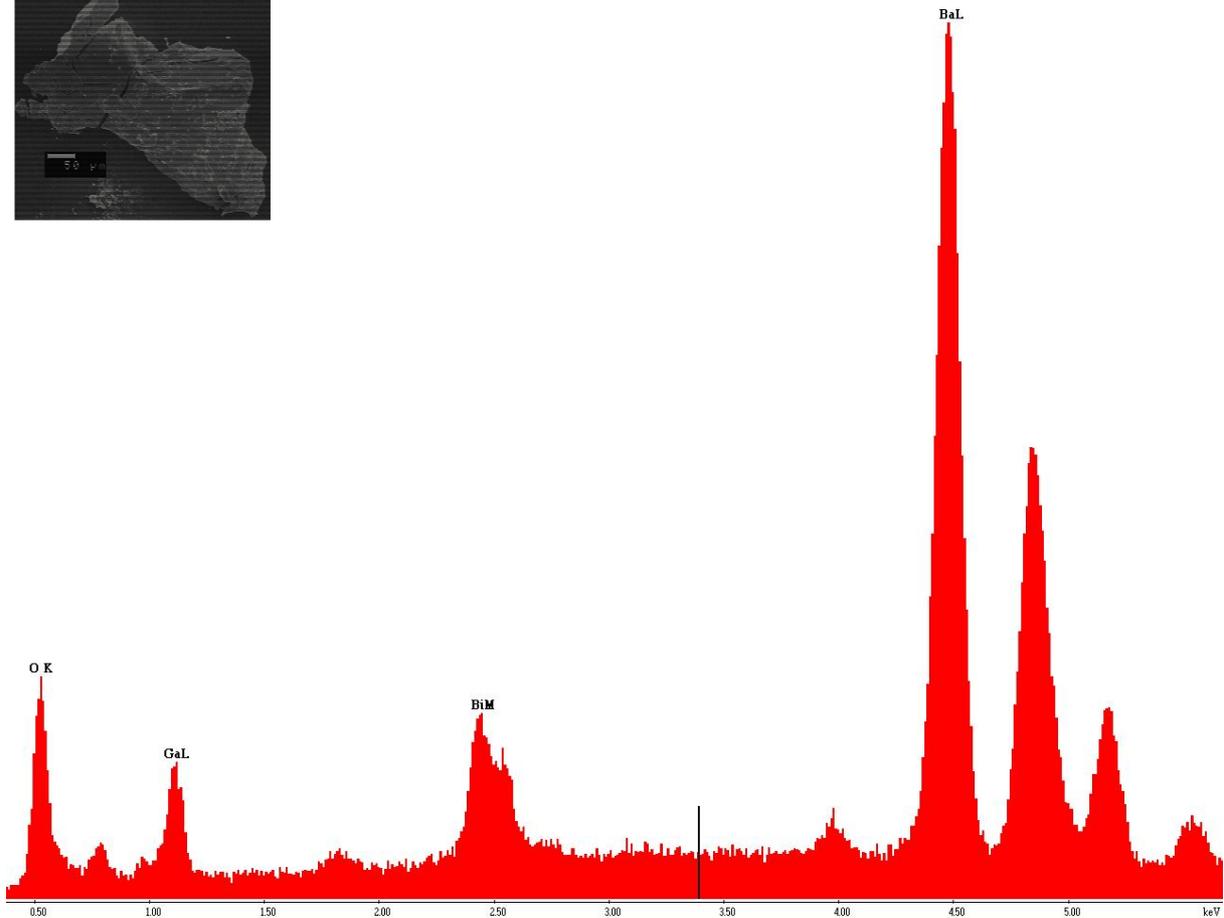
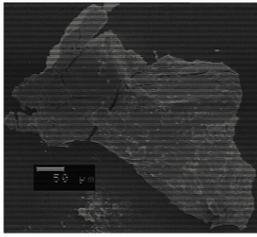


Abbildung A3.2.6: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$. Links oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A3.2.5: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$. Der Sauerstoffwert kann nicht zuverlässig bestimmt werden und wurde nicht berechnet. Bei der Berechnung der theoretischen Zusammensetzung der Probe wurden die Werte der übrigen Atome auf 100% hochgerechnet.

Elemente	Bi M	Ba L	Ga L
	7,02	69,83	23,15
	7,23	70,13	22,64
	6,92	70,30	22,78
	7,16	68,49	24,35
	7,19	69,46	23,35
Mittelwert	7,10	69,64	23,25
Fehler	0,06	0,32	0,30
normiert	1,00	9,80	3,27
	0,92	9,00	3,01
	0,92	8,98	3,00

A3.2.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel

Tabelle A3.2.6: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Sb}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl	Atome	Winkel /°
GaO ₄ -Tetraeder			GaO ₄ -Tetraeder	
Ga-O1	1,874(5)		O1-Ga-O2	106,182(1)
Ga-O2	1,847(5)		O1-Ga-O3	104,173(1)
Ga-O3	1,853(5)		O1-Ga-O4	114,231(1)
Ga-O4	1,830(5)		O2-Ga-O3	111,156(1)
Sb-Ketten			O2-Ga-O4	110,164(1)
Sb1-Sb2	7,0145(2)	2X	O3-Ga-O4	110,739(1)
Ikosaeder				
Sb1-Ba1	3,5890(1)	6X		
Sb1-Ba3	4,3160(1)	6X		
Kuboktaeder				
Sb2-Ba2	3,9463(1)	6X		
Sb2-Ba3	3,9161(1)	6X		

Tabelle A3.2.7: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von $\text{Ba}_9(\text{GaO}_4)_3\text{Bi}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl	Atome	Winkel /°
GaO ₄ -Tetraeder			GaO ₄ -Tetraeder	
Ga-O1	1,878(5)		O1-Ga-O2	106,153(1)
Ga-O2	1,847(5)		O1-Ga-O3	103,981(1)
Ga-O3	1,848(5)		O1-Ga-O4	113,898(1)
Ga-O4	1,845(5)		O2-Ga-O3	111,530(1)
Bi-Ketten			O2-Ga-O4	110,364(1)
Bi1-Bi2	7,0208(2)	2X	O3-Ga-O4	110,711(1)
Ikosaeder				
Bi1-Ba1	3,6107(1)	6X		
Bi1-Ba3	4,3119(1)	6X		
Kuboktaeder				
Bi2-Ba2	3,9590(1)	6X		
Bi2-Ba3	3,9333(1)	6X		

A3.3 Strukturbestimmung von Ba₂GaO₂As

A3.3.1 Kristallographische Daten und Parameter der Einkristallstrukturbestimmung

Tabelle A3.3.1: Kristallographische Daten von Ba₂GaO₂As und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	Ba ₂ GaO ₂ As 
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Gitterkonstanten /Å /°	$a = 4,1803(3)$
	$b = 11,2875(7)$
	$c = 11,7196(8)$
Zellvolumen /Å ³	552,99(6)
Zahl der Formeleinheiten	4
Molare Masse /g·mol ⁻¹	451,24
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	5,421
Kristallgröße /mm ³	0,05 · 0,01 · 0,01
Messbereich	3,477° < Θ < 27,463°
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	3525
Zahl der unabhängigen Reflexe	725
Güterfaktor der Mittelung R _{int}	6,82%
Zahl der verfeinerten Parameter	37
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	24,727
Absorptionskorrektur	Multiscan
R(F) für F _o >4σ(F _o)	3,61%
wR(F ²) für F _o >4σ(F _o)	7,05%
R(F) für alle Reflexe	6,22%
wR(F ²) für alle Reflexe	7,81%
GooF (F ²)	0,99
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1,969 / -2,026

A3.3.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Tabelle A3.3.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Ba}_2\text{GaO}_2\text{As}$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ba1	1,0000	4c	0,4256(1)	0,7500	0,1297(1)	12(1)
Ba2	1,0000	4c	0,1304(1)	0,2500	0,1213(1)	13(1)
Ga1	1,0000	4c	0,2153(1)	0,7500	0,3724(1)	11(1)
O1	1,0000	4c	0,1141(7)	0,7500	0,2440(7)	14(2)
O2	1,0000	4c	0,1236(8)	0,7500	0,5080(6)	17(2)
As1	1,0000	4c	0,3378(1)	0,2500	0,3668(1)	12(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	16(1)	9(1)	13(1)	0	0(1)	0
Ba2	18(1)	9(1)	12(1)	0	1(1)	0
Ga1	15(1)	8(1)	10(1)	0	-1(1)	0
O1	17(5)	13(5)	12(4)	0	-2(3)	0
O2	23(6)	17(5)	9(4)	0	4(4)	0
As1	15(1)	8(1)	13(1)	0	0(1)	0

A3.3.3 Pulverdiffraktogramm

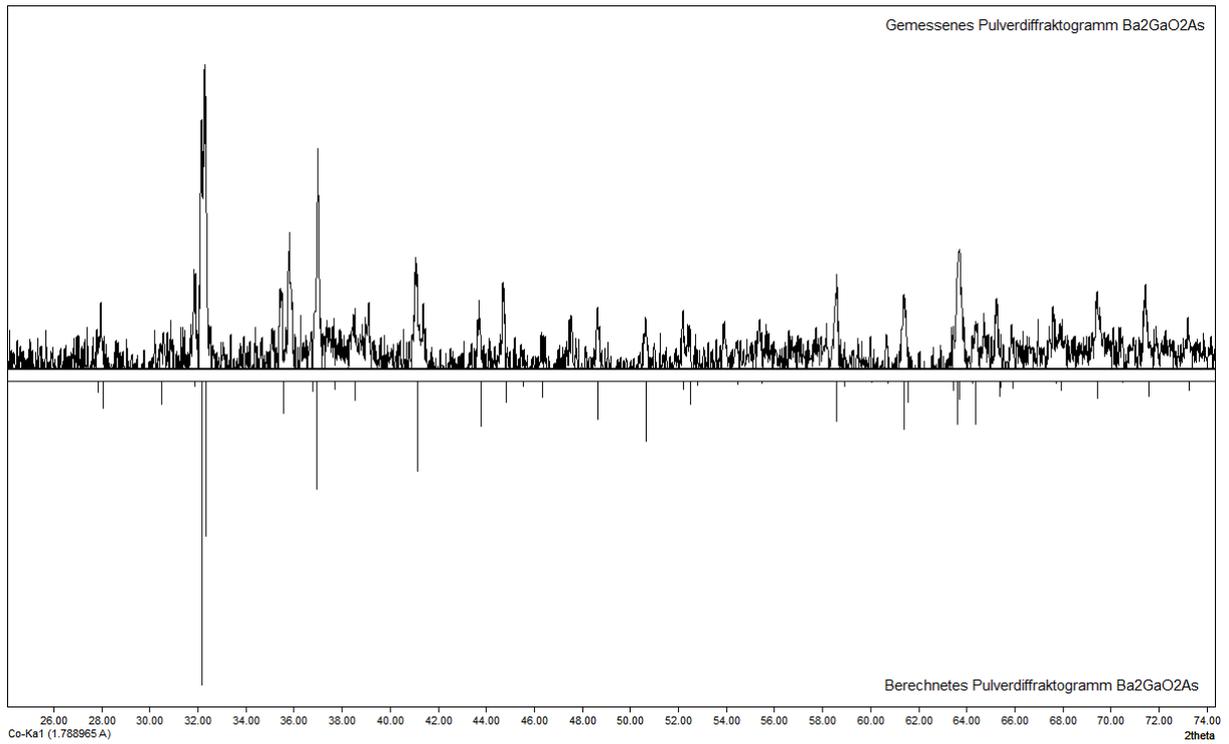


Abbildung A3.3.1: Pulverdiffraktogramm von Ba₂GaO₂As (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A3.3.2 gezeigt.

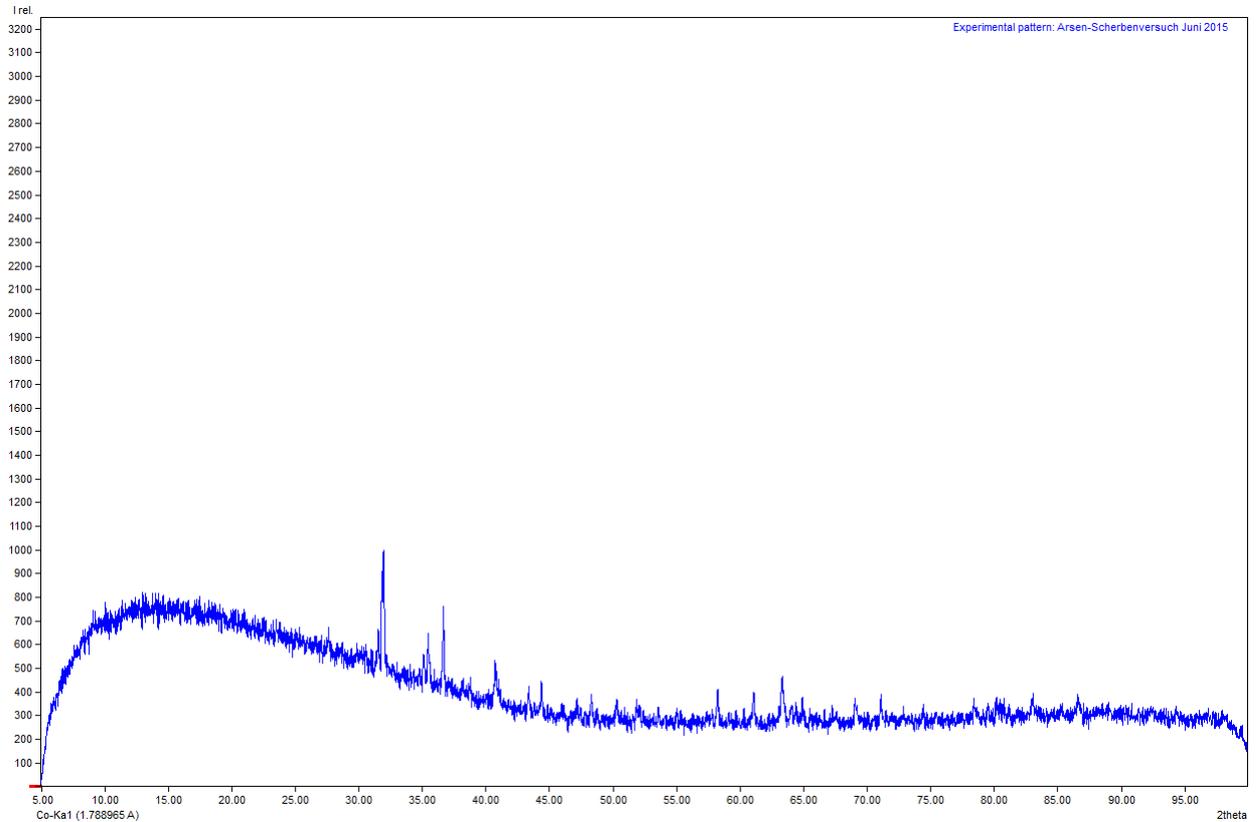


Abbildung A3.3.2: Pulverdiffraktogramm von Ba₂GaO₂As in unbearbeiteter Form.

A3.3.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

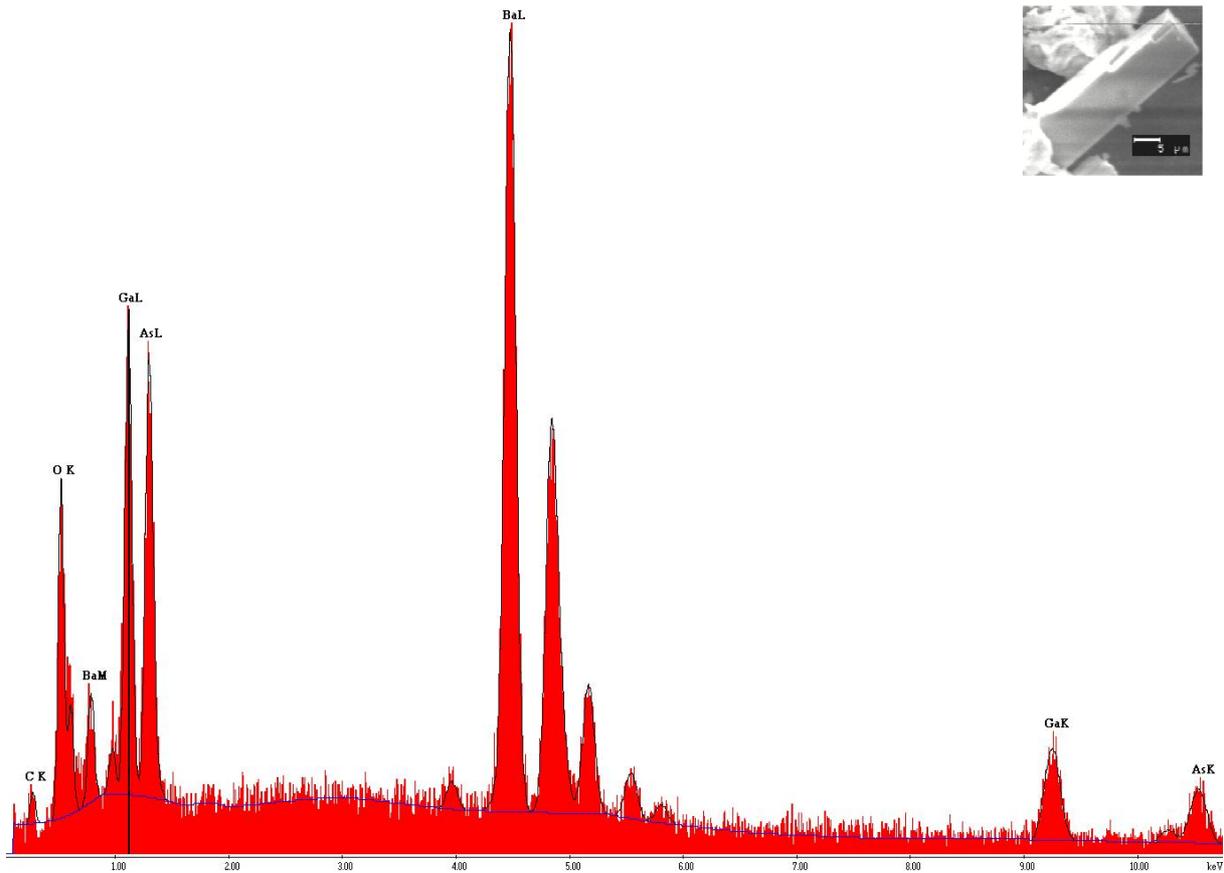


Abbildung A3.3.3: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung Ba₂GaO₂As. Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A3.3.3: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von Ba₂GaO₂As.

Elemente	Ba L	Ga L	As L	O K
	31,97	16,29	16,34	35,40
	31,91	15,68	16,30	36,10
	31,50	15,84	16,54	36,12
	31,48	15,93	16,29	36,31
Mittelwert	31,72	15,94	16,37	35,98
Fehler	0,13	0,13	0,06	0,20
normiert	2,00	1,00	1,03	2,27
	1,99	1,00	1,03	2,26
	1,94	0,97	1,00	2,20
	1,76	0,89	0,91	2,00

A3.3.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel

Tabelle A3.3.4: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von Ba₂GaO₂As. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl	Atome	Winkel /°
GaO ₂ As-Strang			GaO ₂ As-Strang	
Ga-As	2,5364(1)	2X	O1-Ga-As	109,842(2)
Ga-O1	1,8723(1)		O2-Ga-As	110,207(2)
Ga-O2	1,8705(1)		O1-Ga-O2	105,620(2)
Ba1-O1			As-Ga-As	110,986(1)
Ba1-O1	2,6292(1)			
Ba1-O2	1,7929(1)			
Ba1-O2	2,5668(1)	2X		
Ba1-As	3,5486(2)	2X		
Ba1-As	4,2820(2)			
Ba2-O1	2,5152(1)	2X		
Ba2-O2	3,1532(2)			
Ba2-As	3,5713(2)	2X		
Ba2-As	3,6868(2)			
Ba2-As	3,4317(2)			

A3.4 Strukturbestimmung von Ba₆Ga₂Cr₂O₉Sb₂

A3.4.1 Kristallographische Daten und Parameter der Einkristallstrukturbestimmung

Tabelle A3.4.1: Kristallographische Daten von Ba₆Ga₂Cr₂O₉Sb₂ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	Ba ₆ Ga ₂ Cr ₂ O ₉ Sb ₂ 
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	<i>P6₃/mmc</i> (Nr. 194)
Gitterkonstanten /Å	<i>a</i> = 5,7370(2)
	<i>c</i> = 30,3713(9)
Zellvolumen /Å ³	865,69(7)
Zahl der Formeleinheiten	2
Molare Masse /g·mol ⁻¹	1454,84
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	5,582
Kristallgröße /mm ³	0,006 · 0,013 · 0,012
Messbereich	4,026° < Θ < 27,445°
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	11521
Zahl der unabhängigen Reflexe	442
Güterfaktor der Mittelung R _{int}	8,30%
Zahl der verfeinerten Parameter	30
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	20,745
Absorptionskorrektur	Multiscan
R(F) für F _o >4σ(F _o)	3,26%
wR(F ²) für F _o >4σ(F _o)	6,62%
R(F) für alle Reflexe	4,86%
wR(F ²) für alle Reflexe	6,91%
GooF (F ²)	1,203
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1,638 / -1,584

A3.4.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Tabelle A3.4.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ba1	1,0000	2c	0,3333	0,6667	0,2500	7(1)
Ba2	1,0000	4e	0,0000	0,0000	0,1860(1)	8(1)
Ba3	1,0000	4f	0,6667	0,3333	0,1007(1)	9(1)
Ba4	1,0000	2a	0,0000	0,0000	0,0000	11(1)
Ga1	1,0000	4f	0,3333	0,6667	0,1420(1)	7(1)
Cr1	1,0000	4f	0,6667	0,3333	0,2084(1)	6(1)
O1	1,0000	6h	0,8197(11)	0,6390(19)	0,2500	9(2)
O2	1,0000	12k	0,5025(8)	0,0049(16)	0,1681(2)	8(2)
Sb1	1,0000	4f	0,3333	0,6667	0,0553(1)	9(1)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ba1	6(1)	6(1)	9(1)	0	0	0
Ba2	7(1)	7(1)	10(1)	0	0	0
Ba3	9(1)	9(1)	9(1)	0	0	0
Ba4	12(1)	12(1)	9(1)	0	0	0
Ga1	6(1)	6(1)	8(1)	0	0	3(1)
Cr1	5(1)	5(1)	9(1)	0	0	2(1)
O1	10(4)	8(6)	8(4)	0	0	4(3)
O2	8(3)	6(4)	9(4)	1(4)	0(2)	3(2)
Sb1	10(1)	10(1)	7(1)	0	0	6(1)

A3.4.3 Pulverdiffraktogramm

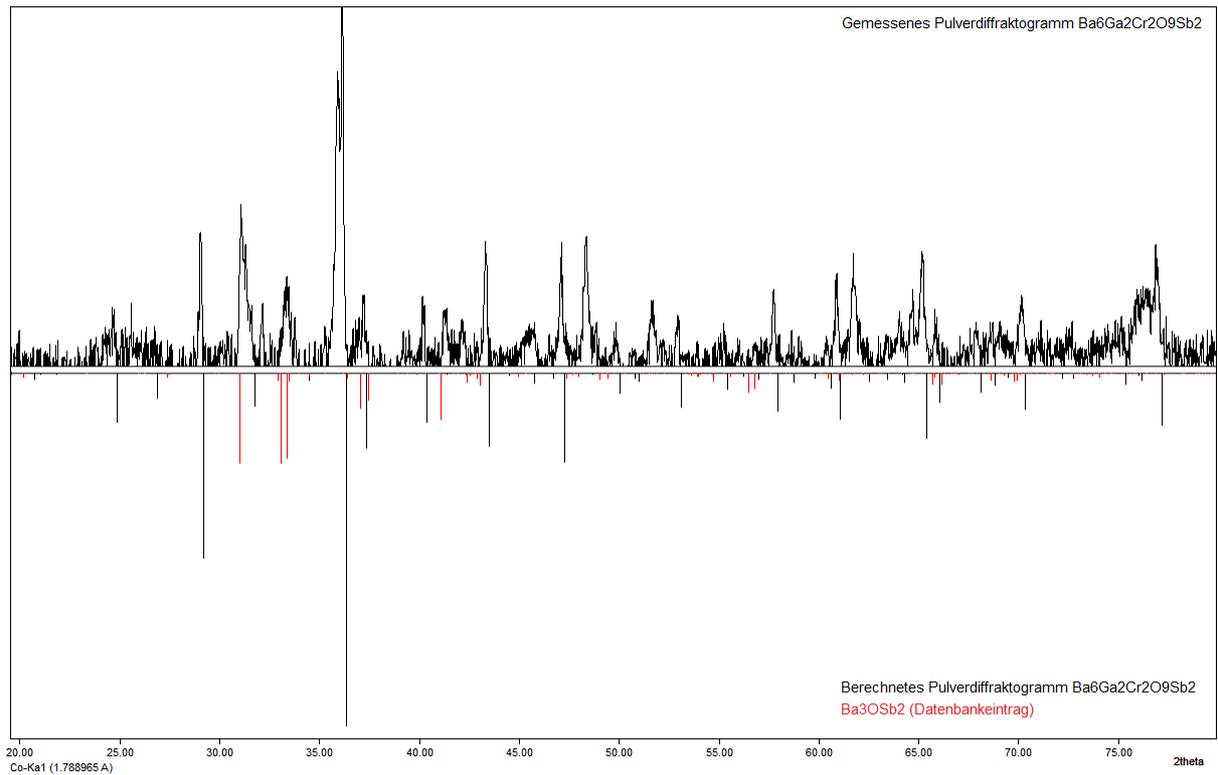


Abbildung A3.4.1: Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$ (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und dem Datenbankeintrag zu Ba_3OSb_2 ^[118] (unten, rot). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A3.4.2 gezeigt.

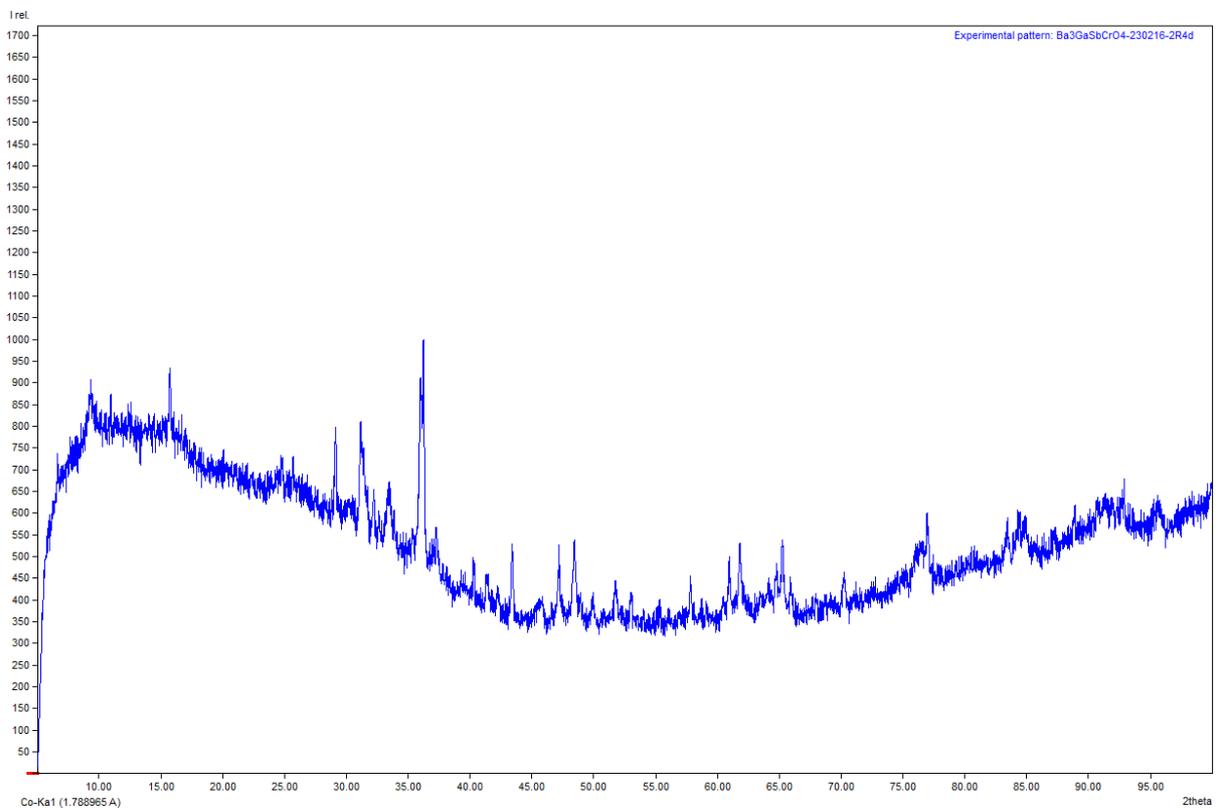


Abbildung A3.4.2: Pulverdiffraktogramm von $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$ in unbearbeiteter Form.

A3.4.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

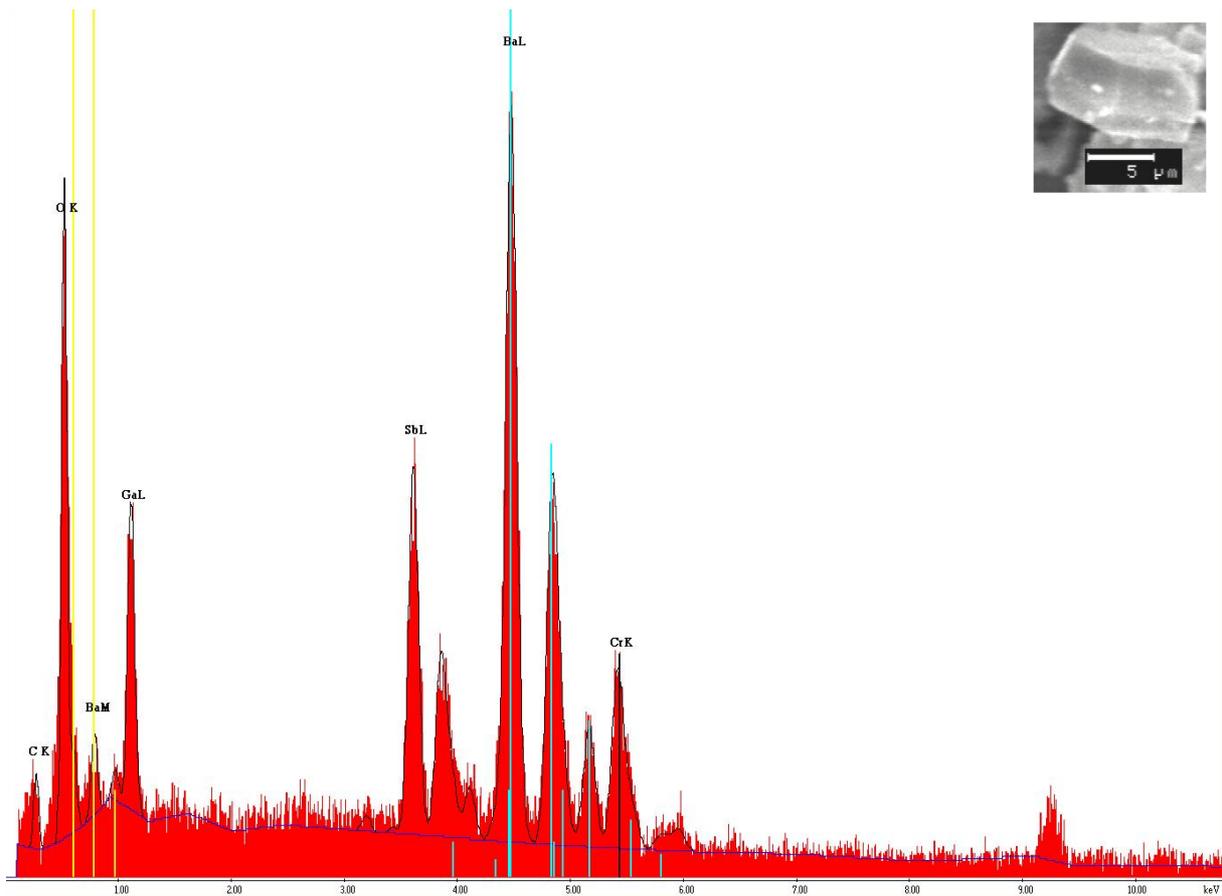


Abbildung A3.4.3: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$. Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A3.4.3: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$.

Elemente	Ba L	Ga L	Cr K	Sb L	O K
	25,98	12,86	9,37	9,35	42,44
	26,18	12,86	8,65	9,26	43,00
	25,73	13,37	8,34	8,85	43,71
	25,80	13,37	7,34	9,09	44,40
Mittelwert	25,92	13,12	8,43	9,14	43,39
Fehler	0,10	0,15	0,42	0,11	0,43
normiert	6,00	3,04	1,95	2,11	10,04
	3,95	2,00	1,28	1,39	6,62
	6,15	3,11	2,00	2,17	10,30
	5,67	2,87	1,84	2,00	9,50
	5,38	2,72	1,75	1,90	9,00

A3.4.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel

Tabelle A3.4.4: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von $\text{Ba}_6\text{Ga}_2\text{Cr}_2\text{O}_9\text{Sb}_2$. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl
GaO ₃ Sb-Tetraeder		
Ga-O2	1,8592(1)	3X
Ga-Sb	2,6318(1)	
Cr ₂ O ₉ -Doppeloktaeder		
Cr-Cr	2,5279(1)	
Cr-O1	1,977(9)	3X
Cr-O2	2,0389(1)	3X
Ba1-O1	2,8717(5)	6X
Ba1-O2	3,0015(1)	6X
Ba2-O1	2,6433(1)	3X
Ba2-O2	2,9196(11)	6X
Ba3-O2	2,6183(1)	3X
Ba3-Sb	3,5877(6)	3X
Ba4-Sb	3,7137(5)	6X

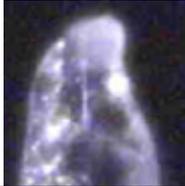
Atome	Winkel /°
GaO ₃ Sb-Tetraeder	
O2-Ga-O2	103,054(1)
O2-Ga-Sb	115,309(1)
Cr ₂ O ₉ -Doppeloktaeder	
Cr-O1-Cr	79,477(1)
O1-Cr-O1	83,510(1)
O2-Cr-O2	87,734(1)
O2-Cr-O1	94,344(1)
O2-Cr-O1	177,113(1)

A4 Oxogallate: Strukturbestimmung und physikalische Messdaten

A4.1 Strukturbestimmung von CsGaO₂

A4.1.1 Kristallographische Daten und Parameter der Einkristallstrukturbestimmung

Tabelle A4.1.1: Kristallographische Daten von CsGaO₂ und Angaben zur Strukturbestimmung. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Substanz	CsGaO ₂ 
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{6}2c$ (Nr. 190)
Gitterkonstanten /Å	$a = 10,1545(2)$ $c = 5,9040(1)$
Zellvolumen /Å ³	608,78
Zahl der Formeleinheiten	6
Molare Masse /g·mol ⁻¹	234,62
Berechnete Dichte /g·cm ⁻³	4,434
Kristallgröße /mm ³	0,027 · 0,022 · 0,009
Messbereich	4,014° < Θ < 30,013°
Messtemperatur /K	123(2)
Zahl der gemessenen Reflexe	11748
Zahl der unabhängigen Reflexe	570
Güterfaktor der Mittelung R_{int}	6,21%
Zahl der verfeinerten Parameter	24
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	17,805
Absorptionskorrektur	Multiscan
$R(F)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	2,54%
$wR(F^2)$ für $F_o > 4\sigma(F_o)$	6,48%
$R(F)$ für alle Reflexe	2,72%
$wR(F^2)$ für alle Reflexe	6,53%
GooF (F^2)	1,311
max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0,906 / -1,352

A4.1.2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter

Tabelle A4.1.2: Wyckoff-Lagen, Ortskoordinaten und äquivalente, isotrope Temperaturkoeffizienten $U_{eq} / \text{\AA}^2$ (oben) sowie anisotrope Auslenkungsparameter $U_{ij} / \text{\AA}^2$ (unten) der Atome in der Kristallstruktur von CsGaO_2 . Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atom	occ.	Wyck.	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Cs1	1,0000	6h	0,3717(1)	0,1547(1)	0,2500	12(1)
Ga1	1,0000	6h	0,4052(2)	0,5271(2)	0,2500	7(1)
O1	1,0000	6g	0,4462(10)	0,4462(10)	0,5000	11(2)
O2	1,0000	6h	0,2020(14)	0,4664(12)	0,2500	12(2)

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cs1	18(1)	11(1)	8(1)	0	0	8(1)
Ga1	8(1)	8(1)	5(1)	0	0	5(1)
O1	15(4)	15(4)	8(4)	3(2)	-3(2)	12(4)
O2	11(5)	10(5)	16(5)	0	0	6(5)

A4.1.3 Pulverdiffraktogramm

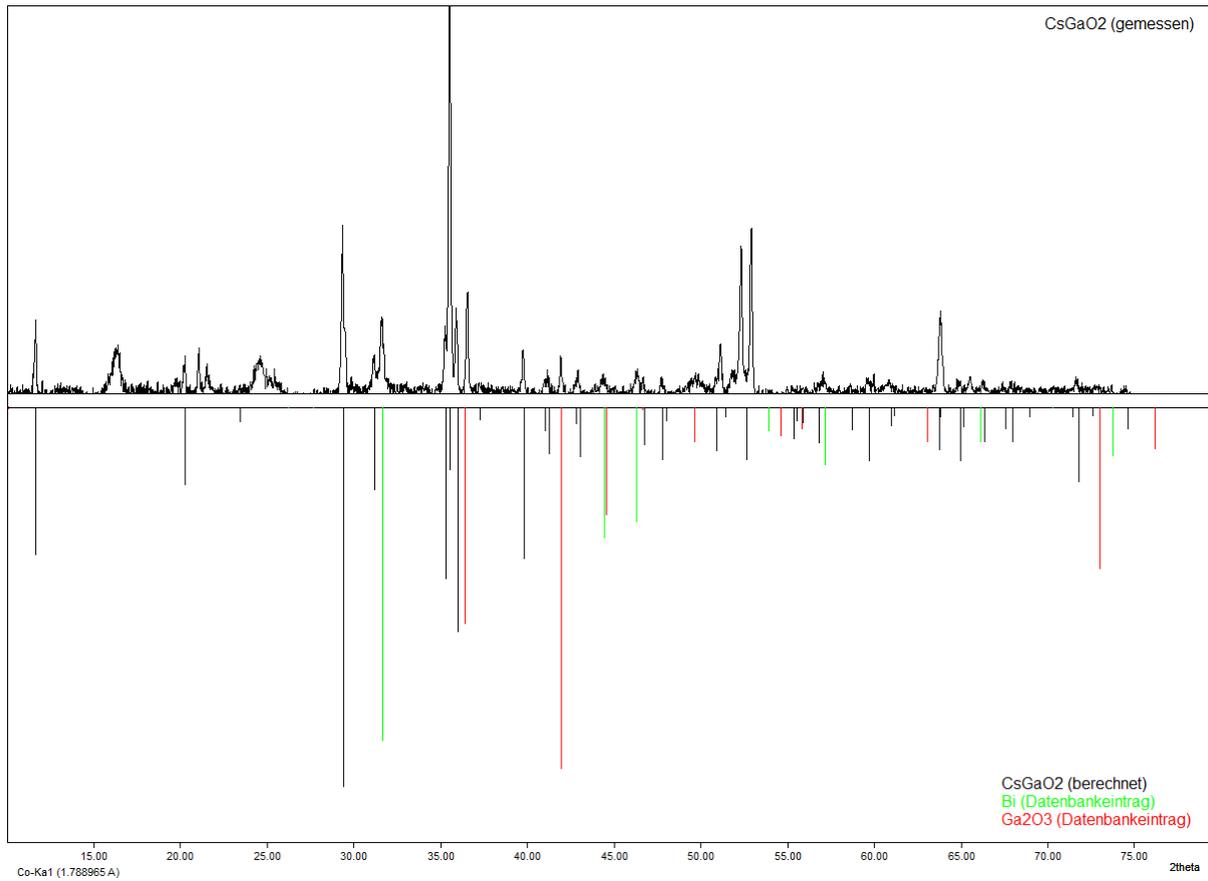


Abbildung A4.1.1: Pulverdiffraktogramm von CsGaO₂ (oben) im Vergleich mit den aus den Einkristalldaten berechneten Reflexen (unten, schwarz) und den Datenbankeinträgen zu Bismut^[108] (unten, grün) und Ga₂O₃^[119] (unten, rot). Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt. Die Rohdaten sind in Abb. A4.1.2 gezeigt.

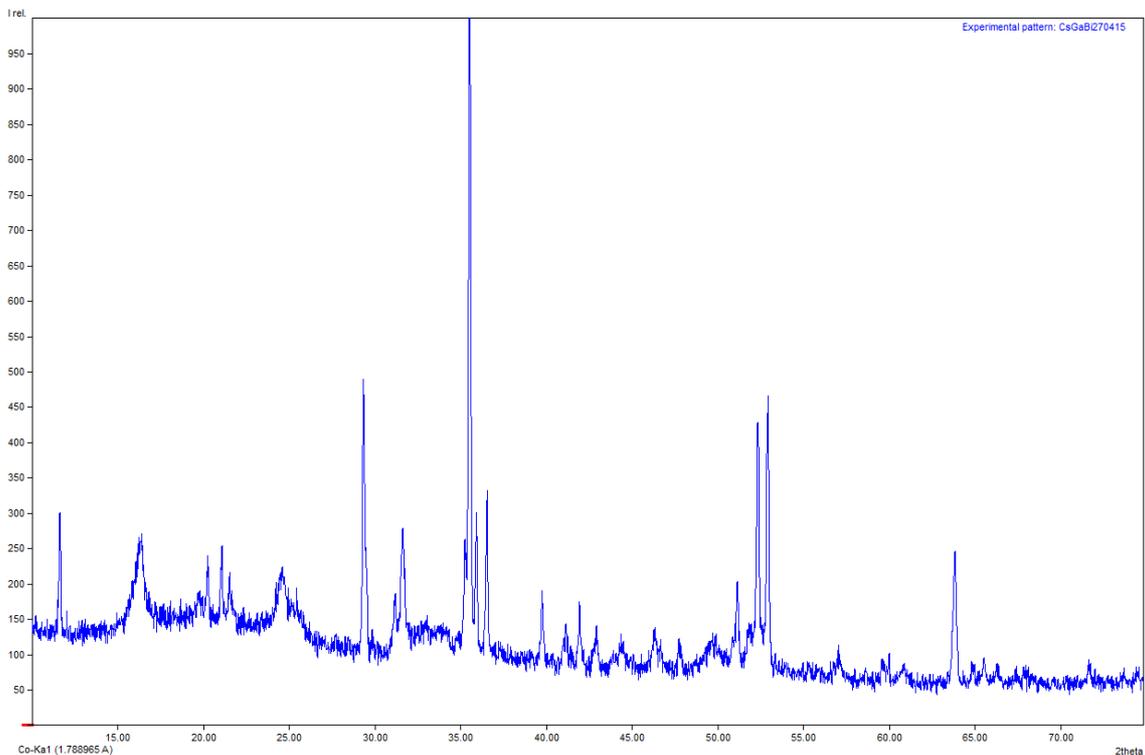


Abbildung A4.1.2: Pulverdiffraktogramm von CsGaO₂ in unbearbeiteter Form.

A4.1.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

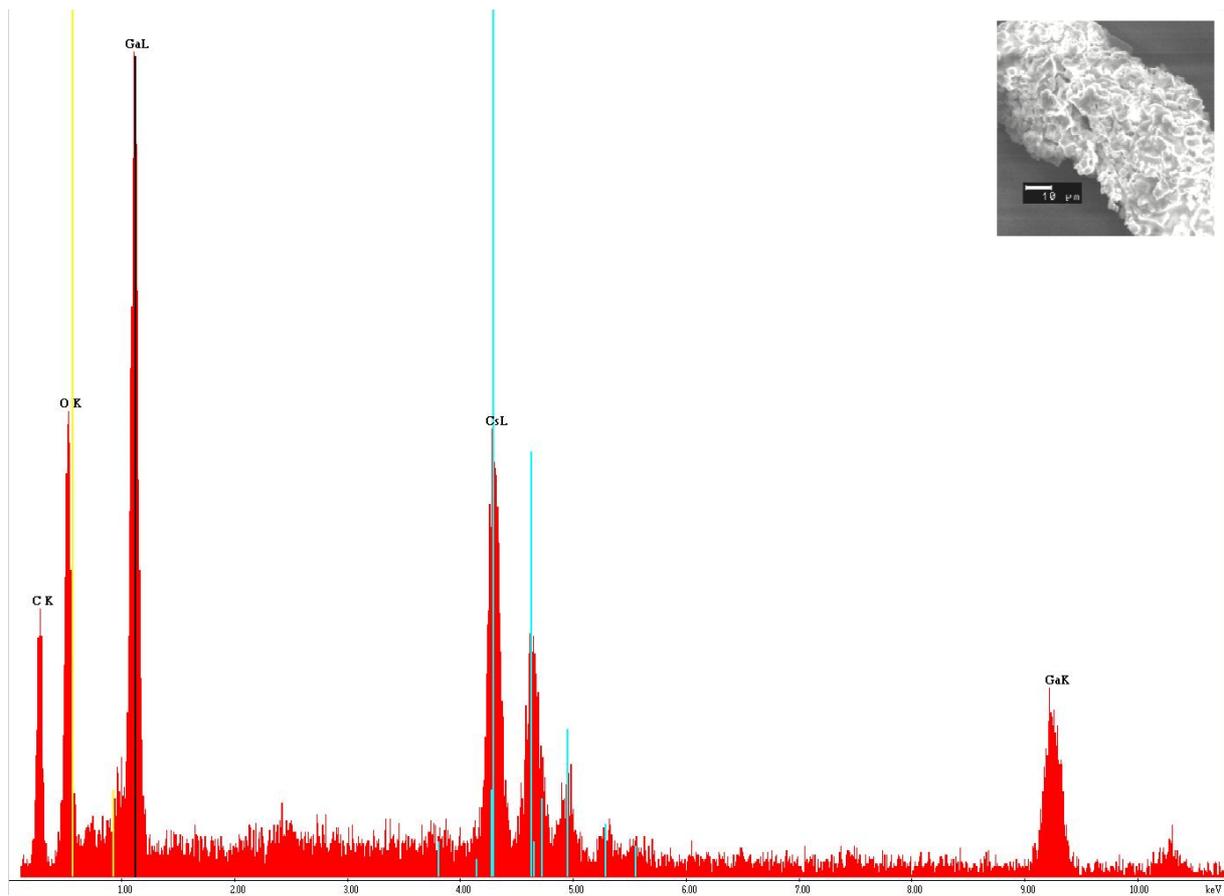


Abbildung A4.1.3: EDX-Spektrum einer Spotmessung eines Kristalls der Verbindung CsGaO_2 . Rechts oben ist eine REM-Aufnahme des vermessenen Kristalls gezeigt.

Tabelle A4.1.3: Ergebnisse einzelner Spotmessungen (EDX) in Atomprozent bei der Elementanalyse verschiedener Kristalle von CsGaO_2 .

Elemente	Cs L	Ga L	O K
	22,94	21,34	55,73
	22,69	22,69	56,24
	22,76	22,76	55,74
Mittelwert	22,80	22,26	55,90
Fehler	0,07	0,46	0,17
normiert	1,00	0,98	2,45
	1,02	1,00	2,51
	0,82	0,80	2,00

A4.1.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel

Tabelle A4.1.4: Ausgewählte interatomare Abstände sowie ausgewählte Winkel in der Kristallstruktur von CsGaO₂. Die in Klammern gesetzten Werte für die Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte angegebene Stelle.

Atome	Abstände /Å	Anzahl
GaO ₄ -Tetraeder		
Ga-O1	1,8354(15)	2X
Ga-O2	1,850(12)	
Ga-O2	1,834(12)	
Cs-O1		
Cs-O1	3,312(8)	2X
Cs-O1	3,046(6)	2X
Cs-O2	3,067(3)	2X
Cs-O2	3,219(12)	

Atome	Winkel /°
GaO ₄ -Tetraeder	
O1-Ga-O1	107,07(13)
O1-Ga-O2	108,6(3)
O1-Ga-O2	108,9(4)
O2-Ga-O2	114,5(6)

A5 Phasendiagramme

A5.1 Das System Natrium-Bismut

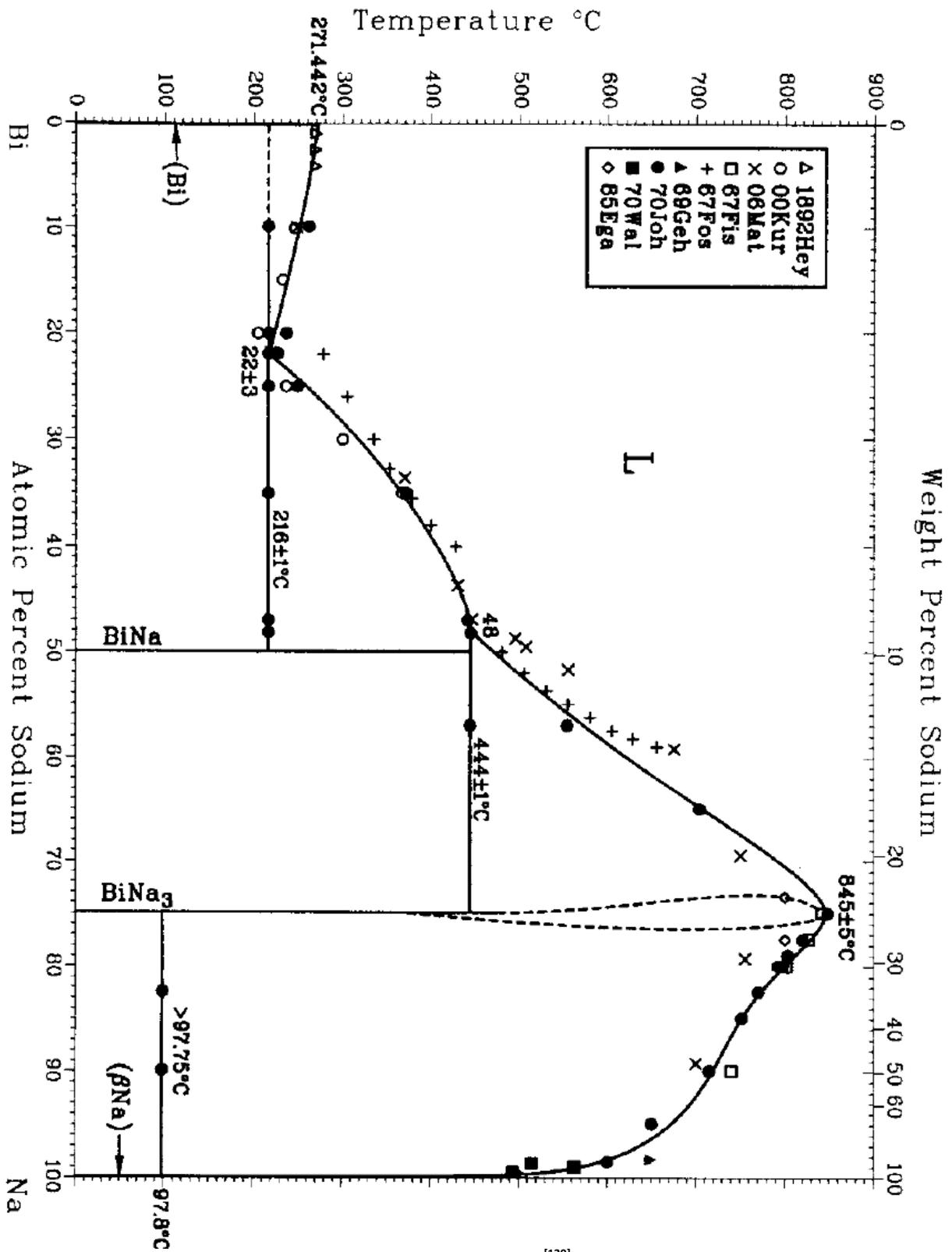


Abbildung A5.1.1: Das Phasendiagramm des Systems Natrium-Bismut^[120]

A5.2 Das System Kalium-Bismut

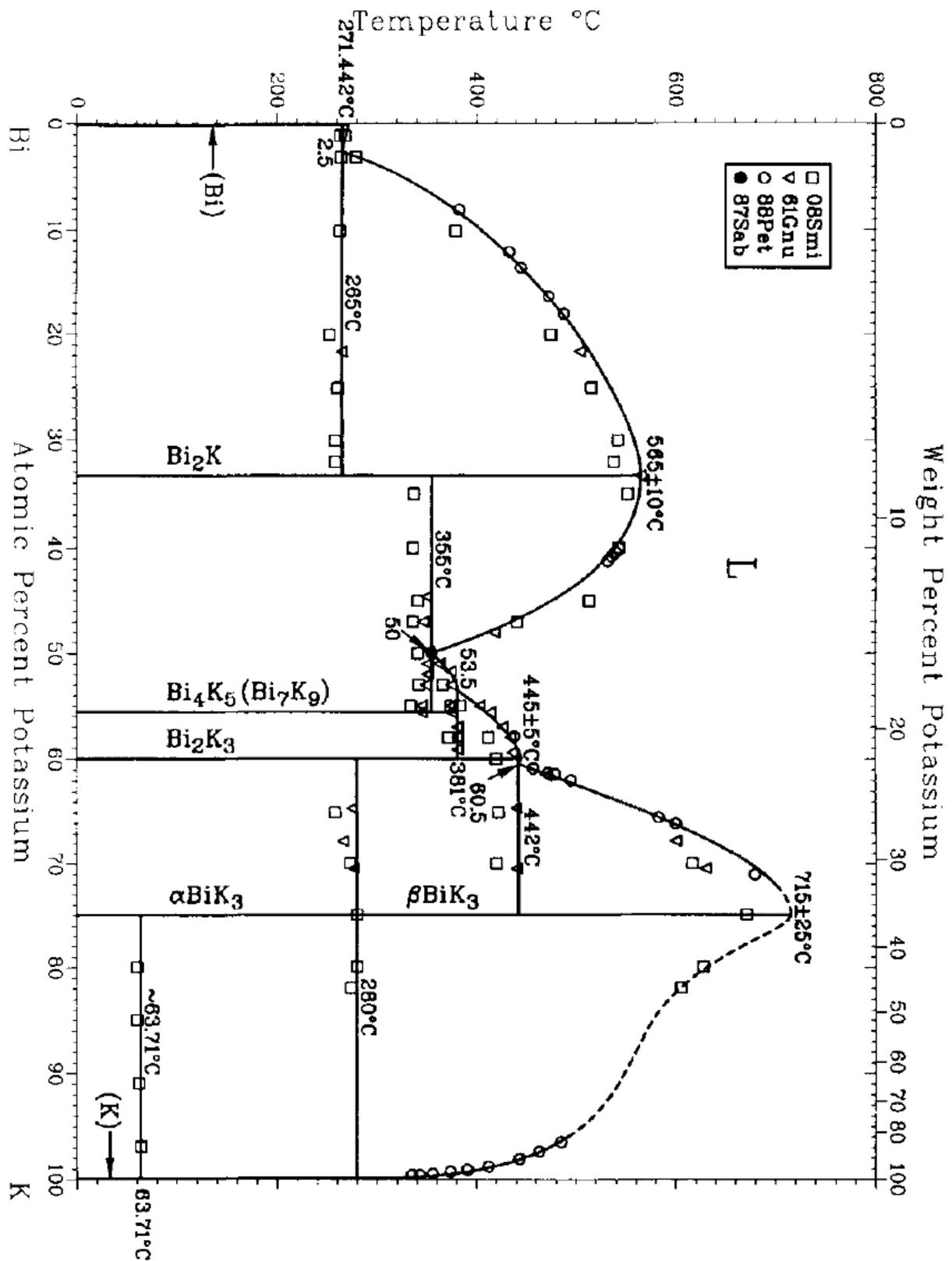


Abbildung A5.2.1: Das Phasendiagramm des Systems Kalium-Bismut^[121]

A5.3 Das System Rubidium-Bismut

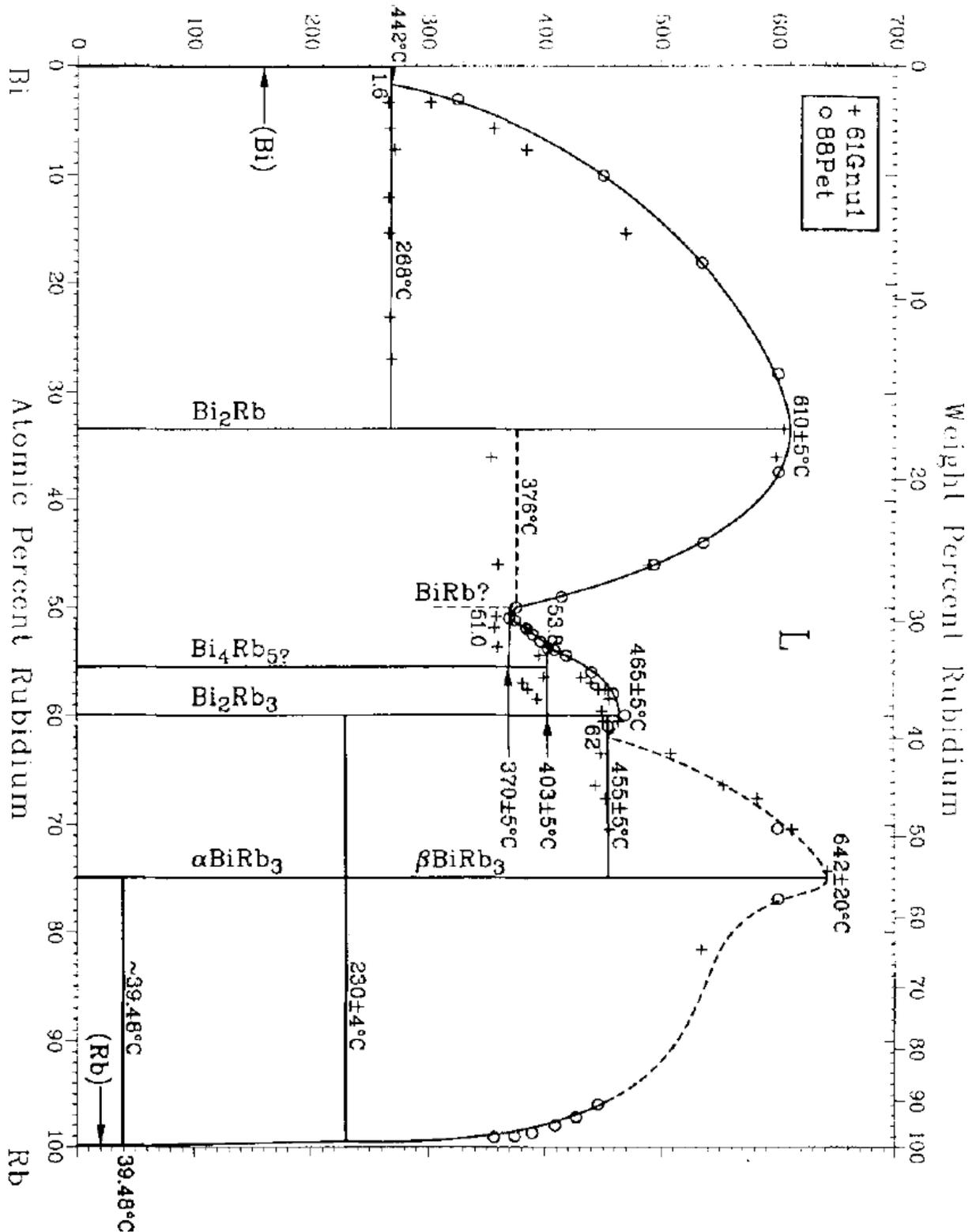


Abbildung A5.3.1: Das Phasendiagramm des Systems Rubidium-Bismut^[122]

A5.4 Das System Caesium-Bismut

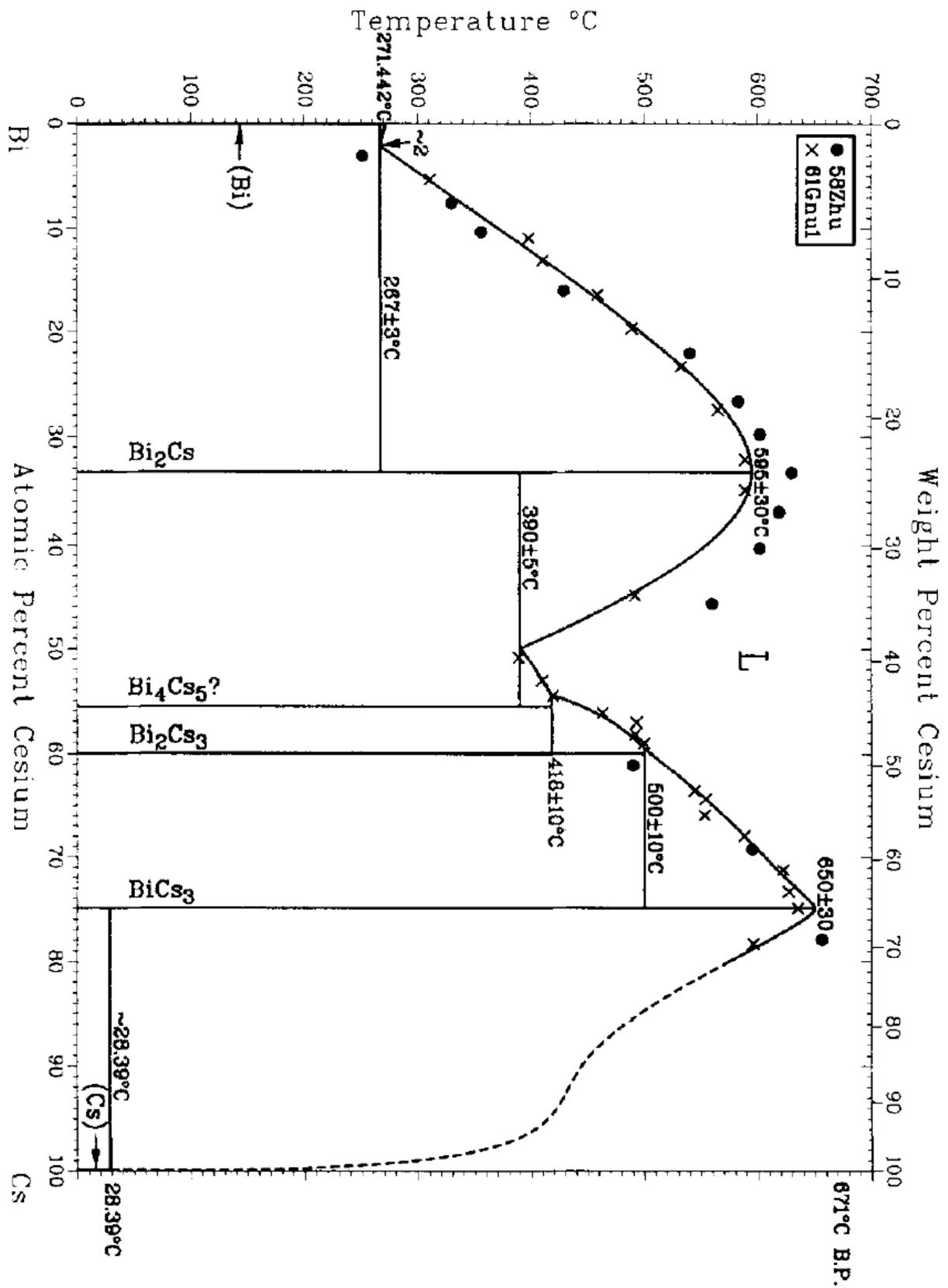


Abbildung A5.4.1: Das Phasendiagramm des Systems Caesium-Bismut^[123]

A5.5 Das System Strontium-Bismut

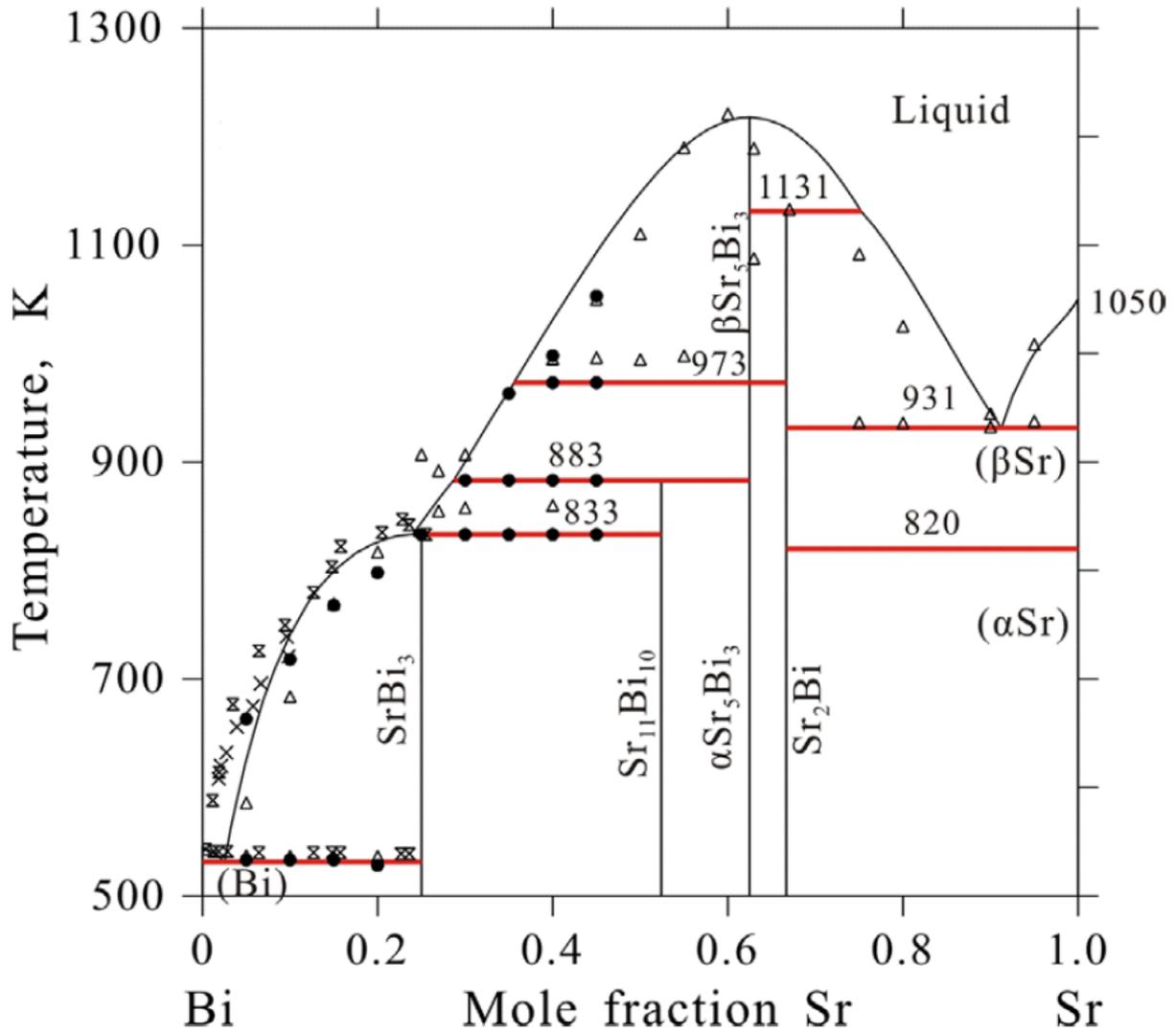


Abbildung A5.5.1: Das Phasendiagramm des Systems Strontium-Bismut^[124]

A5.6 Das System Barium-Bismut

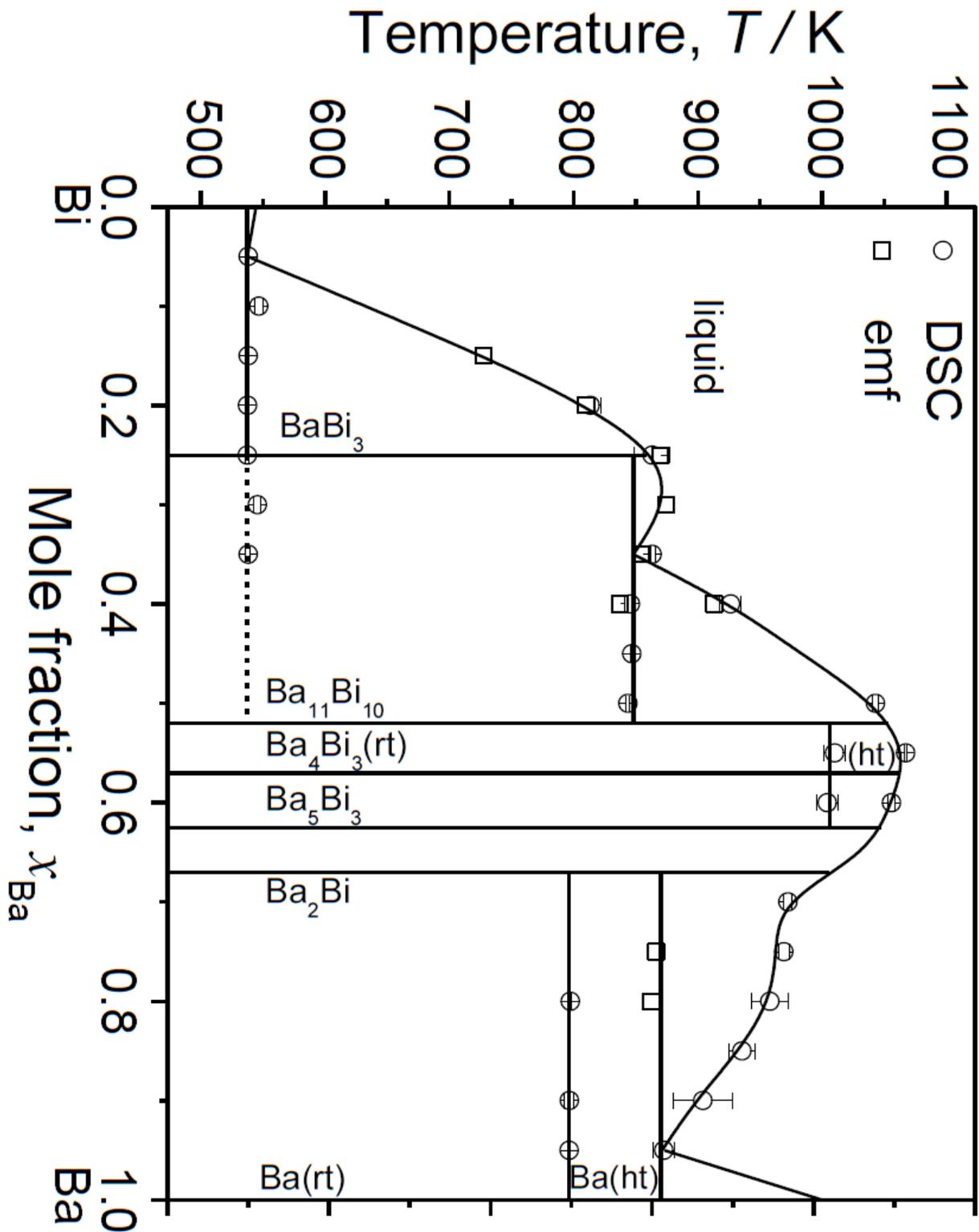


Abbildung A5.6.1: Das Phasendiagramm des Systems Barium-Bismut^[125]

A6: Sonstige Bilder

A6.1 Die Elementarzelle von $\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}$

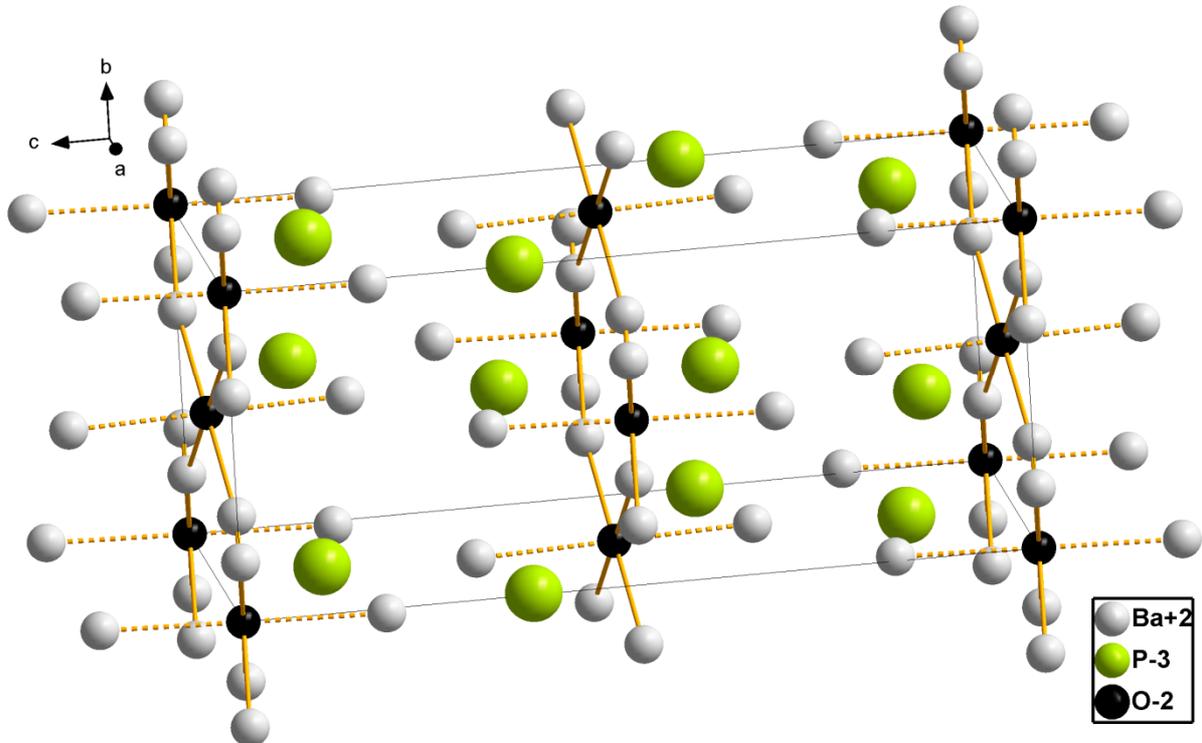


Abbildung A6.1.1: Erweiterte Elementarzelle von $\text{Ba}_4\text{P}_2\text{O}$ ^[80]. Das Strukturmotiv ist dem K_2NiF_4 -Typ sehr ähnlich, die Zelle ist allerdings leicht verzerrt. Die Atome sind als Kugeln mit einem willkürlichen Radius dargestellt.

A6.2 Die Elementarzelle von Na_6GaAs_3

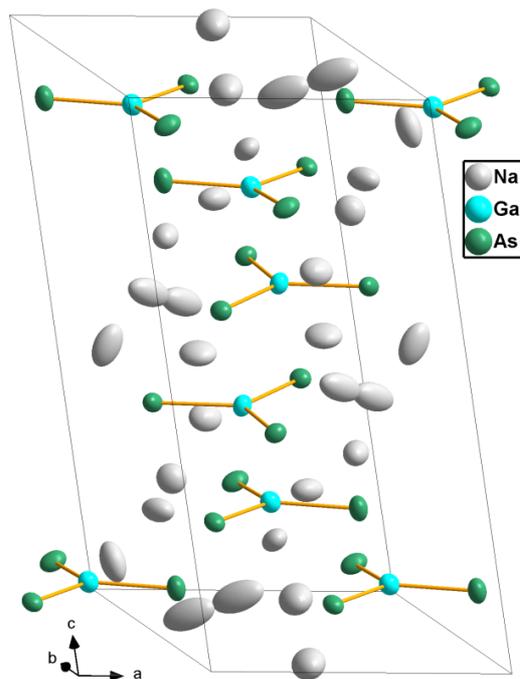


Abbildung A6.2.1: Erweiterte Elementarzelle von Na_6GaAs_3 . Diese Zintlphase enthält analoge $[\text{TrPn}_3]^{6-}$ -Anionen wie Rb_6AlBi_3 , kristallisiert aber in deutlich geringerer Symmetrie.

A6.3 Pulverdiffraktogramm von getempertem $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$

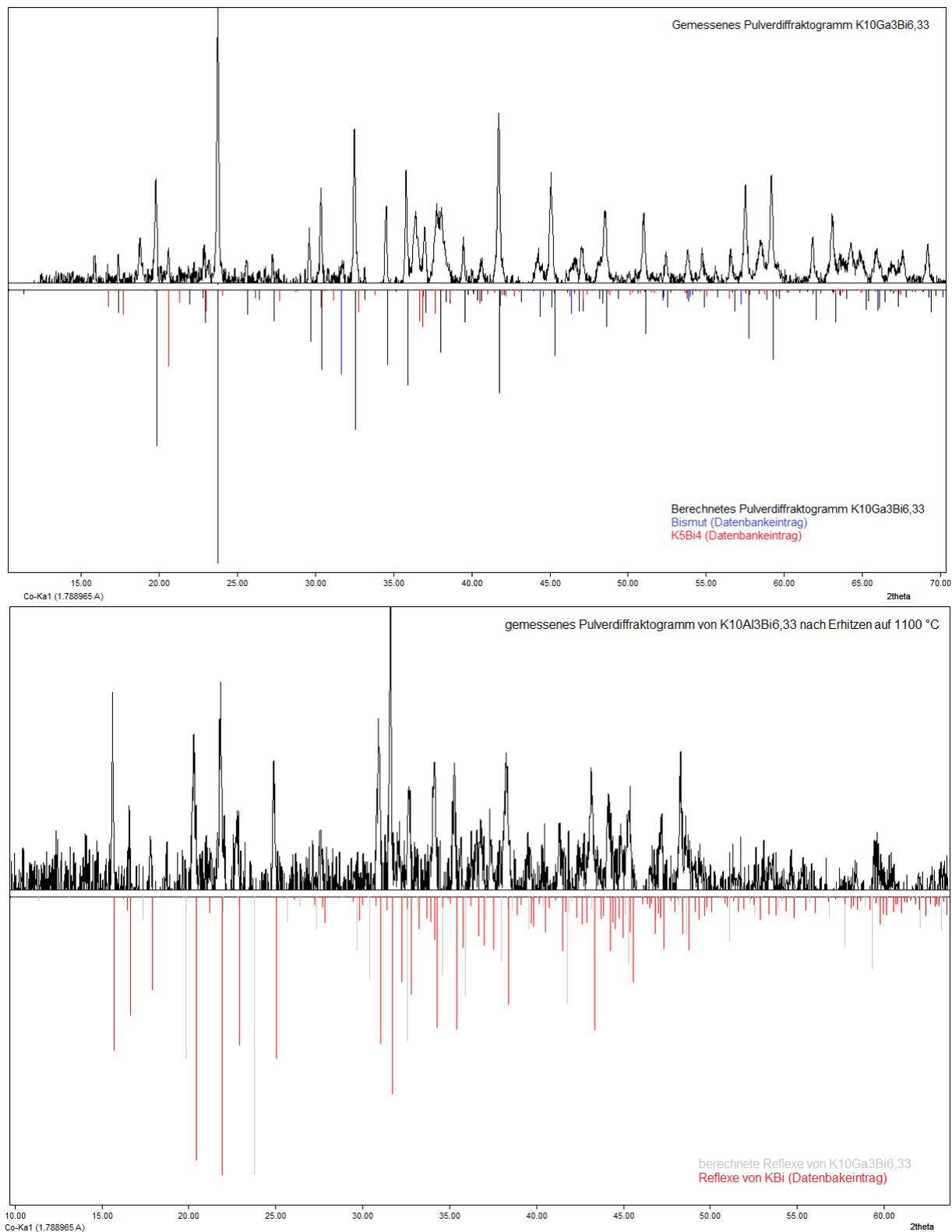


Abbildung A6.3.1: Pulverdiffraktogramm von $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ vor (oben) und nach (unten) dem Erhitzen auf $1150\text{ }^\circ\text{C}$. Zu erkennen ist, dass die ternäre Zintl-Phase $K_{10}Ga_3Bi_{6,33}$ zu der binären Phase $KBi^{[126]}$ und offenbar mindestens einer weiteren, amorphen Phase zerfallen ist. Es wurde eine Basislinienkorrektur durchgeführt.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Kauzlarich, *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**.
- [2] A. Joannis, *Ann. Chim. Phys.* **1906**, 7, 75.
- [3] E. Zintl., J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Physik. Chem.* **1931**, 154A, 1-46.
- [4] E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, 211, 113-131.
- [5] E. Zintl, A. Harder, S. Neumayer, *Z. phys. Chem.* **1931**, A154, 92.
- [6] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. phys. Chem.* **1932**, B16, 195.
- [7] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1941**, 17, 244–255.
- [8] W. Klemm, E. Busmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1963**, 319, 297.
- [9] E. Mooser, W. B. Pearson, *J. Chem. Phys.* **1957**, 26, 893.
- [10] W. B. Parson, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 1.
- [11] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742.
- [12] W. Blase, G. Cordier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619(7), 1161-1166.
- [13] G. Cordier, H. Schaefer, *Angew. Chem.* **1981**, 93(5), 474.
- [14] G. Cordier, H. Ochmann, H. Schaefer, *Rev. Chim. Miner.* **1984**, 21, 282-291.
- [15] S. Bobev, S. C. Sevov, *J. Solid State Chem.* **2001**, 163, 436-448.
- [16] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 1268-1272.
- [17] S. Bobev, J. Hullmann, T. Harmening, R. Pöttgen, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6049-6055.
- [18] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [19] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, 195, 310-311.
- [20] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45B, 277-282.
- [21] M. Somer, D. Thiery, M. Hartweg, L. Walz, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1990**, 193, 287-288.

- [22] H. G. von Schnering, M. Somer, K. Peters, W. Blase, G. Cordier, *Z. Kristallogr.* **1990**, *193*, 283-284.
- [23] W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 117-118.
- [24] M. Borna, J. Hunger, R. Kniep, *Z. Kristallogr.* **2010**, *225(2)*, 223-224.
- [25] A. Hammerschmidt, C. Jansen, J. Kueper, C. Puettmann, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1330-1337.
- [26] C. Puettmann, H. Diercks, B. Krebs, *Phosphorus Sulfur* **1992**, *65*, 1-4.
- [27] C. Jansen, J. Kueper, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1322-1329.
- [28] W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1992**, *199*, 279-280.
- [29] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 310-311.
- [30] M. Somer, D. Thiery, M. Hartweg, L. Walz, H. G. von Schnering, T. Popp, K. Peters, *Z. Kristallogr.* **1990**, *192*, 269-270.
- [31] M. Somer, K. Peters, T. Popp, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1990**, *192*, 273-74.
- [32] W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1993**, *206*, 145-146.
- [33] W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1993**, *206*, 141-142.
- [34] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2002**, *41(7)*, 1232-1234.
- [35] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43B*, 1538-1540.
- [36] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 285-286.
- [37] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 287-288.
- [38] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 293-294.
- [39] G. Cordier, H. Ochmann, H. Schaefer, *Rev. Chim. Miner.* **1984**, *21*, 282-291.
- [40] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 289-290.
- [41] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 105-106.
- [42] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 291-292.
- [43] O. Gourdon, F. Boucher, J. Gareh, M. Evain, C. J. O'Connor, J. Jung, *Acta Crystallogr.* **1996**, *52C*, 2963-2964.
- [44] W. Blase, G. Cordier, L. Poth, K. G. Weil, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 60.
- [45] T. L. T. Birdwhistell, E. D. Stevens, C. J. O'Connor, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3892-3894.

- [46] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 308-309.
- [47] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 306-307.
- [48] G. Cordier, H. Ochmann, H. Schaefer, *J. Less-Common Met.* **1986**, *119*, 291-296.
- [49] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 125-126.
- [50] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 105-106.
- [51] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 107-108.
- [52] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 111-112.
- [53] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 113-114.
- [54] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43B*, 1538-1540.
- [55] G. Cordier, H. Ochmann, H. Schaefer, *Rev. Chim. Miner.* **1985**, *22*, 58-63.
- [56] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6254-6257.
- [57] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *195*, 310-311.
- [58] W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Z. Kristallogr.* **1993**, *203*, 146-147.
- [59] G. Cordier, H. Ochmann, H. Schaefer, *Rev. Chim. Miner.* **1985**, *22*, 58-63.
- [60] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 295-296.
- [61] G. Cordier, H. Ochmann, H. Schaefer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *517*, 118-124.
- [62] G. Cordier, H. Ochmann, H. Schaefer, *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21*, 331-336.
- [63] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Kristallogr.* **1991**, *197*, 297-298.
- [64] S. Bobev, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2672-2675.
- [65] C. R. Peters, M. E. Milberg, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 229-234.
- [66] G. Cordier, H. Schaefer, M. Stelter, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39B*, 727-732.
- [67] Y. Ohashi, *Phys. Chem. Miner.* **1984**, *10*, 217-229.
- [68] K. E. Maass, *Z. anorg. allg. Chem.* **1970**, *374*, 1-18.
- [69] K. E. Maass, *Z. anorg. allg. Chem.* **1970**, *374*, 19.
- [70] M. Martinez-Ripoll, A. Haase, G. Brauer, *Acta Crystallogr.* **1973**, *29*, 1715-1717.
- [71] M. Martinez-Ripoll, A. Haase, G. Brauer, *Acta Crystallogr.* **1974**, *30B*, 2003-2004.
- [72] B. Eisenmann, K. Deller, *Z. Naturforsch.* **1975**, *30B*, 66-72.
- [73] B. Better, A. Huetz, G. Nagorsen, *Z. Metallkd.* **1976**, *67(2)*, 118-119.
- [74] D. Balz, K. Plieth, *Z. Elektrochem.* **1955**, *59*, 545-551.

- [75] Y. Wang, L. D. Calvert, E. J. Gabe, J. B. Taylor, *Acta Crystallogr.* **1977**, *33B*, 3122-3125.
- [76] W. N. Stassen, M. Sato, L. D. Calvert, *Acta Crystallogr.* **1970**, *26B*, 1534-1540.
- [77] Y. Wang, L. D. Calvert, J. B. Taylor, *Acta Crystallogr.* **1980**, *36B*, 220-221.
- [78] Ref. [5] in [80] W. Schmettow H. G. von Schnering, *Tagung der GdCh-Fachgruppe Festkörperchemie*, Giessen, **1978**.
- [79] F. Hulliger, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 125-131.
- [80] C. Hadenfeldt, H. U. Terschueren, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *597*, 69-78.
- [81] C. Hadenfeldt, H. O. Vollert, *J. Less-Common Met.* **1988**, *144*, 143-181.
- [82] U. Burkhardt, M. Wied, W. Hoenle, Y. Grin, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 13.
- [83] B. Eisenmann, H. Limartha, H. Schaefer, H. A. Graf, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35B*, 1518-1524.
- [84] C. Roehr, R. George, *Z. Kristallogr.* **1996**, *211*, 478-478.
- [85] H. Schaal, J. Nuss, W. Hoenle, Y. Grin, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 15.
- [86] M. Taplick, *Bachelorarbeit*, Universität Bonn, **2016**.
- [87] Q. X. Sheng, S. Bobev, *J. Alloy. Compd.* **2007**, *427*, 67-72.
- [88] M. Wied, J. Nuss, W. Hoenle, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **2011**, *226(4)*, 437-438.
- [89] J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637(13)*, 1975-1981.
- [90] W. Hoenle, H. Schaal, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1998**, *213*, 16.
- [91] R. Glaum, *Vortrag im Rahmen des Hemdsärmelkolloquiums*, Augsburg, **2017**.
- [92] M. Shikano, O. Ishiyama, Y. Inaguma, T. Nakamura, M. Itoh, *J. Solid State Chem.* **1995**, *120*, 238-243.
- [93] E. Vielhaber, R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* **1969**, *369*, 14-32.
- [94] M. E. Villafuerte-Castrejon, L. Bucio, A. Sanchez-Arjona, J. Duque, RR. Pomes, *Acta Crystallogr.* **2002**, *58C*, 69-70.
- [95] H. Mueller, R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* **1992**, *611*, 73-80.

- [96] T. Forst, *Bachelorarbeit*, Universität Bonn, **2017**.
- [97] ChemDraw, Version 15.1.0.144, PerkinElmer Informatics, **2017**.
- [98] K. Brandenburg, DIAMOND, Version 3.2k, Crystal Impact GbR, Bonn, **2014**.
- [99] Fachinformationszentrum Karlsruhe, *ICSD – Inorg. Cryst. Structure Database*, **2017**.
- [100] H. Putz, *Match2*, Crystal Impact, **2016**.
- [101] L. Spek, *PLATON*, Utrecht University, **2017**.
- [102] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, *45*, 849-854.
- [103] Programmpaket Fa. Stoe & Cie, *XPOW*, Version 1.05, Darmstadt, **1999**
- [104] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786-790.
- [105] G.M. Sheldrick, *SHELX-97, Programs for Crystal Structure Analysis*, Universität Göttingen, **1998**.
- [106] G. Gnutzmann, F. Dorn, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *309*, 210-225.
- [107] F. Emmerling, N. Laengin, D. Petri, M. Kroeker, C. Roehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 171-178.
- [108] E. Jette, F. Foote, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 605-616.
- [109] G. Brauer, E. Zintl, *Z. Phys. Chem.* **1937**, *37B*, 323-352.
- [110] F. Gascoin, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5177-5181.
- [111] K. Lejaeghere, V. van Speybroeck, G. Van Oost, S. Cottenier, *Crc. Cr. Rev. Sol. State* **2014**, *39(1)*, 1-24.
- [112] K. Deller, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31B*, 1550-1551.
- [113] W. Gerlach, *Z. Phys.* **1922**, *9*, 184-192.
- [114] H. Zachariasen, *Norsk Geol. Tidsskr.* **1927**, *9*, 310-316.
- [115] G. D. Brunton, H. Steinfink, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2301-2303.
- [116] R. J. Nelmes, D. R. Allan, M. I. McMahon, S. A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4081-4083.
- [117] H. Mueller Buschbaum, D. Chales de Beaulieu, *Z. Naturforsch.* **1978**, *33B*, 669-670.
- [118] B. Eisenmann, H. Jordan, H. Schaefer, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40B*, 1603-1606.
- [119] K. Pohl, *Naturwissenschaften* **1968**, *55*, 82-82.
- [120] J. Sangster, A. D. Pelton, *Journal of Phase Equilibria* **1991**, *12(4)*, 451-456.

- [121] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilib.* **1991**, *12*(1), 29-32.
- [122] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilib.* **1993**, *12*(3), 368-373.
- [123] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilib.* **1991**, *12*(4), 443-446.
- [124] Y. Wang, J. Xin, C. Chen, S. Liu, B. Hu, Y. Du, *CALPHAD*, **2014**, *45*, 49–54.
- [125] H. Okamoto, *Ba-Bi (Barium-Bismuth)*, 2nd ed., ASM International, **1990**.
- [126] F. Emmerling, N. Laengin, D. Petri, M. Kroecker, C. Roehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 171-178.

Danksagung

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Prof. Dr. Johannes Beck für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und ganz besonders für die in jeder Hinsicht große Freiheit bei der Forschung, die das Bearbeiten des exotischen aber umso spannenderen Themas der Pentelidgallate erst möglich gemacht hat.

Herrn Prof. Dr. Werner Mader danke ich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Prof. Dr. Arne Lützen und Frau Dr. Elisabeth Soergel möchte ich herzlich für ihre Gutachtertätigkeit danken.

Mein besonderer Dank geht auch an Dr. Jörg Daniels und Dr. Christian Landvogt für die Einkristall(unter)suchungen meiner sicherlich nicht immer dankbaren Proben sowie für stets sehr hilfsbereite und kompetente Beratung in röntgentechnischen Fragen.

Frank Forge und Dr. Ralf Weisbarth danke ich für die EDX-Messungen, ersterem auch für die ein oder andere spannende Schachpartie in den Laborpausen.

Volker Bendisch danke ich für die Aufnahme der mikroskopischen Kristallfotos sowie für die schnelle Hilfe bei technischen Problemen mit den Geräten.

Danke auch an 'meine' Bacheloranden Maria Taplick und Thomas Forst für die motivierte und äußerst selbstständige Arbeit.

Nicht vergessen möchte ich die Glasbläser, mechanische und elektronische Werkstätten, sowie die hilfsbereiten Mitarbeiter der zentralen Chemikalienversorgung.

Dank auch an den gesamten Arbeitskreis, insbesondere die Stammgäste der Kaffeerrunde, in der man sich über fachliche und auch persönliche Fragen in angenehmer Atmosphäre austauschen konnte.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Fachschaft Chemie danke ich für eine sowohl produktive als auch angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Meinem guten Freund Andreas Schmitz danke ich für die gemeinsame Studien- und Doktorandenzeit sowie für die zügige Durchsicht dieser Arbeit. Herzlichen Dank auch an alle, die durch ihre Beteiligung an Badminton, Schach, Kanutouren, Eifelseminaren, Festivals und sonstigen Aktivitäten in und um Bonn für Erholung und Ablenkung gesorgt haben.

Ganz besonders Danke ich meinen Eltern für die Unterstützung, die ich in allen Belangen erfahren durfte.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt,

- dass ich diese Arbeit ohne fremde Hilfe angefertigt und andere Hilfsmittel als die in der Dissertation angegebenen nicht benutzt habe; insbesondere, dass wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht worden sind,

- dass ich mich bis zu diesem Tage noch keiner Doktorprüfung unterzogen habe. Ebenso hat die von mir vorgelegte Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder einem ihrer Mitglieder vorgelegen,

- dass ein Dienststraf- oder Ehrengerichtsverfahren gegen mich weder geschwebt hat noch gegenwärtig schwebt.

Bonn, den 04. Januar 2018

Stephan Klos