

Umsetzung von Kaliumamalgamen mit Oxiden sowie
Beiträge zur Festkörperchemie binärer und ternärer
Pniktide aus Metallen der ersten und zweiten Gruppe

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Holger Hirt

geb. am 28.09.1969 in Koblenz

eingereicht beim Fachbereich 8

der Universität Siegen

Siegen, 2004

Prüfer:

1.	Prof. Dr. H. J. Deiseroth	Anorganische Chemie
2.	Prof. Dr. R. Trettin	Bau- und Werkstoffchemie
3.	Prof. Dr. H. Ihmels	Organische Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Juli 2004

urn:nbn:de:hbz:467-767

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1999 bis Juli 2004 in der Anorganischen Chemie, Fachbereich 8, an der Universität Siegen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. J. Deiseroth angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. J. Deiseroth für die Überlassung des Themas und die Unterstützung bei der Bearbeitung der vorliegenden Arbeit.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen der Anorganischen Chemie der Universität Siegen für die gute Zusammenarbeit.

Dieser Dank gilt besonders Dipl.-Chem. H. Mikus, Dipl.-Chem. E. Neumann, cand. chem. H. Otterbach, Dr. M. Panthöfer, Dr. C. Reiner, Dipl.-Chem. J. Schlirf und Dipl.-Chem. M. Schlosser für die stetige Hilfsbereitschaft, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. Für alle Hilfe im technischen Bereich danke ich Herrn Dipl.-Ing. W. Büdenbender.

Das wichtige Korrekturlesen übernahm, neben oben schon genannten Mitarbeitern, Frau C. Marhöfer. Meinen herzlichen Dank dafür.

Vor allen anderen möchte ich meiner Familie, besonders meinen Eltern Monika und Norbert sowie meiner Lebensgefährtin Michaela Arend für die ständige aufbauende Unterstützung, auch in schwierigen Situationen, danken. Ohne sie wäre dieses Studium nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	6
2	Experimenteller Teil	9
2.1	Präparationsmethode	9
2.2	Verwendete Chemikalien	10
2.3	Röntgenpulververfahren	11
2.4	Einkristallstrukturanalyse	13
2.5	Thermische Analyse	14
2.6	Bandstruktur- und Zustandsdichterechnungen	14
3	Umsetzung von Kaliumamalgamen mit Oxiden	15
3.1	Motivation und Ausgangsstoffe	15
3.2	Einleitende Umsetzungen	18
3.2.1	Umsetzungen bei 470 K	18
3.2.2	Umsetzungen bei 670 K	24
3.2.2.1	Umsetzung zu der ternären Verbindung K_2HgO_2	24
3.2.2.2	Zersetzung des Kaliumoxids und Umsetzung des dabei entstandenen Kaliums mit dem zweiten Edukt	25
3.2.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse bei 670 K	28
3.3	Ausgewählte Einwaagen auf dem quasibinären Schnitt K_2O -„ Hg_2O “	31
3.3.1	Schnitt K_2O -„ Hg_2O “ bei 470 K	31
3.3.2	Schnitt K_2O -„ Hg_2O “ bei 670 K	38
3.3.3	Zusammenfassung aller Ergebnisse auf dem quasibinären Schnitt K_2O -„ Hg_2O “	40
3.4	Ausgewählte Einwaagen auf dem quasibinären Schnitt K_2O - HgO	42
3.5	Zusammenfassung aller Ergebnisse	45
4	Trialkalimetallpniktide	46
4.1	Einführung	46
4.1.1	Stand der Forschung und Eigenschaften der Verbindungsklasse	50
4.1.2	Strukturchemie der Trialkalimetallpniktide	50
4.1.2.1	Die Li_3Bi -Struktur	51
4.1.2.2	Die Na_3As -Struktur	51
4.1.2.2.1	<i>Strukturmodell nach Zintl</i>	51

	4.1.2.2.2	<i>Strukturmodell nach Range</i>	53
	4.1.2.2.3	<i>Kristallographischer Zusammenhang zwischen den Strukturvorschlägen von Zintl und Range</i>	55
4.2		Einkristallstrukturanalyse an α -K ₃ Bi	58
	4.2.1	Stand der Forschung	58
	4.2.2	Präparation von α -K ₃ Bi	58
	4.2.3	Röntgenbeugungsanalyse am mikrokristallinen Pulver	59
	4.2.4	Einkristallstrukturanalyse	61
	4.2.4.1	Einkristallstrukturanalyse am CAD4 mit Silberstrahlung	62
	4.2.4.2	Diskussion der Ergebnisse aus der CAD4-Messung (Ag-Strahlung)	63
	4.2.4.3	Einkristallstrukturanalyse am IPDS mit Molybdänstrahlung	65
	4.2.4.4	Diskussion der Ergebnisse aus der IPDS-Messung (Mo-Strahlung)	66
	4.2.5	Die K ₃ Bi-Struktur	70
	4.2.5.1	Beschreibung des trigonal koordinierten Kaliums	71
	4.2.5.2	Beschreibung des tetraedrisch koordinierten Kaliums	73
	4.2.6	Bandstruktur- und Zustandsdichterechnungen	75
4.3		Hochtemperatur-Einkristallstrukturanalyse an α -K ₃ Bi	77
	4.3.1	Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen am mikrokristallinen Pulver bis 470 K	77
	4.3.2	K ₃ Bi-Einkristallmessung bei 370 K am IPDS mit Molybdänstrahlung	79
	4.3.2.1	Vergleich der Atomlagen bei 370 K mit der Raumtemperaturmessung	80
	4.3.2.2	Vergleich der anisotropen Temperaturfaktoren	83
	4.3.3	K ₃ Bi-Einkristallmessung bei 470 K am IPDS mit Molybdänstrahlung	84
	4.3.3.1	Strukturlösung in P6 ₃ /mmc	86
	4.3.3.2	Strukturlösung in P6 ₃ cm	86

4.3.3.3	Vergleich der anisotropen Temperaturfaktoren für die K_3Bi Hochtemperatur-Einkristallmessungen in $P6_3cm$	91
4.3.4	Zusammenfassung	92
4.4	Einkristallstrukturanalyse an Cs_3As	93
4.4.1	Stand der Forschung und Motivation	93
4.4.2	Präparation von Cs_3As	93
4.4.3	Röntgenbeugungsanalyse des mikrokristallinen Pulvers	93
4.4.4	Diffraktometerdaten und Strukturverfeinerung	94
4.4.4.1	Vergleich der Atomlagen von K_3Bi und Cs_3As	97
4.4.5	Die Cs_3As -Struktur	99
4.4.5.1	Die hexagonal dichteste Packung	99
4.4.5.2	Beschreibung der trigonal koordinierten Alkalimetallatome	101
4.4.5.3	Beschreibung der tetraedrisch koordinierten Alkalimetallatome	103
4.4.6	Bandstruktur- und Zustandsdichterechnungen	105
4.4.7	Zusammenfassung	107
4.5	Untersuchungen zur Phasenumwandlung der hexagonalen Trialkalimetallpniktide	108
4.5.1	Einleitung	108
4.5.2	K_3Bi Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen am mikrokristallinen Pulver	108
4.5.2.1	Messparameter und Diffraktogramme	108
4.5.2.2	Ergebnis	111
4.5.2.3	Kristallstruktur von $\beta-K_3Bi$	113
4.5.3	Na_3Bi Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen am mikrokristallinen Pulver	115
4.5.3.1	Messparameter und Diffraktogramme	115
4.5.3.2	Ergebnis	116
4.5.4	Cs_3As Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen am mikrokristallinen Pulver	118
4.5.4.1	Messparameter und Diffraktogramme	118
4.5.4.2	Ergebnis	119

4.5.5	Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen an mikrokristallinen Pulvern der hexagonalen Trialkalimetallpniktide K_3As und Rb_3As	120
4.6	Ternäre Trialkalimetallpniktide	121
4.6.1	Präparation	121
4.6.2	Ternäre A_3B -Phasen der Form AA'_2B und $A_2A'B$ mit $A, A' =$ Alkalimetall und $B =$ Pentel	121
4.6.2.1	Einführung	121
4.6.2.2	Versuche und Ergebnisse	123
4.6.3	Ternäre Phasen der Form A_6BB' mit $A =$ Alkalimetall und $B, B' =$ Pentel	129
4.6.3.1	Einführung	129
4.6.3.2	Versuche und Ergebnisse	129
4.6.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Darstellung ternärer Trialkalimetallpniktide	135
5.	Alkalimetall-Erdalkalimetallpniktide	136
5.1	Einleitung	136
5.2	Stand der Forschung	136
5.3	Untersuchung der Möglichkeit einer Strukturvorhersage auf Basis bereits charakterisierter Verbindungen	138
5.4	Präparation neuer AEB-Phasen	140
5.5	Die Verbindung $KCaBi$	141
5.5.1	Strukturprognose für $KCaBi$	141
5.5.2	Einkristallstrukturanalyse an $KCaBi$	141
5.5.3	Strukturbeschreibung	144
5.5.4	Bandstruktur- und Zustandsdichterechnungen	148
5.6	Die Verbindung $NaBaBi$	150
5.6.1	Strukturprognose für $NaBaBi$	150
5.6.2	Einkristallstrukturanalyse an $NaBaBi$	150
5.6.3	Strukturbeschreibung	152
5.6.4	Bandstruktur- und Zustandsdichterechnungen	157
5.7	Röntgenbeugungsuntersuchungen an mikrokristallinen Pulvern weiterer AEB-Phasen	159
5.7.1	Röntgenpulveruntersuchungen an $KCaSb$	159

5.7.2	Röntgenpulveruntersuchungen an NaCaBi	160
5.7.3	Röntgenpulveruntersuchungen an LiBaBi	163
5.8	Zusammenfassung	165
6	Literatur	166
7	Anhang	174
7.1	Einkristallstrukturanalyse an K_5Bi_4	174
7.1.1	Einleitung	174
7.1.2	Diffraktometerdaten und Strukturverfeinerung	175
7.1.3	Strukturbeschreibung	177

1 Einleitung und Problemstellung

Die Suche nach Verbindungen mit besonderen elektrischen Eigenschaften ist bis in die heutige Zeit ein aktuelles Thema mit hohem Anwendungsbezug. Eine Verbindungsgruppe, die solche Eigenschaften zeigt, sind die Trialkalimetallpniktide. Nach ihrer ersten Darstellung und Identifizierung vergingen jedoch noch ca. 20 Jahre, bis Spicer 1956 erste Untersuchungen hinsichtlich der Photoemission, Photoleitfähigkeit und Absorption veröffentlichte. In den sechziger Jahren häuften sich die Publikationen zu diesem Thema. Danach weisen nach Sommers Untersuchungen aus dem Jahr 1966 besonders die kubischen Trialkalimetallpniktide, wie z.B. β -K₃Sb (Halbleiter vom p-Typ, Bandlücke 1.4 eV), eine hohe photoelektrische Empfindlichkeit auf. Praktische Anwendung findet diese Verbindungsgruppe (auch Alkalimetallpniktide der Form (AA')₃B, mit A, A' = Alkalimetall, B = Pentel) als Photokathodenmaterial in Infrarotsichtgeräten (S1-Photokathode) und CCD-Kameras (Charge-Coupled Device), wie an der folgenden Darstellung zu sehen ist.

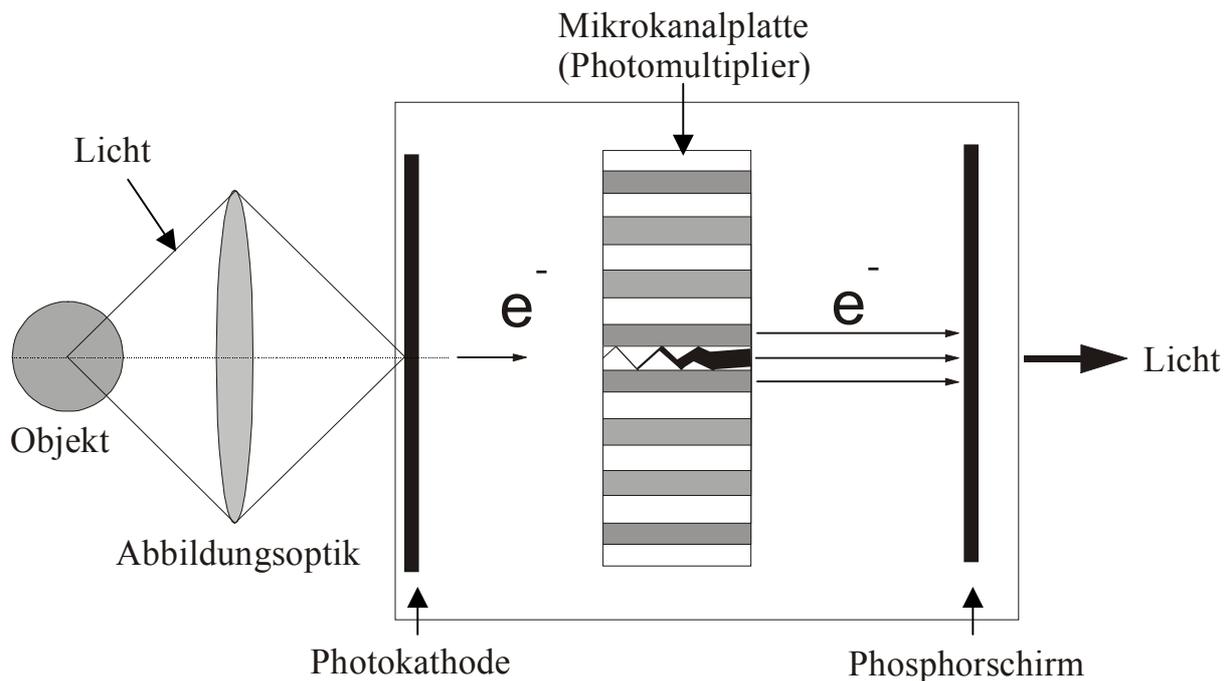


Abb. 1.1: Aufbau einer Bildverstärkereinheit in CCD-Kameras, modifiziert nach einer Vorlage aus www.pco.de (siehe auch Kap. 6)

Die Photokathode besteht aus einer dünnen Schicht eines photoelektrischen Materials mit niedriger Austrittsarbeit für Elektronen. Das vom Objekt kommende Licht trifft auf die Photokathode und bewirkt ein Austreten von Photoelektronen, die auf die Mikrokanalplatte hin beschleunigt und dort vervielfältigt werden. Kameras mit diesem Aufbau verstärken das

vorhandene Licht bis zu 100000fach, es können sogar einzelne Photonen nachgewiesen werden.

Besonders interessante Eigenschaften zeigt auch die verwandte Verbindungsgruppe der Trialkalimetallfulleride (A_3C_{60} , mit $A = K, Rb$) [Stephens, 1991]. Die C_{60} -Moleküle bilden die kubisch dichteste Kugelpackung und die Alkalimetallatome besetzen sämtliche Oktaeder- und Tetraederlücken. Diese Verbindungen zeigen metallisches Verhalten und werden bei $T_c = 19.3 \text{ K}$ (K_3C_{60}) und $T_c = 29.5 \text{ K}$ (Rb_3C_{60}) supraleitend, was vor der Entdeckung der Hochtemperatur-Supraleiter revolutionär hohe Sprungtemperaturen (T_c) waren.

Diese Verbindungsklasse der Trialkalimetallpniktide mit den zuvor beschriebenen besonderen Eigenschaften bildet einen Schwerpunkt der Promotion und wird im zweiten Teil der Dissertation behandelt.

Die Forschungsarbeiten des ersten Themenkomplexes basieren auf Simons partiellen Oxidationsversuchen von Kaliumamalgamen durch einen genau dosierten Sauerstoffstrom mit Hilfe des OXYLYT-Systems aus dem Jahr 1998. Davon ausgehend sollten nun Kaliumamalgame mit den Sauerstoffträgern Quecksilber(II)oxid und Kaliumoxid umgesetzt werden. Besondere Aufmerksamkeit wurde hier den quasibinären Schnitten $K_2O - \text{Hg}_2O$ und $K_2O - HgO$ geschenkt, mit dem Ziel, neue ternäre Kalium-Quecksilber(I)- und Kalium-Quecksilber(II)oxide zu synthetisieren.

Darüber hinaus sollte im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms "Reaktivität von Festkörpern" Aussagen über Reaktivität, Reaktionsverlauf und eventuelle Zwischenprodukte bei der partiellen Oxidation von Kaliumamalgamen gemacht werden.

Die Trialkalimetallpniktide wurden in jüngerer Zeit, etwa von Range 1994 und von Kerber 1997, hinsichtlich eines neuen Strukturmodells untersucht. Dieses Modell sollte mit neuen Messmethoden und bisher nicht verwendeter Röntgenstrahlung verifiziert werden.

Bereits 1963 führten Sands, Wood und Ramsey Untersuchungen zur Phasenumwandlung von K_3Bi bei höherer Temperatur durch. Ihre Ergebnisse legen die Möglichkeit nahe, dass auch andere Trialkalimetallpniktide in einer Hochtemperaturmodifikation kristallisieren. Hochtemperaturpulver- und Hochtemperatureinkristallmessungen sollen Klarheit auf diesem Gebiet schaffen.

In diesem Zusammenhang steht auch die Klärung der Frage nach neuen Verbindungen in den ternären Systemen $K-Li-Bi$, $K-Li-P$, $K-Li-As$, $K-Li-Sb$ und $Li-Na-Sb$. Zwar sind schon

Verbindungen des Typs AA_2B ($A = \text{Alkalimetall}$, $B = \text{Pentel}$) bekannt, dabei handelt es sich jedoch meist um Kalium-Natrium-Pentele.

Die Substitution von zwei Alkalimetallatomen durch ein Erdalkalimetallatom führt zu dem Bereich der Alkali-Erdalkalimetallpniktide (AEB-Phasen: $A = \text{Alkalimetall}$, $E = \text{Erdalkalimetall}$, $B = \text{Pentel}$). Bisherige Veröffentlichungen behandelten stets einzelne Verbindungen aus diesem Bereich. Die vorliegende Arbeit hat bezüglich dieses Themenkomplexes zum Ziel, bis dato gewonnene Erkenntnisse zu einer allgemeingültigen Strukturvorhersage zusammenzufassen und diese durch Strukturuntersuchungen neuer Verbindungen zu bestätigen.

2 Experimenteller Teil

2.1 Präparationsmethode

Da alle in dieser Arbeit beschriebenen Produkte, und zum Teil auch die Edukte, stark feuchtigkeits- und luftempfindlich sind, mussten alle Arbeiten unter Schutzgas erfolgen.

Hierzu stand eine Handschuhbox der Firma Braun; München vom Typ MB 150 B-G-I zur Verfügung, die mit Argon 4.8 (99.998% Ar) als Schutzgas betrieben wurde. Durch konstante Umluftbewegung über ein Molekularsieb lag der Wassergehalt bei weniger als 0.5 ppm H₂O. Die regelmäßige Regeneration des Schutzgases mit Hilfe eines Cu-Katalysators senkte den Sauerstoffgehalt auf ca. 1 ppm.

Aufgrund der hohen Reaktivität einiger Edukte (Alkali-/Erdalkalimetalle) gegenüber Normal- und Quarzglas war es notwendig geeignete Reaktionsgefäße zu finden, die sich diesem reaktiven Metallen gegenüber als inert erwiesen. Hier bewährte sich die Präparation in Ampullen aus V2A-Stahlrohren mit einer Wandstärke von 1 mm und einem Durchmesser von 10 mm bei einer Länge von ungefähr 70 mm. Vor der Einwaage wurde ein Ende zusammengepresst und anschließend luftdicht unter Argon im Lichtbogen verschweißt. Diese Methode und der Aufbau der Schweißapparatur sind in den Dissertationen von Strunck [Strunck, 1988] und Kerber [Kerber, 1997] beschrieben.

Nach der Einwaage der Gesamtmasse von ca. 1.5 g wurden die Stahllampullen noch in der Glovebox mit einem Schraubstock verschlossen, ausgeschleust und unter Schutzgas im Lichtbogen luftdicht verschweißt.

Zur Bildung einer homogenen Schmelze wurde das Reaktionsgefäß in eine Quarzampulle überführt, evakuiert und im Röhrenofen für einen Tag erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Stahllampulle in der Trockenbox geöffnet, die Probe mit einem Mörser homogenisiert, auf die gleiche Weise wie oben beschrieben verschlossen und in einer evakuierten Sicherheits-Quarzampulle vier Wochen getempert. Die entsprechenden Temperaturen werden bei der jeweiligen Beschreibung der Verbindung angegeben.

2.2 Verwendete Chemikalien:

Tabell 2.1: Chemikalien

Chemikalie	Hersteller	Form	Reinheit
Quecksilber	Degussa	flüssig	99.999%
Quecksilber(II)oxid	Baker	Pulver	99.99%
Kaliumoxid	eigene Herstellung	Pulver	> 95% (röntgenographisch rein)
KHg	eigene Herstellung	Pulver	> 95% (röntgenographisch rein)
KHg ₂	eigene Herstellung	Pulver	> 95% (röntgenographisch rein)
Lithium	Aldrich	Stange	99.95%
Natrium	Aldrich	Stange	99%
Kalium	Aldrich	Stange	99.95%
Cesium	MPI-Stuttgart	Ampulle	> 99.9%
Calcium	Aldrich	Stange	99%
Barium	Alfa Aesar	Stange	99+%
Bismut	Heraeus	Kugeln	99.999%

Arsenpulver (Hersteller: Ventrom, Reinheit: unbekannt) wurde vor dem Gebrauch bei 670 K in einer mittig verengten Quarzampulle zur Reinigung sublimiert. Dabei wurde die Lage der Ampulle so gewählt, dass etwa ein Drittel aus dem Röhrenofen herausragte. Bei ca. 620 K sublimiert Arsenoxid und kondensiert in Form weißer Kristalle im kalten Teil der Ampulle. Das nach 24 Stunden im heißen Teil zurückbleibende reine Arsen wurde für die Umsetzungen verwendet.

2.3 Röntgenpulververfahren

Zur Phasenanalyse und zur Bestimmung der Metrik neuer Verbindungen war die Anwendung von Röntgenpulververfahren von großer Bedeutung. Hierfür wurde das Gerät StadiP der Firma Stoe, Darmstadt, mit modifizierter Debye-Scherrer-Geometrie, Germaniummonochromator und Kupferfeinfokusröhre als Strahlungsquelle eingesetzt. Die Detektion erfolgte mit einem ortsempfindlichen Detektor der gleichen Firma.

Durch die Luftempfindlichkeit konnten die Proben nur in luftdicht verschlossenen Kapillaren (Innendurchmesser zwischen 0.2 mm und 0.5 mm) vermessen werden. Das Befüllen der Kapillaren erfolgte stets innerhalb der Glovebox, ebenso das Verschließen mit einer glühenden Platindrahtschlinge. Zum Teil war bedingt durch den großen Absorptionskoeffizienten der beteiligten Atome eine Verdünnung (~ doppelte Probenmenge) der gemörserten Produkte mit einem Pulver aus zerstoßenem Markröhrchenglas notwendig. Für die Hochtemperaturmessungen wurde ein Aufsatz der Firma Huber verwendet.

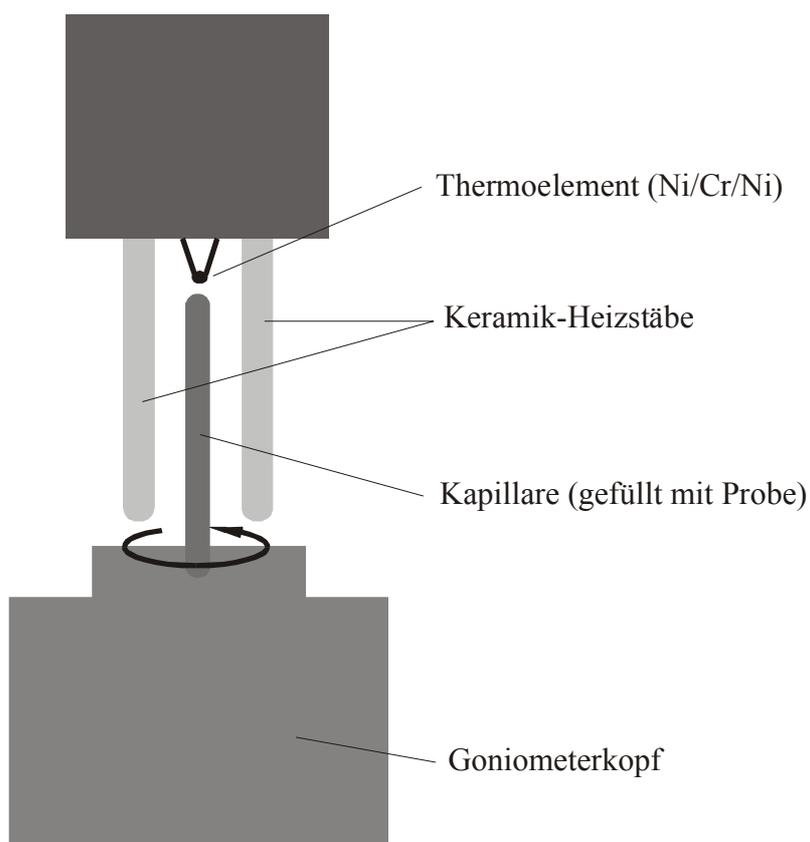


Abb. 2.1: Aufbau des Hochtemperaturaufsatzes der Firma Huber

Der Aufsatz muss so justiert sein, dass sich das Thermoelement ungefähr 1 mm über dem vollständig gefüllten Markröhrchen befindet, und die Keramik-Heizstäbe den Beugungs-

bereich des Röntgenstrahls nicht verdecken. Dies führt allerdings zu einer aufbaubedingten Messbereichseinschränkung oberhalb von $2\theta \sim 60^\circ$. Der Temperaturfehler liegt für diesen Heizaufsatz bei $\pm 2\%$.

Zur Auswertung der Pulverdiffraktogramme wurde das Programmsystem der Firma Stoe Visual X^{POW} [STOE WinXPOW, 2000] verwendet.

Die erste Hochtemperaturmessung an mikrokristallinem K_3Bi wurden mit der Simon-Hochtemperaturkamera FR 553 der Firma ENRAF NONIUS (Delft), Kupferfeinfokusröhre und Hubermonochromator durchgeführt. Mit Hilfe eines Temperaturprogramms ist es möglich, Filmvorschub und Proben temperatur so zu regeln, dass der Röntgenfilm ein temperaturabhängiges Beugungsbild zeigt.

Die Simon-Hochtemperaturkamera basiert auf der Geometrie des Guinierverfahrens.

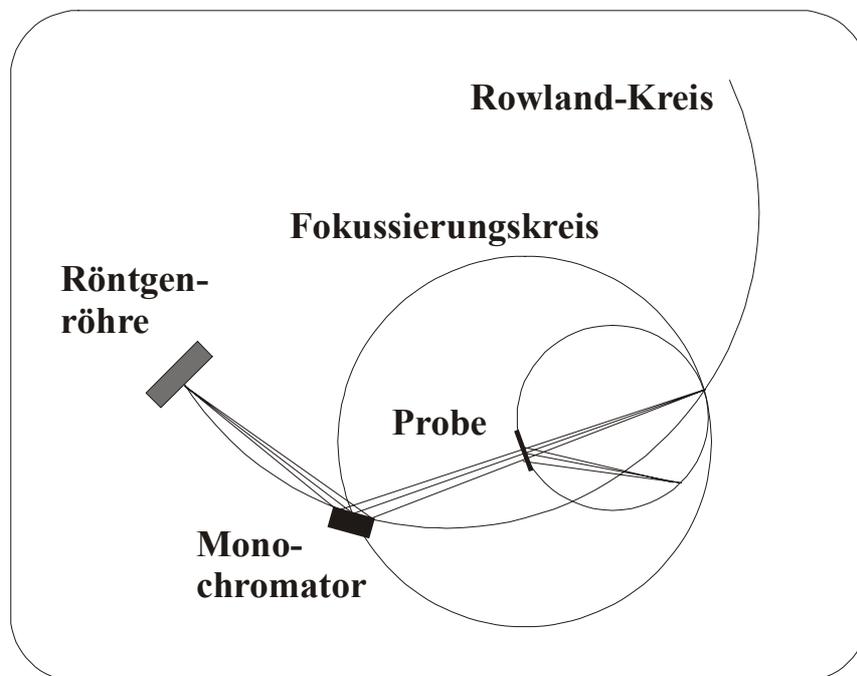


Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Guiniermethode

Grundsätzlich werden in dieser Arbeit die gemessenen Diffraktogramme mit positiver Intensität und die berechneten mit negativer Intensität dargestellt.

2.4 Einkristallstrukturanalyse

Für die Datensammlungen zur Röntgeneinkristallstrukturanalyse wurden zwei Einkristalldiffraktometer mit unterschiedlicher Geometrie und Wellenlänge verwendet. Das automatische Vierkreisdiffraktometer CAD4 mit Kappa-Geometrie der Firma ENRAF-NONIUS (Delft) unter Verwendung monochromatischer $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 56.08 \text{ pm}$) fand Anwendung bei der Lösung von Kristallstrukturen aus Atomen mit hoher Elektronenzahl.

Tabelle 2.2: Massenschwächungskoeffizient μ/ρ (g^{-1}cm^2) für verschiedene Wellenlängen [Victoreen, 1949]

	$\text{AgK}\alpha$ ($\lambda = 56.08 \text{ pm}$)	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$)
Kalium	8.05	16.7
Bismut	78.1	145

Der geringere Massenschwächungskoeffizient bei Verwendung von Strahlung mit kleinerer Wellenlänge bedeutet eine geringere Absorption und eine höhere Auflösung ($\lambda/\sin\Theta$). Dadurch sind auch Reflexe mit sehr niedriger Intensität noch detektierbar.

Für die empirische Absorptionskorrektur wurde ein psi-Scan durchgeführt, bei dem zehn Reflexe mit großem chi-Winkel ($\chi > 70^\circ$) mit verschiedenen phi-Winkeln ($0^\circ < \varphi < 360^\circ$, in 10° - Schritten) gemessen wurden.

Alternativ wurden Intensitäten mit einem Einkreis-Einkristalldiffraktometer (IPDS) mit Flächendetektor der Firma Stoe (Darmstadt) unter Verwendung monochromatischer $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073 \text{ pm}$) und Graphiteinkristall als Monochromator bestimmt.

Intensitätsverfälschungen infolge von Absorptionseffekten wurden mit einer Oberflächenoptimierung unter Zuhilfenahme eines ausreichend großen Satzes symmetrieäquivalenter Reflexe numerisch korrigiert.

Zur Datenreduktion, Oberflächenoptimierung sowie zur Verfeinerung der Strukturen wurden die Programme X-RED [STOE X-RED, 1997], X-SHAPE [STOE X-SHAPE, 1997] und SHELX-97 [Sheldrick, 1997] verwendet.

Die graphische Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm DIAMOND [Brandenburg, 2001].

2.5 Thermische Analyse

Zur Messung des thermischen Verhaltens kam die Methode der Differential Scanning Calorimetrie (DSC) zur Anwendung, da hier mit teflonbeschichteten Aluminiumtiegel Probenräger zur Verfügunq standen, die durch Kaltverschweißung luftdicht verschließbar waren und nicht mit der Probe reagierten. Ein Nachteil war jedoch der begrenzte Einsatz der Teflontiegel für Temperaturen bis ~ 670 K. Im Diagramm besitzen endotherme Effekte positive und exotherme negative Vorzeichen. Die für höhere Temperaturen geeignete Differenz Thermoanalyse (DTA) kam wegen der hohen Reaktivität der Proben gegenüber den verwendeten Quarzampullen nicht zum Einsatz.

Das verwendete Gerät vom Typ DSC L63 stammte wie auch die Auswertungssoftware von der Firma Linseis (Selb). Der Hersteller der teflonbeschichteten Aluminiumtiegel war die Firma STA in München.

2.6 Bandstruktur- und Zustandsdichterechnungen

Die Bandstrukturen und Zustandsdichten in dieser Arbeit wurden mit dem Programm TB-LMTO-ASA [Krier, 1995] durchgeführt.

Für die Rechnung wurde das lokale Barth-Hedin Austausch-Korrelationspotential verwendet [Barth, 1972].

Die in dieser Arbeit erwähnten "empty-spheres" sind mit Elektronen besetzte Sphären (Basisfunktionen in der Rechnung), die kein Kernpotential besitzen und den Überlapp der Atomfunktionen ("atomic-spheres") minimieren.

3 Umsetzung von Kaliumamalgamen mit Oxiden

3.1 Motivation und Ausgangsstoffe

Das Phasensystem Kalium/Quecksilber wurde bereits Ende der neunziger Jahre von E. Biehl in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. H.-J. Deiseroth nahezu vollständig aufgeklärt [Biehl, 1998]. Sämtliche Kaliumamalgame sind jedoch stark feuchtigkeitsempfindlich und zersetzen sich innerhalb von Sekunden zu Kaliumhydroxid, Quecksilber und Wasserstoff.

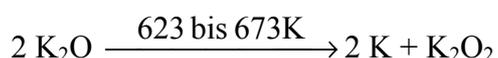


Bisherige Beobachtungen legen allerdings den Schluss nahe, dass die Umsetzungen der Amalgame mit trockenem Sauerstoff bzw. HgO und Kaliumoxiden bei moderaten Temperaturen weniger stürmisch erfolgen und zu neuen Verbindungen der Form $\text{K}_x\text{Hg}_y\text{O}_z$ führen könnten. Zu diesem Zweck wurden in der Arbeitsgruppe zeitgleich Oxidationsversuche mit genau definiertem Sauerstoffpartialdruck (OXYLIT) [Simon, 1998] und Kaliumperoxid durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun die Reaktivität der Kaliumamalgame bei der Umsetzung mit K_2O und HgO mit Hilfe röntgenographischer und thermischer Methoden untersucht werden.

Für die Umsetzung wurden die einfach darstellbaren und kongruent schmelzenden Amalgame KHg und KHg_2 verwendet (KHg: 451 K, KHg_2 : 552 K [Biehl, 1998]). Die Darstellung dieser Edukte erfolgte durch Umsetzung der Elemente in einer Stahllampulle und anschließendes Tempern bei zwei Drittel der Schmelztemperatur. Als Produkt erhielt man im Falle von KHg einen goldmetallisch glänzenden im Falle von KHg_2 einen violettmetallisch glänzenden Regulus. Die Reguli sind nach röntgenographischen Pulveruntersuchungen und DSC-Messungen einphasig.

KHg kristallisiert triklin in einem eigenen Strukturtyp [Biehl, 1996], α - KHg_2 orthorhombisch im CeCu_2 -Typ [Biehl, 1994].

Die Verbindung K_2O kristallisiert im Antifluoridtyp [Gmelin, 1974] und wurde durch Umsetzung von KO_2 und Kalium im Argongegenstrom erhalten. Kaliumoxid ist stark hygroskopisch und muß in der Glovebox gehandhabt werden. Die Verbindung zersetzt sich bei 623 K zu Kalium und K_2O_2 [Gmelin, 1974; Brauer, 1975].



Für die eigenen Umsetzungen wurde Kaliumoxid durch mehrtägige Reaktion von KO_2 mit Kalium bei 523 K erhalten.

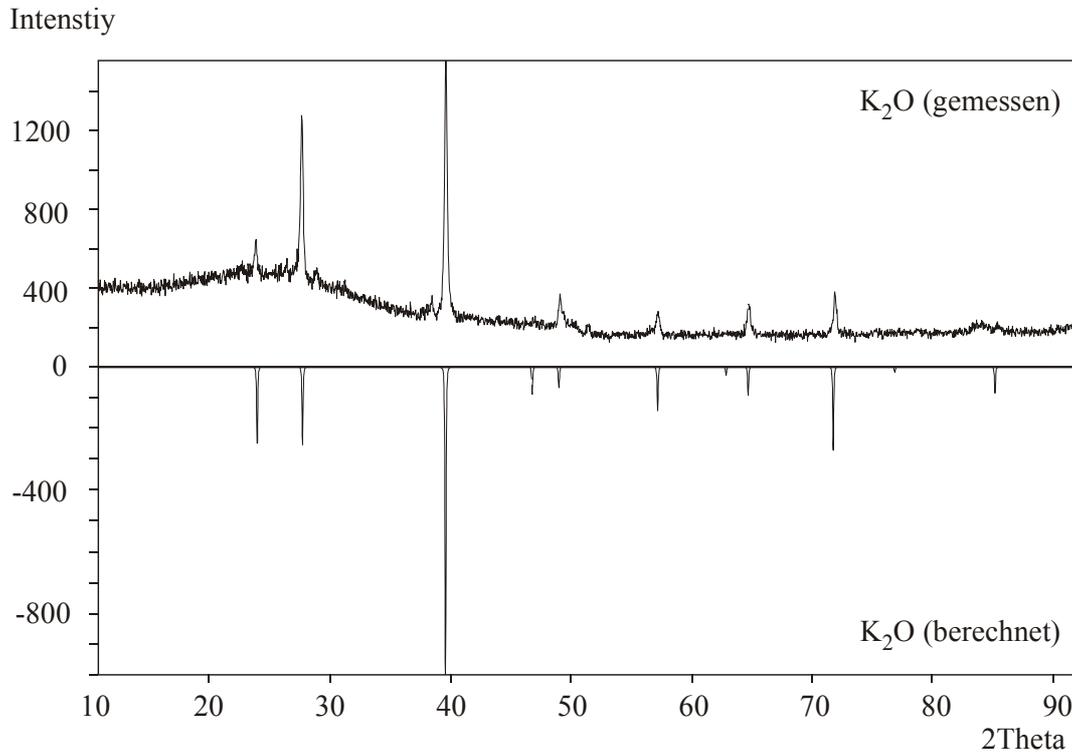
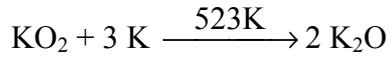
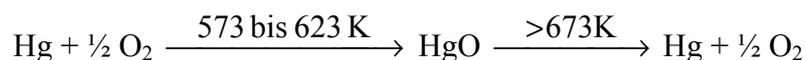


Abb. 3.1: Pulverdiffraktogramm des Eduktes K_2O im Vergleich mit dem berechneten Diffraktogramm im Antifluorid-Typ

Quecksilber(II)oxid kristallisiert orthorhombisch in $Pnma$ [Aurivillius, 1956] und hat je nach Teilchengröße eine orange oder gelbe Färbung. Die Darstellung erfolgt durch Erhitzen von Quecksilber an Luft zwischen 573 K und 623 K [Holleman-Wiberg, 1976; Jangg, 1961] und beim Erhitzen von festem K-Amalgam auf 498 K [Rosenfeld, 1883]. Die Verbindung zerfällt oberhalb 670 K wieder in die Elemente.



Für nachfolgenden Versuche wurde Quecksilber(II)oxid der Firma BAKER verwendet.

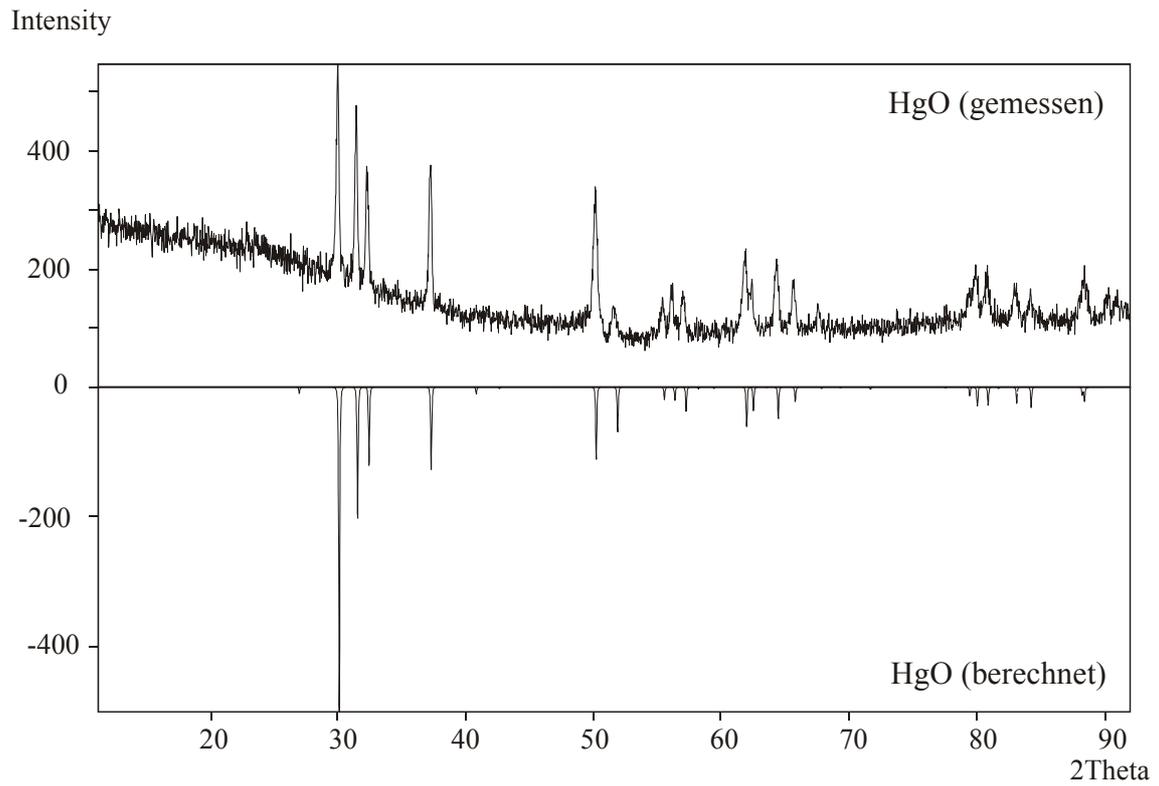


Abb. 3.2: Pulverdiffraktogramm des Eduktes HgO im Vergleich mit dem berechneten Diffraktogramm

3.2 Vorbereitende Umsetzungen

Um die Reaktivität der einzelnen Edukte besser beurteilen zu können, wurden jeweils nur zwei ausgewählte Verbindungen und/oder Elemente in einfachen Molverhältnissen bei 470 K und 670 K zur Reaktion gebracht und hinsichtlich ihrer Reaktionsprodukte untersucht.

3.2.1 Umsetzungen bei 470 K

Ohne Berücksichtigung möglicher quasibinärer Schnitte wurden zunächst sämtliche verfügbaren Edukte bei 470 K zur Reaktion gebracht. Bei dieser Temperatur finden keine Zersetzungsreaktionen der beteiligten Oxide statt. Jedoch liegt K₂Hg im Vergleich zu K₂Hg₂ bereits als Schmelze vor. Die Dauer der Umsetzung lag bei allen Ansätzen bei 24 Stunden. Danach wurde die Probe innerhalb von ca. fünf Minuten auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die nachfolgende Liste zeigt die dabei röntgenographisch nachgewiesenen Produkte



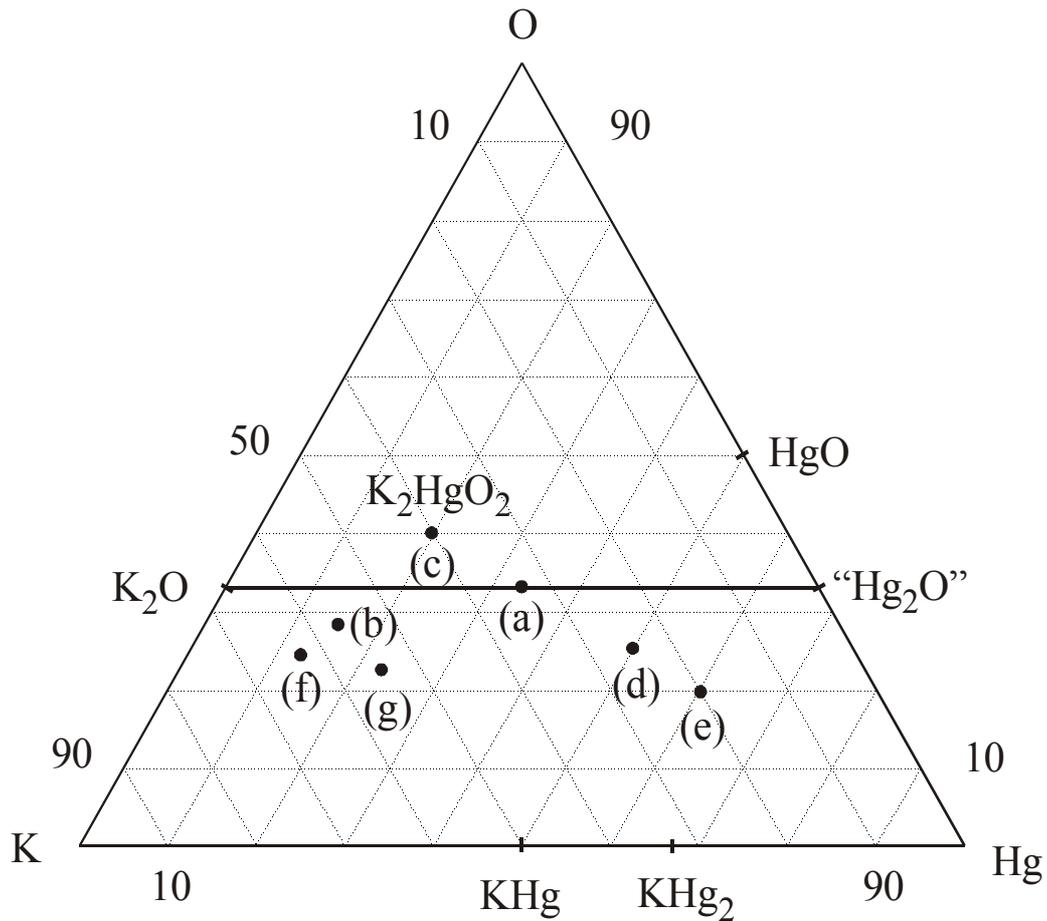


Abb. 3.3: Hg/K/O-Phasensystem mit den verwendeten Edukten und oben im Text beschriebenen Einwaagen

Alle Reaktionsgemenge enthalten noch einen hohen Anteil an den eingesetzten Oxiden HgO und K_2O . Das heißt die Umsetzungen waren sämtlich unvollständig. Ein Beispiel ist die Umsetzung von Kaliumoxid und Quecksilberoxid bei 470 K (Reaktion (c)), bei der es zu keiner Umsetzung kam, da nur die Edukte röntgenographisch charakterisiert werden konnten.

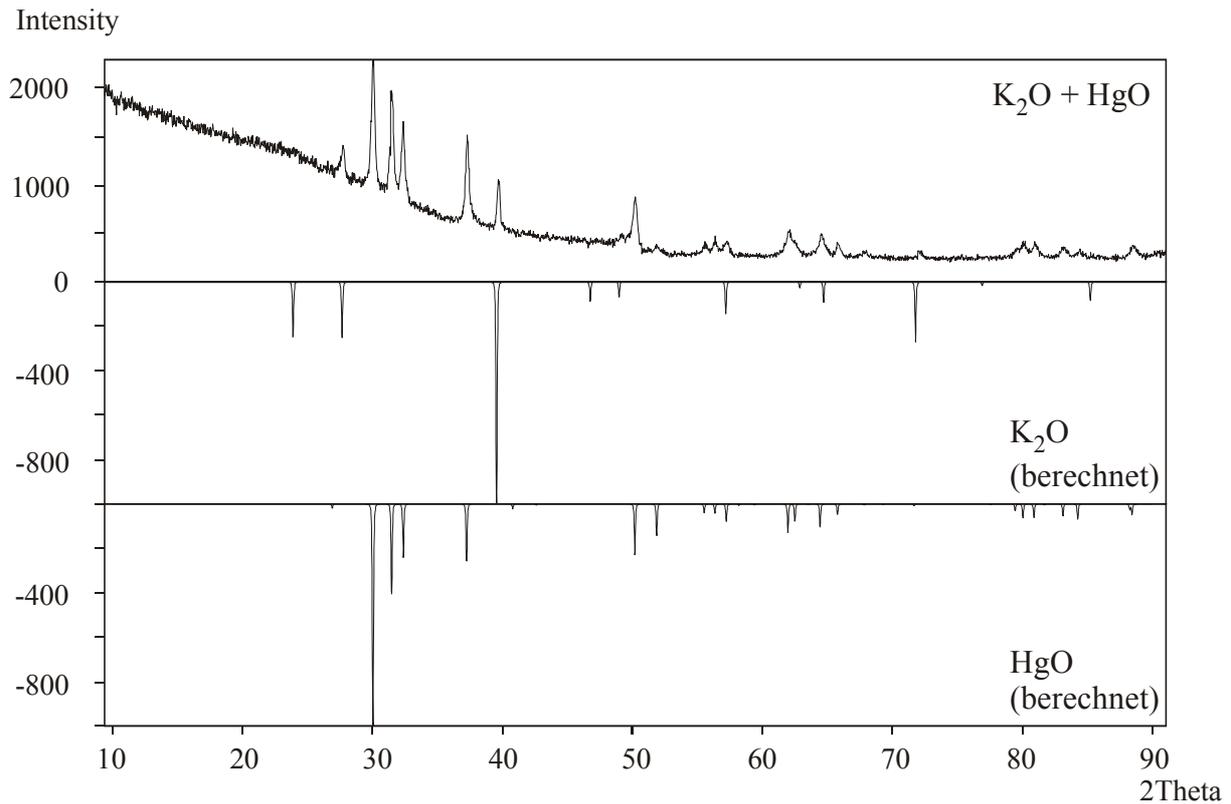


Abb. 3.4: Vergleich des Reaktionsproduktes aus $2 \text{K}_2\text{O} + \text{HgO}$ bei 470 K (oben) mit dem berechneten Pulverdiffraktogrammen der Edukte Kaliumoxid (Mitte) und HgO (unten)

Wurden jedoch Amalgame eingesetzt, so entstand immer ein quecksilberreicheres Amalgam, meist K_2Hg_7 [Biehl, 1998].

Die einzige Ausnahme bildet die Umsetzung von Quecksilberoxid mit KHg . Im Reaktionsgemenge waren nur noch das Edukt HgO und das neu entstandene Amalgam KHg_2 nachweisbar.

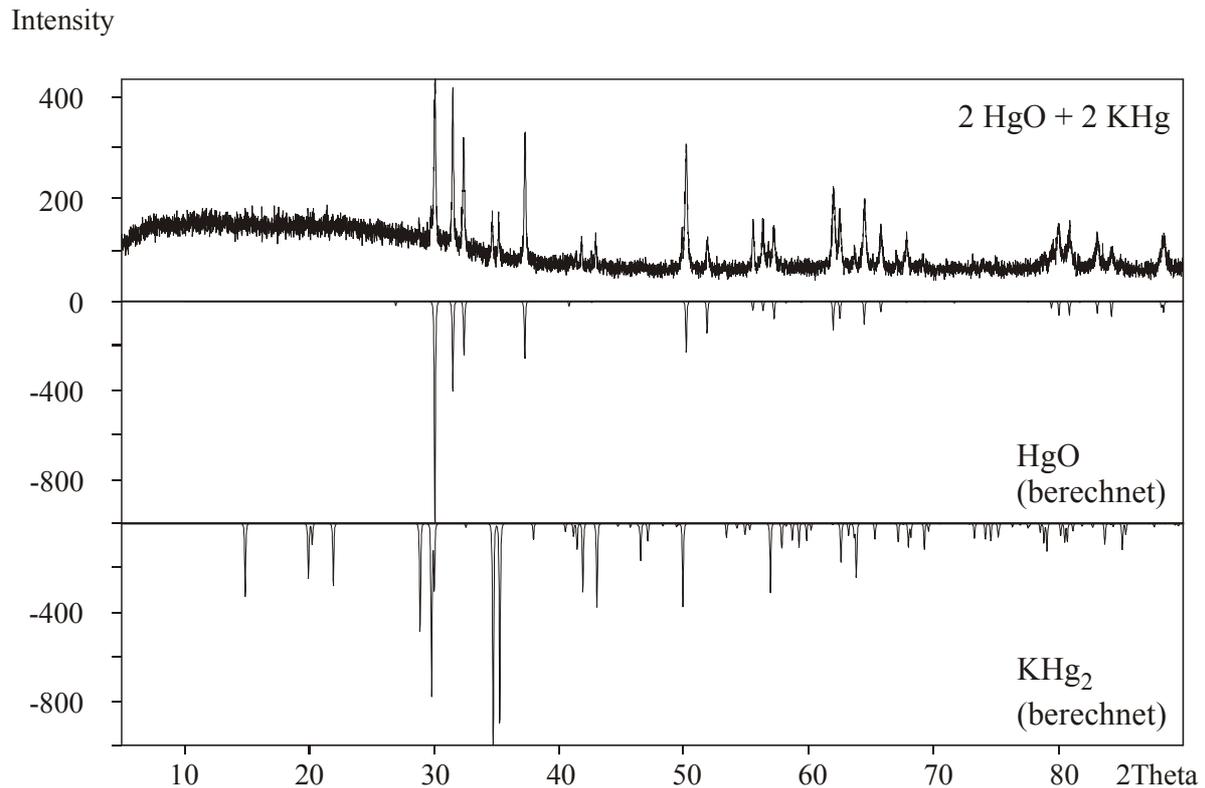
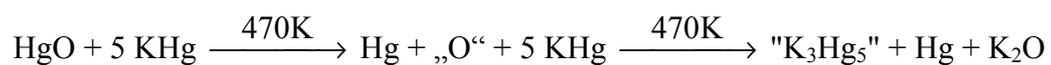
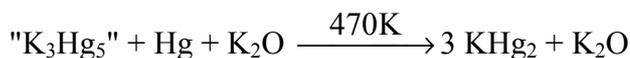


Abb. 3.5: Vergleich des Reaktionsproduktes aus $\text{HgO} + \text{KHg}$ bei 470 K (oben) mit den berechneten Pulverdiffraktogrammen von Quecksilber(II)oxid (Mitte) und KHg_2 (unten)

Eine mögliche Erklärung wäre, dass ein quecksilberreicheres Amalgam durch Oxidzersetzung und nachfolgende Oxidation entstanden ist.



Das dabei gebildete Quecksilber reagiert mit dem Amalgam " K_3Hg_5 " zu:



Das in dieser Reaktion theoretisch entstehende Kaliumoxid konnte nicht röntgenographisch nachgewiesen werden, es liegt aber möglicherweise röntgenamorph vor.

Desweiteren spricht für diese Modellvorstellung, dass in keinem Falle das eingesetzte Amalgam Bestandteil des Produktgemenges war. Es muss also, zumindest zum Teil, zu einer Oxidzersetzung und anschließenden Reaktion gekommen sein.

Da Quecksilberoxid immer im Überschuss eingesetzt wurde, war es auch im Produkt stets enthalten.

Auffallend ist, dass sich meist K_2Hg_7 bildete. Dies könnte damit zusammenhängen, dass die verwendete Umsetzungstemperatur von 470 K im Bereich des Zersetzungspunktes von K_2Hg_7 liegt. Jedoch führt eine Änderung der Tempertemperatur nicht zur Bildung eines anderen Amalgams.

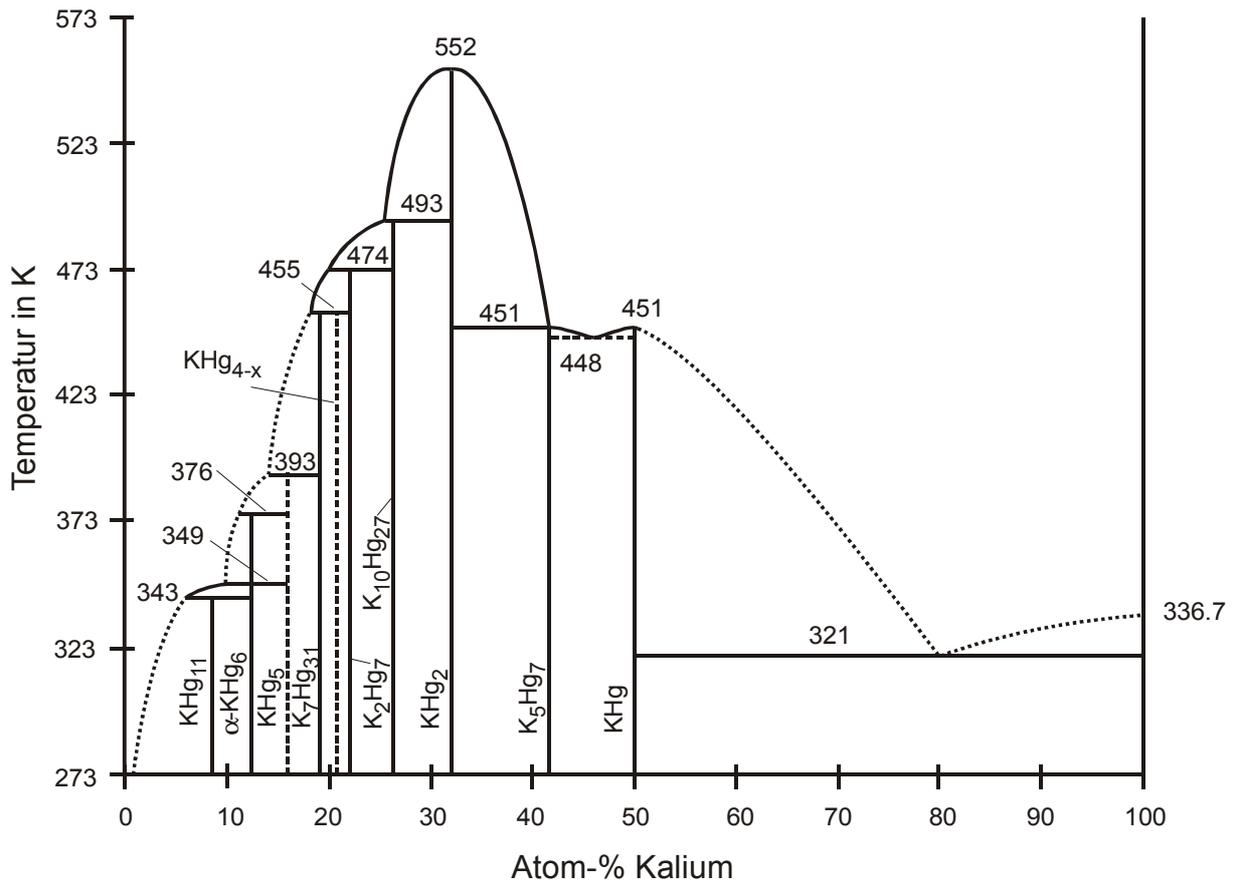


Abb. 3.6: Kalium/Quecksilber-Phasensystem modifiziert nach Biehl [Biehl, 1998]

Die Entstehung von KHg_2 im Ansatz (d) kann auf eventuelle Temperaturschwankungen während des Temperns zurückzuführen sein. Die bislang nicht näher charakterisierten Amalgame $K_{10}Hg_{27}$ [Biehl, 1998] und KHg_{4-x} ($0 < x < 1$) [Biehl, 1998], die im Phasensystem genau zwischen den Verbindungen K_2Hg_7 und KHg_2 liegen, sind nur unter Schwierigkeiten phasenrein darzustellen. Bei der Herstellung dieser Verbindungen führen schon minimale Schwankungen der Tempertemperatur zu den Randphasen K_2Hg_7 und KHg_2 .

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass nur in Ansatz (b) das einzige bisher bekannte ternäre Kaliumoxomercurat(II) K_2HgO_2 [Hoppe, 1964] entstand.

Eine möglich Ursache ist der erhöhte Dampfdruck des Quecksilbers bei 470 K.

Die Reaktion könnte wie folgt beschrieben werden:



Die Stoffmengen der Edukte waren so gewählt worden, dass man K_2Hg_7 als Bestandteil des Produktgemenges formulieren konnte. Im Pulverdiffraktogramm konnte jedoch keine binäre Kalium/Quecksilber-Verbindung identifiziert werden. Erfahrungsgemäß benötigen Amalgame lange Temperzeiten zur Kristallisation. Daher kann es noch röntgenamorph vorgelegen haben. Eine Reaktion gemäß:



ist auszuschließen, da man das entstandene Kalium als duktilen Metall im Reaktionsprodukt erkannt hätte.

Die Umsetzungen von K_2O mit ausgewählten Amalgamen bei 470 K ergibt kaum sicher auswertbare Resultate. Offenbar ist die Reaktionstemperatur und Reaktionsdauer zu gering für vollständige Umsetzungen. Darüber hinaus bestimmen Zufälligkeiten der Probenpräparation und des Temperaturverlaufs das Reaktionsgeschehen.

3.2.2 Umsetzungen bei 670 K

Die gleichen Proben wie in 3.2.1 wurden zusätzlich bei einer Reaktionstemperatur von 670 K umgesetzt. Bei dieser Temperatur liegen alle verwendeten Amalgame als Schmelzen vor. Außerdem liegt die Reaktionstemperatur im Falle des K_2O ~50 K oberhalb und im Falle des Quecksilber(II)oxid im Bereich der Zersetzungstemperatur. Auch hier lag die Reaktionsdauer bei 24 Stunden.

Die Ergebnisse lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

3.2.2.1 Umsetzung zu der ternären Verbindung K_2HgO_2

Die Verbindung K_2HgO_2 entstand immer dann, wenn HgO an der Umsetzung beteiligt war. Typisches Beispiel ist die Bildung von K_2HgO_2 aus den Edukten HgO und KHg .

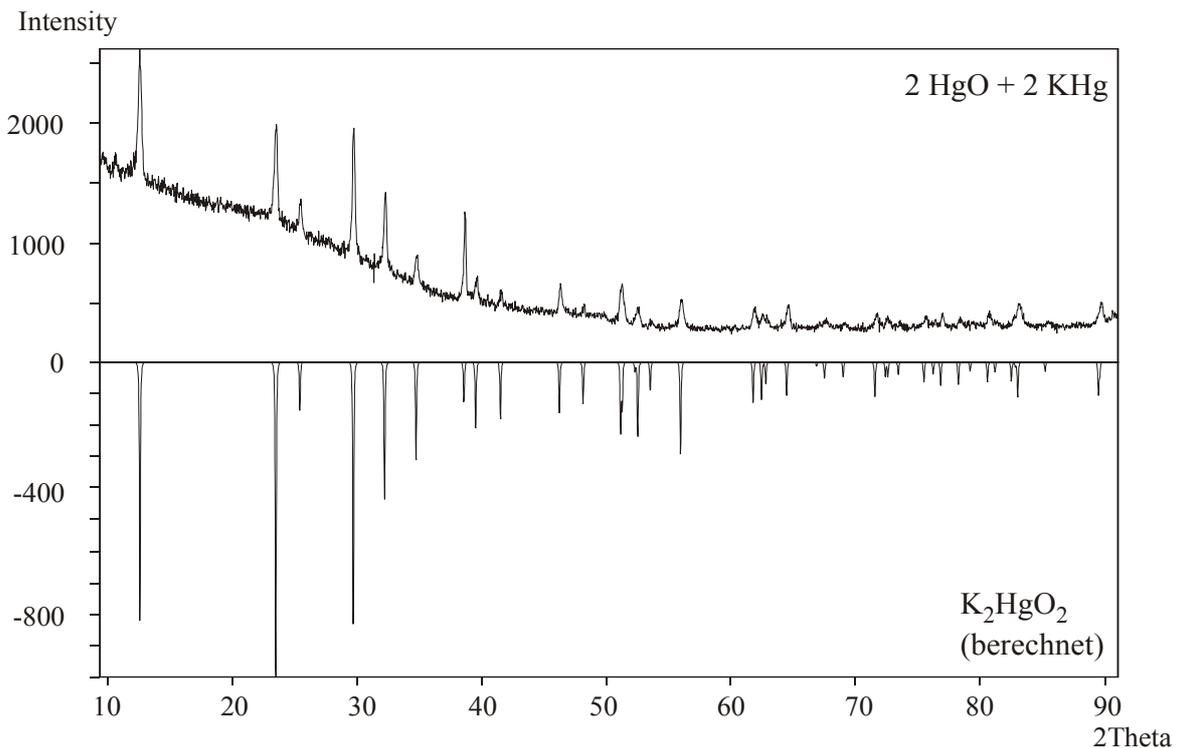
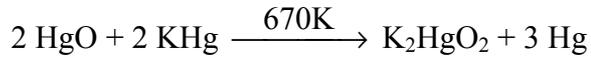
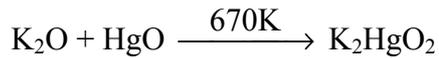


Abb. 3.7: Vergleich des Reaktionsproduktes aus $2 HgO + 2 KHg$ bei 670 K (oben) mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm von K_2HgO_2 (unten)

Als weiteres Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Quecksilber(II)oxid mit Amalgamen entstand immer elementares Quecksilber, dass in Form kleiner silberglänzender Tröpfchen im Reaktionsgemisch vorlag.



Bei der Umsetzung von Kaliumoxid mit Quecksilber(II)oxid entstand K_2HgO_2 phasenrein.



3.2.2.2 Zersetzung des Kaliumoxids und Umsetzung des dabei entstandenen Kaliums mit dem zweiten Edukt

Interessanterweise wurde bei Umsetzungen von Kaliumoxid mit Amalgamen und elementarem Quecksilber niemals die Verbindung K_2HgO_2 gebildet. Stattdessen lag im Reaktionsgefäß immer ein silbermetallisches, teilweise wachswichtiges Produkt vor. Röntgenographisch konnte dieses Reaktionsprodukt als das Amalgam KHg identifiziert werden. Ein Beispiel ist die Umsetzung von Kaliumoxid mit KHg_2 .

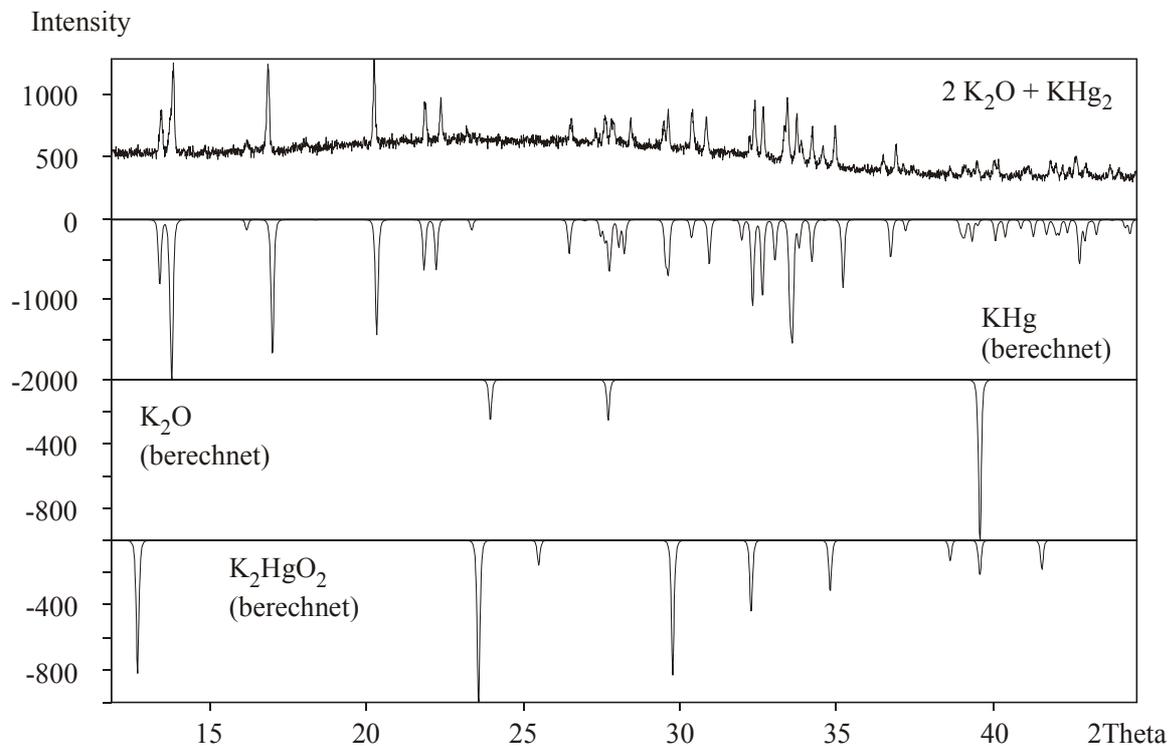


Abb. 3.8: Vergleich des Reaktionsproduktes aus $2 \text{K}_2\text{O} + \text{KHg}_2$ bei 670 K (oben) mit dem berechneten Pulverdiffraktogrammen von KHg , K_2O und K_2HgO_2 .

Das Edukt K_2O ist nur noch zu einem sehr geringen Teil im Produkt enthalten. Die Verbindung K_2HgO_2 konnte nicht identifiziert werden.

Die Weichheit deutet auf ein Gemisch aus Amalgam und Kalium hin. Im Hg/K-Phasensystem ist KHg die kaliumreichste Verbindung. Eine Umsetzung des KHg mit Kalium würde zu keinem neuen Amalgam führen, jedoch zu einer Schmelzpunktniedrigung des KHg . Abb. 3.9 zeigt den relevanten Ausschnitt des Hg/K Phasensystems. Bisherige Arbeiten [Biehl, 1998] zeigen bei Raumtemperatur ein Zweiphasengebiet zwischen den Phasen KHg und Kalium. Bei ca. 80 At.% Kalium tritt ein Eutektikum mit einer Schmelztemperatur von 321 K auf.

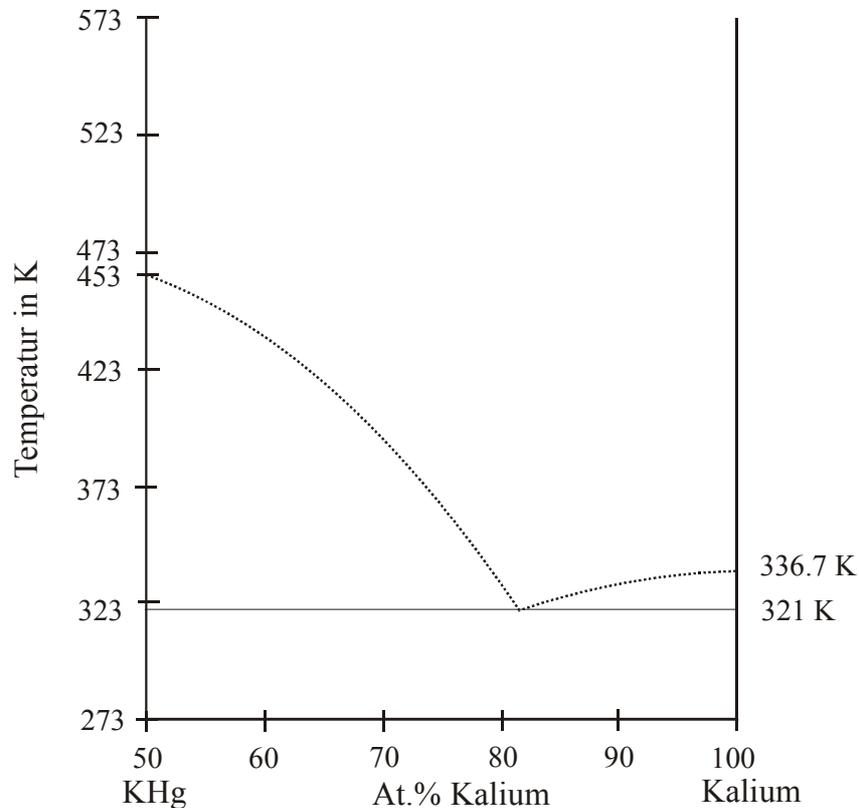
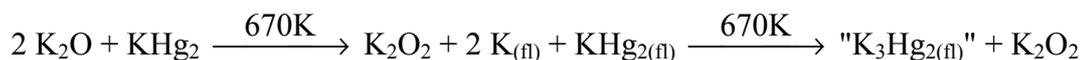


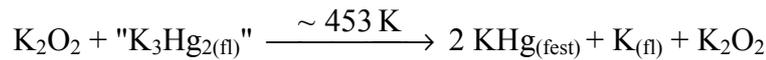
Abb. 3.9: Ausschnitt aus dem Phasensystem Hg/K

Demnach kann es zu folgenden Reaktionen gekommen sein:

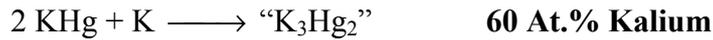
Zersetzung von K_2O zu Kalium und K_2O_2 bei 670 K, flüssiges Amalgam und flüssiges Kalium mischen sich in der Schmelze.



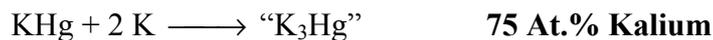
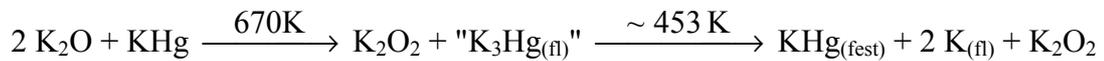
Beim Abkühlen kristallisiert das kaliumreichste Amalgam.



Neu entstandenes Amalgam und überschüssiges Kalium mischen sich und bleiben beim Abkühlen auf Raumtemperatur als duktiler Gemenge erhalten.



Die gleiche Vorgehensweise führt bei den anderen Reaktionen mit Kaliumoxid zu folgenden Ergebnissen:



Da ein homogenes Mischen der duktilen Reaktionsprodukte nicht möglich war, wurden auch nie die nach der Einwaage bzw. nach der oben beschriebenen Umsetzung zu erwartenden thermischen Effekte gefunden. Alle Produkte aus Reaktionen mit K_2O und ohne HgO -Beteiligung zeigen jedoch einen thermischen Effekt zwischen dem Schmelzpunkt von KHg (453 K) und dem Eutektikum (321 K).

So findet man z. B. für das Reaktionsprodukt der Umsetzung „ $2 \text{K}_2\text{O} + \text{Hg}$ “ bei 670 K einen thermischen Effekt bei $\sim 372 \text{ K}$.

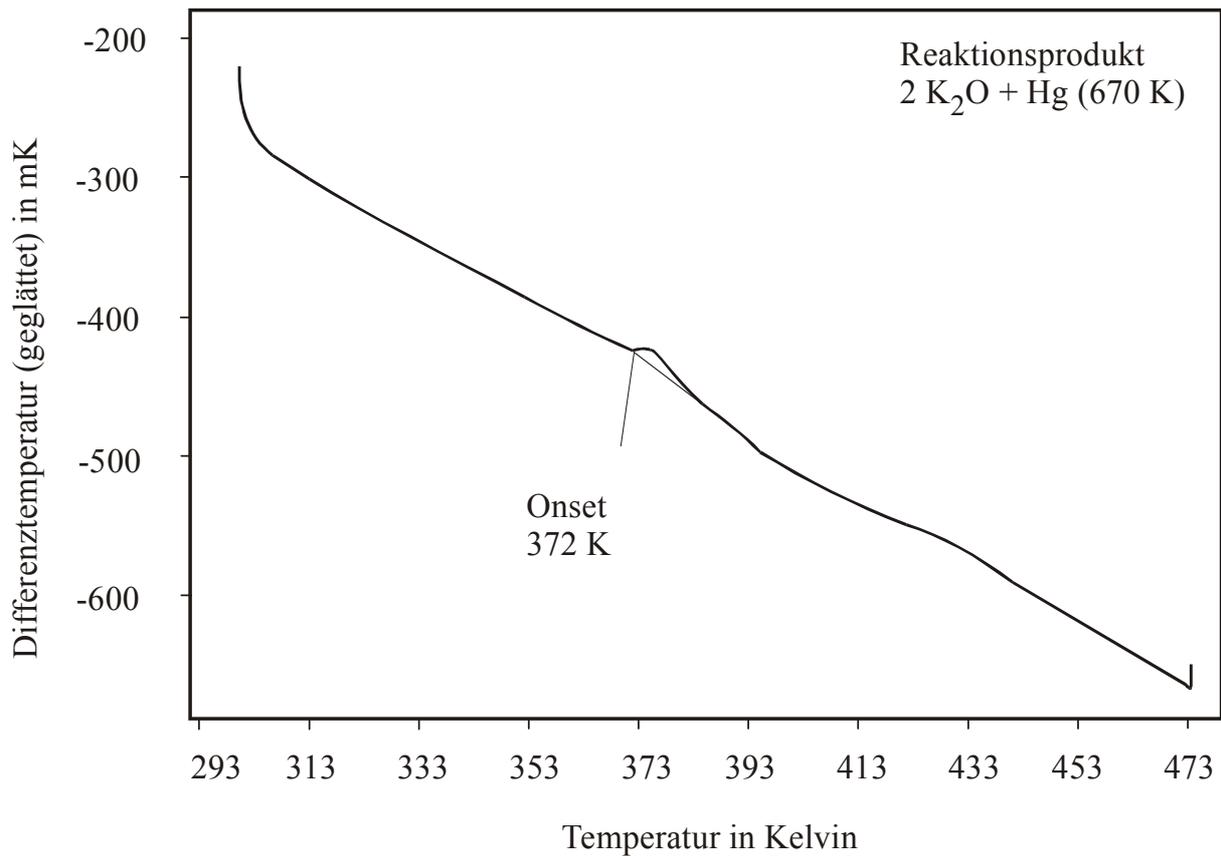


Abb. 3.10: DSC des Reaktionsproduktes der Umsetzung „2 K₂O + Hg“ bei 670 K

3.2.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse bei 670 K

Die ternäre Verbindung K₂HgO₂ entstand immer nur in Anwesenheit von HgO als Edukt. Dies lässt sich eventuell aus der Ähnlichkeit der Kristallstrukturen erklären.

In beiden Fällen handelt es sich um verzerrt kubisch dichte Packungen aus Kationen, deren Oktaederlücken mit Sauerstoffatomen besetzt sind. Im Quecksilberoxids werden die Oktaeder durch Quecksilberatome gebildet. Die Sauerstoffatome sind leicht aus dem Zentrum verschoben. Der kürzeste Sauerstoff–Quecksilber–Abstand liegt bei 206.7 pm, der kürzeste Quecksilber–Quecksilber–Abstand bei 330.7 pm.

Im Gegensatz dazu wird im tetragonalen K₂HgO₂ [Hoppe, 1988] die dichte Packung aus zwei verschiedenen Kationen gebildet, was eine starke Verzerrung zur Folge hat. Dabei wechseln in [001]-Richtung zwei Schichten Kalium mit einer Schicht Quecksilber. Zwei Drittel der so gebildeten Oktaederlücken werden von Sauerstoff besetzt. Die verzerrt tetraedrischen Lücken bleiben unbesetzt.

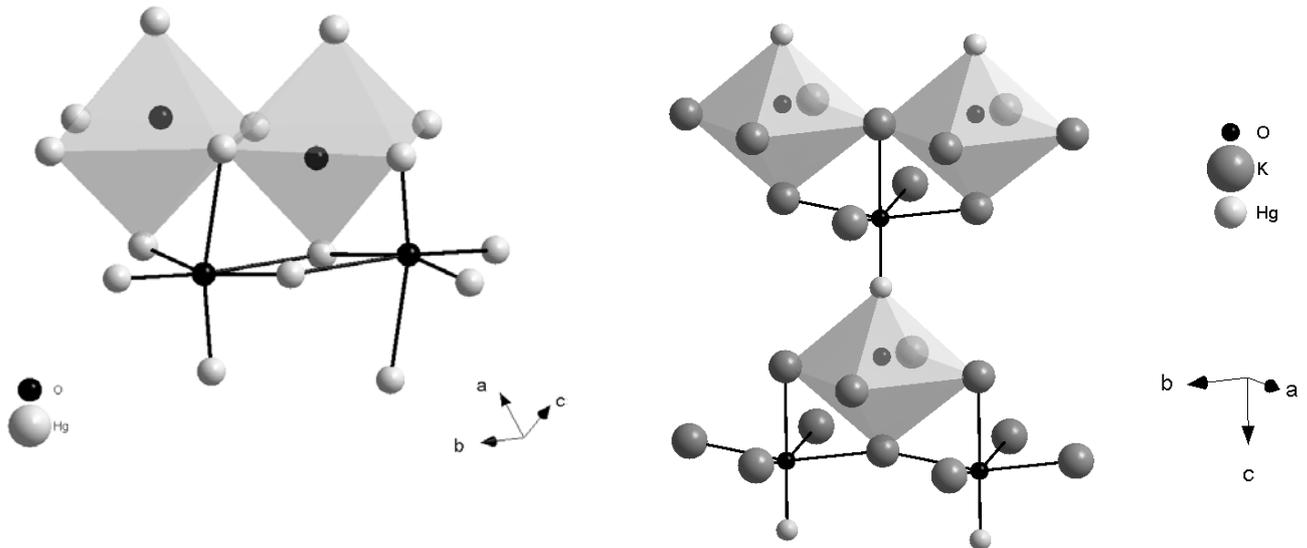


Abb. 3.11: a) Ausschnitt aus der Kristallstruktur von HgO

b) Ausschnitt aus der K_2HgO_2 -Struktur

Im K_2HgO_2 werden die besetzten Oktaeder immer aus fünf Kalium- und einem Quecksilberatom gebildet. Dabei ist das Sauerstoffatom alternierend in $[001]$ - und $[00\bar{1}]$ -Richtung, d.h. in Richtung des Quecksilberatoms verschoben.

Der kürzeste Kalium–Sauerstoff–Abstand liegt bei 265.9 pm (Kalium in Oktaederspitze). Der Abstand zwischen Sauerstoff und Quecksilber beträgt 195.5 pm und stellt damit der kürzesten Abstand zweier Atome in dieser Kristallstruktur dar.

Eine Umsetzung der Amalgame mit K_2O führte niemals zur Bildung eines Kaliumoxomercurats(II). Der erste Schritt bei einer Reaktionstemperatur von 670 K war die Zersetzung des Kaliumoxids, im zweiten Schritt wurde das entstandene Kalium in das Eduktamalgam eingebaut bzw. reagierte mit dem eingesetzten Quecksilber.

Wie lässt sich nun dieses Ergebnis mit den Umsetzungen bei 470 K in Einklang bringen?



Hier konkurrieren zwei Reaktionen miteinander: Zum einen bei 470 K die Umsetzung zum thermodynamisch stabilen K_2HgO_2 , eventuell über den Zwischenschritt eines Amalgams und zum anderen die Zersetzung von K_2O bei 670 K. Entscheidenden Einfluss hat neben der

Reaktionstemperatur möglicherweise noch die sehr kurze Reaktionsdauer von nur 24 Stunden.

470 K sind zu niedrig für eine K_2O -Zersetzung, es ist jedoch nicht einsichtig, warum bei 670 K nicht die Verbindung K_2HgO_2 entsteht. Möglicherweise handelt es sich bei den Reaktionsprodukten bei 670 K um einen Zwischenschritt, der bei längerer Reaktionsdauer zum K_2HgO_2 führen würde.

3.3 Ausgewählte Proben auf dem quasibinären Schnitt K_2O -„ Hg_2O “

Aufbauend auf Erfahrungen mit ternären Verbindungen im System Alkalimetall/Indium/Sauerstoff [Kerber, 1997] und Alkalimetall/Indium/Schwefel [Reiner, 2002] sollte die Frage geklärt werden, ob der Schnitt K_2O -„ Hg_2O “ zumindest in einem Teilbereich quasibinär ist und mit ternären Verbindungen des Typs Kalium–Quecksilber(I)–Sauerstoff besetzt sein könnte.

Auch hier wurden wieder zwei unterschiedliche Reaktionstemperaturen gewählt:

Mit 470 K liegt die Temperatur unterhalb des Zersetzungspunktes der Oxide und mit 670 K im Bereich der Zersetzungstemperatur von HgO und K_2O . Die Reaktionsdauer wurde für diese Ansätze im Gegensatz zu den vorangegangenen Versuchen bei ca. 4 Wochen festgesetzt.

Um die erforderliche Zusammensetzung $nK_2O + m$ „ Hg_2O “ zu erhalten, bestanden die Einwaagen meist aus drei Edukten.

3.3.1 Schnitt K_2O -„ Hg_2O “ bei 470 K

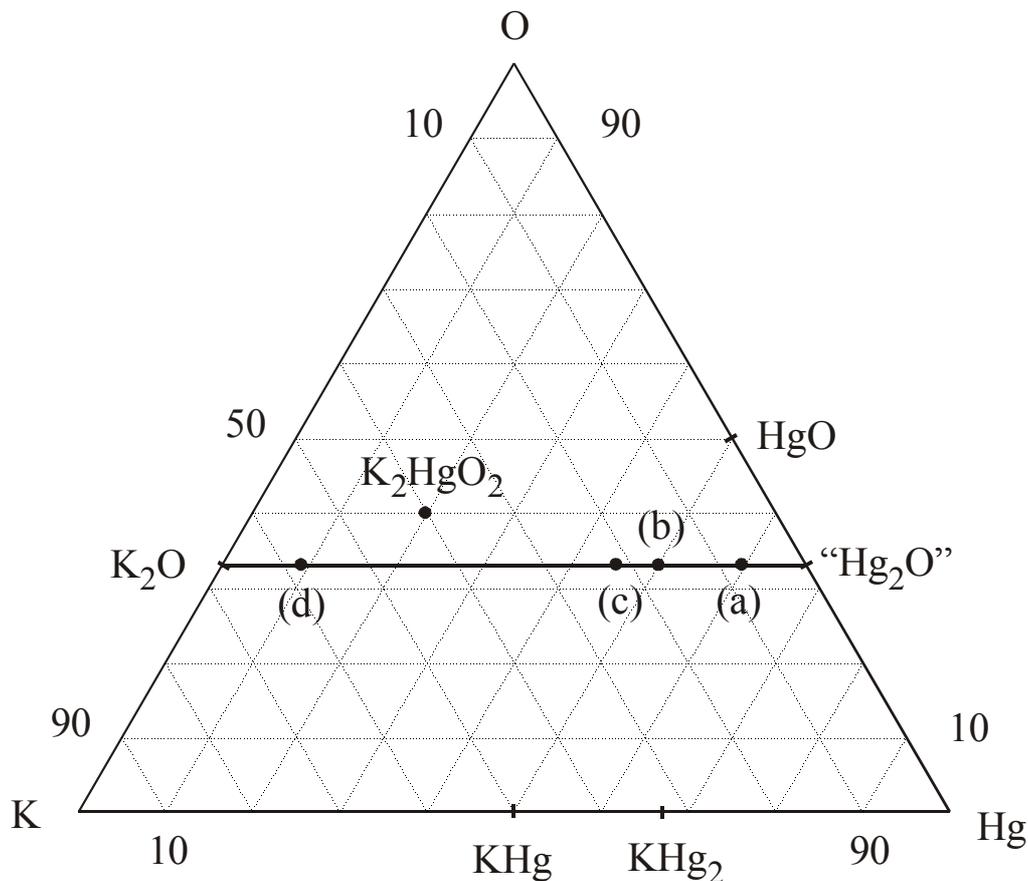


Abb. 3.12: Hg/K/O-Phasensystem mit den verwendeten Edukten und den im folgenden Text beschriebenen Einwaagebeispielen



Neben dem orangen HgO-Pulver und einem Gemenge aus HgO und K₂HgO₂, befand sich im Reaktionsgefäß ein metallischer Regulus. Die beiden Phasen wurden mechanisch separiert und einzeln röntgenographisch untersucht.

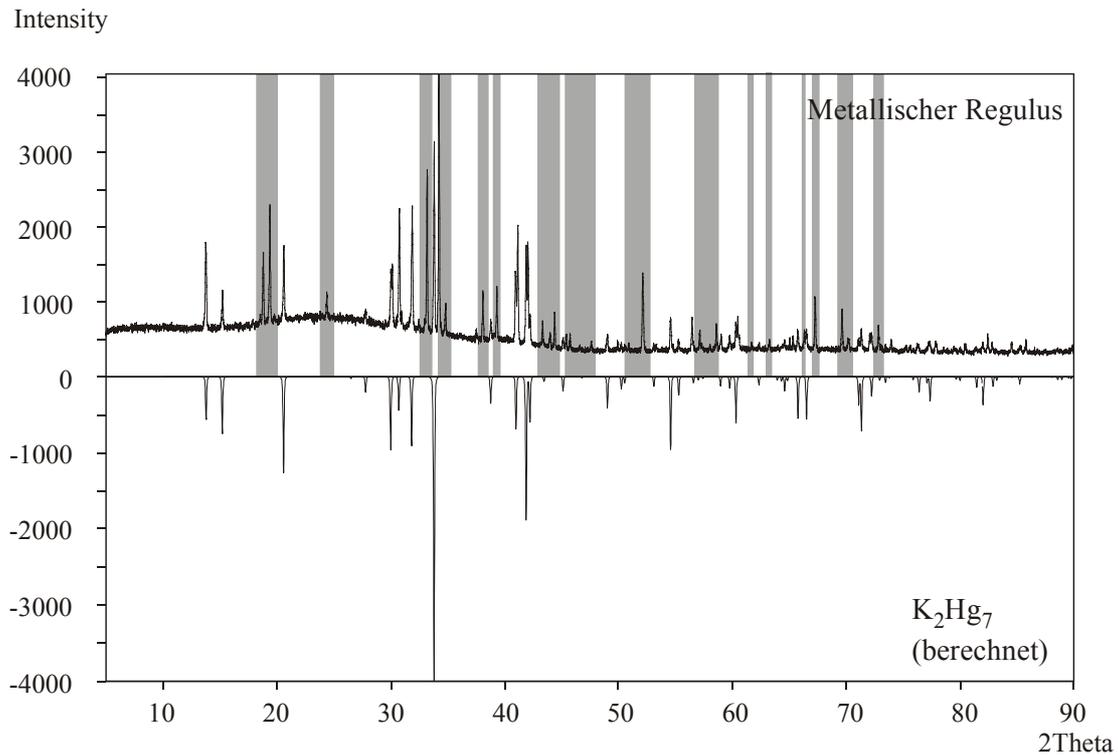
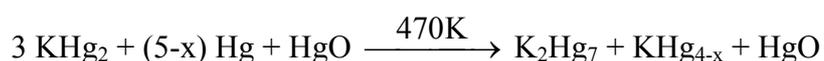


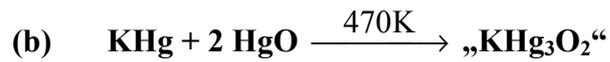
Abb. 3.13: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms des metallischen Regulus aus dem obigen Ansatz mit dem berechneten Diffraktogramm von K₂Hg₇. Die grau markierten Reflexe gehören zu einem unbekanntem Amalgam mit orthorhombischer Metrik

Das Pulverdiffraktogramm zeigt neben schwachen Reflexen des Eduktes HgO Reflexe des bereits beschriebenen Amalgams K₂Hg₇. Daneben sind jedoch noch zusätzliche, im Diffraktogramm rot markierte Reflexe zu erkennen. Vergleichende Einwaagen im Bereich zwischen K₂Hg₇ und K₇Hg₃₁ zeigten ebenfalls diese zusätzlichen Reflexe. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich also um ein neues Amalgam mit orthorhombischer Metrik und der ungefähren Zusammensetzung KHg_{4-x} (0 < x < 1) [Biehl, 1998].

Gitterkonstanten: 944.6 pm; 881.5 pm; 651.4 pm

Die Reaktion könnte nach folgendem Schema verlaufen sein:





Nach vier Wochen bei 470 K lag kein homogenes Produkt in der Ampulle vor. Der metallisch glänzende Regulus konnte mechanisch separiert werden. Der Rest des Produktgemenges (rotes Pulver) wurde homogenisiert und getrennt von dem metallischen Regulus röntgenographisch untersucht.

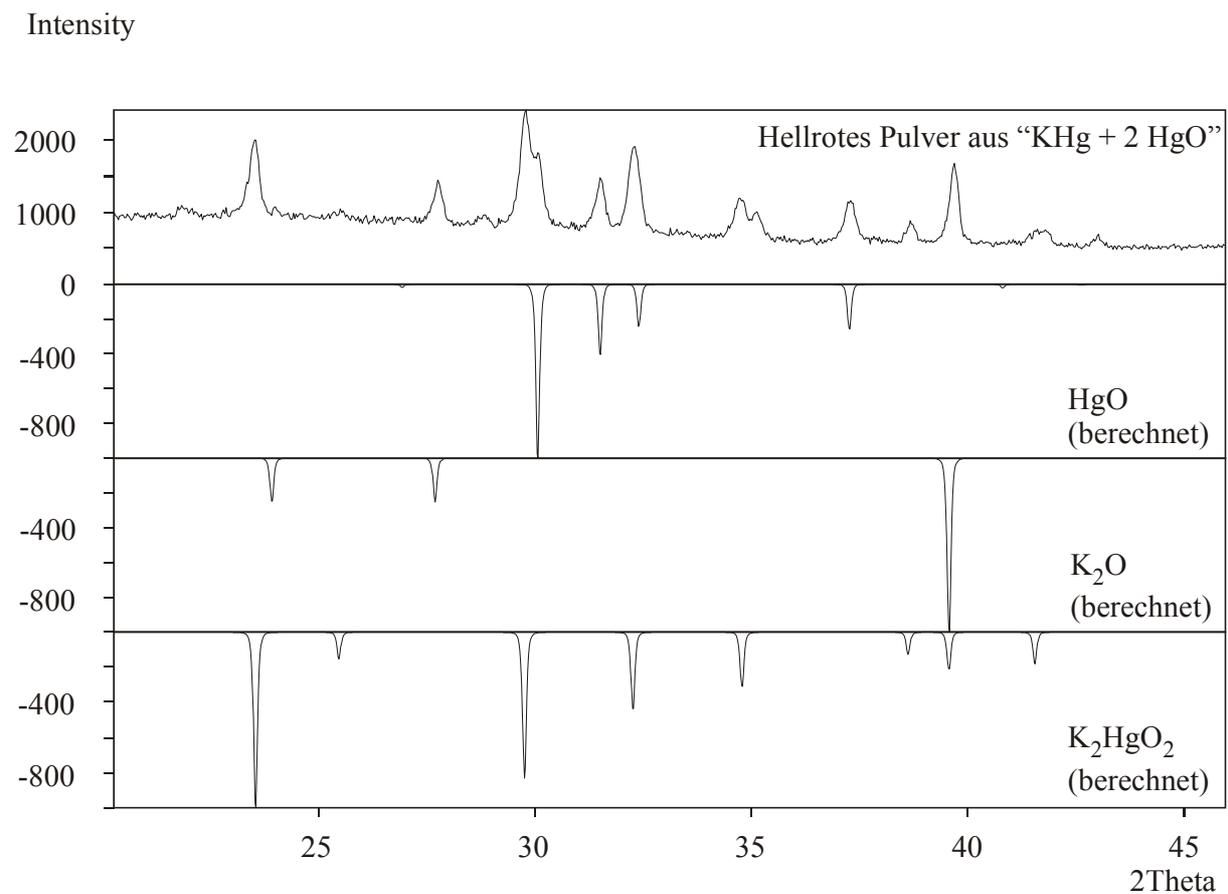


Abb. 3.14: Diffraktogramm des roten Pulvers aus der Reaktion „KHg + 2 HgO“ bei 470 K im Vergleich mit den berechneten Diffraktogrammen von HgO, K₂O und K₂HgO₂

Demnach besteht das hellrote Pulver aus dem Edukt HgO und den Produkten K₂O und K₂HgO₂.

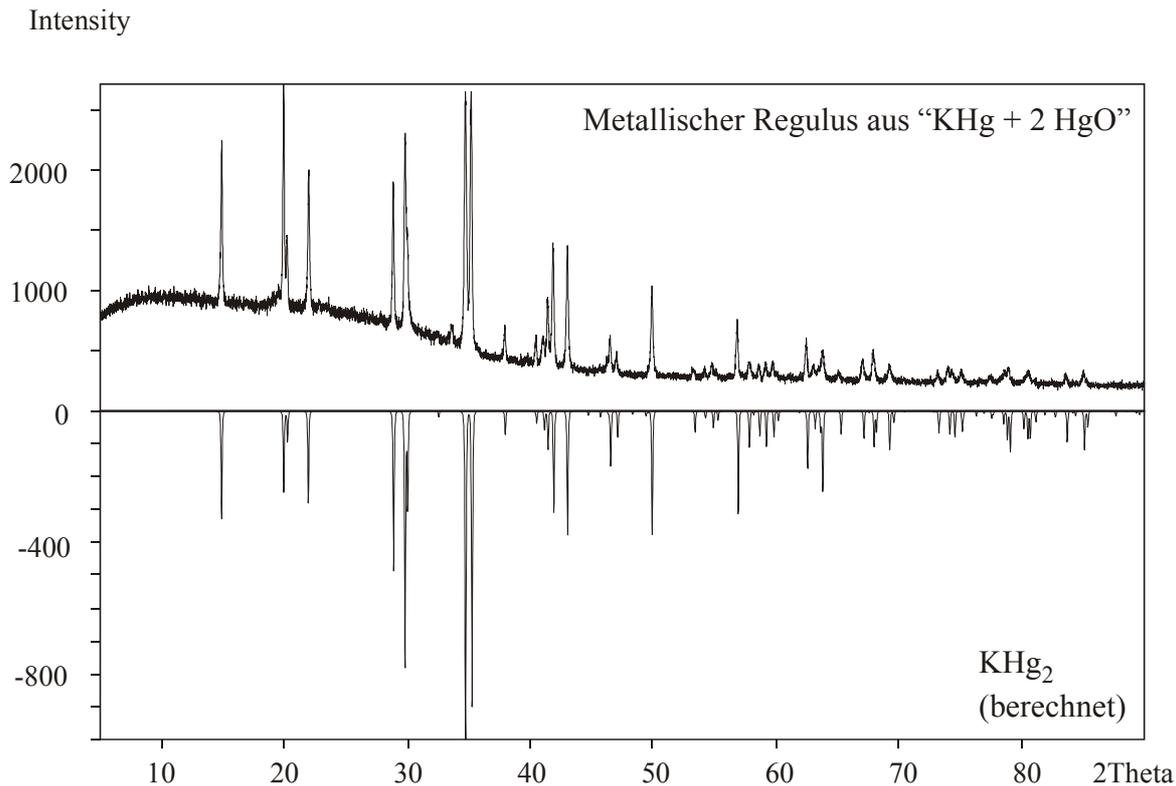
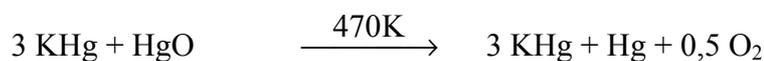


Abb. 3.15: XRD des metallischen Regulus aus der Reaktion „KHg + 2 HgO“ im Vergleich mit dem berechneten Diffraktogramm von KHg₂

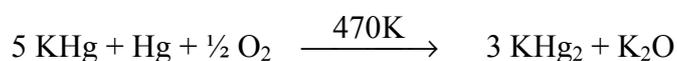
Röntgenographisch handelt es sich bei dem metallischen Regulus um KHg₂. Die gefundenen Ergebnisse sprechen für eine Teilzersetzung des Quecksilber(II)-oxids und eine anschließende Umsetzung mit KHg zu einem kaliumärmeren Amalgam sowie Kaliumoxid, Quecksilber und Sauerstoff.

Es könnten demnach die folgenden Reaktionen stattgefunden haben:

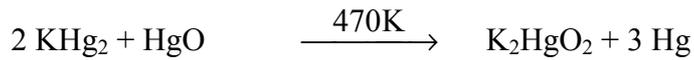
Teilzersetzung des HgO:



Oxidation des Amalgams mit dem entstandenen Sauerstoff, Reaktion des kaliumärmeren Amalgams mit Hg



Weiterreaktion zum K_2HgO_2 , z.B.



Da sich noch das Edukt HgO im Produktgemenge befand, reichte die Reaktionszeit und -temperatur offensichtlich nicht für eine quantitative Umsetzung aus.



Der metallisch graue Regulus wurde aus dem Produktgemenge entfernt und als KHg_2 röntgenographisch identifiziert (ohne Abbildung). Daneben konnten die Edukten HgO und Kaliumoxid sowie K_2HgO_2 im Produktgemenge nachgewiesen.

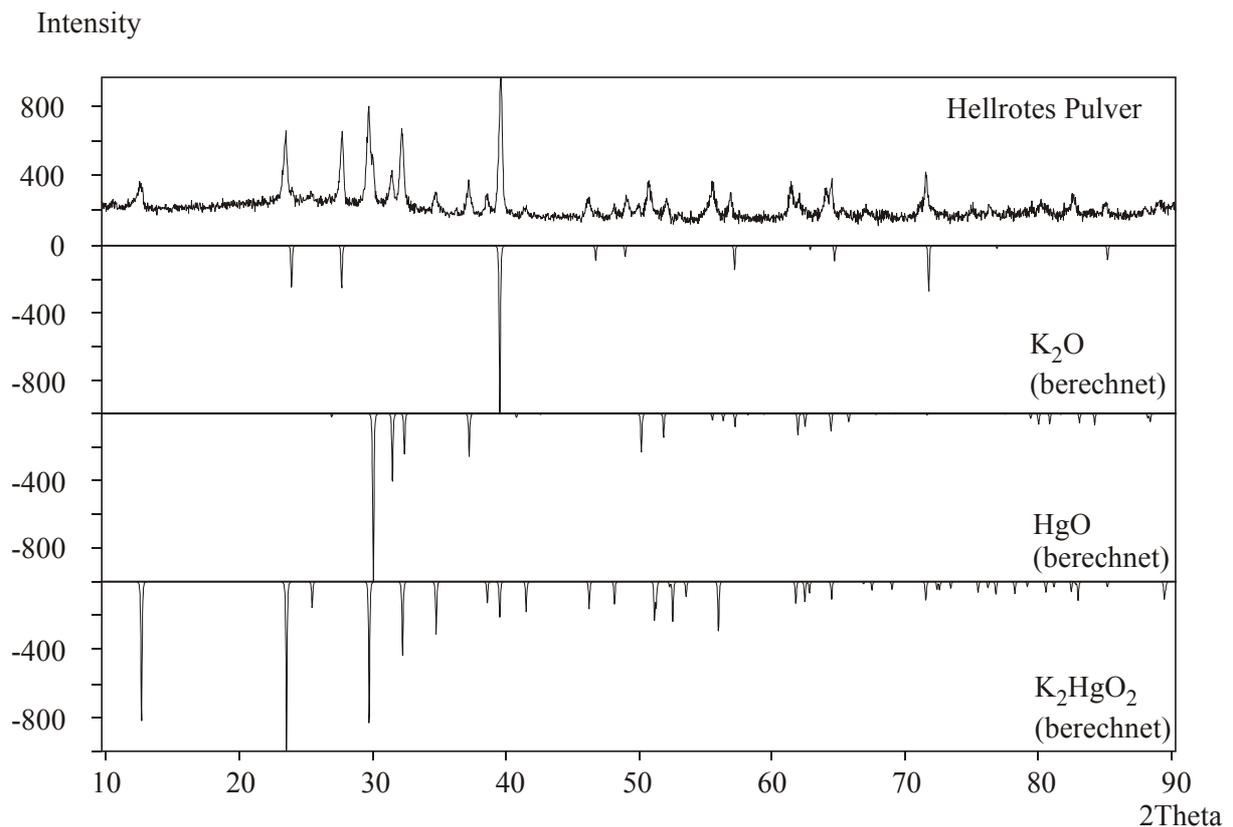
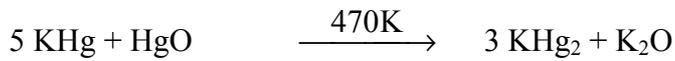
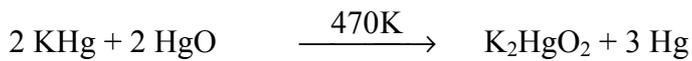


Abb.3.16: Vergleich des hellroten Pulvers der Reaktion „ $4 \text{KHg} + 8 \text{HgO} + \text{K}_2\text{O}$ “ mit den berechneten Diffraktogrammen von K_2O , HgO und K_2HgO_2

Obwohl es sich bei dem Kaliumoxid um ein Edukt handelt, deutet der hohe K_2O -Anteil im Produktgemenge (Reflex mit höchster Intensität) auf eine Umsetzung des Amalgams gemäß der folgenden Reaktion hin:



$K_2\text{HgO}_2$ kann sich möglicher Weise durch Reaktion des Quecksilberoxids mit einem Amalgam oder Kaliumoxid gebildet haben.



Das orange Pulver des Eduktes HgO wurde mechanisch separiert und das zurückbleibende Reaktionsgemisch röntgenographisch analysiert.

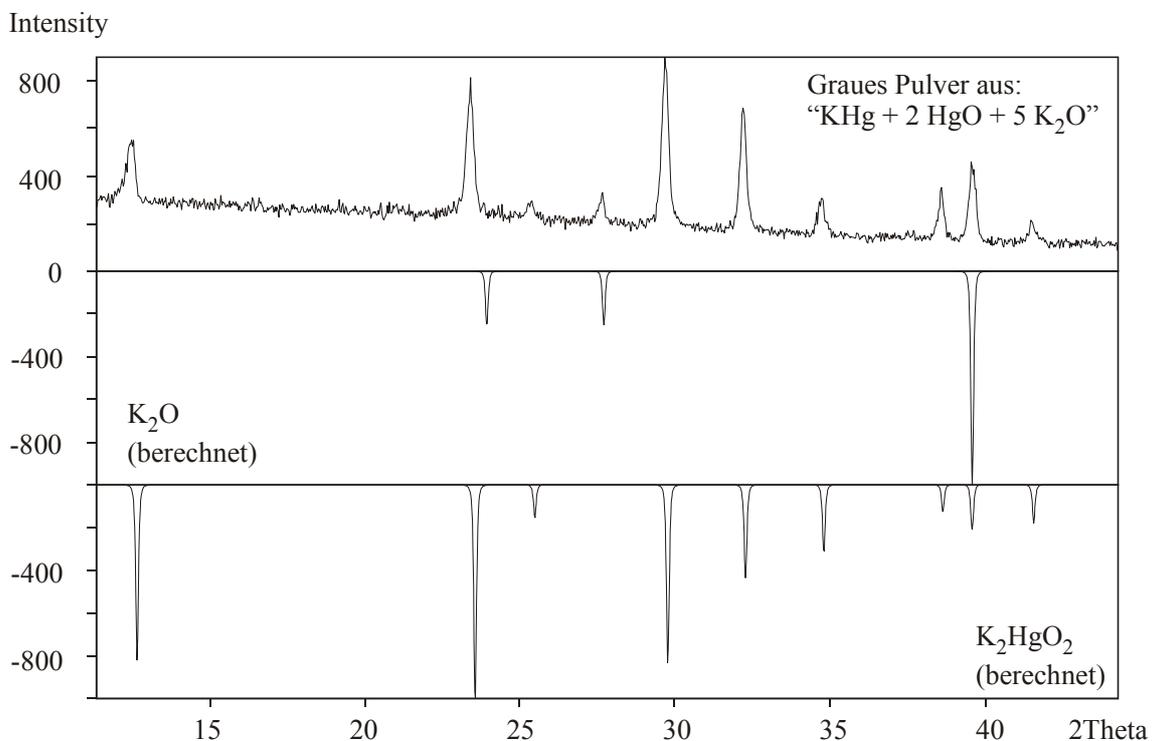


Abb. 3.17: Gemessenes Diffraktogramm des grauen Pulvers aus „ $\text{KHg} + 2 \text{HgO} + 5 \text{K}_2\text{O}$ “ mit den berechneten Diffraktogrammen von K_2O und K_2HgO_2

Das Pulverdiffraktogramm zeigt neben den Reflexen des Eduktes K_2O Reflexe von K_2HgO_2 , das bei der Reaktion entstanden ist.

Auch hier zeigt sich wieder, dass eine längere Reaktionsdauer (vier Wochen) und die Anwesenheit von HgO selbst bei 470 K die Bildung von K_2HgO_2 begünstigen. Eine Umsetzung des Amalgams zu einer kaliumärmeren Verbindung konnte im Pulverdiffraktogramm nicht nachgewiesen werden.

Das Vorhandensein einer größeren Menge an Kaliumoxid muss hier nicht zwangsläufig auf eine Umsetzung nach:



deuten, denn die Verbindung K_2O wurde im Überschuss eingesetzt.

Sicher ist, dass sich die eingesetzten oder eventuell als Zwischenprodukte entstandenen Amalgame zu K_2HgO_2 umsetzten, und daher im Produkt nicht mehr nachweisbar sind.

3.3.2 Schnitt K_2O -„ Hg_2O “ bei 670 K

Zusätzlich zu der Reaktionstemperatur von 470 K wurden verschiedene Ansätze auf dem Schnitt K_2O -„ Hg_2O “ bei 670 K vier Wochen umgesetzt.

Im folgenden werden typische Beispiele besprochen, die sich, angefangen mit der quecksilberreichsten Einwaage, über den Schnitt verteilen.

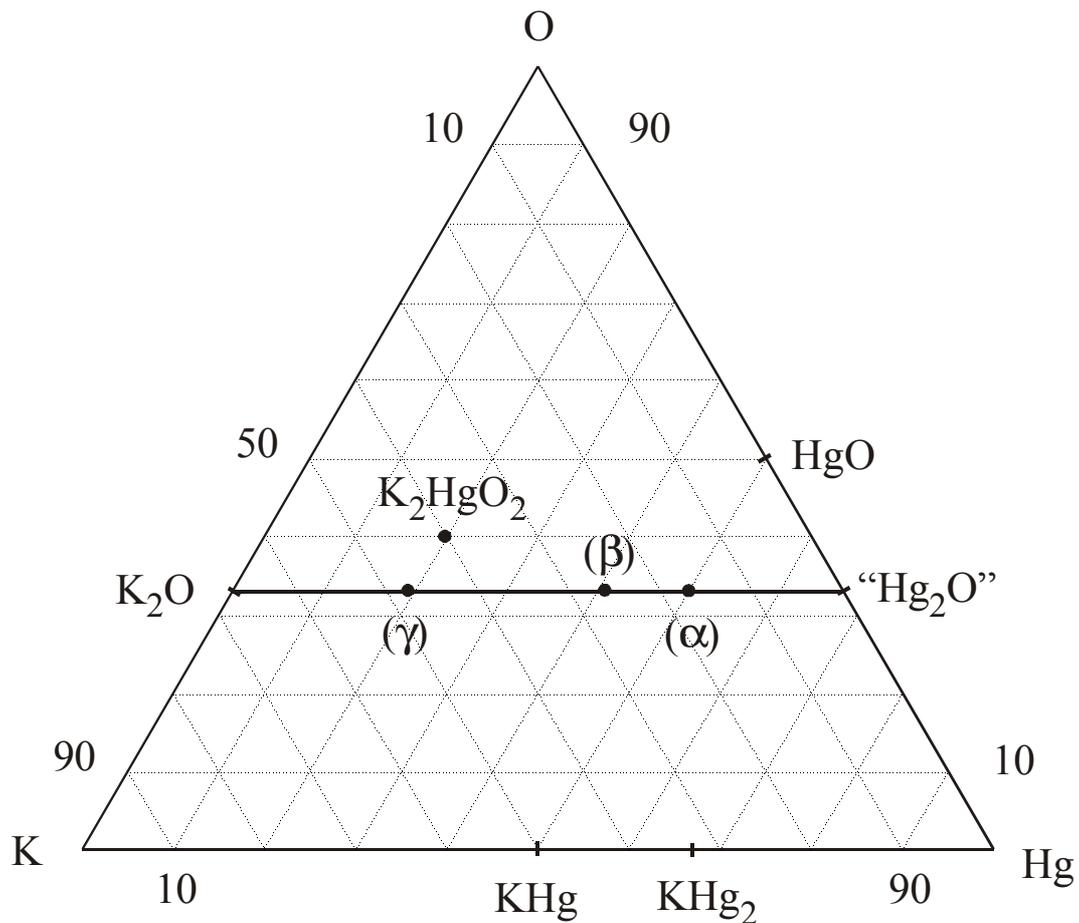
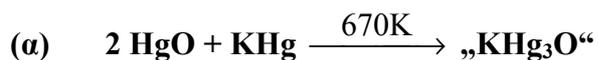


Abb. 3.18: Phasensystem Hg/K/O mit den Einwaagen aus 3.3.2



Nach vier Wochen Umsetzung bei 670 K lag neben einem orangen Pulver (HgO) noch wenig graues Pulver und etwas metallisches Quecksilber vor.

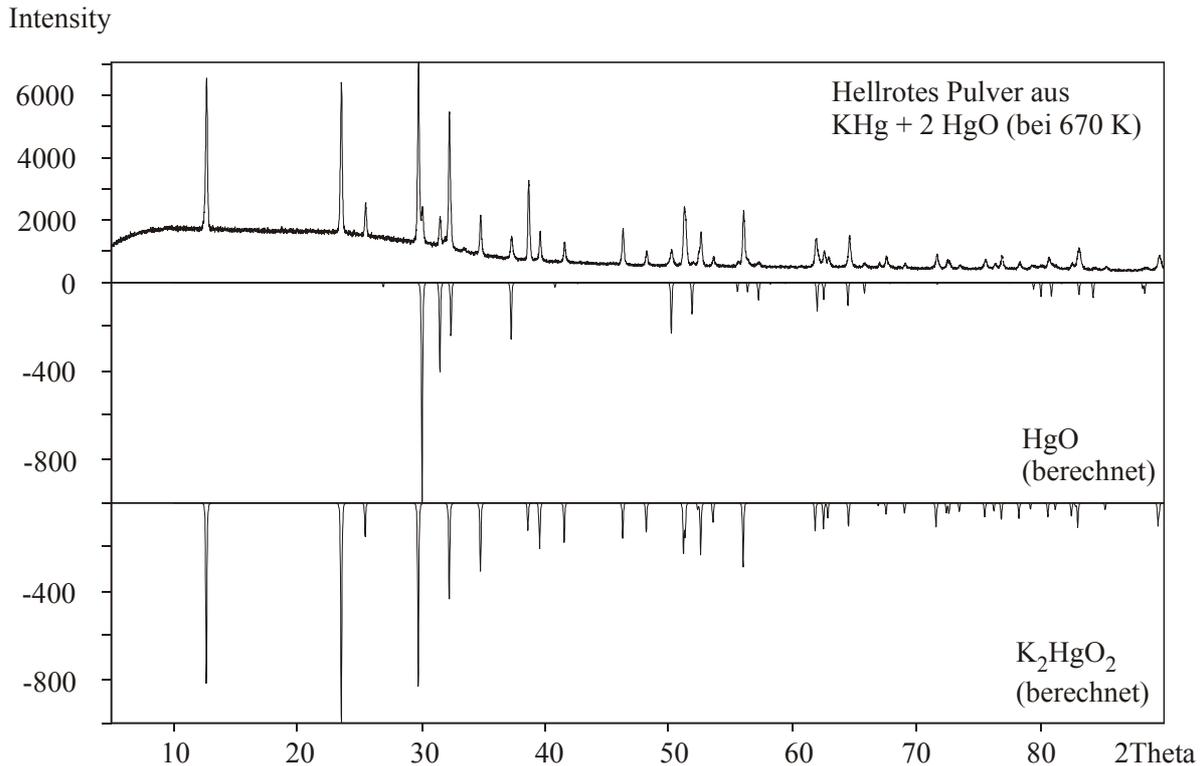
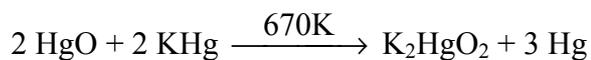


Abb. 3.19: Gemessenes Diffraktogramm des hellroten Pulvers aus der Reaktion „KHg + 2 HgO“ bei 670 K im Vergleich mit den berechneten Diffraktogrammen von HgO und K₂HgO₂.

Nach dem Abtrennen der Hauptmenge HgO, wurde der Rest der Probe (graues Pulver) röntgenographisch analysiert. Das Pulverdiffraktogramm zeigt Reflexe des Eduktes HgO und der neu entstandenen Verbindung K₂HgO₂. Die Anwesenheit von Quecksilber spricht wieder für eine Umsetzung gemäß:



Ob diese Reaktion über eventuelle Zwischenschritte verläuft, konnte anhand der identifizierten Edukte nicht geklärt werden.

Die gleichen Ergebnisse zeigen auch Umsetzungen mit Einwaagen $n \text{ HgO} > n \text{ K}_2\text{O}$ wie z.B.:



und Umsetzungen mit Einwaagen $n \text{ HgO} < n \text{ K}_2\text{O}$ wie z.B.:

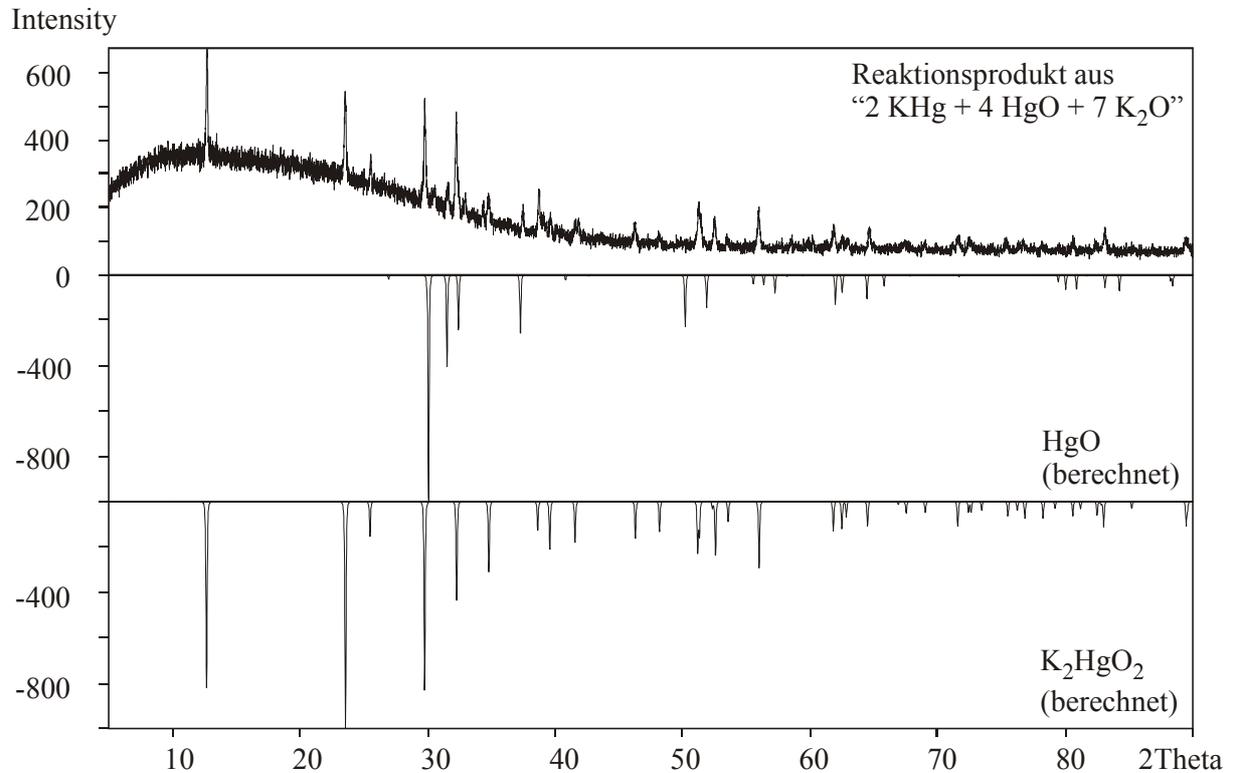


Abb. 3.20: Gemessenes Diffraktogramm des Reaktionsproduktes aus Ansatz (γ) im Vergleich mit den berechneten Diffraktogrammen von HgO und K_2HgO_2

3.3.3 Zusammenfassung aller Ergebnisse auf dem quasibinären Schnitt K_2O - Hg_2O

Nach vier Wochen Reaktion bei 470 K entsteht in jedem Fall die ternäre Verbindung K_2HgO_2 als Teil des jeweiligen Produktgemenges. Daneben findet man noch jeweils ein Amalgam (außer Ansatz (d) in Kap. 3.3.1), das sich vom eingesetzten Amalgam durch einen niedrigeren Kaliumgehalt unterscheidet. Demnach verlaufen die Reaktionen in zwei Schritten:

- Bildung eines kaliumärmeren Amalgams durch Oxidation und/oder Hg-Einbau
- Umsetzung des Amalgams zu K_2HgO_2

Die Umsetzung zum K_2HgO_2 ist nur bei längerer Umsetzung (mehrere Wochen) zu beobachten.

Dass in Ansatz (d) kein Amalgam nachzuweisen, war liegt an der relativ geringen Einwaage im Vergleich zu den Oxiden. Das eingesetzte KHg hat sich quantitativ zum K_2HgO_2 umgesetzt.

Die Entstehung eines kaliumärmeren Amalgams konnte nur in Ansatz (b) wegen der beobachteten Zersetzung von HgO und anschließender Reaktion unter Bildung von K_2O und eines quecksilberreicheren Amalgams nachgewiesen werden.

Nur in diesem Ansatz wurde K_2O im Produktgemenge gefunden, obwohl es nicht als Edukt eingesetzt wurde. In allen anderen Fällen war Kaliumoxid nur röntgenographisch nachweisbar, wenn es auch als Edukt eingesetzt wurde.

Alle Umsetzung auf dem Schnitt K_2O -„ Hg_2O “ bei einer Reaktionstemperatur von 670 K zeigen ein ähnliches Ergebnis, denn es entsteht immer K_2HgO_2 . In allen Einwaagen ist ebenfalls immer noch Quecksilber(II)oxid im Reaktionsgemenge vorhanden. Zusätzlich findet man in HgO -reichen Einwaagen noch elementares Quecksilber. Kaliumoxid und Amalgame sind bei 670 K nicht im Produktgemisch zu finden.

3.4 Ausgewählte Einwaagen auf dem quasibinären Schnitt K_2O - HgO

Schon seit längerer Zeit sind aus der Literatur Verbindungen des Typs Kalium-12. Gruppe-Sauerstoff bekannt. Beispiele sind $K_2Zn_6O_7$ [Wambach, 1977] und K_6CdO_4 [Baier, 1987].

Substituiert man die Übergangsmetalle durch Quecksilber, so lägen diese Verbindungen alle auf dem Schnitt K_2O - HgO .

Für die Einwaagen wurden nur Kaliumoxid und Quecksilberoxid verwendet. Die Reaktionstemperatur lag in allen Versuchen bei 670 K, da vorhergehende Versuche zeigten, dass hohe Temperaturen die Umsetzung zum Kaliumoxomercurat(II) begünstigen.

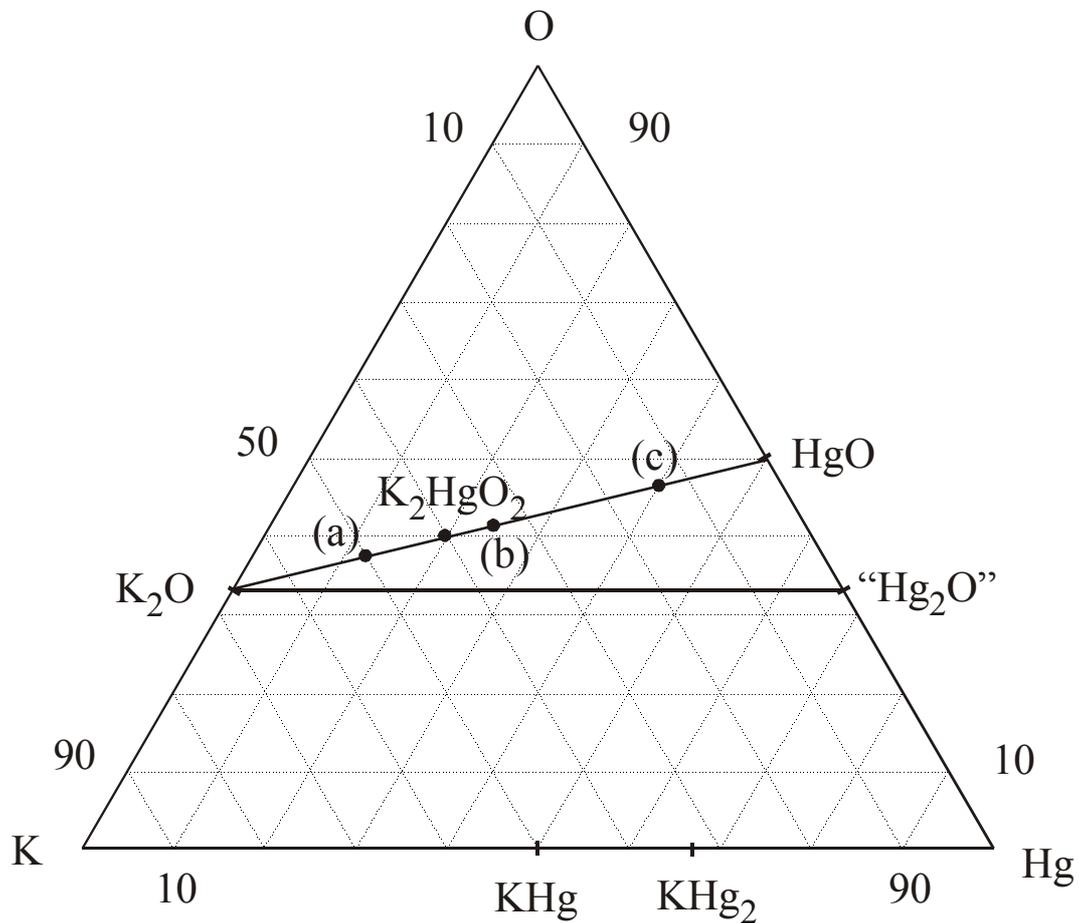
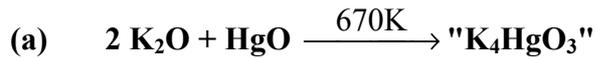


Abb. 3.21: Hg/K/O-Phasensystem mit ausgewählten Einwaagen auf dem Schnitt K_2O - HgO



Nach vier Wochen Umsetzungsdauer bei 670 K bestand das Produkt aus einem grauen Pulver mit dunkelroten Kristalliten. Eine mechanische Trennung der beiden Phasen war nicht möglich.

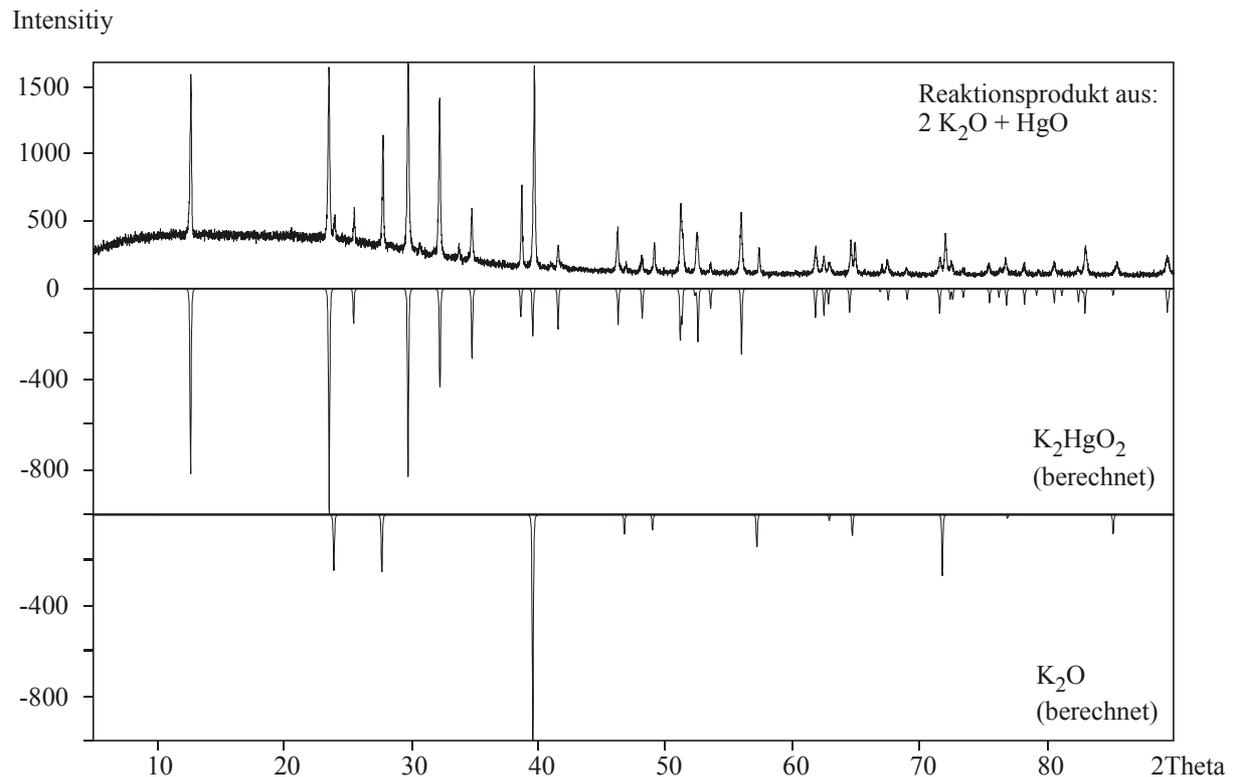
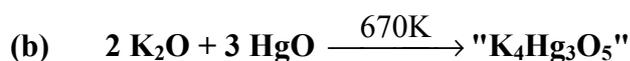


Abb. 3.22: Pulverdiffraktogramm der obigen Umsetzung im Vergleich mit den berechneten Diffraktogrammen von K₂O und K₂HgO₂

Im Diffraktogramm erkennt man die Reflexe von K₂HgO₂ und Edukt-K₂O. Kaliumoxid und Quecksilberoxid reagieren zu K₂HgO₂ bis alles Quecksilberoxid verbraucht ist. Da Kaliumoxid im Überschuss eingesetzt wurde, findet man dieses Oxid zusätzlich.



Alle Einwaagen im K/Hg/O-Phasensystem zwischen K₂HgO₂ und HgO zeigten bei einer Umsetzungstemperatur von 670 K ein ähnliches Ergebnis. Das eingesetzte K₂O reagierte vollständig mit dem HgO zu K₂HgO₂. Das überschüssige Quecksilber(II)oxid konnte immer

als orange-rotes Pulver im Produkt nachgewiesen und vor der röntgenographischen Analyse des Gemisches abgetrennt werden.

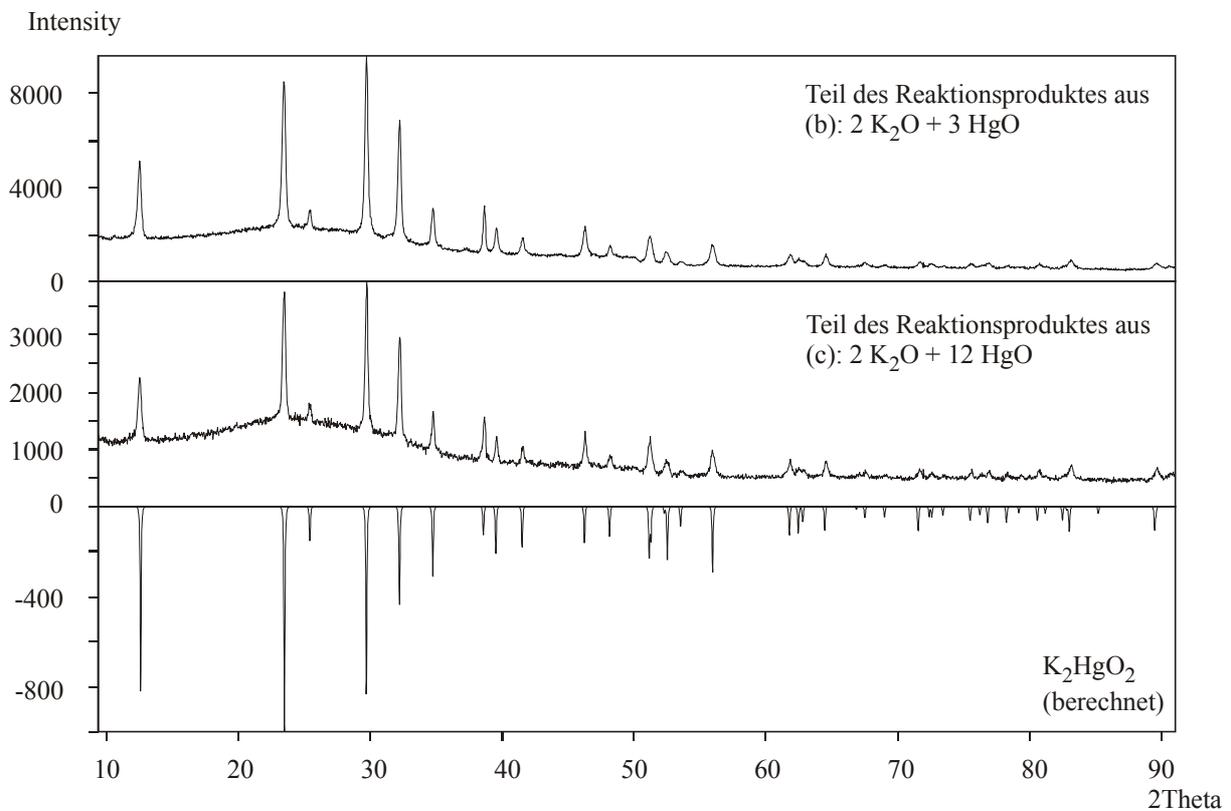


Abb. 3.23: Vergleich der Pulverdiffraktogramme des roten Pulvers der Reaktionen (b) und (c) mit dem berechneten Diffraktogramm von K_2HgO_2

Demnach kam es zu folgenden Reaktionen:



3.5 Zusammenfassung aller Ergebnisse

Die Entstehung eines neuen Kaliumoxomercurats(I), (II) konnte nicht beobachtet werden. Für Oxomercurate(I) wurde dieses Ergebnis kürzlich durch ab-initio und DFT-Rechnungen [Wang, 2003] unterstützt. Aufgrund der erhaltenen Pulverdiffraktogramme konnten jedoch Aussagen über die Reaktivität der Amalgame gegenüber Sauerstoffverbindungen gemacht werden.

470 K:

Für die Umsetzung zweier Oxide reichte diese Temperatur nicht aus. Längere Temperzeiten führten bei Anwesenheit eines Amalgams immer zu K_2HgO_2 .

Kurze Reaktionszeiten von ca. 24 Stunden zeigten Zwischenstufen. So lag schon nach einem Tag bei 470 K das eingesetzte Amalgam nicht mehr im Reaktionsgemenge vor. Es wurde immer ein quecksilberreicheres bzw. kaliumärmeres Amalgam identifiziert. Dies spricht für eine zumindest teilweise Zersetzung des eingesetzten HgO . Die dabei entstandenen Reaktionsprodukte konnten nicht immer vollständig identifiziert werden, besonders bei Umsetzungen mit K_2O . Dies ist vermutlich durch die sehr kurze Reaktionszeit von nur einem Tag erklärbar, wodurch die Reaktionsprodukte zum Teil noch als amorphes Pulver vorlagen und röntgenographisch nicht indizierbar waren. Die Zusammensetzung des neuen Amalgams ist abhängig von der Reaktionstemperatur.

670 K:

Bei 670 K trat schon nach kurzer Reaktionsdauer von einem Tag die Verbindung K_2HgO_2 auf, jedoch nur in Anwesenheit von Quecksilber(II)-oxid. Einwaagen ohne Beteiligung von HgO führten zur Zersetzung des Kaliumoxids zu Kalium und wahrscheinlich K_2O_2 . Das entstandene Kalium reagierte mit dem eingesetzten Amalgam zur kaliumreichsten K-Hg-Verbindung. Überschüssiges Kalium wurde im Amalgam gelöst und erniedrigte den Schmelzpunkt. Das bei der Zersetzung von K_2O entstandene Kaliumperoxid konnte jedoch nicht im Diffraktogramm nachgewiesen werden.

4 Trialkalimetallpniktide

4.1 Einführung Trialkalimetallpniktide

4.1.1 Stand der Forschung und Eigenschaften der Verbindungsklasse

Erste Untersuchungen der binären Trialkalimetallpniktide reichen bis in die Mitte der dreißiger Jahre des letzten Jahrhunderts zurück [Zintl 1937]. Die Ergebnisse zeigten, dass im Bereich der A_3B -Phasen (A = Alkalimetall, B = Pentel) zwei Strukturtypen existieren. Diese sind nach typischen Vertretern benannt. Danach existiert ein hexagonaler Strukturtyp (Raumgruppe $P6_3/mmc$, Na_3As -Typ) und ein kubischer Typ ($Fm\bar{3}m$, Li_3Bi -Typ). Zintl und Brauer synthetisierten jedoch nur Alkalimetallpniktide mit den Metallen Lithium, Natrium und Kalium. Die noch unbekanntenen Trialkalimetallpniktide mit Rubidium und Cäsium wurden erst 1961 charakterisiert [Gnutzmann, 1961]. Auch hier konnten alle neuen Verbindungen entweder dem Na_3As - oder Li_3Bi -Typ zugeordnet werden. Erste Zweifel an der Korrektheit der Raumgruppe des hexagonalen Strukturtyps wurden Mitte der achtziger Jahre anhand der Verbindung Na_3As geäußert [Range, 1984] und insbesondere die Raumgruppe revidiert. Demzufolge kristallisiert Na_3As in $P6_3cm$ und nicht in $P6_3/mmc$. Ende der neunziger Jahre wurden die hexagonalen Pniktide K_3Bi und Na_3Bi [Kerber, 1997; Kerber, 1998] hinsichtlich der von Hafner und Range vorgeschlagenen neuen Raumgruppe $P6_3cm$ untersucht. Neben dem Na_3As - und Li_3Bi -Typ tritt noch bei α - Li_3N [Rabenau, 1976] ein weiterer Strukturtyp auf. Unter Druck lässt sich α - Li_3N in β - Li_3N (Na_3As -Typ) und in γ - Li_3N (Li_3Bi -Typ) umwandeln. Die folgenden Tabellen zeigen den Stand der Forschung vor Beginn dieser Arbeit.

Tabelle 4.1.1: Trialkalimetallpniktide im kubischen Li_3Bi -Typ.

Verbindung	Gitterkonstante in pm	Literatur	Verbindung	Gitterkonstante in pm	Literatur
γ - Li_3N	$a = 427.3(2)$	Beister 1988	β - K_3Bi	$a = 880.5(5)$	Sands 1963
β - Li_3Sb	$a = 555.9$	Zintl 1937	β - Rb_3Sb	$a = 884$	Dowman 1975
Li_3Bi	$a = 670.8$	Zintl 1937	β - Rb_3Bi	$a = 898$	Gnutzmann 1961
β - Na_3As	$a = 683(1)$	Beister 1990	Cs_3Sb	$a = 918$	Gnutzmann 1961
β - K_3Sb	$a = 850$	Dowman 1975	Cs_3Bi	$a = 931$	Gnutzmann 1961

Tabelle 4.1.2: Hexagonale Trialkalimetallpniktide im Na₃As-Typ

Verbindung	Gitterkonstante in pm	Literatur	Verbindung	Gitterkonstante in pm	Literatur
α -Li ₃ N	a = 364.8(1) c = 387.5(1)	Rabenau 1976	Na ₃ Bi	a = 544.8 c = 965.5 a = 942.6(2) c = 965.5(2)	Zintl 1937 Kerber 1997
β -Li ₃ N	a = 355.2(1) c = 631.1(3)	Beister 1990	K ₃ P	a = 569 c = 1005	Gnutzmann 1961
Li ₃ P	a = 426.4 c = 757.9	Zintl 1937	K ₃ As	a = 578.2 c = 1022.2	Zintl 1937
Li ₃ As	a = 438.7 c = 781.0	Zintl 1937	α -K ₃ Sb	a = 602.5 c = 1069.3	Zintl 1937
α -Li ₃ Sb	a = 470.1 c = 830.9	Zintl 1937	α -K ₃ Bi	a = 617.8 c = 1093.3 a = 1064.9(2) c = 1094.0(2)	Zintl 1937 Kerber 1998
Na ₃ P	a = 498.0 c = 879.7	Zintl 1937	Rb ₃ As	a = 605 c = 1073	Gnutzmann 1961
α -Na ₃ As	a = 508.8 c = 898.2 a = 878.38(8) c = 899.9(1)	Zintl 1937 Range 1994	α -Rb ₃ Sb	a = 628 c = 1118	Gnutzmann 1961
Na ₃ Sb	a = 535.5 c = 949.6	Zintl 1937	α -Rb ₃ Bi	a = 642 c = 1146	Chuntonov 1977

Erste Rechnungen zur elektronischen Struktur der Alkalimetallpniktide wurden von Tegze und Hafner durchgeführt [Tegze, 1992]. Die formale Beschreibung der A_3B -Phasen als A^+ und B^{3-} impliziert Anionen mit sehr großen Radien. Große Anionenradien erhöhen den Abstand zwischen den Kationen. Dies kann zu einer Stabilisierung besetzter flächenverknüpfter Tetraeder, wie in der Na_3As -Struktur beschrieben, führen. Bei Annahme eines Anionenradius von $\frac{1}{2}d_{B^{3-}-B^{3-}}$ (d = Abstand, B^{3-} = Pentelanion) und Verwendung der tabellierten Kationenradien [Shannon, 1976] käme es zu einer Durchdringung der Kat- und Anionen. Im Na_3As läge die Durchdringung der Ionen zwischen 10 und 70 pm (4 bis 25 %), je nach der Koordinationszahl. Dies zeigt, dass die Ionenradien von B^{3-} kleiner als $\frac{1}{2}d_{B^{3-}-B^{3-}}$ sind und/oder der Elektronenübertrag vom Alkalimetall zum Pentel nicht vollständig ist.

Über den Elektronenübertrag vom Natrium auf das Arsen gibt die mit dem Programm TB-LMTO-ASA [Krier, 1995] berechnete DOS (Density of States - Zustandsdichte) der Natrium 3s-Elektronen Auskunft (Abb. 4.1.1b, grau).

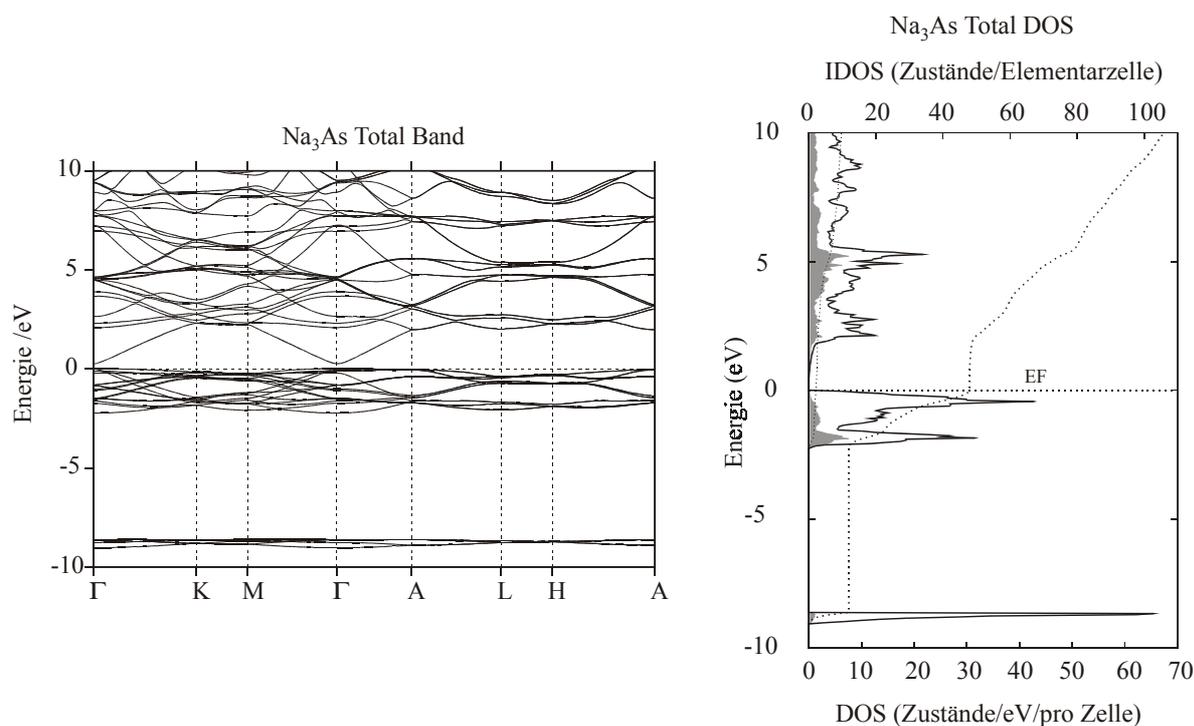


Abb. 4.1.1a: Bandstruktur von Na_3As

Abb. 4.1.1b: Projizierte DOS, "integrierte DOS" (IDOS) aller Orbitale und der 3s Orbitale des Natriums (grau)

Unterhalb des Fermi-niveaus erkennt man noch besetzte s-Zustände. Natrium gibt demnach das Valenzelektron nicht vollständig ab. Die Verbindung Na_3As ist nur partiell ionisch. Der

aus Na_3As -Einkristalldaten ermittelte Ionenradius von $r(\text{As}^{x-}) < \frac{1}{2}d_{\text{As-As}}$ mit $x < 3$ lässt sich durch einen nicht vollständigen Elektronenübertrag erklären.

Die Bandstruktur (Abb. 4.1.1a) zeigt am Gammapunkt (Γ) ein unbesetztes Band, nur wenige Zehntel Elektronenvolt oberhalb des Fermi-niveaus (EF). Dies ist ein Hinweis auf einen Halbleiter, eine elektrische Leitfähigkeit wie in einem Metall kann jedoch ausgeschlossen werden, da das Fermi-niveau von keinem Band geschnitten wird.

Aufgrund der formal hohen Anionenladung bei ionischer Beschreibung sind besondere physikalische Eigenschaften zu erwarten. Alle Trialkalimetallpniktide haben einen metallischen Glanz, sind aber nicht duktil. Na_3As hat einen blauen, K_3Bi einen grünlichen Farbschimmer, was auf Absorption im UV/VIS-Bereich hindeutet. Photoelektrische Messungen ausgewählter A_3B -Phasen [McCarroll, 1960] ergaben eine besonders niedrige Elektronenaustrittsarbeit, was auf die Anwendung solcher Materialien als photoelektrisches Material und Photokathoden hindeutet.

Alle Trialkalimetallpniktide sind extrem luftempfindlich und zersetzen sich bei Anwesenheit von Feuchtigkeit zum Teil unter Feuererscheinung zu Alkalimetallhydroxid und Pentel bzw. Penteloxid, je nach freiwerdender Zersetzungswärme. Bei Verwendung von Phosphor und Arsen entstehen dabei zusätzlich die Hydride Phosphan und Arsan [Gnutzmann, 1961].

4.1.2 Strukturchemie der Trialkalimetallpniktide

4.1.2.1 Die Li_3Bi -Struktur

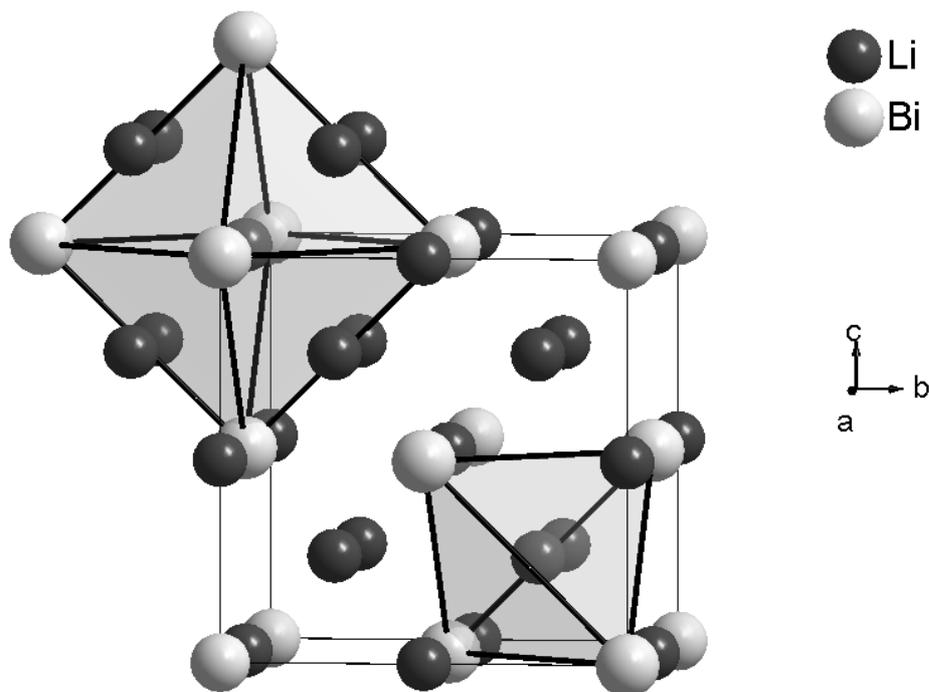


Abb. 4.1.2: Darstellung der Li_3Bi -Struktur, mit Polyederdarstellung jeweils einer Oktaeder- und Tetraederlücke

Ausgehend von einer idealisierten ionischen Beschreibung $\text{Li}_3\text{Bi} = (\text{Li}^+)_3\text{Bi}^{3-}$ bilden die Bi^{3-} der Li_3Bi -Struktur topologisch die kubisch dichteste Kugelpackung. Alle Oktaeder- und Tetraederlücken werden von Li^+ besetzt, daher existieren pro Elementarzelle acht Lithiumatome mit einer Koordinationszahl von vier und vier Li^+ mit $\text{KZ} = 6$. Die Abstände $d_{\text{Bi-Bi}}$ sind mit 473.3 pm deutlich größer als im elementaren Bismut (309 pm) und unterstützen damit das ionische Bild.

4.1.2.2 Die Na_3As -Struktur

4.1.2.2.1 Strukturmodell nach Zintl

Im Zintl-Modell ($P6_3/mmc$) für Na_3As bilden die As^{3-} -Atome (idealisiert: $\text{Na}_3\text{As} = (\text{Na}^+)_3\text{As}^{3-}$) die hexagonal dichteste Kugelpackung. Die Auffüllung aller Lücken mit Natriumatomen wurde zur Flächenverknüpfung besetzter Oktaeder und Tetraeder führen. Aufgrund ungünstiger Abstände in der klassischen hexagonal dichtesten Kugelpackung wird dies jedoch im Allgemeinen nicht realisiert.

Im Na_3As tritt jedoch der seltene Fall von flächenverknüpften, besetzten Tetraedern (NaAs_4) zu trigonalen Bipyramiden (Na_2As_5) auf. Dabei kämen sich die Natriumatome sehr nahe ($d_{\text{Na1-Na1}}=257.1 \text{ pm}$), was zur Folge hat, dass die Na1-Atome aus den Zentren der As_4 -Tetraeder entlang $[001]$ verschoben werden.

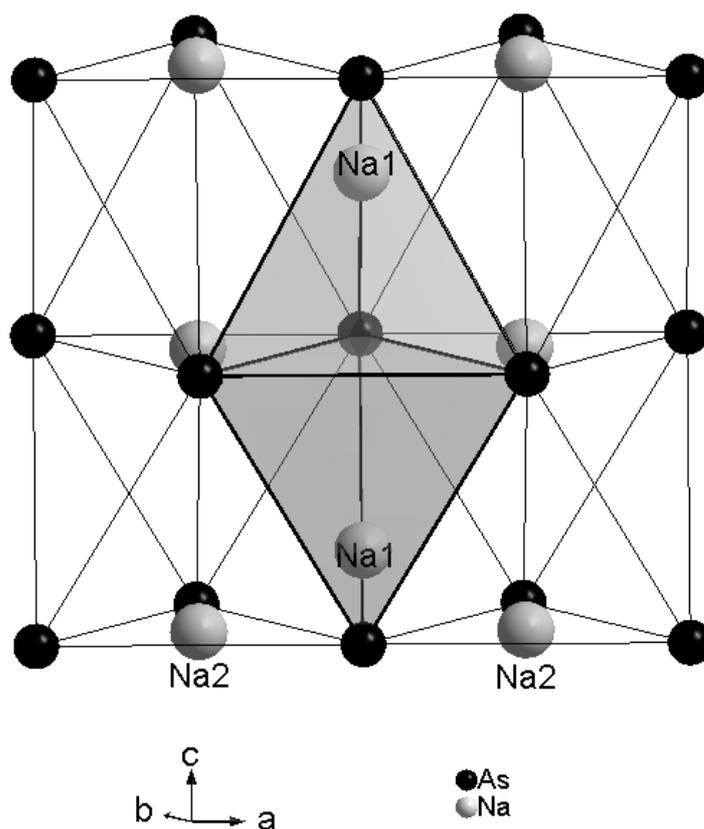


Abb. 4.1.3: Na_3As -Struktur, Lage der Na1-Atome in den Tetraederlücken, Na2 im Zentrum einer Dreiecksfläche

Diese Auslenkung der Na1 längs $[001]$ hat einen relativ kurzen Abstand zum nächsten Arsenatom von $d_{\text{As-Na1}}=149.7 \text{ pm}$ zur Folge, der im Falle der idealen Zentrenbesetzung zu

jedem As auf den Tetraederecken $d_{\text{As-Na1}}=320.6$ pm betragen würde. Geht man davon aus, dass es sich bei Na_3As um eine zumindest teilweise ionische Verbindung handelt, so ist diese Verschiebung erklärbar. Die entgegengesetzt geladenen Arsen- und Natriumatome ziehen sich an und gleich geladene Alkalimetallatome stoßen sich ab. Dabei verlängert sich $d_{\text{Na1-Na1}}$ von 257.1 pm auf 299.5 pm und $d_{\text{Na1-Na2}}$ von 320.6 pm auf 329.7 pm. Eine Stabilisierung der Struktur ist offensichtlich die Folge.

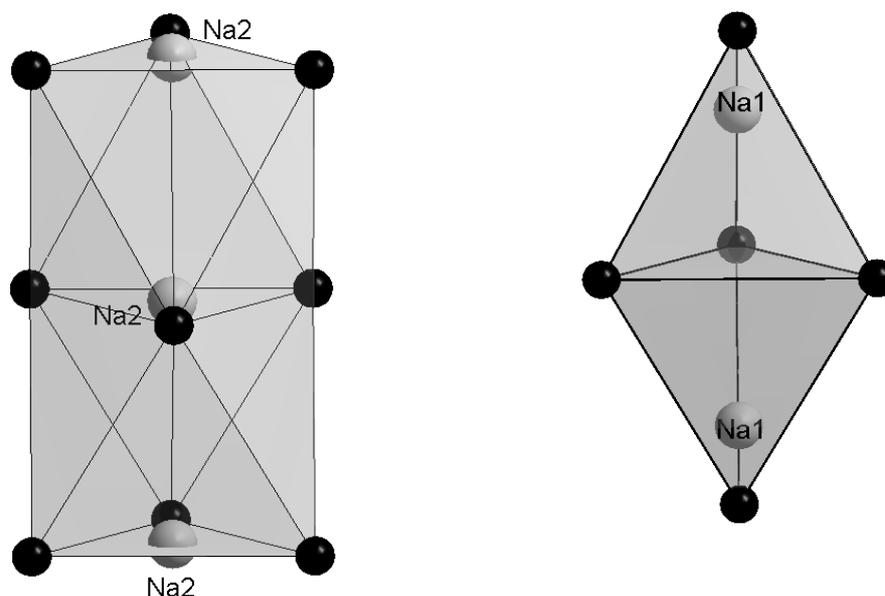


Abb. 4.1.4: Darstellung der Umgebung der beiden unterschiedlichen kristallographischen Lagen des Natriums im Na_3As (links) in der trigonal planaren (KZ=3) und (rechts) tetraedrischen Umgebung (KZ=4).

Die Abstände des Na1 zu den drei Arsenatomen der verknüpften Tetraederfläche sind mit 419.4 pm gleich. Dies zeigt, dass die Verschiebung aus dem Zentrum nur in Richtung der c-Achse erfolgt.

Die Oktaederlücken bleiben unbesetzt. Das Na2-Atom besetzt die Zentren der Dreiecksflächen zweier in [001]-Richtung verknüpften Oktaeder aus Arsenatomen.

Die Natriumatome nehmen so den größtmöglichen Abstand zueinander ($d_{\text{Na2-Na2}} = 449.1$ pm) ein. Die Auslenkung aus der idealen Oktaederlücke zu einer Dreiecksfläche bedeutet gleichzeitig eine Annäherung an das entgegengesetzt geladene Arsenatom.

Tabelle 4.1.3: Parameter der Na₃As-Struktur in P6₃/mmc [Zintl, 1937]

Kristallsystem	hexagonal				
Gitterkonstanten:	a = 508.8 pm, c = 898.2 pm				
Raumgruppe:	P6 ₃ /mmc				
Z:	2				
Atomlagen:					
Atom	Wykoff	x	y	z	KZ
As	2c	1/3	2/3	1/4	
Na1	2b	0	0	1/4	4
Na2	4f	2/3	1/3	0.5833	3

4.1.2.2.2 Strukturmodell nach Range

Range und Hafner [Range, 1994] diskutierten ein verbessertes Strukturmodell für Na₃As. Ihre Messungen ergaben große thermische Auslenkungsparameter in [001]-Richtung bei der Strukturverfeinerung in P6₃/mmc, besonders für die Alkalimetallatome in den trigonal planaren Lücken. Durch eine Strukturbeschreibung in P6₃cm (Cu₃P-Typ [Olofsson, 1972]) verringerten sich diese Extremwerte. Gleichzeitig ergab sich auch eine bessere Anpassung der experimentellen Werte an die gemessenen.

Tabelle 4.1.4: Parameter der Na₃As-Struktur in P6₃cm [Range, 1994]

Kristallsystem	hexagonal				
Gitterkonstanten:	a = 878.3(1) pm, c = 899.9(1) pm				
Raumgruppe:	P6 ₃ cm				
Z:	6				
Atomlagen:					
Atom	Wykoff	x	y	z	KZ
As	6c	0.3321(2)	x	3/4 (fixed)	
Na1	6c	0.3153(9)	x	0.0863(10)	4
Na2	6c	0.3518(6)	x	0.4231(7)	4
Na3	4b	1/3	2/3	0.2311(7)	3
Na4	2°	0	0	0.2684(15)	3

Der Unterschied zum Zintl'schen Strukturmodell betrifft ausschließlich die Positionen der Alkalimetallatome. Es existieren nun vier unterschiedliche Natriumlagen.

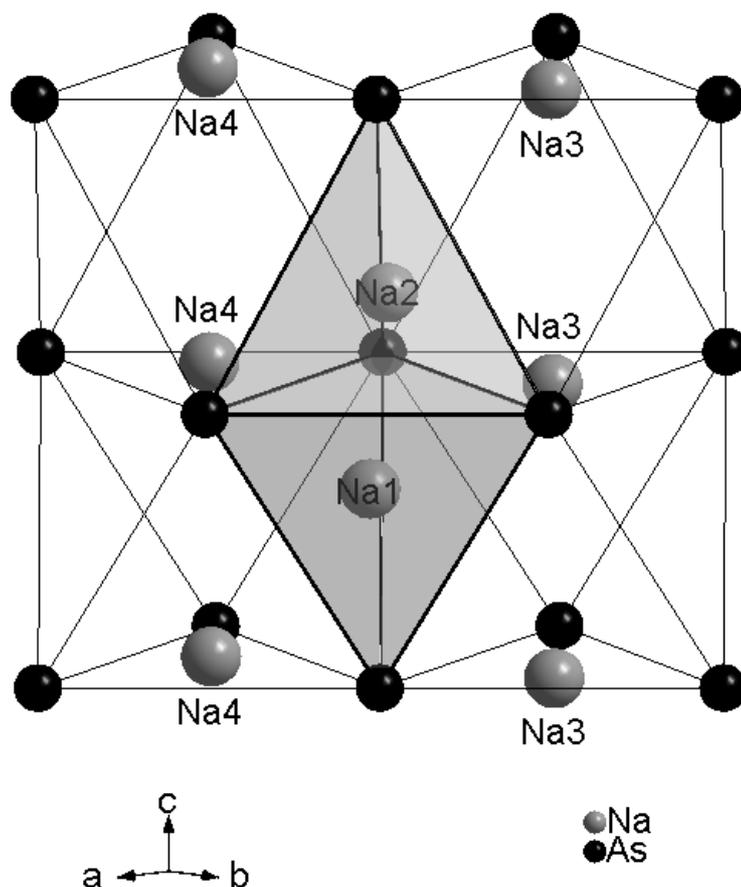


Abb. 4.1.5: Ausschnitt aus der Na₃As-Gesamtstruktur in $P6_3cm$

Arsen bildet auch hier die hexagonal dichteste Packung. Die Raumgruppe $P6_3cm$ beschreibt einen wesentlich stärkeren abstoßenden Einfluss der Natriumatome untereinander als in $P6_3/mmc$. Na3 und Na4 besetzen nicht mehr genau die Zentren trigonal planarer Lücken aus As-Atomen, sondern sind in $[00\bar{1}]$ bzw. $[001]$ -Richtung verschoben. Dabei sind die Auslenkungen für Na3 = 16.6 pm und für Na4 = 16.7 pm praktisch identisch.

Diese Auslenkungen haben zur Folge, dass die Natriumatome in den Tetraederlücken in folgender Weise aus den idealen Lagen in den Zentren verschoben werden (siehe Abb. 4.1.6): Na1 wird durch die Nachbarschaft zweier Na3-Atome ungefähr in $[0\bar{1}0]$ -Richtung verschoben. Zusätzlich wirkt die Abstoßung durch Na2 wodurch Na1 zu einer Tetraederfläche hin verschoben wird. Im Falle des Na2 wirkt nur die Abstoßung eines Na4-Atoms, eine Verschiebung in ca. $[010]$ ist die Folge. Hinzu kommt noch die Nachbarschaft zum Na1, was eine Verschiebung zu einer Tetraederkante hin bewirkt.

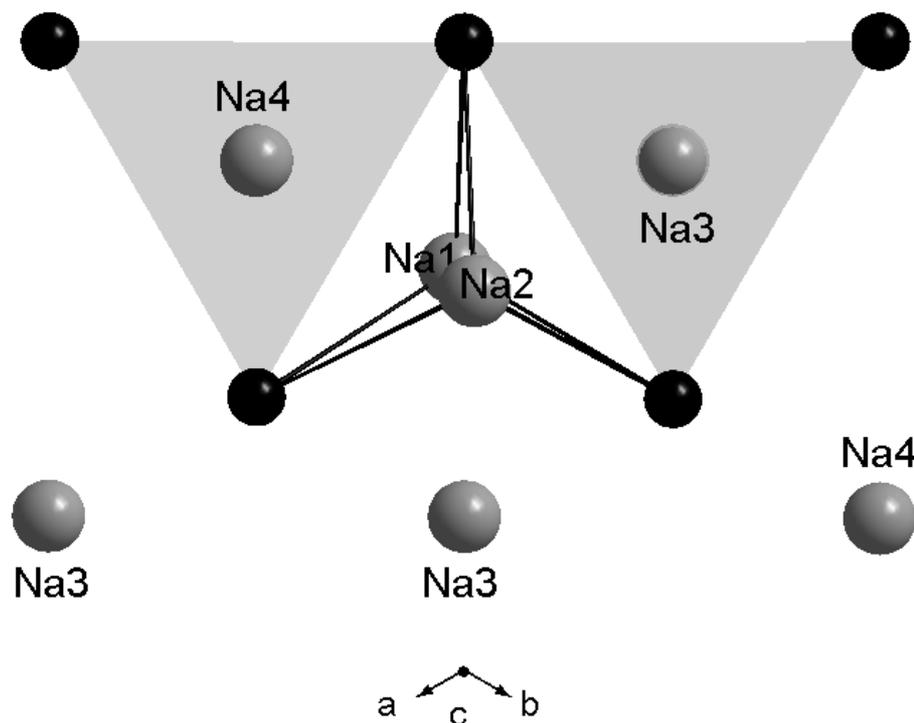


Abb. 4.1.6: Projektion der (110)-Ebene, die Arsenatome (schwarz) liegen in der Papierebene, Na1 und Na3 darunter, Na2 und Na4 darüber

4.1.2.2.3 Kristallographischer Zusammenhang zwischen den Strukturvorschlägen von Zintl und Range

Die azentrische Raumgruppe $P6_3cm$ ist durch eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung mit der zentrischen Raumgruppe $P6_3/mmc$ verknüpft.

Im ersten Schritt wird durch einen translationsgleichen Übergang (t_2) ausgehend von der Raumgruppe $P6_3/mmc$ durch Abbau von Symmetrieeoperationen die maximale nicht isomorphe Untergruppe $P6_3mc$ erreicht. Von hier aus führt ein klassengleicher Übergang (k_3) zu $H6_3mc$. Dabei werden a- und b-Achse verdreifacht, was zu einem neunfachen Volumen der Elementarzelle führt. Mit den beiden Punkten P1 und P2 ergibt sich nun die neue Zelle in der Raumgruppe $P6_3cm$. Die alte a-Achse ist gegenüber der neuen a'-Achse um 30° gedreht (siehe Abb. 4.1.7).

Die c-Achse bleibt bei allen Transformationen unverändert.

$P6_3/mmc$	$\xrightarrow{t_2}$	$P6_3mc$	$\xrightarrow{k_3}$	$H6_3mc = \underline{P6_3cm}$
$a = 508.8 \text{ pm},$		$a = 508.8 \text{ pm},$		$a = 878.3(1) \text{ pm},$
$c = 898.2 \text{ pm}$		$c = 898.2 \text{ pm}$		$c = 899.9(1) \text{ pm}$
$Z = 2$		$Z = 2$		$Z = 6$

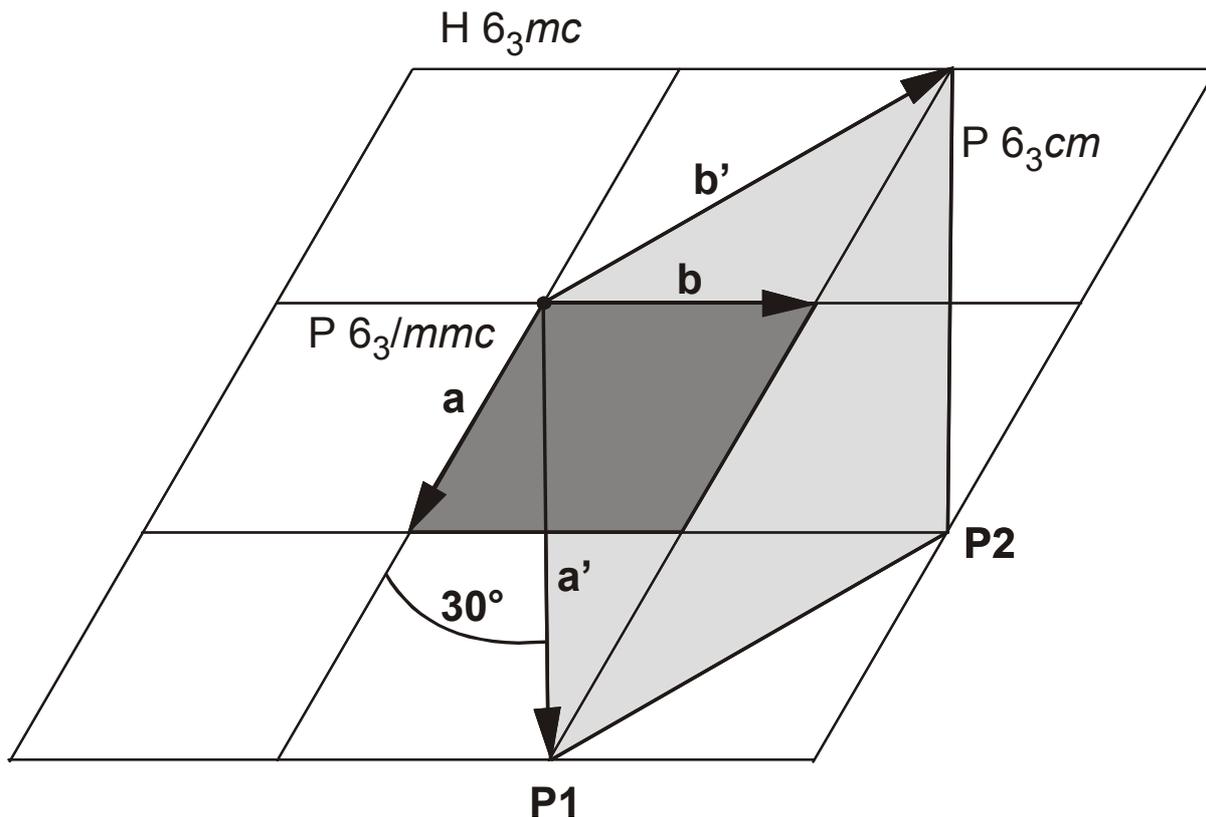


Abb. 4.1.7: Zusammenhang zwischen der Elementarzelle nach Zintl ($P6_3/mmc$, dunkelgrau) und der nach Range ($P6_3cm$, hellgrau)

Der Übergang von der kleinen Elementarzelle in $P6_3/mmc$ zur großen Zelle in $P6_3cm$ lässt sich durch folgende Transformationsmatrix beschreiben:

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$$

Aus der Transformationsmatrix ergibt sich der Betrag (Länge) eines Vektors (neue a-Achse):

$$a' = \sqrt{(2a)^2 + b^2 - 2(2a)b \cdot \cos(180^\circ - 120^\circ)}$$

Für den Fall eines Überganges von der großen zur kleinen Zelle gilt folgende Transformationsmatrix:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix}$$

Die Gitterkonstante (Betrag des Vektors) der kleinen Zelle berechnet sich nach:

$$a = \sqrt{\left(\frac{1}{3}a'\right)^2 + \left(-\frac{1}{3}b'\right)^2 - 2\left(\frac{1}{3}a'\right)\left(-\frac{1}{3}b'\right) \cdot \cos(180^\circ - 120^\circ)}$$

4.2 Einkristallstrukturanalyse an α -K₃Bi

4.2.1 Stand der Forschung

Die Tieftemperaturphase α -K₃Bi soll nach früheren Untersuchungen [Zintl, 1937] im Na₃As-Typ kristallisieren. Anhand von Pulverdaten und Einkristallfilmen formulierten Zintl und Brauer einen ersten Strukturvorschlag, nach dem die Verbindung hexagonal in $P6_3/mmc$ kristallisiert.

Kerber untersuchte die Verbindung K₃Bi [Kerber, 1997] und beschrieb signifikante Elongationen der Schwingungsellipsoide der Alkalimetallatome in der Zintl'schen Na₃As-Struktur, die Zweifel an der Richtigkeit dieses Strukturtyps aufkommen ließen. Seine Auswertung von Präzessionsaufnahmen zeigte schwache Überstrukturreflexe, die den Strukturvorschlag von Zintl in Frage stellten und das Vorliegen einer vergrößerten Elementarzelle nach dem Strukturmodell von Range für Na₃As [Range, 1994] nahelegten. Das neue Modell in $P6_3cm$ zeigte eine gute Anpassung an die experimentellen Daten, die Schwingungsellipsoide einer Kaliumlage waren jedoch weiterhin auffallend stark in [001]-Richtung ausgelenkt.

Zur Überprüfung der Ergebnisse sollen nun Einkristallmessungen an K₃Bi mit Röntgenstrahlung unterschiedlicher Wellenlänge und damit auch unterschiedlichen Massenschwächungskoeffizienten durchgeführt werden, um den Einfluss der Absorption zu untersuchen (siehe Kap. Experimenteller Teil). Zur Anwendung sollen die ebenfalls von Kerber verwendete MoK $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) und zusätzlich die kurzwelligere AgK $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 56.08$ pm) kommen.

4.2.2 Präparation von α -K₃Bi

Zur Darstellung der Verbindung α -K₃Bi wurden stöchiometrische Mengen der entsprechenden Elemente unter trockenem Argon (Glovebox) in eine einseitig verschweißte Edelstahllampulle eingewogen. Noch innerhalb der Trockenbox wurde das offene Ende der Ampulle mit einem Schraubstock verpresst. Nach dem Ausschleusen wurde die offene Naht sogleich unter Schutzgas im Lichtbogen vollständig verschlossen. Das Gemenge wurde einen Tag bei 970 K zur homogenen Schmelze erhitzt und langsam innerhalb eines Tages abgekühlt. Da das Reaktionsprodukt noch keine verwertbaren Einkristalle enthielt, wurden die

bereits entstandene Verbindung noch einmal in eine Stahlampulle überführt und vier Wochen bei 510 K getempert. Nach dem Abkühlen enthielt das grünmetallische Pulver zur Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle.

Ein weiterer Versuch zur Darstellung mit einer Umsetzungstemperatur unterhalb des Phasenumwandlungspunktes von 550 K ergab auch nach mehrmonatigem Tempern bei 510 K eine nur unvollständige Umsetzung ohne verwertbare Einkristalle.

4.2.3 Röntgenbeugungsanalyse am mikrokristallinen Pulver

Zunächst wurde von der Probe eine Röntgen-Pulveraufnahme in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0.2 mm angefertigt, deren Ergebnis mit den berechneten Diffraktogrammen in $P6_3cm$ und $P6_3/mmc$ verglichen wurden. Zusätzlich wurde in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ der z-Lageparameter des K1-Atoms so verschoben, dass das Atom im Zentrum der Tetraederlücke zu liegen kam, und von den neuen Atomlagen ein weiteres Diffraktogramm berechnet. Abb. 4.2.1 zeigt den Vergleich der Diffraktogramme.

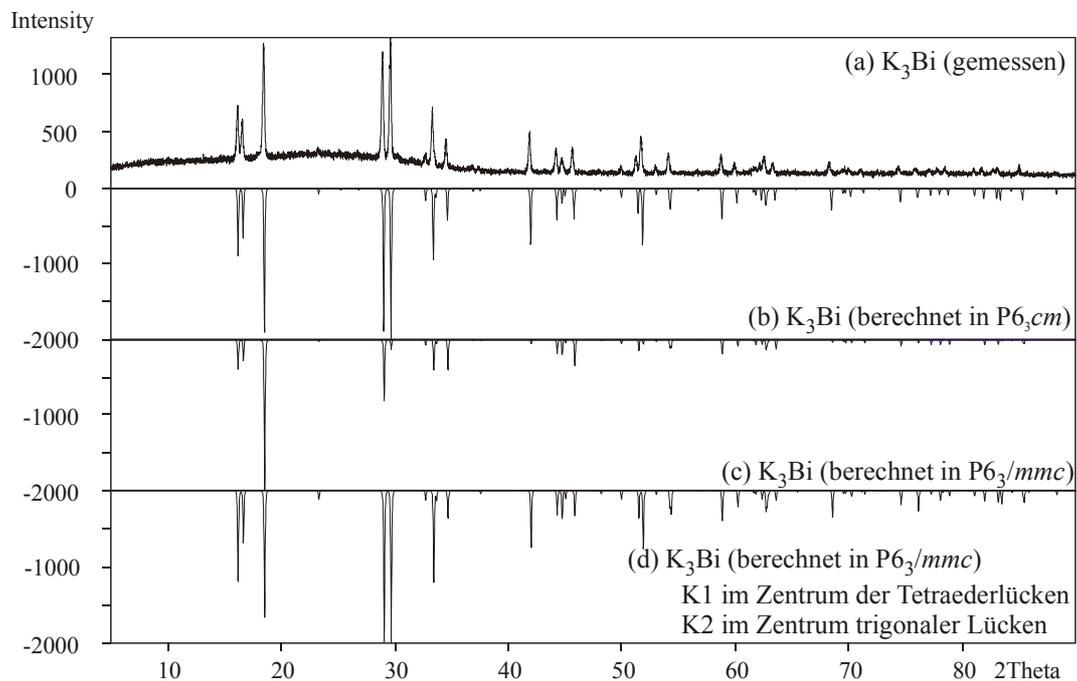


Abb.4.2.1: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms (a) von K₃Bi mit den berechneten Diffraktogrammen in $P6_3cm$ (b), $P6_3/mmc$ (c) und in $P6_3/mmc$ mit K1 im Zentrum der Tetraederlücke und K2 im Zentrum trigonaler Lücken aus Bismutatomen (d).

Der Vergleich zwischen dem gemessenen Diffraktogramm und dem berechneten in $P6_3/mmc$ (Abb. 4.2.1 (c)) zeigt deutliche Intensitätsunterschiede. Somit kann das Zintl'sche Modell ausgeschlossen werden. Eine sehr gute Übereinstimmung zeigt das berechnete Diffraktogramm in $P6_3cm$. Der relativ hohe Untergrund des gemessenen Diffraktogramms erschwert die Indizierung der intensitätsschwachen Überstruktureflexe, besonders im Bereich zwischen 25° - 30° (in 2Θ).

Die Berechnung aufgrund einer idealen Lückenbesetzung, d.h. K1 im Zentrum der Tetraederlücke und K2 im Zentrum trigonaler Lücken, zeigt ein überraschendes Ergebnis. Die Intensität der stärkeren Reflexe stimmt mit denen in $P6_3cm$ überein. Der einzige Unterschied besteht in den schwachen Überstruktureflexen, die im gemessenen Pulverdiffraktogramm nicht aus dem Untergrund hervortreten. Dieses Modell kann jedoch aufgrund zu kurzer Alkalimetallabstände zwischen zwei flächenverknüpften KBi₄-Tetraedern ausgeschlossen werden ($d_{K-K} = 315$ pm).

Allein durch den Vergleich der Pulverdiffraktogramme lässt sich das Modell nach Zintl ausschließen. Beste Übereinstimmung zeigt das Modell nach Range (Abb. 4.2.1 (b)).

4.2.4 Einkristallstrukturanalyse an K₃Bi

Nach dem Öffnen wurde das grünmetallische glänzende Produkt innerhalb der Trockenbox mit Hilfe eines Lichtmikroskops (Vergrößerung: 10fach) auf Einkristalle untersucht. Trotz der langen Temperzeit enthielt die Probe noch einen hohen mikrokristallinen Anteil. Gut ausgebildete Einkristalle konnten nicht gefunden werden, die Probe enthielt jedoch einige Bruchstücke, die zumindest einseitig einen einkristallartigen Habitus zeigten. Diese wurden sorgfältig ausgelesen und mit einem Glasfaden in einem Markröhrchen (Innendurchmesser: 0.5 mm) verkeilt. Anschließend wurde die Glaskapillare mit einem glühenden Platindraht verschlossen. Nach dem Ausschleusen wurde die Abschmelzstelle noch einmal mit einer gelben Butangasflamme zu einer Glaskugel rundgeschmolzen.

Die so luftdicht verschlossenen Kristalle wurden am einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (CAD 4) mit Hilfe einer Polaroidaufnahme auf ihre einkristalline Qualität untersucht.

Zur exakten Strukturbestimmung wurde der gleiche Einkristall auf einem Vierkreisdiffraktometer mit Silberröhre (CAD 4) und auf einem IPDS mit Molybdänstrahlung vermessen.

Die Unterschiedlichen Strahlungsarten wurden aufgrund der daraus resultierenden unterschiedlichen Massenschwächungskoeffizienten gewählt. Die kleinere Wellenlänge von AgK_α -Strahlung bewirkt eine geringere Absorption und damit eine höhere Auflösung ($\lambda/\sin\Theta$). Dadurch sind die Überstruktureflexe mit sehr niedriger Intensität, die ein Hinweis auf die Raumgruppe $P6_3cm$ sind, noch detektierbar.

4.2.4.1 Einkristallstrukturanalyse am CAD4 mit Silberstrahlung

Tabelle 4.2.1: α -K₃Bi - Einkristallmessungen am CAD4 mit Silberstrahlung

α -K ₃ Bi	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ cm
Wellenlänge	56.087 nm	
Aussehen, Farbe	polygonaler Einkristall, grünmetallisch glänzend	
Molare Masse [g/mol]	326.28	326.28
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	P6 ₃ /mmc (Nr. 194)	P6 ₃ cm (Nr. 185)
Zahl der Formeleinheiten	2	6
Gitterkonstanten [pm]	a = 616.1(1) c = 1093.4(2)	a = 1065.0(2) c = 1094.0(2)
Zellvolumen [pm ³]	359.4(1)*10 ⁶	1074.6(3)*10 ⁶
Kristallgröße [mm]	0.6 x 0.3 x 0.2	
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	3.034	3.025
Lin. Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	14.243	14.291
F000	280	840
Scanart	$\omega/2\Theta$	
Messtemperatur [K]	295	
Messbereich (Θ_{\min} - Θ_{\max})	2.94° - 27.90°	1.74° - 20.0°
Datenbereich	-7 < h < 8 -7 < k < 8 -13 < l < 18	-12 < h < 12 -12 < k < 12 -13 < l < 13
Zahl der gemessenen Reflexe	2923	7439
Zahl der symm. unabh. Reflexe	376	750
Zahl der Reflexe mit I>2 σ (I)	344	542
Absorptionskorrektur	Empirisch, ψ -scan	
Zahl der verfein. Parameter	9	25
Extinktionskoeffizient	0.102(6)	0.0099(5)
Restelektronendichte [e ⁻¹ /Å ³]	1.1(2) - 1.8(2) e/Å ³	0.5(1) - 0.8(1) e/Å ³
R (int) / R (σ)	0.1242 / 0.0374	0.0430 / 0.0165
R1, wR2 mit I>2 σ (I)	0.0335, 0.0738	0.0330, 0.0648
R1, wR2 für alle Daten	0.0310, 0.0731	0.0215, 0.0550
GooF gegen F ²	1.289	1.249
Strukturverfeinerung	SHELX - 97	

4.2.4.2 Diskussion der Ergebnisse aus der CAD4-Messung (Ag-Strahlung)

Die R1- und wR2-Werte sind für beide Raumgruppen nahezu gleich. P6₃cm zeigt eine geringfügig bessere Anpassung, aufgrund dieser Werte lässt sich jedoch keine der beiden Möglichkeiten ausschließen.

Ein Eigenheit der CAD4-Einkristallmessungen ist, dass zuerst die Raumgruppe bestimmt wird und während der anschließenden Messung die Reflexe, die nicht zu dieser Raumgruppe gehören auch nicht berücksichtigt werden. Für die Strukturlösung in P6₃/mmc bedeutet dies, dass sämtliche Überstruktureflexe, die auf die Raumgruppe P6₃cm deuten, nicht mitgemessen werden. Hier liegt die Ursache für die sehr gute Anpassung in P6₃/mmc.

Dies äußert sich auch in dem großen Unterschied zwischen der Anzahl der gemessenen und der symmetrisch unabhängigen Reflexe. In P6₃cm liegen die Werte ungefähr doppelt so hoch wie in P6₃/mmc. Eine Verfeinerung in der kleinen Zelle mit dem Datensatz, der auch die Überstruktureflexe enthielt, führte zu keiner guten Anpassung.

Auffallend ist weiterhin der große R(int) von 0.1242 für die kleine Zelle. Für die große Zelle ist der Wert um ca. zwei Drittel kleiner.

Aufgrund dieser dieser Einkristalldaten kann man das Zintl'sche Strukturmodell ausschließen.

Tabelle. 4.2.2 : Vergleich der Atomlagen:

Atom	P6 ₃ /mmc			P6 ₃ cm		
	x	y	z	x	y	z
Bi	1/3	2/3	1/4	0	0.6676(1)	1/4
K1a	2/3	1/3	0.4177(3)	0	0.6454(4)	0.581(1)
K1b				0	0.6876(5)	0.917(1)
K2a	0	0	1/4	0	0	0.215(1)
K2b				1/3	2/3	0.267(1)

Das K1a-Atom in P6₃/mmc mit der Lage 4f spaltet beim Übergang nach P6₃cm in zwei 6c-Positionen auf. Aus der 2b Lage der kleinen Zelle (K2a-Atom) werden die Lagen 2a und 4b beim Übergang in die große Zelle. K1a und K1b besetzen die Tetraederlücken, K2a und K2b sind aus den Zentren der Oktaederlücken in Richtung einer Oktaederfläche verschoben, sodass sie in ersten Koordinationssphäre von drei Bismutatomen umgeben sind. In P6₃cm besetzen die K2-Atome, im Gegensatz zum Modell in P6₃/mmc, nicht die Schwerpunkte der

trigonalen Lücken. Das K2a-Atom ist um 37.4 pm in $[00\bar{1}]$ -Richtung und das K2b-Atom um 19.4 pm in $[001]$ -Richtung verschoben. Die Positionen der K1-Atome in den Tetraederlücken werden in der Strukturbeschreibung diskutiert.

Tabelle 4.2.3: Vergleich der anisotropen Temperaturfaktoren für K₃Bi in $P6_3/mmc$ und $P6_3cm$

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + k^2(b^*)^2 U_{22} + \dots + 2klb^*c^* U_{23}] \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2$$

		$P6_3/mmc$					
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	
Bi	0.0298(2)	0.0298(2)	0.0312(3)	0.000	0.000	0.0149(1)	
K1a	0.102(3)	0.102(3)	0.038(1)	0.000	0.000	0.051(1)	
K2a	0.034(1)	0.034(1)	0.22(1)	0.000	0.000	0.051(1)	
		$P6_3cm$					
Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}	
Bi	0.0295(4)	0.0292(3)	0.0345(3)	-0.0011(1)	0.000	0.0147(1)	
K1a	0.093(4)	0.069(2)	0.043(3)	0.002(3)	0.000	0.046(1)	
K1b	0.053(3)	0.078(3)	0.042(3)	0.006(3)	0.000	0.026(1)	
K2a	0.0386(1)	0.0368(1)	0.121(7)	0.000	0.000	0.0184(9)	
K2b	0.033(1)	0.033(1)	0.158(7)	0.000	0.000	0.0167(5)	

Bei dem Vergleich der in $P6_3/mmc$ sehr großen anisotropen Temperaturfaktoren U_{33} (K2), sowie U_{11} und U_{22} (K1) erkennt man eine Abnahme der Werte beim Übergang von der kleinen zur großen Zelle. Dies spricht dafür, dass die Strukturlösung in $P6_3cm$ die bessere Beschreibung ist.

Die isotropen Temperaturfaktoren zeigen die gleiche Tendenz wie zuvor die anisotropen Faktoren. Die Strukturlösung in $P6_3cm$ hat für die Kaliumlagen die kleineren Temperaturfaktoren und ist demnach der Raumgruppe $P6_3/mmc$ vorzuziehen.

Tabelle: 4.2.4: Vergleich der U_{iso} [10^4 pm^2]

Atom / Raumgruppe	$P6_3/mmc$	$P6_3cm$
Bi	0.0303(2)	0.0310(2)
K1a	0.080(1)	0.065(1)
K1b		0.060(1)
K2a	0.097(3)	0.065(3)
K2b		0.075(2)

4.2.4.3 Einkristallstrukturanalyse am IPDS mit Molybdänstrahlung

Tabelle 4.2.5: α -K₃Bi - Einkristallmessungen am IPDS mit Molybdänstrahlung

α -K ₃ Bi	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ cm
Wellenlänge	71.073 nm	
Aussehen, Farbe	polygonaler Einkristall, grünmetallisch glänzend	
Molare Masse [g/mol]	326.28	326.28
Kristallsystem	hexagonal	
Raumgruppe	P6 ₃ /mmc (Nr. 194)	P6 ₃ cm (Nr. 185)
Zahl der Formeleinheiten	2	6
Gitterkonstanten [pm]	a = 616.9(1) c = 1094.4(2)	a = 1068.6(2) c = 1094.4(2)
Zellvolumen [pm ³]	360.6(1)*10 ⁶	1082.3(3)*10 ⁶
Kristallgröße [mm]	0.6 x 0.3 x 0.2	
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	3.004	3.004
Lin. Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	26.033	26.029
F000	280	840
Scanart	ϕ -scan	
Messtemperatur [K]	295	
Messbereich (Θ_{\min} - Θ_{\max})	3.72 - 31.59	3.72 - 31.68
Datenbereich	-7 < h < 0 0 < k < 9 0 < l < 16	-13 < h < 0 0 < k < 15 0 < l < 16
Zahl der gemessenen Reflexe	400	1193
Zahl der symm. unabh. Reflexe	265	692
Zahl der Reflexe mit I > 2 σ (I)	242	290
Absorptionskorrektur	numerisch	
Zahl der verfein. Parameter	9	26
Extinktionskoeffizient	0.060(6)	0.0061(2)
Restelektronendichte [e ⁻¹ /Å ³]	1.3(2) - 2.6(2)	0.5(1) - 2.6(1)
R (int) / R (σ)	0.0112 / 0.0133	0.0141 / 0.0236
R1, wR2 mit I > 2 σ (I)	0.0294, 0.0724	0.0201, 0.0439
R1, wR2 für alle Daten	0.0353, 0.0735	0.0443, 0.0455
GooF gegen F ²	1.213	0.773
Strukturverfeinerung	SHELX - 97	

4.2.4.4 Diskussion der Ergebnisse aus der IPDS-Messung (Mo-Strahlung)

Die Messung am IPDS mit Molybdänstrahlung zeigt ähnliche Ergebnisse wie die CAD4-Messung. R(int) und R1 liegen unter 5% und deuten auf eine ähnlich gute Anpassung für beide Raumgruppen. Signifikante Unterschiede bestehen im wR2-Wert und in der Zahl der gemessenen Reflexe bei gleichem Messbereich. Eine Integration in der kleinen Zelle (P6₃/mmc) bedeutet eine Abnahme der Reflexzahl um ungefähr $\frac{2}{3}$. Nimmt man den Datensatz der großen Zelle als Grundlage für eine Verfeinerung nach dem Zintl-Modell, so erhält man wesentlich schlechtere R-Werte (R1, wR2 > 0.5).

Tabelle. 4.2.6: Vergleich der Atomlagen:

Atom	P6 ₃ /mmc			P6 ₃ cm		
	x	y	z	x	y	z
Bi	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$	0	0.6679(1)	$\frac{1}{4}$
K1a	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	0.4175(4)	0	0.645(1)	0.589(2)
K1b				0	0.685(1)	0.925(2)
K2a	0	0	$\frac{1}{4}$	0	0	0.228(2)
K2b				$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.279(1)

Die Kennzeichnung der Kaliumatome in den Tabellen 4.2.2 und 4.2.6 ist identisch und die dazugehörigen Atomlagen sind direkt miteinander vergleichbar. Abweichungen zwischen den Messung mit Ag- und Mo-Strahlung findet man nur in den z-Parametern nach der Verfeinerung in P6₃cm. Hier weichen die Werte um bis zu 4% voneinander ab, was auf die Abstände und Auslenkungen jedoch nur sehr geringen Einfluss hat.

Tabelle 4.2.7: Vergleich der anisotropen Temperaturfaktoren für K₃Bi in P6₃/mmc und P6₃cm

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + k^2(b^*)^2 U_{22} + \dots + 2klb \cdot c \cdot U_{23}] \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2$$

Atom	P6 ₃ /mmc					
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Bi	0.0266(3)	0.0266(3)	0.0244(4)	0.000	0.000	0.0132(1)
K1a	0.096(3)	0.096(3)	0.032(1)	0.000	0.000	0.047(1)
K2a	0.029(1)	0.029(1)	0.21(1)	0.000	0.000	0.0149(6)

Atom	P6₃cm					
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Bi	0.0268(6)	0.0272(3)	0.0266(1)	-0.0011(4)	0.000	0.0134(3)
K1a	0.103(9)	0.067(4)	0.033(2)	0.015(3)	0.000	0.051(4)
K1b	0.042(4)	0.094(8)	0.034(4)	0.000(4)	0.000	0.021(2)
K2a	0.031(4)	0.031(4)	0.18(1)	0.000	0.000	0.016(2)
K2b	0.032(1)	0.032(1)	0.11(1)	0.000	0.000	0.016(1)

Tabelle: 4.2.8: Vergleich der U_{iso} [10⁴ pm²]

Atom / Raumgruppe	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ cm
Bi	0.0258(3)	0.0269(1)
K1a	0.074(1)	0.064(3)
K1b		0.062(4)
K2a	0.092(3)	0.08(1)
K2b		0.059(4)

Die anisotropen und isotropen Temperaturfaktoren zeigen eine geringere Ausdehnung der Schwingungsellipsoide in P6₃cm. Demnach deuten die Ergebnisse der Einkristallmessungen mit Molybdänstrahlung ebenfalls auf das Modell nach Range.

Zur Darstellung der Reflexe im reziproken Raum wurde aufgrund von IPDS-Daten eine Präzessionsaufnahme simuliert.

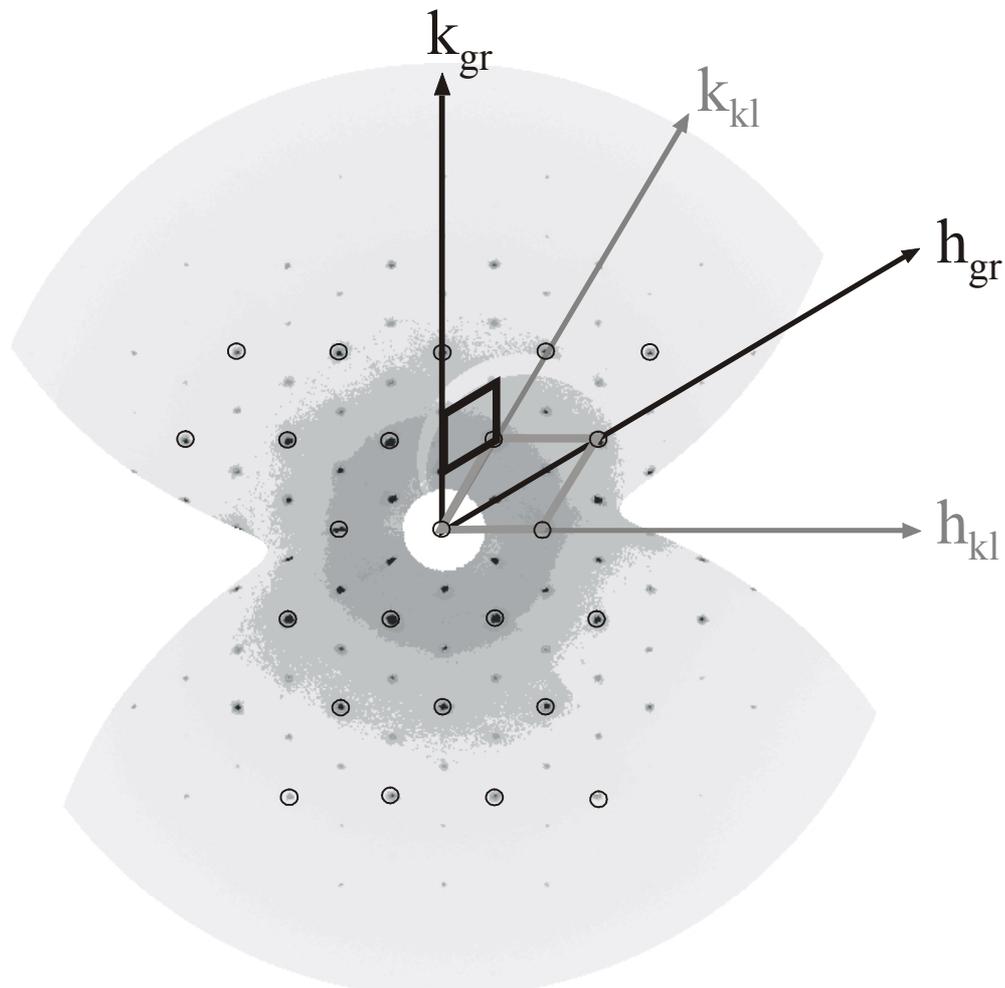


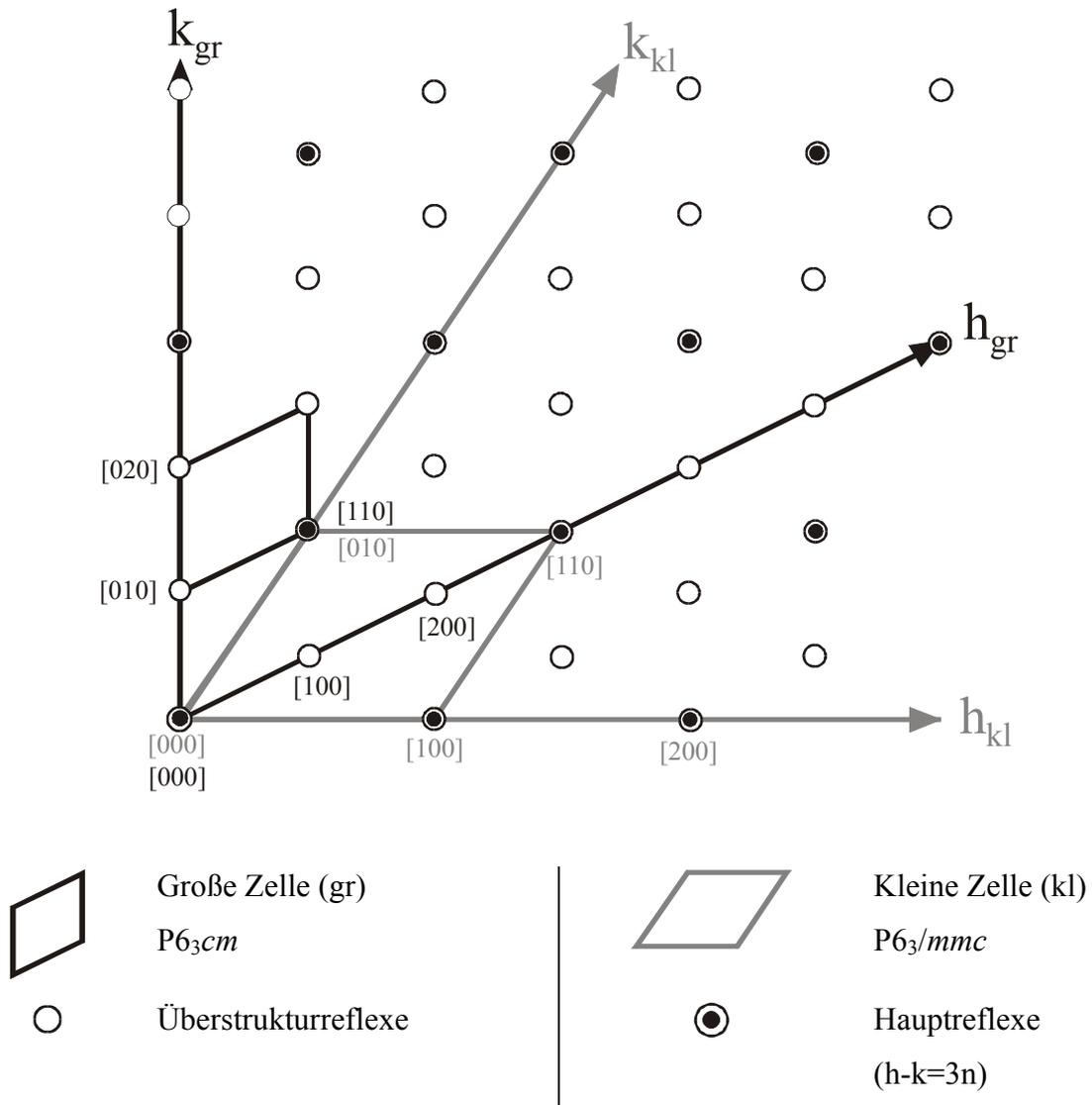
Abb. 4.2.2: Darstellung der hk_0 -Zone des reziproken Gitters für K₃Bi (Hauptreflexe markiert)

k_{gr} , h_{gr} : Lage der großen Zelle in $P6_3cm$

k_{kl} , h_{kl} : Lage der kleinen Zelle in $P6_3/mmc$

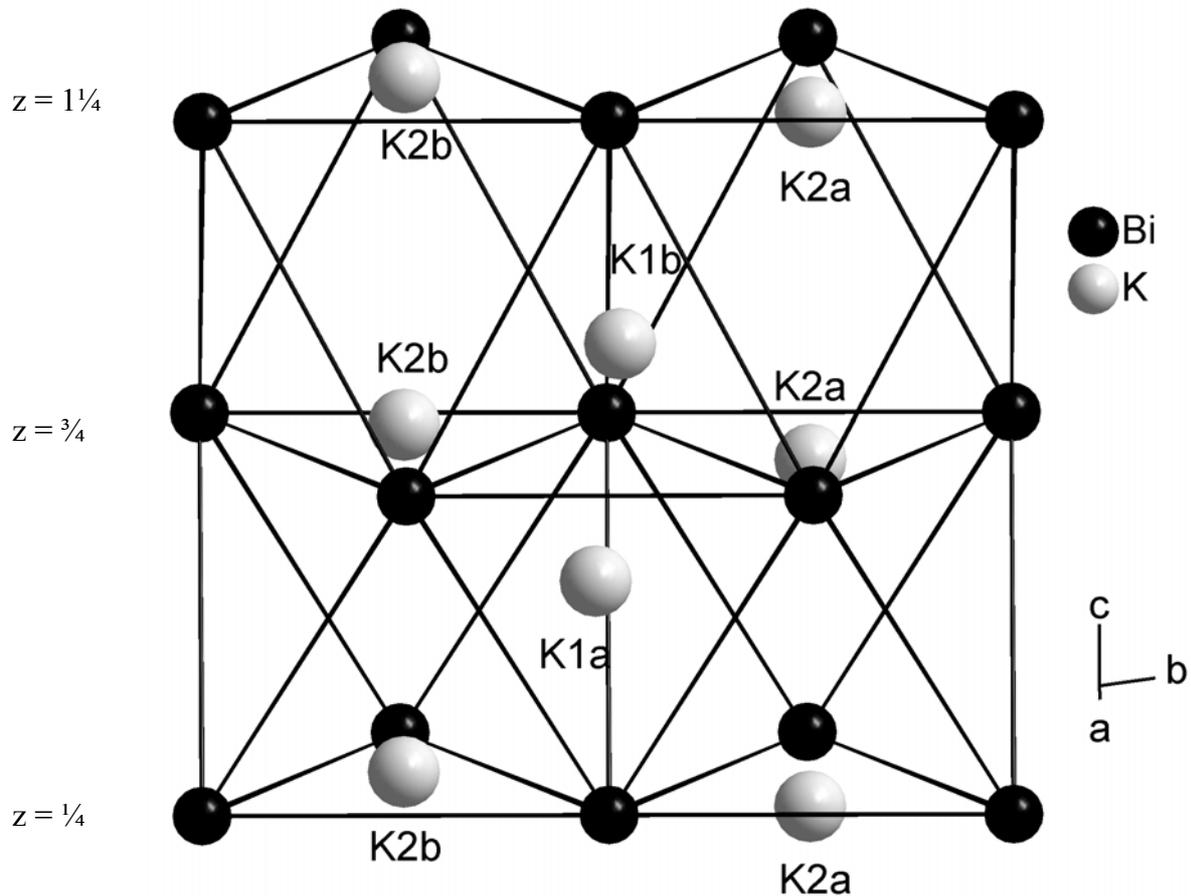
Die Hauptreflexe mit hoher Intensität sind in Abb. 4.2.2 mit schwarzen Kreisen gekennzeichnet. Eine Strukturlösung mit nur diesen Reflexen führt zur Raumgruppe $P6_3/mmc$. Man erkennt jedoch weitere Reflexe mit geringerer Intensität, die bei früheren Filmmethoden möglicherweise nicht registriert wurden. Diese Reflexe treten periodisch auf. Ausgehend von der großen Zelle (kleine reziproke Zelle) ist in h_{gr} -Richtung nur jeder dritte Reflex ein Hauptreflex.

Einen besseren Überblick zeigt die folgende schematische Darstellung.

Abb. 4.2.3: Schematische Darstellung der $hk0$ -Zone des reziproken Gitters

Die schematische Darstellung zeigt neben den beiden möglichen Zellen die zu jeder Strukturlösung gehörende Indizierung. Dabei sind die hkl -Werte für die große Zelle schwarz, für die kleine Zelle in grau gekennzeichnet.

Ausgehend von der großen Zelle (kleine reziproke Zelle, siehe Abb. 4.2.3) kann man die zur kleinen Zelle (große reziproke Zelle, siehe Abb.) gehörenden Reflexe mit $h - k = 3n$ beschreiben. So entspricht der $[300]$ -Reflex im Strukturmodell nach Range ($P6_3cm$) dem Hauptstrukturefflex $[110]$.

4.2.5 Die α -K₃Bi-StrukturAbb. 4.2.4: Ausschnitt aus der K₃Bi-Struktur

Die hexagonal dichteste Kugelpackung wird von den Bismutatomen gebildet, die Bi-Atome um das K2A-Atom haben einen Abstand von $d_{\text{Bi-Bi}} = 614.5(2)$ pm, um das K2b-Atom von $d_{\text{Bi-Bi}} = 618.2(2)$ pm. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Bi-Bi-Abstände innerhalb eines Bi₄-Tetraeders. Diese liegen zwischen $614.5(2)$ pm und $654(2)$ pm, abhängig von der Lage der Kaliumatome.

Aufgrund des relativ großen Bi-Bi-Abstandes von über 600 pm kann man von isolierten Bismutatomen sprechen. Im reinen Metall ist der mittlere Abstand $d_{\text{Bi-Bi}} \sim 333$ pm.

4.2.5.1 Beschreibung des trigonal koordinierten Kaliums

Wie bereits erwähnt besetzen die Atome K2a und K2b trigonale Lücken aus Bismutatomen. Die Kaliumatome befinden sich jedoch nicht im Schwerpunkt dieser Dreiecksflächen, sondern sind um $d_{K2a}=24$ pm in $[00\bar{1}]$ bzw. $d_{K2b}=32$ pm in $[001]$ -Richtung zum Oktaederzentrum verschoben.

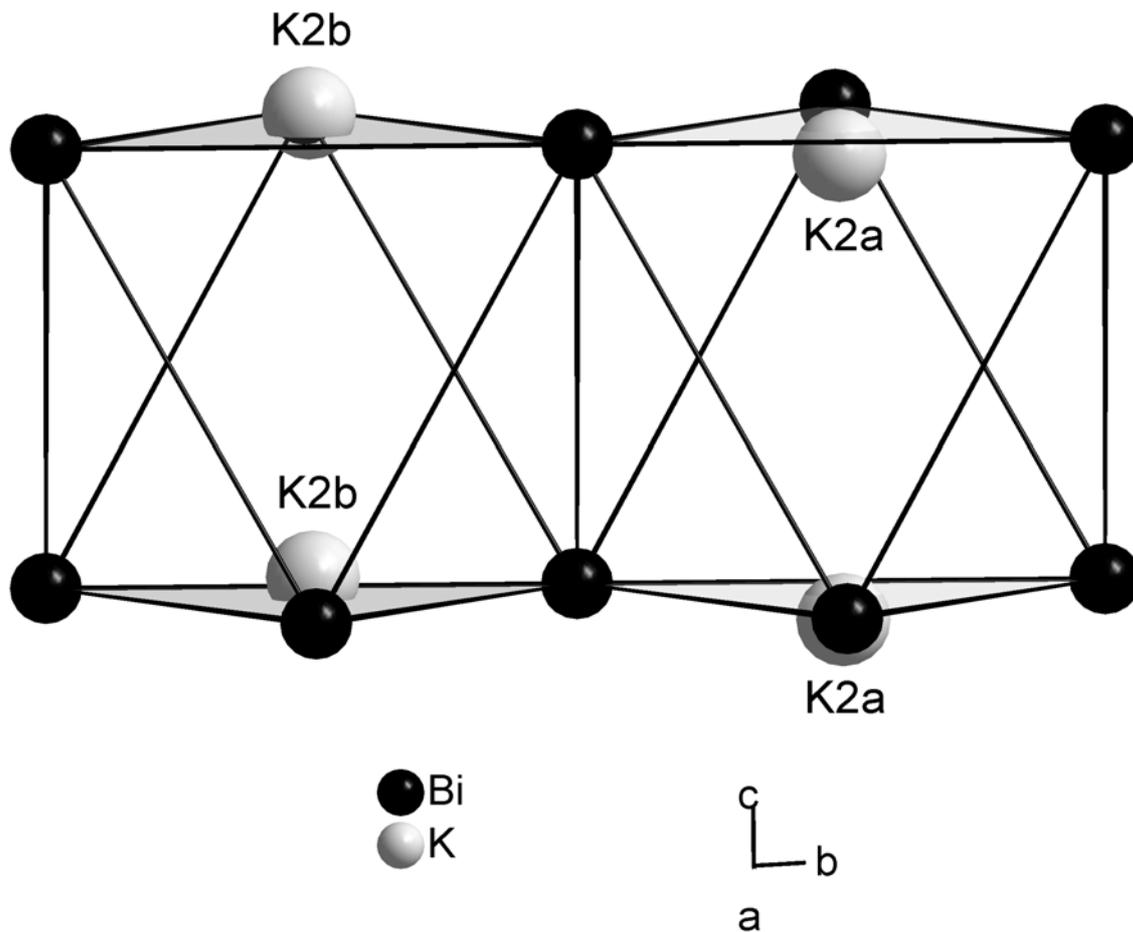


Abb. 4.2.5: Ausschnitt aus der K₃Bi-Struktur ohne Berücksichtigung der K1-Atome

Die kürzesten Abstände zwischen den Kaliumatomen und den Bismutatomen sind im Falle des K2a-Atoms $d_{Bi-K2a} = 355.6(2)$ pm und für das K2b-Atom $d_{Bi-K2b} = 358.3(1)$ pm.

Die K2b-K2b-Abstände entlang $[001]$ werden durch die Verschiebung aus dem Schwerpunkt der Dreiecksfläche nicht beeinflusst und bleiben für $d_{K2a-K2a}$ und $d_{K2b-K2b}$ konstant bei 547(1) pm.

Eine Abstandszunahme zweier gleich geladener Kaliumatome und damit eine Stabilisierung der Gesamtstruktur tritt aufgrund der Verschiebung zwischen K2a und K2b auf. Der Abstand liegt bei $d_{K2a-K2b} = 619.5(2)$ pm.

Die K2-Atome sind jedoch nicht alternierend angeordnet oder statistisch verteilt, sondern die Auslenkung in $[001]$ bzw. $[00\bar{1}]$ folgt einem bestimmten Schema, welches wiederum Einfluss auf die K1-Atome hat.

Die folgende Abbildung zeigt die Anordnung der Auslenkung der K2-Atome.

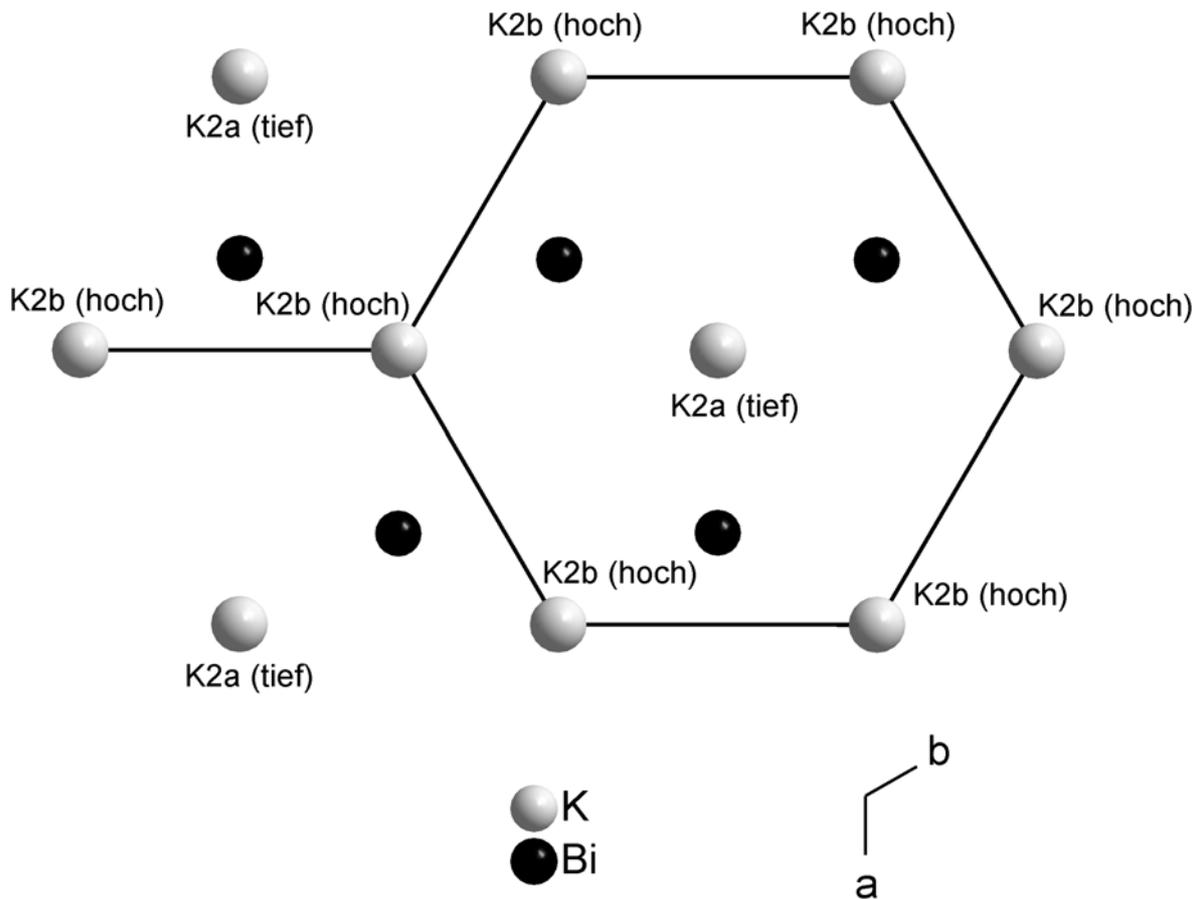
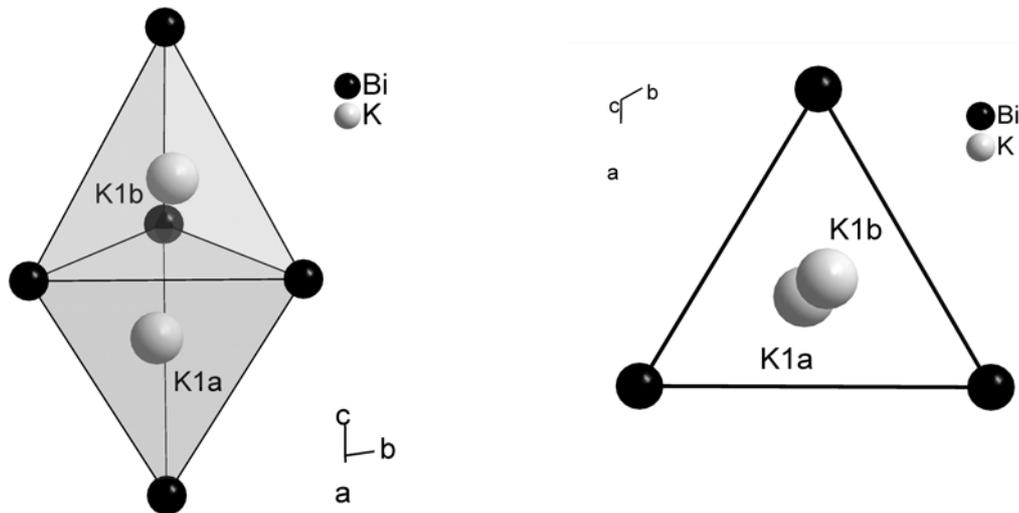


Abb. 4.2.6: Darstellung der (110)-Ebene des K₃Bi, die Bismutatome liegen in der Papierebene, die K2a-Atome darunter, die K2b-Atome darüber

4.2.5.2 Beschreibung des tetraedrisch koordinierten Kaliums

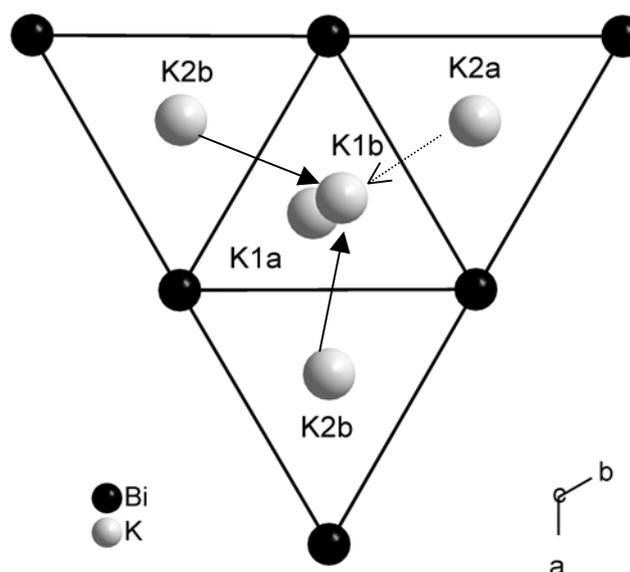
Abb. 4.2.7: Ausschnitt aus der K₃Bi-Struktur

4.2.7a: Gesamtdarstellung der flächenverknüpften Tetraeder

4.2.7b: Darstellung der (110)-Ebene (Bi) und den Atomen des Typs K1

Durch die Abstoßung untereinander bewegen sich die K1-Atome in $[001]$ und $[00\bar{1}]$ -Richtung ausgehend von dem idealen Bi₄-Tetraederzentrum auseinander (Abb.4.2.7a).

Gleichzeitig verschiebt sich das K1a-Atom in Richtung $\sim[0\bar{1}0]$ auf eine Tetraederkante und das K1b-Atom $\sim[010]$ auf eine Tetraederfläche (Abb.4.2.7b). Der Grund für dieses Verhalten ist die abstoßende Wirkung der K2-Atome. Die folgende Abbildung soll dies verdeutlichen.

Abb.4.2.8: K₃Bi-Teilstruktur, die Bismutatome liegen in der Papierebene, K1a- und K2a-Atome darunter, die K1b- und K2b-Atome darüber

Durch die Auslenkung der K2-Atome verkürzt sich ihr Abstand zu den K1-Atomen. Die Umgebung der K1-Atome ist jedoch durch die besondere Anordnung der K2-Atome nicht identisch. So rückt das K2a-Atom durch eine $[00\bar{1}]$ -Verschiebung näher an das K1a-Atom, was eine Abstoßung zur Folge hat, die das K1a-Atom in Richtung einer Tetraederkante verschiebt (siehe gestrichelter Pfeil in Abb.4.2.8).

Das K1a-Atom hat zwei K2b-Atome in näherer Nachbarschaft. Da diese beiden K2b-Atome eine Abstoßung auf das K1b-Atom ausüben, verschiebt sich die Lage des K1b-Atoms in Richtung einer Tetraederfläche (siehe Pfeile in Abb. 4.2.8).

Durch diese Abstoßungseffekte der gleich geladenen Kaliumatome vergrößern sich ihre Abstände, die in der folgenden Tabelle angegeben sind. Dies führt zu einer Stabilisierung der Struktur.

Atome	kürzeste Abstände
K2a - K2a	547(3) pm
K2b - K2b	547(1) pm
K1a - K2a	408(1) pm
K1b - K2b	400(1) pm
K1a - K1b	370(2) pm

Der kürzeste Kalium-Kalium Abstand tritt zwischen den verzerrt-tetraedrisch koordinierten K1a und K1b auf. Diese K1-Atome besetzen flächenverknüpfte Bi₄-Tetraeder. Diese ungünstige Koordination wird durch eine Verschiebung aus dem Tetraederzentrum stabilisiert. Dadurch erhöht sich der K1a-K1b-Abstand von 315 pm (Besetzung des Lückenschwerpunktes) auf 370 pm.

4.2.6 Bandstruktur- und Zustandsdichterechnungen

Die Bandstruktur des K₃Bi ist vergleichbar mit der des Na₃As. In beiden Fällen handelt es sich um einen Halbleiter mit einer sehr kleinen Bandlücke von ~ 0.3 eV.

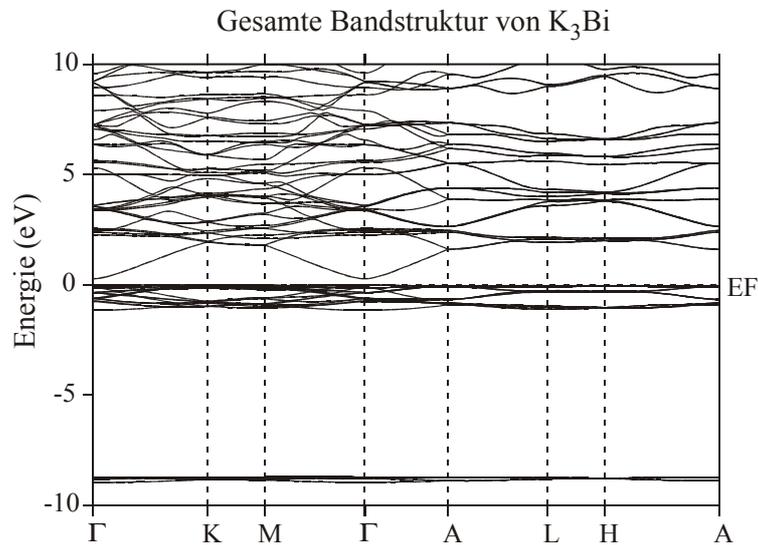


Abb. 4.2.9: Bandstruktur von K₃Bi

Zur Abschätzung des ionischen Charakters der Verbindung muss man die Zustandsdichterechnungen hinzuziehen. Abbildung 4.2.10 zeigt die Gesamt-DOS von K₃Bi und die Zustandsdichte der s-Orbitale des Kaliums (rechts).

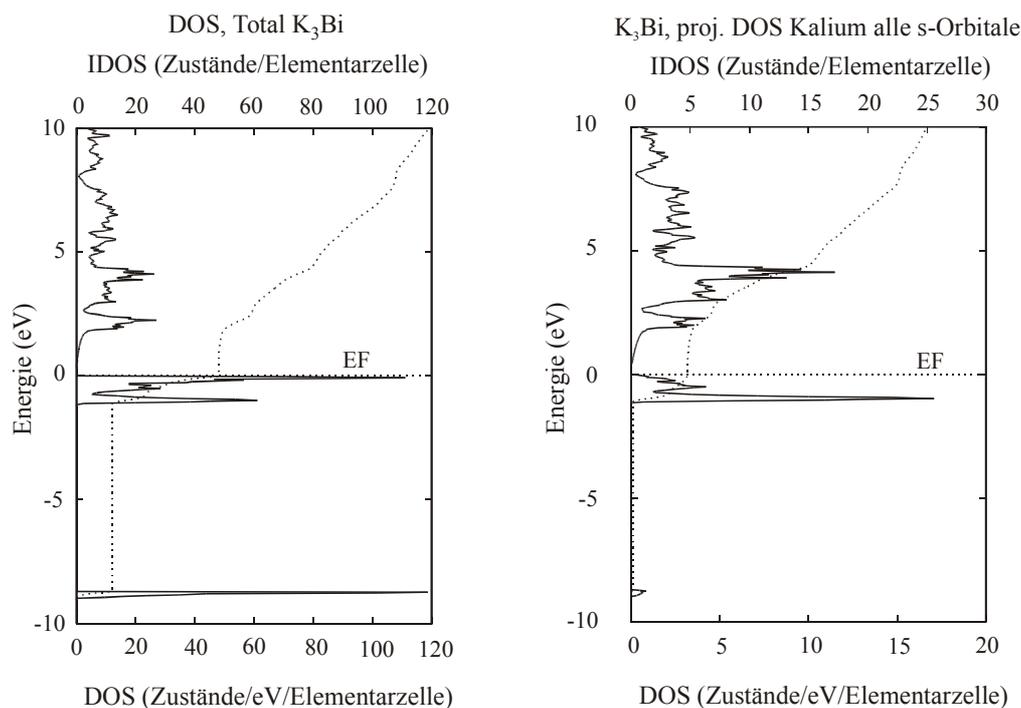


Abb. 4.2.10: K₃Bi Total DOS (links) und DOS der s-Orbitale des Kaliums (rechts)

Nach Abb. 4.2.10 besitzt das Kalium im K₃Bi noch besetzte 4s-Zustände. Demnach gibt das Alkalimetallatom sein Valenzelektron nicht vollständig ab. Nach der "integrierten DOS" befinden sich noch fünf Elektronen pro Elementarzelle ($Z=6$) in den s-Zuständen des Kaliums. Die Zustandsdichtefunktion der p-Orbitale des Bismuts zeigt die Zahl der tatsächlich übertragenen Elektronen und damit den ionischen Anteil des Trialkalimetallpniktids.

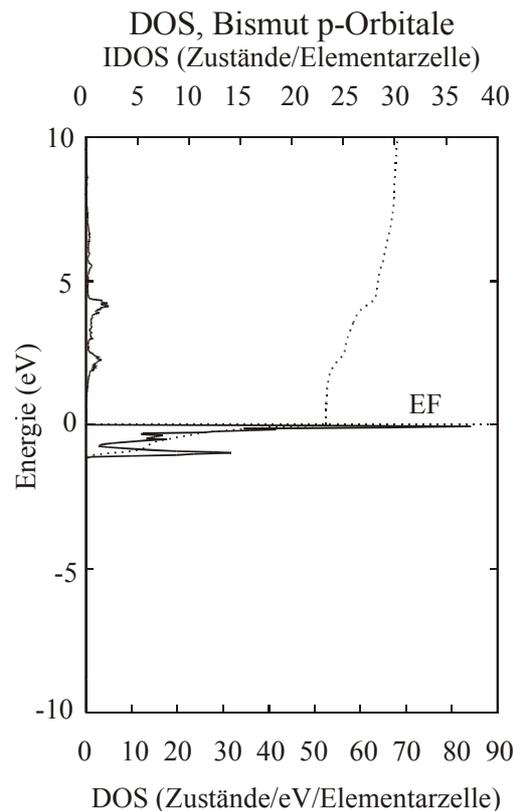


Abb. 4.2.11: DOS und IDOS der p-Orbitale des Bismut in K₃Bi

Nach der "integrierten DOS" (gestichelte Linie in Abb. 4.2.11) am Fermi-niveau (EF) besitzen die Bismutatome ca. 24 Elektronen in den p-Orbitalen pro Elementarzelle. Bei sechs Formeleinheiten pro Elementarzelle ($Z = 6$) kann man 18 Elektronen dem neutralen Bismut zuschreiben. Die sechs überzähligen Elektronen wurden vom Kalium übertragen, demnach besitzt jedes Bismutatom $\sim 33\%$ mehr 6p-Elektronen als im elementaren Grundzustand. Daraus folgt die Ladung des Pentels, die nicht, wie zuvor bei vollständigem Übertrag des Kalium 4s-Elektrons angenommen, dreifach, sondern nur einfach negativ ist.



4.3 Hochtemperatur-Einkristallmessungen an α -K₃Bi

Das Raumgruppenproblem zwischen $P6_3/mmc$ und $P6_3cm$ zur Beschreibung der K₃Bi-Struktur wurde in den vorhergehenden Kapiteln diskutiert und zugunsten von $P6_3cm$ gelöst. Von Interesse wäre die Fragestellung, in welcher Weise sich die Struktur bei höherer Temperatur ändert. Zum einen könnte sie sich zum Modell nach Zintl ($P6_3/mmc$) hin entwickeln, was zu einem Verschwinden der Überstrukturreflexe führen müsste, zum anderen könnten sich die Alkalimetallatome noch weiter aus den Schwerpunkten der Lücken der Bismutteilstruktur entfernen.

Zur Lösung dieser Frage wurde der zuvor bei Raumtemperatur vermessene K₃Bi-Einkristall verwendet. Intensitätsmessungen wurden bei 370 K und 470 K durchgeführt. Diese Messungen sollen unterhalb von 553 K liegen, da bei dieser Temperatur eine Phasenumwandlung zum kubischen Li₃Bi-Typ stattfinden soll [Sands, 1963].

4.3.1 Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen am mikrokristallinen Pulver bis 470 K

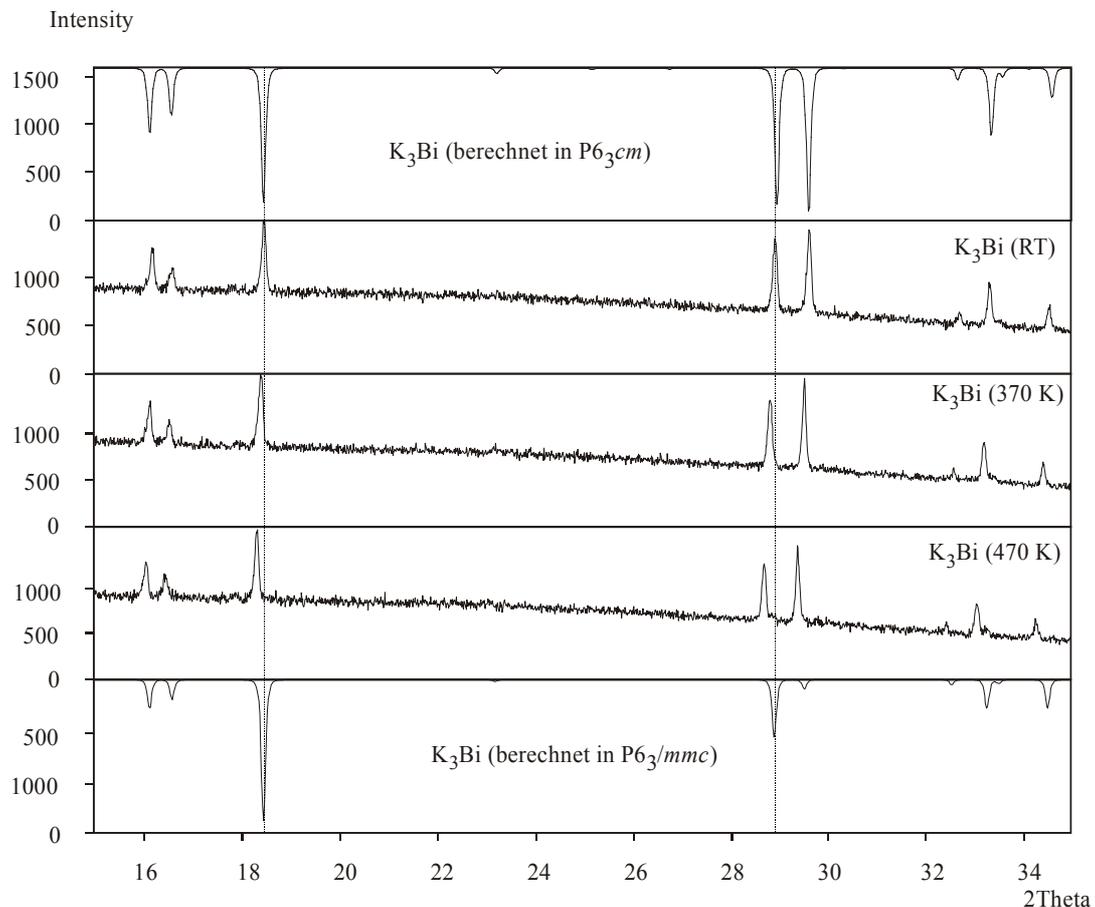


Abb. 4.3.1: Veränderung des Diffraktogramms von K₃Bi bei Temperaturerhöhung bis 470 K

Die Hochtemperaturpulveruntersuchungen in Abb. 4.3.1 zeigen keine Veränderung in der Intensität der Reflexe abhängig von der Messtemperatur. Beste Übereinstimmung in der Intensität findet man nur für das berechnete Diagramm in $P6_3cm$ und selbst bei höherer Temperatur findet keine Intensitätsänderung vergleichbar der Raumgruppe $P6_3/mmc$ statt. Zur thermischen Veränderung der Überstrukturreflexe zwischen 22° und 28° (in 2Θ) kann keine Aussage gemacht werden, da sie so bei Raumtemperatur schon so intensitätsschwach sind, dass sie aus dem Untergrund nicht hervortreten.

Man erkennt jedoch deutlich eine temperaturbedingte Verschiebung der Reflexe zu kleineren 2Θ -Winkeln und damit zu größeren Gitterkonstanten.

4.3.2 K₃Bi-Einkristallmessung bei 370 K am IPDS mit Molybdänstrahlung

Tabelle 4.3.1: Röntgenographische Daten zur Messung bei 370 K

K ₃ Bi bei 370 K	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ cm
Wellenlänge	71.073 nm	
Aussehen, Farbe	polygonaler Einkristall, grünmetallisch glänzend	
Molare Masse [g/mol]	326.28	
Kristallsystem, Raumgruppe	hexagonal, P6 ₃ /mmc	hexagonal, P6 ₃ cm
Zahl der Formeleinheiten	2	6
Gitterkonstanten [pm]	a = 618.1(1) c = 1096.6(1)	a = 1070.0(2) c = 1096.5(2)
Zellvolumen [pm ³]	362.8(1)·10 ⁶	1087.2(3)·10 ⁶
Kristallgröße [mm]	0.6 x 0.3 x 0.2	
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.987	2.990
Lin. Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	25.880	25.911
F000	280	840
Scanart	φ-scan	
Messtemperatur [K]	370	
Messbereich (Θ _{min} - Θ _{max})	3.72 - 31.60	
Datenbereich	-7 < h < 0 0 < k < 9 0 < l < 16	-13 < h < 0 0 < k < 15 0 < l < 16
Zahl der gemessenen Reflexe	404	1197
Zahl der symm. unabh. Reflexe	267	695
Zahl der Reflexe mit I > 2σ(I)	218	220
Absorptionskorrektur	numerisch	
Zahl der verfein. Parameter	9	24
Extinktionskoeffizient	0.055(4)	0.0065(3)
Restelektronendichte [e ⁻¹ /Å ³]	1.1(1) - 1.9(1)	1.3(2) - 2.2(2)
R (int) / R (σ)	0.0177 / 0.0341	0.0320 / 0.0770
R1, wR2 mit I > 2σ(I)	0.0281 / 0.0598	0.0310 / 0.0654
R1, wR2 für alle Daten	0.0378 / 0.0609	0.0939 / 0.0695
GooF gegen F ²	0.958	0.612
Strukturverfeinerung	SHELX - 97	

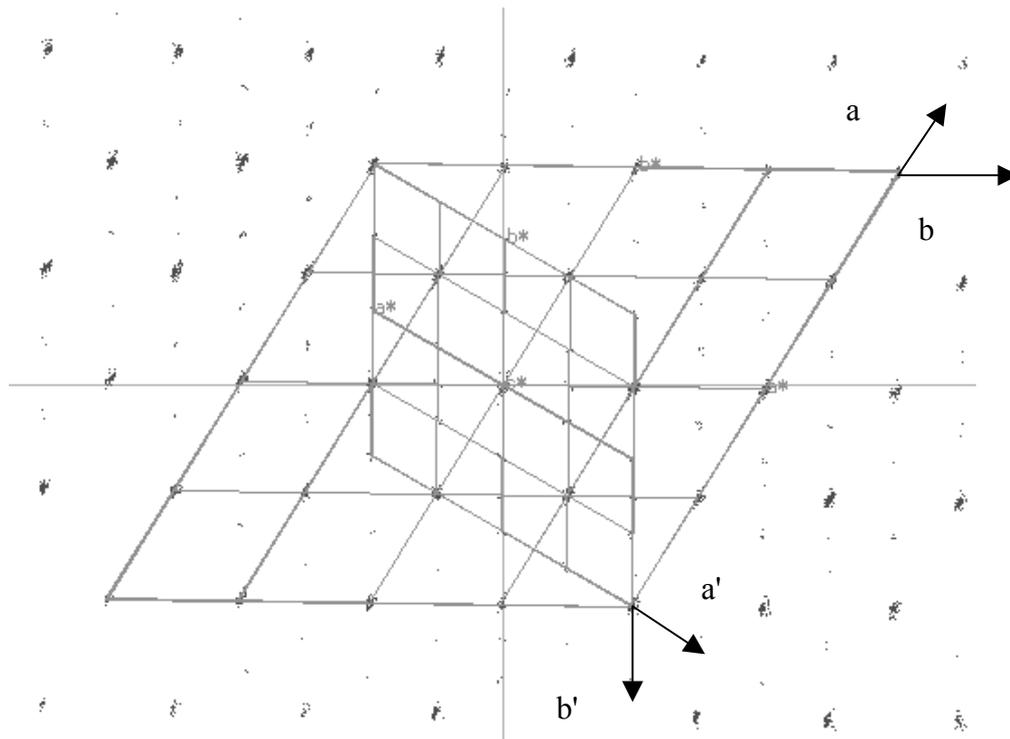


Abb. 4.3.2: Zweidimensionale Darstellung des reziproken Raumes bei 370 K. Die starken Hauptreflexe werden (a, b-Koordinaten) durch $P6_3/mmc$ beschrieben, alle Reflexe (inklusive der schwachen Überstrukturreflexe (a', b'-Koordinaten)) durch $P6_3cm$.

In Abb. 4.3.2 erkennt man deutlich die starken Hauptreflexe. Die Überstrukturreflexe, die nur durch eine Strukturlösung in $P6_3cm$ beschrieben werden, sind sehr schwach und bei größeren Winkeln nicht mehr zu beobachten. Durch die Intensitätsabnahme der Überstrukturreflexe mit steigender Temperatur ist es möglich, dass sie sich nicht mehr aus dem Untergrundrauschen hervortreten und somit nicht mehr als Reflexe vom Detektor erkannt werden können. Dies führt zu den schlechten R-Werten für die Strukturlösung in $P6_3cm$.

4.3.2.1 Vergleich der Atomlagen bei 370 K mit der Raumtemperaturmessung

In der Strukturlösung in $P6_3/mmc$ zeigt sich keine Veränderung der Atomlagen, selbst der freie z-Parameter des K1-Atoms stimmt exakt mit der Raumtemperaturmessung überein. Für die $P6_3cm$ -Lösung ergeben sich signifikante Unterschiede zu den bei Raumtemperatur bestimmten Lagen.

Tabelle 4.3.2: Vergleich der Atomlagen von Einkristallmessungen unterschiedlicher Temperatur

		P6₃cm					
Temperatur	295 K			370 K			
Atom	x	y	z	x	y	z	
Bi	0	0.6679(1)	¼	0	0.6667	¼	
K1A	0	0.645(1)	0.589(2)	0	0.653(3)	0.598(1)	
K1B	0	0.685(1)	0.9265(1)	0	0.684(4)	0.934(1)	
K2A	0	0	0.228(2)	0	0	0.258(4)	
K2B	⅓	⅔	0.279(1)	⅓	⅔	0.289(1)	

Diese Lageänderungen haben hauptsächlich auf die Atomabstände Einfluss, die den Betrag und die Richtung der Auslenkung der Kaliumatome aus den Lücken bestimmen. Der Bi-Bi-Abstand innerhalb einer hexagonalen Schicht ist nicht mehr von dem Kaliumatom in der Lücke abhängig und bleibt relativ konstant bei $d_{\text{Bi-Bi}}$: 617.8(1) bzw. 617.7(1) pm. Im Vergleich zur 295 K Messung erhöht sich jedoch erhöht sich der Abstand zweier Bismutschichten um ~1 pm.

Tabelle 4.3.3: Richtung und Betrag der Auslenkung der Kaliumatome aus den Lückenschwerpunkten im Vergleich zur Raumtemperaturmessung. Die K1-Atome werden aus Tetraederlücken, K2-Atome aus trigonalen Lücken ausgelenkt.

Auslenkung [pm]	295 K			370 K		
	a	b	c	a	b	c
K1A	0	-21	-18	0	-15	-8
K1B	0	22	35	0	19	44
K2A	0	0	-24	0	0	8
K2B	0	0	32	0	0	43

Die Auslenkung des K1A und K2A-Atoms aus dem Schwerpunkt der Lücke nimmt erkennbar ab. Das gleiche gilt für die [010]-Richtung des K1B-Atoms. In [001]-Richtung sind die KB-Atome allerdings wesentlich stärker aus der Ideallage verschoben als bei der Raumtemperaturmessung.

Da die Alkalimetallatome sich gegenseitig abstoßen, hat die Verschiebung eines Kaliumatoms auch eine Verschiebung anderer Kaliumatome zur Folge. Insgesamt führt aber eine

Temperaturerhöhung nicht immer zu einer Abstandsvergrößerung. Der kürzeste Alkalimetall-Alkalimetallabstand der Struktur zwischen K1A und K1B bleibt nahezu konstant. Während $d_{K1A-K2A}$ und $d_{K1A-K2B}$ zunehmen, nehmen $d_{K1B-K2B}$ und $d_{K1B-K2A}$ ab.

K1A bewegt sich mit zunehmender Temperatur in Richtung des Tetraederschwerpunktes, K2A verschiebt sich über das Zentrum der trigonalen Lücke hinweg und ist nun auch wie das K2B-Atom in positiver c-Richtung ausgelenkt. Dies bewirkt eine Vergrößerung der Auslenkung des K2B-Atoms und des K1B-Atoms in Richtung [001].

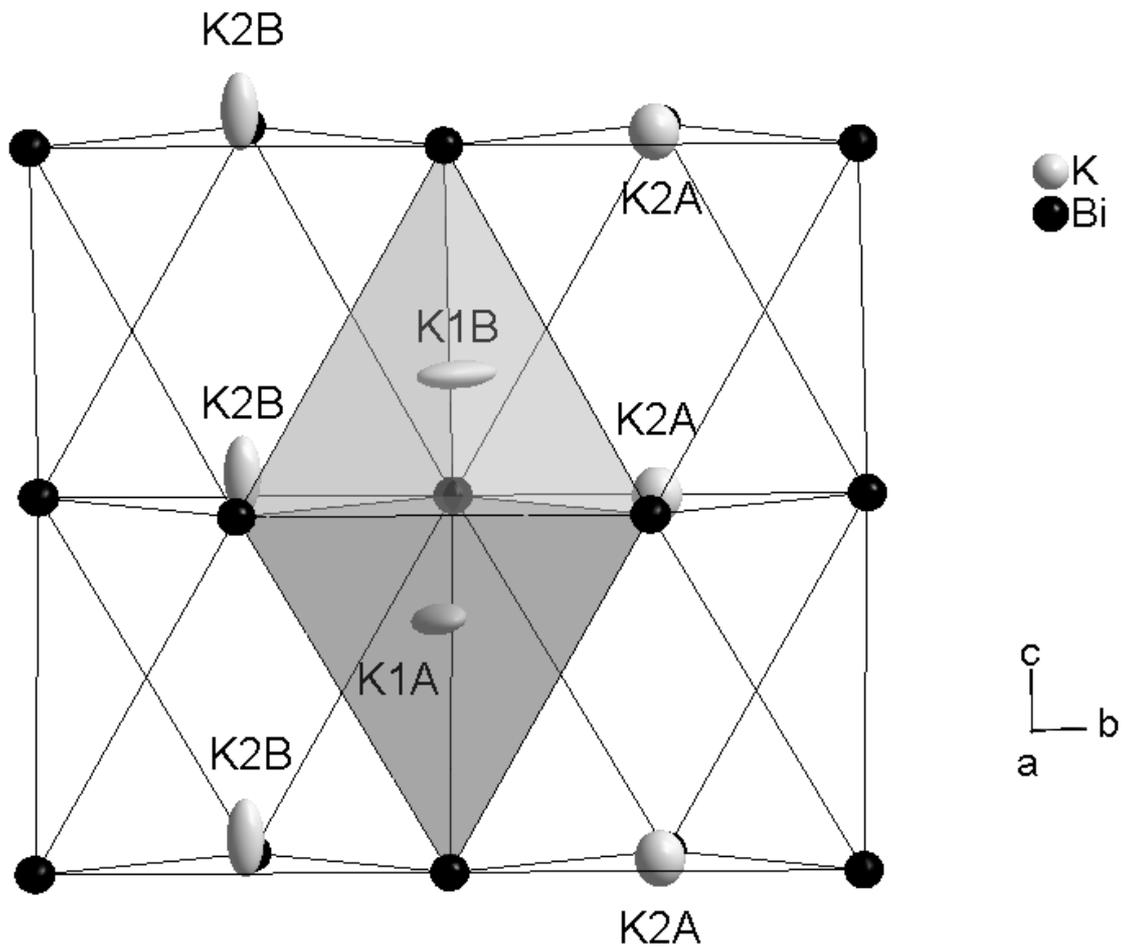


Abb. 4.3.3: Strukturausschnitt K₃Bi bei 370 K

4.3.2.2 Vergleich der anisotropen Temperaturfaktoren

Tabelle 4.3.4: Vergleich der anisotropen Temperaturfaktoren der 295 und 370 K-Messung des K₃Bi für die Strukturlösung in P6₃cm

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + k^2(b^*)^2 U_{22} + \dots + 2klb^*c^* U_{23}] \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2$$

Temperatur Atom	295 K			370 K		
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃
Bi	0.0268(6)	0.0272(3)	0.0266(1)	0.040(2)	0.036(1)	0.0349(4)
K1A	0.103(9)	0.06744	0.033(2)	0.148(1)	0.076(7)	0.024(4)
K1B	0.042(4)	0.094(8)	0.034(4)	0.07(1)	0.15(2)	0.019(4)
K2A	0.031(4)	0.031(4)	0.18(3)	0.06(1)	0.06(1)	0.07(1)
K2B	0.032(2)	0.032(2)	0.11(1)	0.033(3)	0.033(3)	0.14(1)

Erwartungsgemäß nehmen die anisotropen Temperaturfaktoren mit steigender Temperatur zu. Starke Abweichungen im Vergleich zu den Werten bei 295 K findet man für U₁₁(K1A) und U₂₂(K1B), aber dadurch ändert sich die Form des Schwingungsellipsoids nicht, die nur durch die benachbarten Alkalimetallatome bestimmt wird. Insgesamt übersteigen die Werte nicht den Grenzwert für eine Splitpositionsverfeinerung von 0.2.

Tabelle 4.3.5: Vergleich der anisotropen Temperaturfaktoren der 295 und 370 K-Messung des K₃Bi für die Strukturlösung in P6₃/mmc

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + k^2(b^*)^2 U_{22} + \dots + 2klb^*c^* U_{23}] \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2$$

Temperatur Atome	295 K			370 K		
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃
Bi	0.0266(3)	0.0266(3)	0.0244(4)	0.0367(4)	0.0367(4)	0.0343(4)
K1A	0.096(3)	0.096(3)	0.032(1)	0.111(2)	0.111(2)	0.045(1)
K2A	0.029(1)	0.029(1)	0.21(1)	0.040(1)	0.040(1)	0.226(9)

In der Strukturlösung in P6₃/mmc fällt sofort der extrem große Wert für U₃₃(K2A) auf, der sich im Vergleich zur Raumtemperaturmessung von 0.21(1) auf 0.226(9) erhöht. Dies deutet darauf hin, dass P6₃/mmc auch bei 370 K nicht die richtige Raumgruppe zur Strukturbeschreibung ist.

4.3.3 K₃Bi-Einkristallmessung bei 470 K am IPDS mit Molybdänstrahlung

Tabelle 4.3.6: Messparameter und kristallographische Daten

K ₃ Bi bei 470 K	P6 ₃ /mmc	P6 ₃ cm
Wellenlänge	71.073 nm	
Aussehen, Farbe	polygonaler Einkristall, grünmetallisch glänzend	
Molare Masse [g/mol]	326.28	
Kristallsystem, Raumgruppe	hexagonal, P6 ₃ /mmc	hexagonal, P6 ₃ cm
Zahl der Formeleinheiten	2	6
Gitterkonstanten [pm]	a = 620.1(1) c = 1103.1(2)	a = 1074.2(2) c = 1103.8(2)
Zellvolumen [pm ³]	367.3(1)·10 ⁶	1103.0(4)·10 ⁶
Kristallgröße [mm]	0.6 x 0.3 x 0.2	
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	2.950	2.947
Lin. Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	25.562	25.539
F000	280	840
Scanart	φ-scan	
Messtemperatur [K]	470	
Messbereich (Θ _{min} - Θ _{max})	3.79 - 31.75	4.22 - 31.85
Datenbereich	-7 < h < 0 0 < k < 9 0 < l < 16	-13 < h < 0 0 < k < 15 0 < l < 16
Zahl der gemessenen Reflexe	417	1227
Zahl der symm. unabh. Reflexe	274	710
Zahl der Reflexe mit I > 2σ(I)	196	192
Absorptionskorrektur	numerisch	
Zahl der verfein. Parameter	9	25
Extinktionskoeffizient	0.15(1)	0.025(2)
Restelektronendichte [e ⁻¹ /Å ³]	1.4(2) - 1.7(2)	1.7(3) - 2.1(3)
R (int) / R (σ)	0.0154 / 0.0317	0.0344 / 0.0710
R1, wR2 mit I > 2σ(I)	0.0440 / 0.0989	0.0482 / 0.1117
R1, wR2 für alle Daten	0.0582 / 0.1071	0.1283 / 0.1400
GooF gegen F ²	0.977	0.724
Strukturverfeinerung	SHELX - 97	

Die große reale Zelle in $P6_3cm$ konnte bei 470 K nicht indiziert werden, trotzdem wurde in dieser Raumgruppe integriert und die Struktur verfeinert.

Im Vergleich zur Messung bei 370 K verschlechtern sich die R-Werte erwartungsgemäß weiter. Die Strukturlösung in $P6_3/mmc$ zeigt eine bessere Anpassung der experimentellen Werte als die Lösung in $P6_3cm$. Die nachstehende Abbildung des reziproken Gitters bei 370 K soll diesen Umstand verdeutlichen.

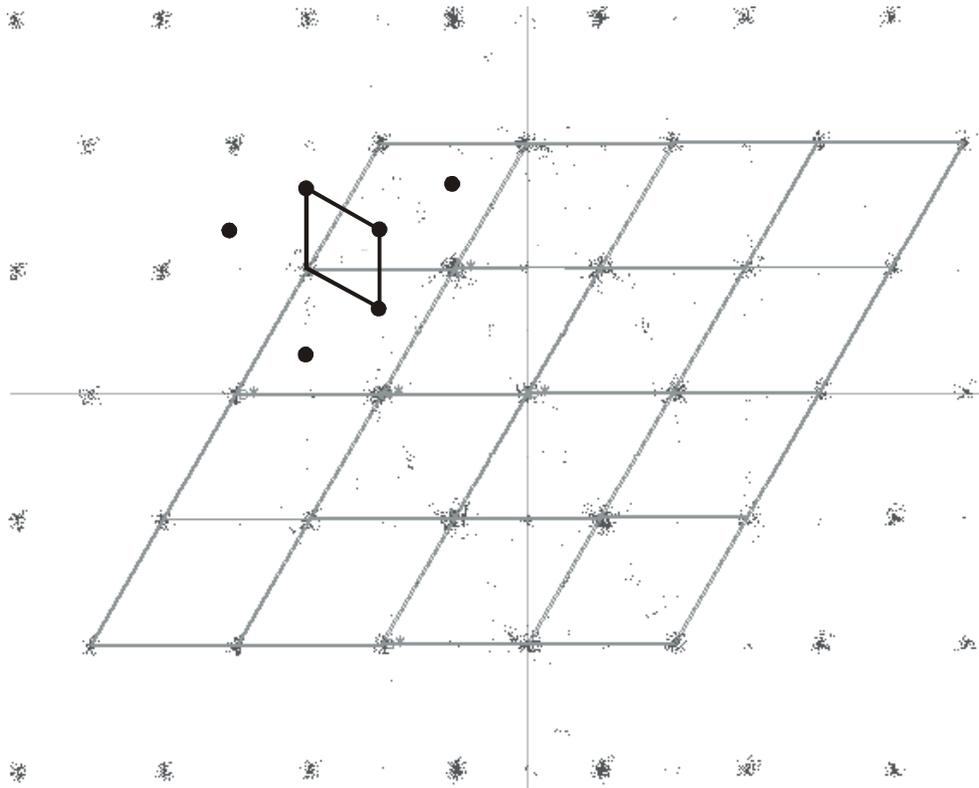


Abb. 4.3.4: Zweidimensionale Darstellung des reziproken Raumes bei 470 K. Das graue Raster beschreibt die kleine reale Zelle in $P6_3/mmc$. Oben links ist stellvertretend in drei $P6_3/mmc$ -Zellen die Lage der Überstrukture reflexe mit schwarzen Punkten und die $P6_3cm$ -Zelle mit schwarzen Linien eingezeichnet

Die Abbildung des reziproken Gitters zeigt die Hauptreflexe mit hoher Intensität. Die Überstrukture reflexe, die für eine Strukturlösung in $P6_3cm$ notwendig sind, kann man in der Darstellung nur in der Nähe des Zentrums der Abbildung mit sehr schwacher Intensität erkennen. Zur Orientierung sind in Abb. 4.3.4 oben links drei große reziproke Zellen mit der theoretischen Lage der Überstrukture reflexe angegeben. Im hkl-file sind jedoch noch Überstrukture reflexe ($h-k=3n$) vorhanden.

Die Verfeinerung wurde wie zuvor bei 295 K und 370 K in den Raumgruppen $P6_3/mmc$ und $P6_3cm$ durchgeführt.

4.3.3.1 Strukturlösung in P6₃/mmc

Die verfeinerten Atomlagen in P6₃/mmc ändern sich auch bei einer Messtemperatur von 470 K nicht gegenüber der 295 K- und der 370 K-Messung.

Die Auslenkung der thermischen Schwingungsellipsoide nimmt jedoch weiter zu.

Tabelle 4.3.7: Vergleich der thermischen Auslenkungsparameter für die Strukturlösung in P6₃/mmc bei den verschiedenen Messtemperaturen.

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + k^2(b^*)^2 U_{22} + \dots + 2klb^*c^* U_{23}] \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2$$

Temp.	P6 ₃ /mmc								
	295 K			370 K			470 K		
Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃
Bi	0.0266	0.0266	0.0244	0.0367	0.0367	0.0343	0.0620	0.0620	0.0578
K1A	0.096	0.096	0.032	0.111	0.111	0.045	0.151	0.151	0.072
K2A	0.029	0.029	0.21	0.040	0.040	0.226	0.067	0.067	0.251

Auffallend ist jeweils der extrem hohe Wert für U₃₃(K2A), der mit steigender Temperatur zunimmt. Dies bedeutet, dass trotz der guten R-Werte die Struktur auch bei höheren Temperaturen nicht zufriedenstellend in P6₃/mmc beschrieben werden kann.

4.3.3.2 Strukturlösung in P6₃cm

Tabelle 4.3.8: Änderung der Gitterkonstanten mit der Temperatur

	K ₃ Bi in P6 ₃ cm		
	295 K	370 K	470 K
a [pm]	1068.6(2)	1070.0(2)	1074.2(2)
c [pm]	1094.4(2)	1096.5(2)	1103.0(4)

Die Gitterkonstanten des K₃Bi erhöhen sich erwartungsgemäß mit steigender Temperatur. Den Verlauf der Erhöhung zeigt die nachfolgende Abbildung.

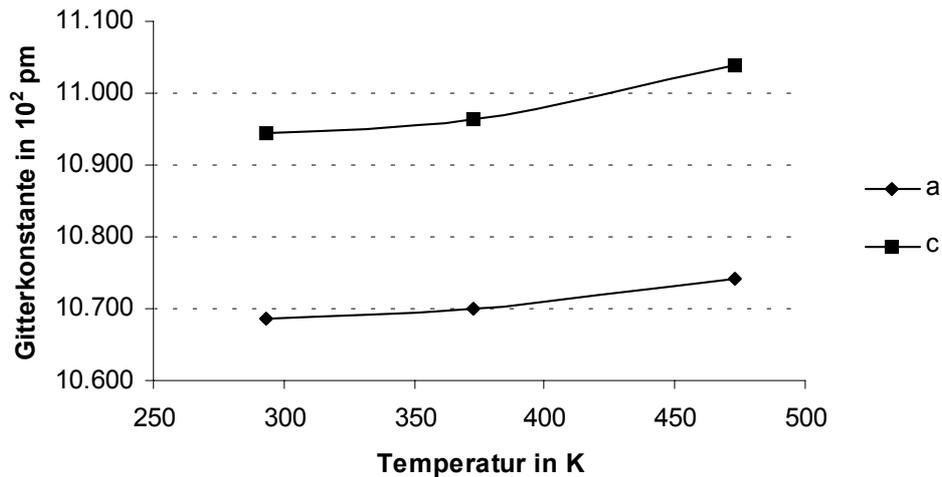


Abb. 4.3.5: Abhängigkeit der Gitterkonstanten ($P6_3cm$) von der Temperatur.

Die Meßfehler liegen im Bereich der Symbolgröße

Die fast lineare Abhängigkeit der Gitterkonstanten von der Temperatur lässt darauf schließen, dass sich auch die Atomlagen kontinuierlich und nicht sprunghaft ändern.

Tabelle 4.3.9: Vergleich der in $P6_3cm$ verfeinerten Atomlagen der Hochtemperaturmessungen

Temperatur	$P6_3cm$					
	370 K			470 K		
Atom	x	y	z	x	y	z
Bi	0	0.6667	$\frac{1}{4}$	0	0.6665(8)	$\frac{1}{4}$
K1A	0	0.653(3)	0.598(1)	0	0.67(1)	0.574(4)
K1B	0	0.684(4)	0.934(1)	0	0.656(2)	0.915(3)
K2A	0	0	0.258(4)	0	0	0.289(6)
K2B	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.289(1)	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.276(3)

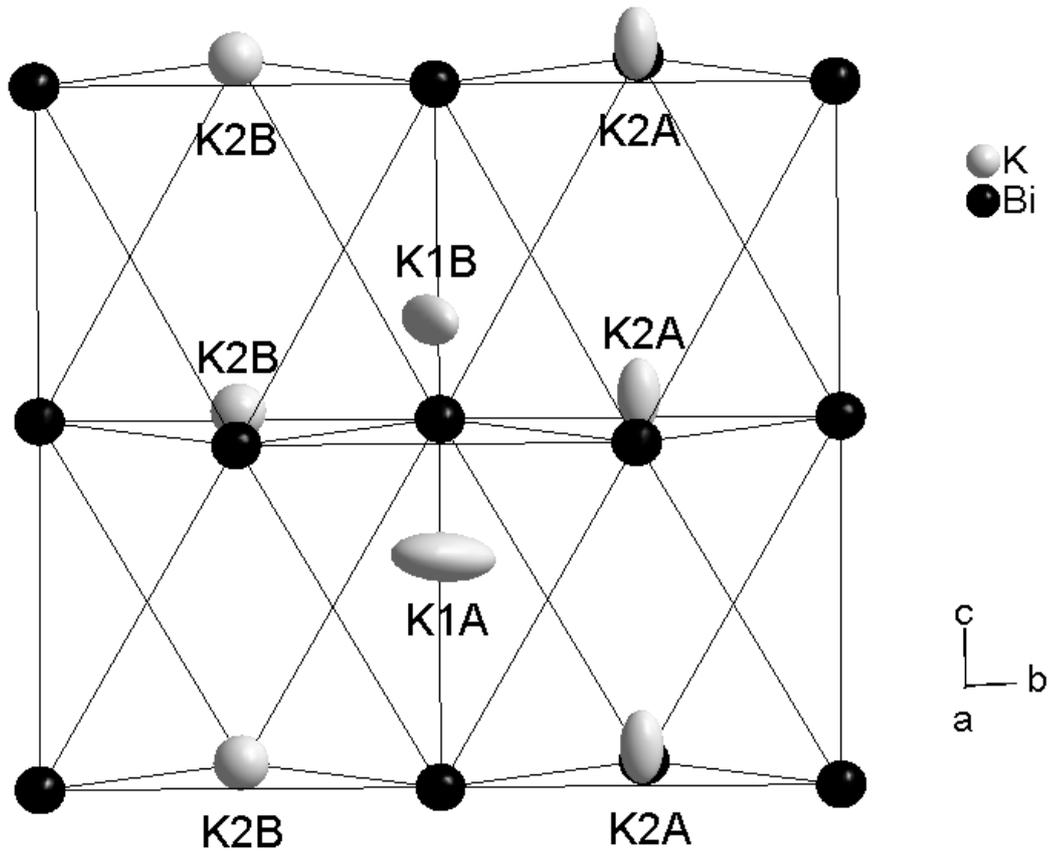
Abb. 4.3.6: Ausschnitt aus der K₃Bi-Struktur bei 470 K

Tabelle 4.3.10: Betrag und Richtung der Auslenkung in pm der Kaliumatome aus den Zentren der Tetraeder- bzw. Oktaederlücken für alle gemessenen Temperaturen

	P6₃cm								
	295 K			370 K			470 K		
Bi	a	b	c	a	b	c	a	b	c
K1A	0	-21	-18	0	-15	-8	0	8	-31
K1B	0	22	35	0	19	44	0	-11	22
K2A	0	0	-24	0	0	8	0	0	48
K2B	0	0	32	0	0	43	0	0	28

Einen besseren Überblick über die Tendenzen der Auslenkungsänderungen mit der Temperatur zeigt das folgende Diagramm.

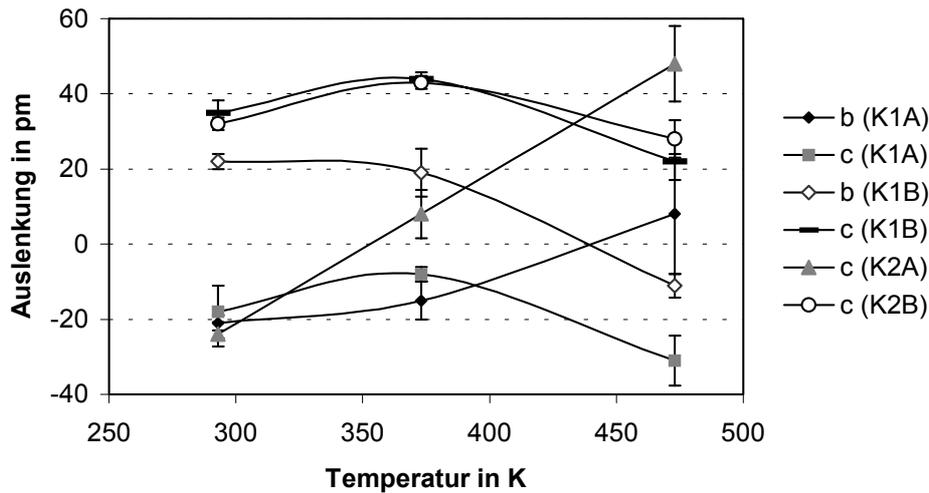


Abb. 4.3.7: Verschiebung der Kaliumatome aus den Zentren der Lücken. Die Legende zeigt die Raumrichtung der Verschiebung ([010]-, [001]-Richtung) und, in Klammern, das betreffende Atom (nur IPDS-Daten). Grundlage zur Berechnung der Fehlerbalken war die dreifache Standardabweichung der ermittelten Atomlagen.

Unter Annahme eines kontinuierlichen Verlaufs zeigt das K1A-Atom eine Verschiebung in [010]-Richtung, das K1B-Atom in $[0\bar{1}0]$ -Richtung und das K2A-Atom in [001]-Richtung. Dabei wird jedes Mal das Zentrum der Lücke durchlaufen. In allen anderen Fällen wird zwischen 295 K und 470 K ein Maximum durchschritten, ohne die Lückenzentren (keine Auslenkung) zu erreichen.

Abb. 4.3.7 zeigt jedoch ganz deutlich, dass die Änderungen keinem trivialen Schema folgen. Eine Positionsänderung eines Alkalimetallatoms hat zumindest Einfluss auf zwei weitere Kaliumatome. Im Falle des K1A und K1B bedeutet dies eine Verschiebung in zwei Raumrichtungen. Zudem liegen die Messfehler, besonders bei der 470 K Messung, im Bereich der Absolutwerte der Verschiebung aus den Zentren der Lücken, was dazu führt, dass sich die Verschiebungsrichtung nicht eindeutig ermitteln lässt (siehe b(K1A) in Abb. 4.3.7).

Bleibe die Frage, ob die Positionsänderungen kontinuierlich verlaufen oder ob sie sprunghaft stattfinden. Da sich der K₃Bi-Einkristall nach der 470 K Messung zersetzte konnte der in Abb.4.3.7 gezeigte Verlauf nicht durch eine weitere Hochtemperaturmessung kontrolliert werden. Alternativ dazu wurden aus den Verlaufskurven die Atomlagen und Gitterkonstanten bei 420 K bestimmt und daraus ein theoretisches Pulverdiffraktogramm berechnet. Dieses konnte mit einer Hochtemperaturpulvermessung bei gleicher Temperatur verglichen werden.

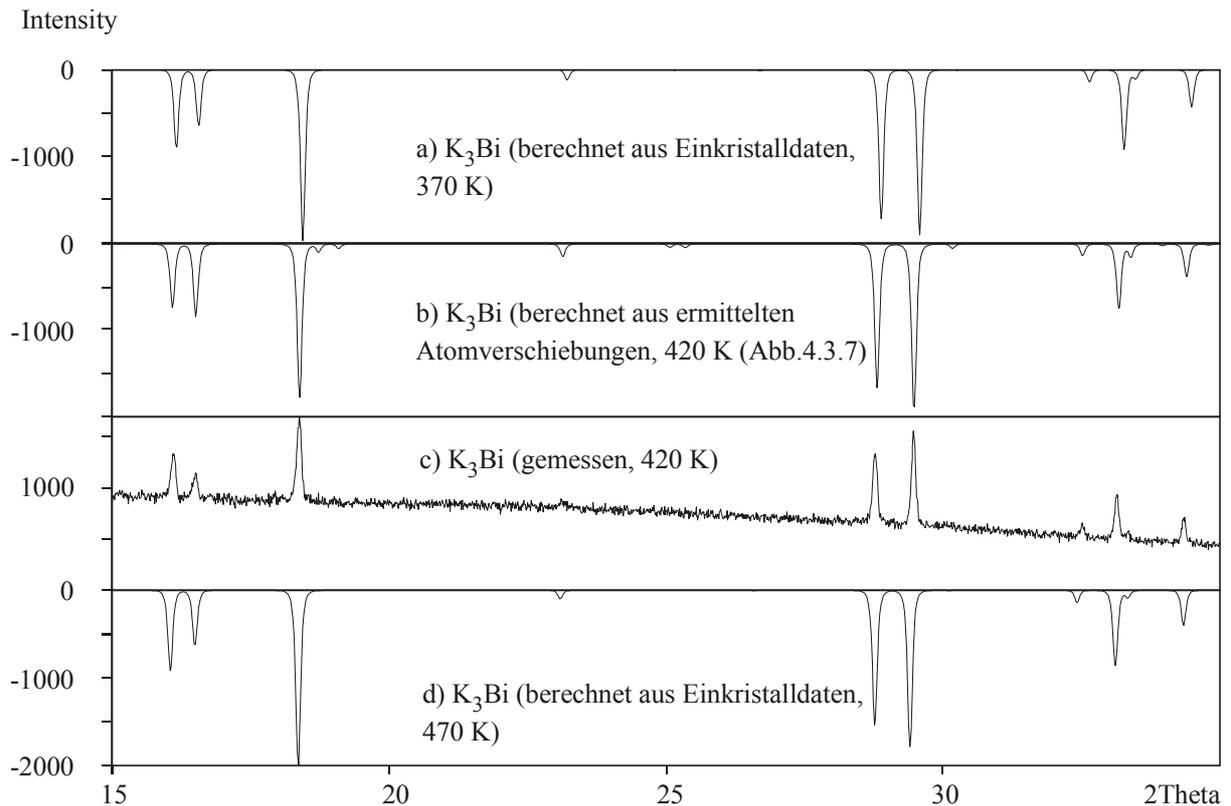


Abb. 4.3.8: Vergleich eines Ausschnitts des gemessenen Pulverdiffraktogramms von K₃Bi (c) im Vergleich mit den aus Einkristalldaten (a, d) und aus den Verlaufskurven (b, Verlaufskurven siehe Abb. 4.3.7) berechneten Diffraktogrammen.

Große Unterschiede zwischen den Diffraktogrammen lassen sich auf Anhieb nicht finden. Die Überstrukturreflexe zwischen 18° und 28° (in 2 Θ) sind zu schwach, um sie eindeutig im gemessenen Diffraktogramm zu indizieren. Ins Auge fällt die Umkehrung des Intensitätsverhältnisses der Reflexe zwischen 16° und 17° beim Vergleich der Abbildungen 4.3.8b und 4.3.8c. Dieser Unterschied deutet darauf hin, dass die Atomverschiebungen nicht kontinuierlich wie in Abbildung 4.3.7 verlaufen sondern sich sprunghaft ändern (zufälliges Minimum der R-Werte bei der Verfeinerung).

Ein besonders auffallenden Verlauf haben die Kurven in Abb. 4.3.7 bei 439 K. Die Kurven b(K1A) und b(K1B) schneiden sich bei $y=0$. Dies würde bedeuten, dass die Atome K1A und K1B bei dieser Temperatur keine Auslenkung in b-Richtung erfahren. Die Kurven c(K2A) und c(K2B) schneiden sich ebenfalls bei der gleichen Temperatur und $y=34.9$. Demnach wären die beiden Alkalimetallatome in den trigonalen Lücken in die gleiche Richtung und um den gleichen Betrag ausgelenkt. Es ist aber nicht einzusehen, dass diese Auslenkung keinen Einfluss auf die Auslenkung in [010]-Richtung der Kaliumatome in den Tetraederlücken (K1A, K1B) haben soll. Dieses Ergebnis spricht ebenfalls gegen einen kontinuierlichen Verlauf der Auslenkung, wie in Abb. 4.3.7 gezeigt.

4.3.3.3 Vergleich der anisotropen Temperaturfaktoren für die K₃Bi Hochtemperatur - Einkristallmessungen in P6₃cm

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + k^2(b^*)^2 U_{22} + \dots + 2klb^*c^* U_{23}] \text{ in } 10^4 \text{ pm}^2$$

Atom	370 K			470 K		
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃
Bi	0.040(2)	0.036(1)	0.0349(4)	0.066(3)	0.065(1)	0.0607(6)
K1A	0.148(1)	0.076(7)	0.024(4)	0.19(6)	0.28(6)	0.065(8)
K1B	0.07(1)	0.15(2)	0.019(4)	0.20(3)	0.085(9)	0.068(8)
K2A	0.06(1)	0.06(1)	0.07(1)	0.04(1)	0.04(1)	0.14(3)
K2B	0.033(3)	0.033(3)	0.14(1)	0.079(6)	0.079(6)	0.08(2)

Im allgemeinen nehmen die anisotropen Auslenkungsparameter mit steigender Temperatur zu. Dabei übersteigen U₂₂(K1A) und U₁₁(K1B) bei 470 K den Grenzwert von 0.2. Dies ist auch ein Grund für die schlechten R-Werte der Verfeinerung in P6₃cm bei dieser Temperatur. Beim Übergang von 370 K nach 470 K wechseln die Schwingungsellipsoide der Atome K2A und K2B ihre Gestalt. Dies ist auf eine stärkere Auslenkung des K2A-Atoms bei 470 K aus der trigonalen Lücke zurückzuführen. Gleiches gilt bei 370 K für das K2B-Atom.

4.3.4 Zusammenfassung

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der schwachen Überstrukturreflexe ab. Dadurch treten Reflexe im hohen Winkelbereich (2θ) nicht mehr aus dem Untergrund hervor und werden nicht mehr detektiert. Dies ist der Grund für die durchweg etwas schlechteren R-Werte für Verfeinerungen in $P6_3cm$. Die Verfeinerung in $P6_3/mmc$ zeigt zwar für alle gemessenen Temperaturen eine gute Anpassung der experimentellen Werte, jedoch steigen mit der Temperatur die schon bei 295 K sehr großen Auslenkungen der Schwingungsellipsoide weiter stark an. Demnach ist auch für 370 K und 470 K die Raumgruppe $P6_3cm$ zur Strukturbeschreibung zu bevorzugen.

Betrachtet man die Verschiebungen der Alkalimetallatome aus den Zentren der Lücken in $P6_3cm$, so folgen die temperaturbedingten Änderungen der Atomlagen keinem trivialen Schema. Zum Teil nähern sich die Kaliumatome den Zentren der Lücken (Idealstruktur), in andere Raumrichtungen entfernen sich davon. Dabei stoßen sich benachbarte Kationen ab, sodass möglichst große Abstände entstehen. Ob die Verschiebungen kontinuierlich oder sprunghaft (Energiminimum durch günstige Abstände) erfolgen konnte nicht sicher nachgewiesen werden, die bisherigen Ergebnisse (Kap. 4.3.3.2) deuten auf eine sprunghafte Änderung.

4.4 Einkristallstrukturanalyse an Cs_3As

4.4.1 Stand der Forschung und Motivation

Erste Untersuchungen an Trirubidium- und Tricäsiumpniktiden wurden von Gnutzmann [Gnutzmann, 1961] Anfang der sechziger Jahre durchgeführt. Eine Einkristallstrukturanalyse des Cs_3As gelang nicht. Er konnte jedoch aufgrund zusätzlicher Reflexe im Pulverdiffraktogramm das Modell nach Zintl [Zintl, 1937] in $P6_3/mmc$ und eine Struktur im Li_3Bi -Typ ausschließen.

Die unterschiedlichen Ionenradien von K^+/Cs^+ einerseits und $\text{Bi}^{3-}/\text{As}^{3-}$ (formale Betrachtung bei vollständigem Elektronenübertrag) andererseits sollten aus Abstoßungsgründen zu unterschiedlichen Auslenkungen der Kationen aus den Zentren der tetraedrischen und trigonalen Lücken führen.

4.4.2 Präparation von Cs_3As

Cs_3As wurde analog zum K_3Bi in Stahllampullen hergestellt, allerdings wurde das Cäsium in der Glovebox aufgeschmolzen, im flüssigen Zustand in die Stahllampulle gefüllt und die Masse durch Differenzwägung bestimmt.

Die Edukte wurden einen Tag lang auf 670 K erhitzt, abgekühlt, homogenisiert und vier Wochen bei 540 K getempert. Das so hergestellte dunkelgrau-metallische Pulver enthielt für eine Strukturuntersuchung geeignete Einkristalle.

4.4.3 Röntgenbeugungsanalyse des mikrokristallinen Pulvers

Die Stahllampulle wurde in der Glovebox geöffnet, ein Teil der Probe in einem Mörser zerkleinert und für die Röntgen-Pulveraufnahme in ein 0.2 mm Markröhrchen gefüllt. Die Messzeit lag bei 18 Stunden. Das so entstandene Diffraktogramm wurde mit den berechneten Diagrammen in $P6_3cm$ und $P6_3/mmc$ verglichen. Zur Berechnung der Diffraktogramme kamen die bekannten Atomlagen des K_3Bi und die aus dem Pulver bestimmten Gitterkonstanten des Cs_3Bi zur Anwendung.

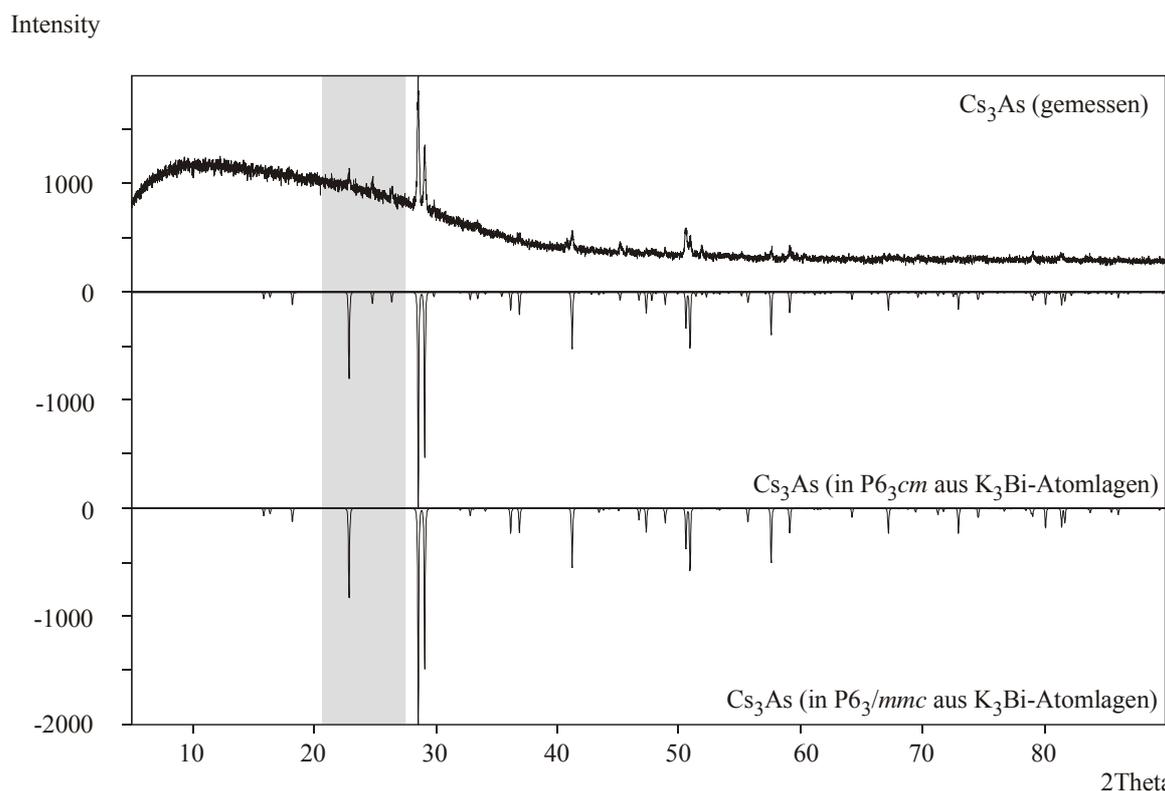


Abb. 4.4.1: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms des Cs_3As mit den berechneten Diffraktogrammen in $P6_3cm$ und $P6_3/mmc$. Der Bereich relevanter Überstrukturreflexe ist grau markiert.

Die beiden berechneten Diffraktogramme unterscheiden sich nur in den Überstrukturreflexen. Diese Reflexe im Bereich zwischen 22° und 28° (in 2Θ) findet man sowohl in dem gemessenen Diffraktogramm als auch in dem berechneten in $P6_3cm$, man erkennt jedoch deutliche Intensitätsunterschiede bezüglich der Überstrukturreflexe (siehe grau markierter Bereich in Abb. 4.4.1). Ein Grund für die Intensitätsunterschiede könnten die für die Berechnung verwendeten Atomlagen des isotypen K_3Bi gewesen sein. Im Diffraktogramm der Raumgruppe $P6_3/mmc$ fehlen diese Reflexe.

4.4.4 Diffraktometerdaten und Strukturverfeinerung

Die Cs_3As -Einkristalle wurden in der gleichen Weise ausgelesen und für die Messung vorbereitet wie für K_3Bi beschrieben. Die Intensitätsmessungen wurden jedoch ausschließlich mit dem IPDS (Molybdänstrahlung) durchgeführt. Eine Indizierung führte immer zur großen Zelle in $P6_3cm$. Aus diesem Grund und wegen des Vorhandenseins der Überstrukturreflexe wurde auf eine Strukturlösung in $P6_3/mmc$ verzichtet.

Tabelle 4.4.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von Cs₃As

Verbindung	Cs ₃ As
Wellenlänge [pm]	71.073
Aussehen, Farbe	dunkelgraue Nadel
Molare Masse [g/mol]	473.65
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	P6 ₃ cm (Nr. 185)
Zahl der Formeleinheiten	6
Gitterkonstanten [pm]	a = 1078.3(2) c = 1114.7(2)
Zellvolumen [pm ³]	1122.5(4)*10 ⁶
Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.05 x 0.05
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	4.204
Lin. Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	18.795
F000	1188
Scanart	φ-scan
Messtemperatur [K]	293
Messbereich (Θ _{min} - Θ _{max})	3.78 - 28.16
Datenbereich	-11 < h < 0 0 < k < 14 0 < l < 14
Zahl der gemessenen Reflexe	897
Zahl der symm. unabh. Reflexe	529
Zahl der Reflexe mit I > 2σ(I)	330
Absorptionskorrektur	numerisch
Zahl der verfein. Parameter	25
Extinktionskoeffizient	0.00012(4)
Restelektronendichte [e ⁻¹ /Å ²]	1.1(1) - 1.5(1)
R(int) / R(σ)	0.0316 / 0.0484
R1, wR2 mit I > 2 σ(I)	0.0304, 0.0522
R1, wR2 für alle Daten	0.0537, 0.0571
GooF gegen F ²	0.766
Strukturverfeinerung	SHELX - 97

Tabelle 4.4.2: Atomlagen und U_{iso} [10^4 pm^2] für Cs₃As

Atom	Position	x	y	z	U_{iso}
As	6c	0	0.6716(3)	$\frac{1}{4}$	0.0319(4)
Cs1A	6c	0	0.6330(1)	0.5857(4)	0.0562(5)
Cs1B	6c	0	0.7042(2)	0.9173(4)	0.0503(4)
Cs2A	2a	0	0	0.1747(6)	0.0489(6)
Cs2B	4b	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.3005(5)	0.080(1)

Wie schon erwartet, unterscheiden sich die Atomlagen des Cs₃As von denjenigen für K₃Bi, was eine neue Berechnung des Pulverdiffraktogramms notwendig macht.

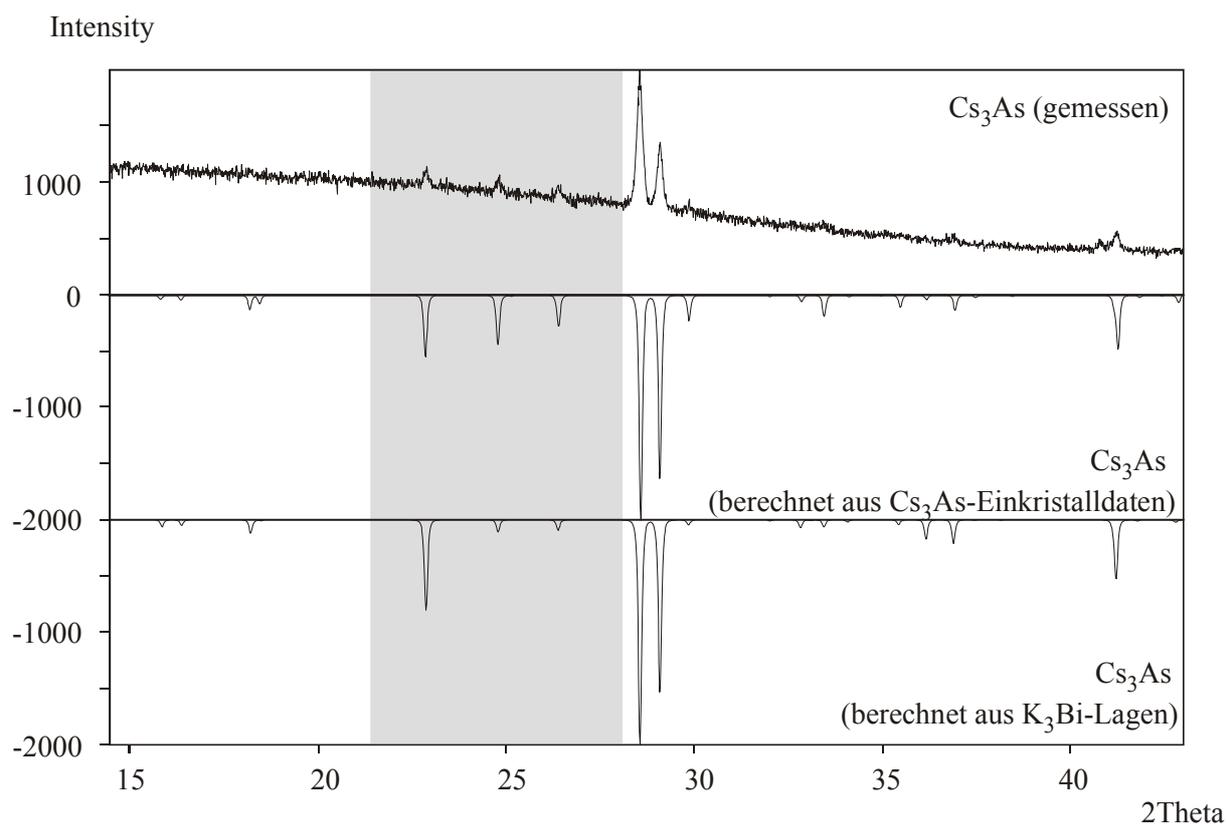


Abb. 4.4.2: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von Cs₃As mit berechneten Diffraktogrammen der Daten aus der eigenen Strukturverfeinerung (Mitte) und auf Grundlage der K₃Bi-Daten (unten)

Nimmt man die verfeinerten Daten der Cs₃As-Strukturbestimmung als Grundlage für die Berechnung eines Pulverdiffraktogramms, so erhält man eine bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Intensitäten des Diffraktogramms. Dies lässt sich insbesondere in Abb. 4.4.2 an dem grau gekennzeichneten Bereich erkennen.

4.4.4.1 Vergleich der Atomlagen von K₃Bi und Cs₃As

Tabelle 4.4.3: Vergleich der Atomlagen von K₃Bi mit Cs₃As

Atom	K ₃ Bi			Cs ₃ As			Atom
	x	y	z	x	y	z	
Bi	0	0.6679(1)	1/4	0	0.6716(3)	1/4	As
K1A	0	0.645(1)	0.589(2)	0	0.6330(1)	0.5857(4)	Cs1A
K1B	0	0.685(1)	0.925(1)	0	0.7042(2)	0.9173(4)	Cs1B
K2A	0	0	0.228(2)	0	0	0.1747(6)	Cs2A
K2B	1/3	2/3	0.279(1)	1/3	2/3	0.3005(5)	Cs2B

Es handelt es sich in beiden Fällen um den gleichen Strukturtyp. Bismut bzw. Arsen bildet die hexagonal dichteste Packung. Durch den Einbau größerer Alkalimetallatome wird das hexagonale Pentelgerüst beeinflusst. Während im K₃Bi die y-Lage des Pentels noch nahe dem Idealwert von zwei Drittel liegt, weicht die Lage im Cs₃As nach der Standardabweichung signifikant von diesem Wert ab. Dies führt zu unterschiedlichen Pentelabständen ($\Delta d \sim 15$ pm) innerhalb einer hexagonalen Schicht, jedoch nicht zu einer Symmetrierniedrigung bezüglich der Raumgruppe. Eine Verfeinerung der Arsenlage auf $y = 2/3$ führt zu nur wenig erhöhten R-Werten ($R1 = 0.0671$, $wR2 = 0.0714$ (für alle Daten)).

Die K1/Cs1-Atome besetzen die Tetraederlücken und die K2/Cs2-Atome trigonale Lücken (Oktaederfläche). Alle Alkalimetallatome sind jedoch aus den Zentren der Lücken verschoben. Die Position der Oktaederzentren läge bei $z=0$ (K2A, Cs2A) und $z=1/2$ (K2B, Cs2B), die Position im Zentrum der trigonalen Lücke bei $z=1/4$ (K2A, Cs2A und K2B, Cs2B). Für die Tetraederschwerpunkte gelten folgende Lagen.

Tabelle 4.4.4: Lagen der Tetraederschwerpunkte in K₃Bi und Cs₃As

Atom	x	y	z	x	y	z	Atom
K1A	0	0.6654	0.6059		0.6618	0.6040	Cs2A
K1B	0	0.6654	0.8941	0	0.6618	0.8961	Cs2B

Der direkte Vergleich der Atomlagen zeigt in einigen Positionen signifikante Unterschiede zwischen den Verbindungen K₃Bi und Cs₃As. Die aus den Atomlagen resultierenden Auswirkungen werden in der Strukturbeschreibung diskutiert.

Die Schwingungsellipsoide der Cäsiumatome im Cs₃As zeigen ähnliche Abweichung von der idealen Kugelgestalt wie diejenigen Kaliumatome im K₃Bi.

Tabelle 4.4.5: Darstellung der anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij}[10⁴ pm²]

$$U_{ij} = -2\pi^2 [h^2(a^*)^2 U_{11} + k^2(b^*)^2 U_{22} + \dots + 2klb \cdot c \cdot U_{23}]$$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
As	0.033(1)	0.0321(7)	0.0307(7)	-0.0009(6)	0	0.0167(6)
Cs1A	0.094(1)	0.0546(6)	0.0327(8)	0.0015(8)	0	0.0474(7)
Cs1B	0.047(1)	0.0653(7)	0.0323(7)	-0.0003(9)	0	0.0237(5)
Cs2A	0.0387(7)	0.0387(7)	0.069(1)	0	0	0.0194(4)
Cs2B	0.0332(5)	0.0332(5)	0.174(3)	0	0	0.0166(2)

4.4.5 Die Cs_3As -Struktur

Die Cs_3As -Struktur kristallisiert isotyp zum K_3Bi . Dieser Strukturtyp wurde im Kapitel 4.2 bereits diskutiert. Hier soll nur noch auf die Unterschiede zwischen den beiden Trialkalimetallpniktiden Cs_3As und K_3Bi eingegangen werden.

4.4.5.1 Die hexagonal dichtest Packung

Trotz des geringeren Atomradius von Arsen (124.5 pm [Shannon, 1976]) im Vergleich zu Bismut (154 pm [Shannon, 1976]) liegen die Pentelabstände der Kristallstruktur in der gleichen Größenordnung. Dies ist durch die Substitution des Kaliums durch das größere Alkalimetallatom Cäsium erklärbar.

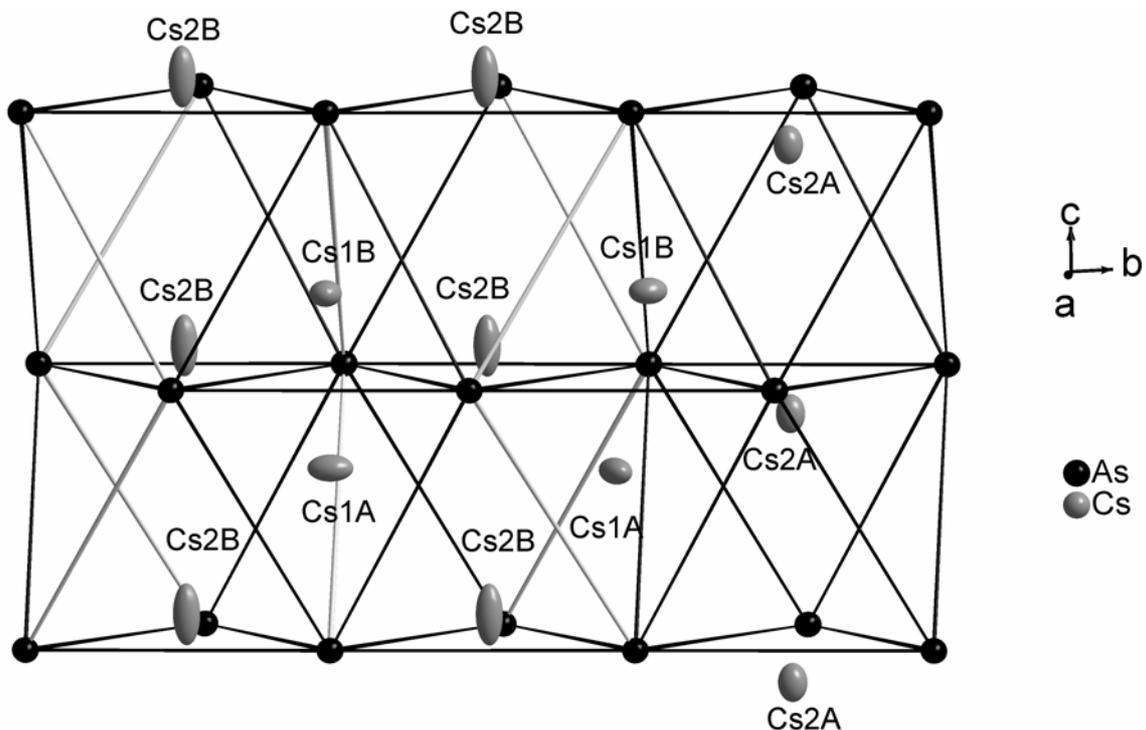


Abb. 4.4.3: Ausschnitt aus der Cs_3As -Struktur. Graue Linien kennzeichnen den längsten interatomaren Abstand benachbarter Pentele zwischen zwei hexagonalen Schichten.

Innerhalb einer hexagonalen Schicht findet man die kürzesten Bi-Bi bzw. As-As-Abstände (siehe Tab. 4.4.6). Zwischen den hexagonalen Schichten findet man, wie auch innerhalb, zwei unterschiedliche interatomare Pentelabstände. In Abb. 4.4.3 kennzeichnen die grauen Bindungen die längsten Oktaederkanten in der hexagonal dichtesten Packung aus Arsenatomen.

Tab. 4.4.6: Pentelabstände innerhalb einer hexagonalen Schicht (trigonale Lücke)

K ₃ Bi		Cs ₃ As	
d _{Bi-Bi} (um K2A)	d _{Bi-Bi} (um K2B)	d _{As-As} (um Cs2A)	d _{As-As} (um Cs2B)
614.5(2) pm	618.2(2) pm	613.3(4) pm	627.2(3) pm

Tab. 4.4.7: Pentelabstände zwischen den hexagonalen Schichten

K ₃ Bi		Cs ₃ As	
d _{Bi-Bi} (um K2A)	d _{Bi-Bi} (längste Oktaederkante)	d _{As-As} (um Cs2A)	d _{As-As} (längste Oktaederkante)
652.2(1) pm	654.4(2) pm	660.3(2) pm	669.0(3) pm

Die Unterschiede in den Abständen der Arsenatome (Cs2A, Cs2B) lässt sich durch die unterschiedlichen Auslenkungen der Cäsiumatome aus den trigonalen Lücken erklären.

Den kleinsten interatomaren Pentelabstand findet man um das Cs2A, das mit 84 pm am stärksten aus der trigonalen Lücke ausgelenkt ist (siehe Tab. 4.4.10). Rückt das Cäsiumatom näher ins Zentrum der trigonalen Lücke (Cs2B), erhöht sich auch der Arsen-Arsenabstand. Gleiches gilt auch für K₃Bi.

4.4.5.2 Beschreibung der trigonal koordinierten Alkalimetallatome

Die Lagen der Cs2A- und Cs2B-Atome besitzen unterschiedliche Multiplizität, wodurch in der Elementarzelle die Zahl der Cs2B-Atome doppelt so hoch ist wie die Zahl der Cs2A-Atome. Daraus resultiert die Koordinationssphäre des Arsens aus zwei Cäsiumatomen des Typs Cs2B und einem Cäsiumatom des Typs Cs2A.

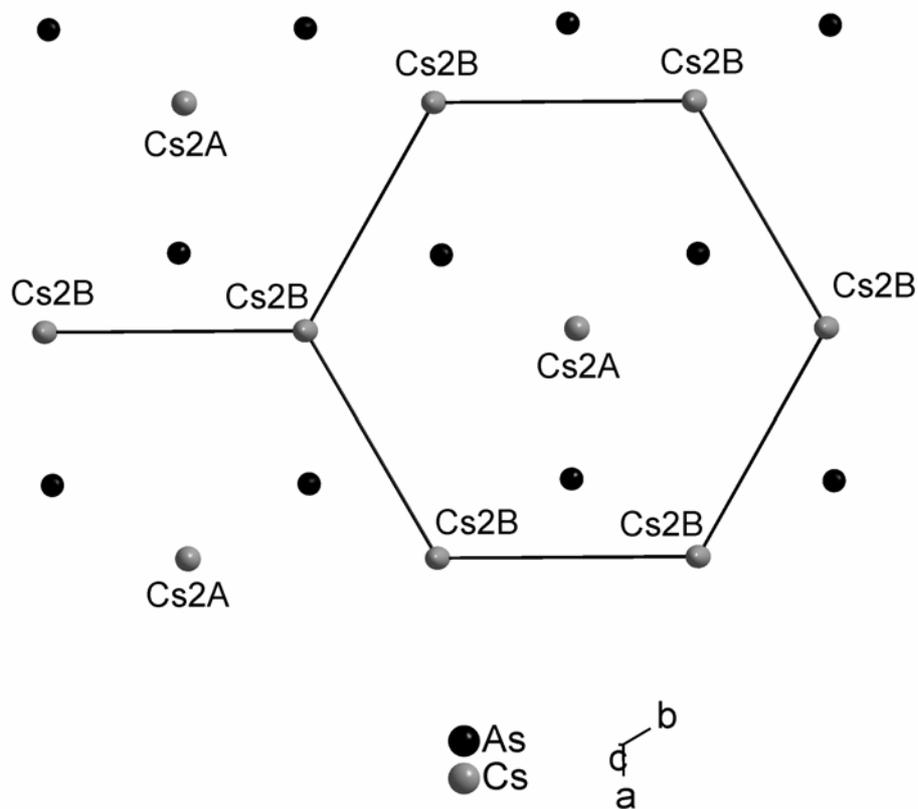


Abb. 4.4.4: (110)-Ebene der Cs_3As -Struktur mit den nach $[00\bar{1}]$ ausgelenkten Cs2A- und nach $[001]$ verschobenen Cs2B-Atomen.

Ein Cs2A-Atom hat in seiner zweiten Koordinationssphäre sechs Cs2B-Atome als Nachbarn. Die nächsten Cs2A-Atome innerhalb einer hexagonalen Schicht sind mit $1078.3(1)$ pm sehr weit entfernt. Das Cs2B-Atom hat in seiner zweiten Koordinationssphäre drei Cs2A und drei Cs2B-Atome als Nachbarn.

Tab. 4.4.8: Interatomare Abstände der Alkalimetallatome in pm innerhalb einer hexagonalen Schicht

K ₃ Bi			Cs ₃ As		
d _{K2A-K2A} :	d _{K2A-K2B} :	d _{K2B-K2B} :	d _{Cs2A-Cs2A} :	d _{Cs2A-Cs2B} :	d _{Cs2B-Cs2B} :
1068.6(1)	619.5(2)	616.9(1)	1078.3(1)	638.2(2)	622.5(1)

Die kürzesten interatomaren Abstände zwischen K2A, Cs2A- bzw. K2B, Cs2B-Atomen liegen zwischen zwei benachbarten hexagonalen Schichten.

Tab. 4.4.9: Kürzeste interatomare Abstände im pm der Alkalimetalle in den trigonalen Lücken

K ₃ Bi		Cs ₃ As	
d _{K2A-K2A} :	d _{K2B-K2B} :	d _{Cs2A-Cs2A} :	d _{Cs2B-Cs2B} :
547(3)	547(1)	557(1)	557.3(8)

Tab. 4.4.10: Vergleich der Auslenkungen der Alkalimetallatome aus dem Schwerpunkt der trigonalen Lücken aus Bismutatomen. Die Richtung der Auslenkung ist jeweils in Klammern angegeben.

K ₃ Bi		Cs ₃ As	
K2A in [00 $\bar{1}$]:	K2B in [001]:	Cs2A in [00 $\bar{1}$]:	Cs2B in [001]:
24 pm	32 pm	84 pm	57 pm

Beim Übergang von K₃Bi zum Cs₃As ändert sich die Richtung der Auslenkung der Alkalimetallatome nicht. Da sich die Pentelabstände der beiden Trialkalimetallpniktide innerhalb der hexagonalen Schicht nur sehr wenig unterscheiden (siehe Tab. 4.4.6), wird das größere Cäsium stärker aus der trigonalen Lücke ausgelenkt als das kleiner Kalium.

Im Falle des K₃Bi erfährt das K2B-Atom die stärkste Verschiebung, im Cs₃As das Cs2A-Atom. Dies lässt sich ebenfalls durch die Radien und Abstände der beteiligten Atome erklären. Der Abstand d_{Bi-Bi} um das K2A-Atom ist fast gleich dem Abstand d_{As-As} um das Cs2A-Atom, d_{As-As} um das Cs2B-Atom ist aber um ca. 10 pm größer als d_{Bi-Bi} um K2B (siehe Tab. 4.4.6). Die kürzesten As-As-Abstände treten um das Cs2A-Atom auf. Die daraus resultierende kleinste trigonale Lücke zwingt das Alkalimetallatom zur stärksten Verschiebung in Richtung des Oktaederschwerpunktes.

4.4.5.3 Beschreibung der tetraedrisch koordinierten Alkalimetallatome

Tab. 4.4.11: Verschiebung der K1-Atome aus dem Tetraederschwerpunkt in pm in die jeweils angegebene Richtung

K₃Bi

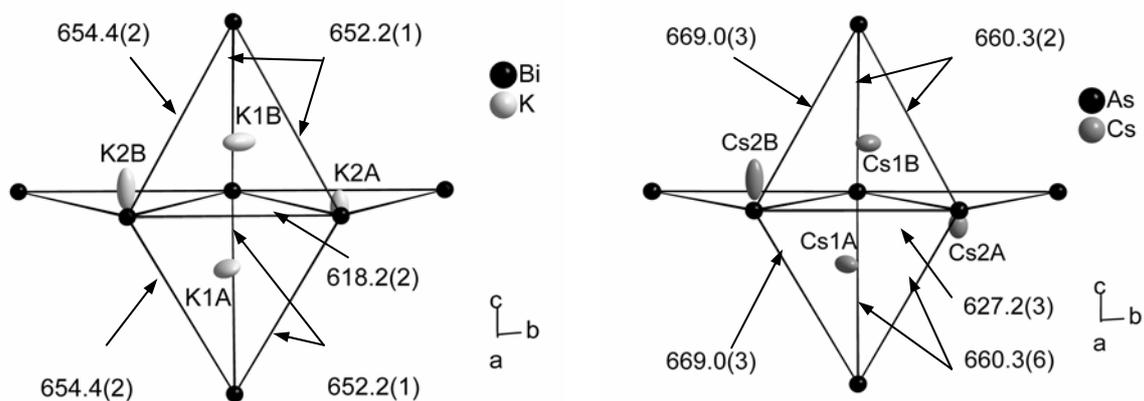
K1A			K1B		
a	b	c	a	b	c
± 0	- 21	- 18	0	+ 22	+35

Tab. 4.4.12: Verschiebung der Cs1-Atome aus dem Tetraederschwerpunkt in pm in die jeweils angegebene Richtung

Cs₃As

Cs1A			Cs1B		
a	b	c	a	b	c
± 0	- 31	- 20	0	+ 26	+24

Durch die unterschiedlichen interatomaren Pentelabstände sind die Tetraederlücken etwas verzerrt. Jede Dreiecksfläche des Tetraeders besteht aus einer längeren und zwei gleich langen kürzeren Kanten (siehe Abb. 4.4.5).

Abb. 4.4.5: Kantenlängen in pm der besetzten Tetraeder in K₃Bi (links) und Cs₃As (rechts)

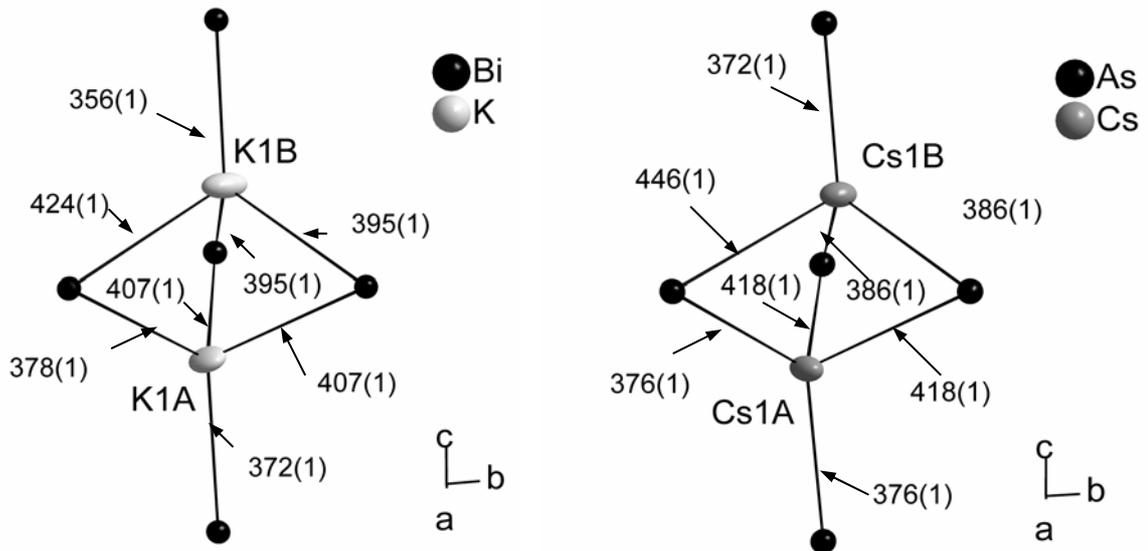


Abb. 4.4.6: Vergleich der Alkalimetall-Pentel-Abstände in den Tetraedern. Abb. 4.4.6 zeigt den gleichen Ausschnitt wie Abb. 4.4.5

Das K- bzw. Cs-1B-Atom wird aufgrund seiner Nachbarschaft zu zwei K- bzw. Cs-2B-Atomen in Richtung [010] verschoben. Zusätzlich wirkt noch die abstoßende Wirkung zwischen 1A und 1B. Das 1B-Atom hat jedoch nur ein 2A-Atom in der zweiten Koordinationssphäre, wodurch dieses Atom in $[0\bar{1}1]$ verschoben wird. Dadurch erhöht sich der Abstand zwischen den 1A-2A- und 1B-2B-Atomen.

Tab. 4.4.12: Abstände in pm zwischen den Alkalimetallatomen.

K₃Bi			Cs₃As		
$d_{K1A-K1B}$	$d_{K1A-K2A}$	$d_{K1B-K2B}$	$d_{Cs1A-Cs1B}$	$d_{Cs1A-Cs2A}$	$d_{Cs1B-Cs2B}$
370(2)	408(1)	400(1)	377.5(6)	408.0(3)	402.9(3)

4.4.6 Bandstruktur und Zustandsdichterechnungen

Abb. 4.4.7 zeigt die Bandstruktur von Cs₃As. Es handelt sich wie bei Na₃As und K₃Bi um einen Halbleiter, jedoch ist im Cs₃As die berechnete Bandlücke mit ~ 0.5 eV fast doppelt so groß wie in den beiden anderen Trialkalimetallpniktiden.

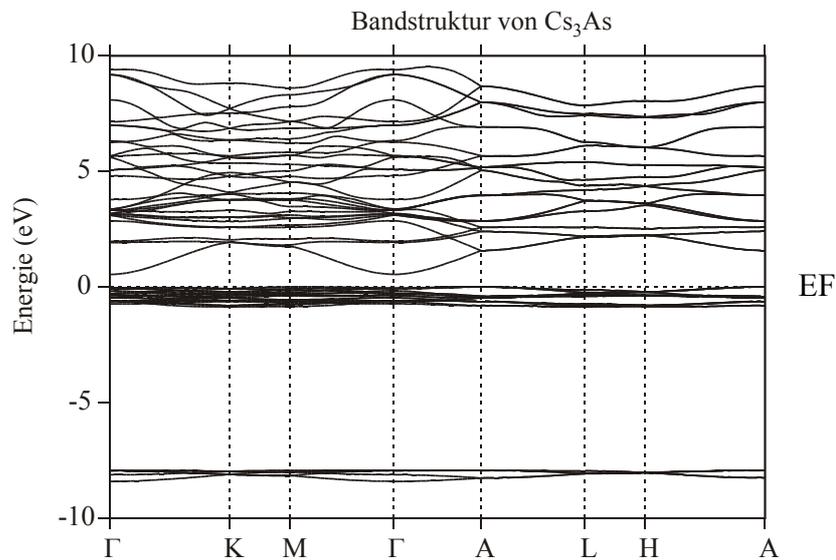


Abb. 4.4.7: Bandstruktur von Cs₃As

Die gesamte Zustandsdichte zeigt ebenfalls die kleine Bandlücke des Halbleiters (Abb. 4.4.8 links) und noch besetzte s-Orbitale des Cäsium (Abb. 4.4.8 rechts)

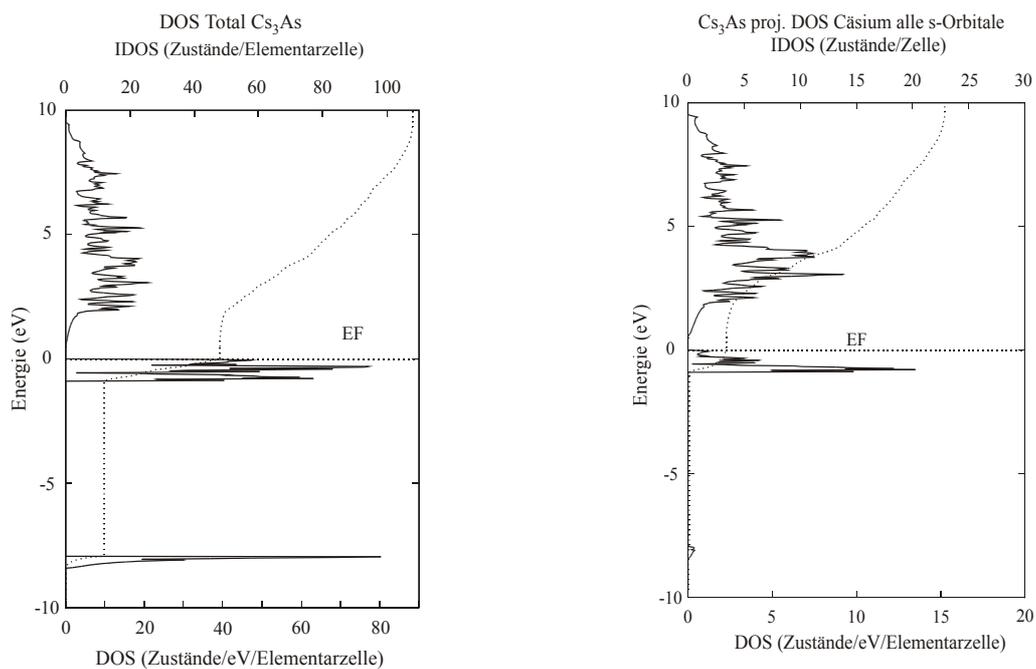


Abb. 4.4.8: Cs₃As Gesamt-DOS (links) und DOS der Cäsium s-Orbitale (rechts)

Die niedrigere Ionisierungsenergie des Cäsiums im Vergleich zu Natrium und Kalium lässt sich ebenfalls anhand der "integrierte DOS" der Cäsium-s-Zustände (Abb. 4.4.8 links) erkennen. Während im Na₃As und K₃Bi ~5 Elektronen in den sechs s-Orbitalen des Alkalimetalls verbleiben, sind es im Cs₃As ~3.5 s-Elektronen. Ähnliches zeigt auch die "integrierte DOS" der p-Orbitale des Arsens.

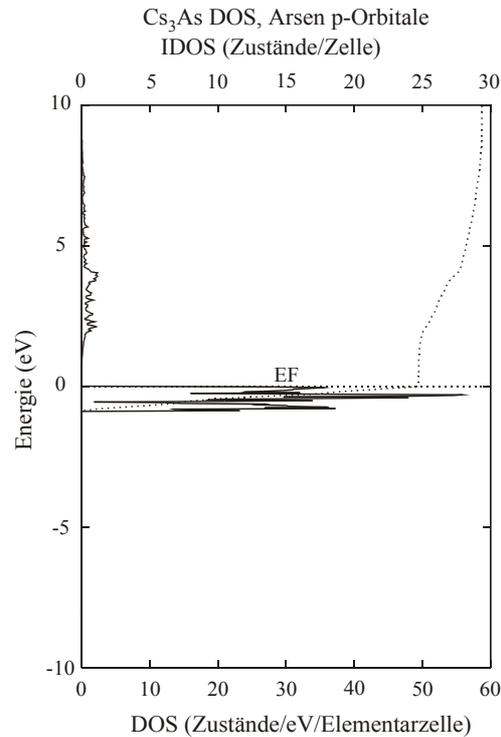


Abb. 4.4.9: DOS und "integrierte DOS" der p-Orbitale des Arsen im Cs₃As

Die p-Orbitale des Arsens im Na₃As sind mit 23 Elektronen besetzt, im K₃Bi sind bereits 24 Elektronen in den p-Orbitalen des Pentels und im Cs₃As 25 Elektronen. Bei einer theoretischen Zahl von 18 p-Elektronen für alle Pentelatome in der Elementarzelle ($Z=6$, 3 p-Elektronen pro Pentelatom) ergibt sich eine Zunahme des Elektronenübertrags vom Alkalimetall auf das Pentel und damit des ionischen Charakters in der Reihe:



Tabelle 4.4.13:

Verbindung	ionischer Charakter (%)	berechnete Bandlücke (eV)
Na ₃ As	28	0.25
K ₃ Bi	33	0.28
Cs ₃ As	39	0.54

4.4.7 Zusammenfassung

Es zeigte sich im Vergleich zwischen K₃Bi und Cs₃As, dass der Einbau eines größeren Alkalimetallatoms einen wesentlich größeren Einfluss auf die Atomabstände hat, als die Substitution des Bismut durch das kleinere Arsen. Alle Atomabstände nehmen zu, lediglich die Abstände der die trigonale Lücke bildenden Pentele sind annähernd gleich. Dies führt jedoch zu einer stärkeren Auslenkung des Alkalimetallatoms in Richtung des Oktaederzentrums, was wiederum die Alkalimetallatome in den Tetraederlücken stärker aus dem Lückenzentrum verschiebt. Einziger gegenläufiger Wert ist die [001]-Verschiebung des 1B-Alkalimetallatoms. Dies kann aber dadurch erklärt werden, dass im Cs₃As das 2A-Alkalimetall stärker ausgelenkt ist, als das 2B-Atom und nicht umgekehrt wie im K₃Bi.

Die folgende Tabelle zeigt das Volumen und das *c/a*-Verhältnis aller bisher in *P6₃cm* verfeinerten Trialkalimetallpniktide.

Tabelle 4.4.14: *c/a*-Verhältnis einiger A₃B-Phasen

Trialkalimetallpniktide	Volumen (*10 ⁶ pm ³)	<i>c/a</i> -Verhältnis (bezogen auf die kleine Zelle in <i>P6₃/mmc</i>)
Na ₃ As [Range, 1994]	601.3(1)	1.765
Na ₃ Bi [Kerber, 1997]	742.9(3)	1.773
K ₃ Bi [diese Arbeit]	1074.6(3) (Ag-Strahlung)	1.775
	1082.3(3) (Mo-Strahlung)	1.774
Cs ₃ As [diese Arbeit]	1122.5(4)	1.791
hexagonal dichteste Packung		1.630 (ideal)

Mit steigender Atomgröße nimmt auch das Volumen zu. Dabei hat der Radius des Alkalimetalls einen wesentlich größeren Einfluss als der Pentelradius. Das *c/a*-Verhältnis bleibt für alle A₃B-Phasen nahezu konstant. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Verbindungen im gleichen Strukturtyp kristallisieren. Im Vergleich zum idealen *c/a*-Verhältnis der hexagonal dichtesten Kugelpackung sind die Werte jedoch deutlich erhöht. Durch den Alkalimetalleinbau ist die Aufweitung der dichtesten Packung in [001]-Richtung stärker als in der (110)-Ebene (Vergrößerung des *c/a*-Verhältnisses), was durch die interatomaren Pentelabstände bestätigt wird.

4.5 Untersuchungen zur Phasenumwandlung der hexagonalen Trialkalimetallpniktide

4.5.1 Einleitung

Schon 1963 wurde auf eine Phasenumwandlung des K_3Bi hingewiesen [Sands, 1963]. Nach den Aussagen der Autoren sollte diese Phasenumwandlung bei 550 K erfolgen, dabei ändere sich die Metrik vom hexagonalen zum kubischen. Die Gitterkonstante und der Kristalltyp wurden anhand von Pulvermessungen bestimmt. Demnach kristallisiert β - K_3Bi im kubischen BiF_3 -Typ ($Fm\bar{3}m$) mit der Gitterkonstante 880.5 pm.

Eigene Versuche nach der obigen Vorschrift führten jedoch nach dem Abkühlen der Probe immer zur hexagonalen Phase. Selbst langsames Abkühlen der Probe über Tage und sehr schnelles Abschrecken in flüssigem Stickstoff stabilisierten nicht die kubische Modifikation. DSC-Messungen zeigten ebenfalls keinen thermischen Effekt im relevanten Bereich.

4.5.2 K_3Bi Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen am mikrokristallinen Pulver

4.5.2.1 Messparameter und Diffraktogramme

Erste eigene Hinweise auf eine Phasenumwandlung lieferte die Hochtemperatur-Guinier-Messung des K_3Bi . Hierfür wurde die Probe innerhalb von 15 Stunden auf 670 K aufgeheizt und anschließend weitere 25 Stunden bei der gleichen Temperatur getempert. Das K_3Bi war dabei ständig monochromatischer Röntgenstrahlung ausgesetzt. Die gebeugten Strahlen wurden von einem Film detektiert, der mit einer konstanten Geschwindigkeit verschoben wurde.

Bei Raumtemperatur erkennt man deutlich die, in Abb. 4.5.1 mit schwarzen Linien verstärkten, Reflexe der hexagonalen Phasen. Ab ca. 620 K treten zusätzliche in Abb. 4.5.1 mit grauen Strichen markierte Reflexe mit sehr schwacher Intensität auf, die den stärksten Reflexen der kubischen β -Phase zugeordnet werden konnten.

Eine vollständige Phasenumwandlung konnte nicht beobachtet werden, da nach 29 Stunden das K_3Bi mit der Glaskapillare reagierte, was zu einem Aufschmelzen des Proberöhrchens

und damit zu einer Dezentrierung und Zersetzung der Probe führte. Die Filmaufnahme zeigt daher ab einer Reaktionsdauer von 29 Stunden keine Reflexe mehr.

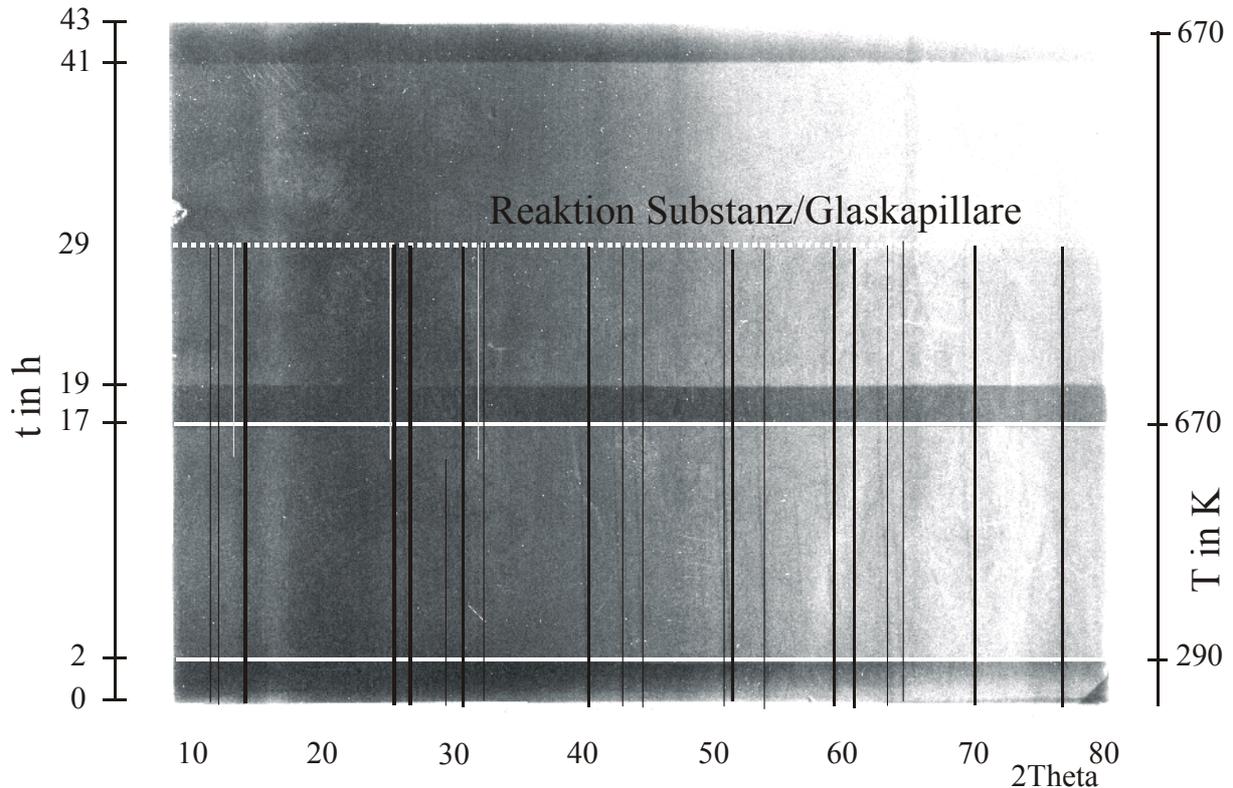


Abb. 4.5.1: Die Abbildung zeigt den Film der Simon-Giunier-Heizaufnahme. Die Abszisse links zeigt die Messzeit in Stunden die Abszisse rechts die Temperatur. Schwarze Linien (Reflexe) gehören zur α -Phase, graue Linien zum β - K_3Bi .

Bedingt durch die schlechte Qualität des Films und der sehr geringe Intensität der Reflexe des kubischen K_3Bi wurden weitere Pulver-Heizaufnahmen am Stoe-Pulverdiffraktometer mit Hochtemperaturaufsatz durchgeführt. Hierfür wurde die Probe ebenfalls in eine Glaskapillare abgefüllt und noch innerhalb der Glovebox vollständig verschlossen. Wie sich später herausstellte ergaben Messungen mit einem Kapillardurchmesser von 0.5 mm höchste Auflösung und Intensität.

Gestartet wurden die Messungen bei Raumtemperatur und ab 320 K in 50 K-Schritten durchgeführt. Die Dauer der Datenregistrierung lag für alle Temperaturen bei 24 Stunden. Zwischen den einzelnen Messungen lagen jeweils nur wenige Minuten, die zur Einstellung der nächsthöheren Temperatur notwendig waren.

Bis 470 K erkennt man nur eine thermisch bedingte Verschiebung der Reflexe. Ab 570 K treten zusätzlich deutliche Reflexe auf, deren Intensität mit steigender Temperatur weiter zunimmt. Die neuen Reflexe können alle der kubischen β -Phase zugeordnet werden.

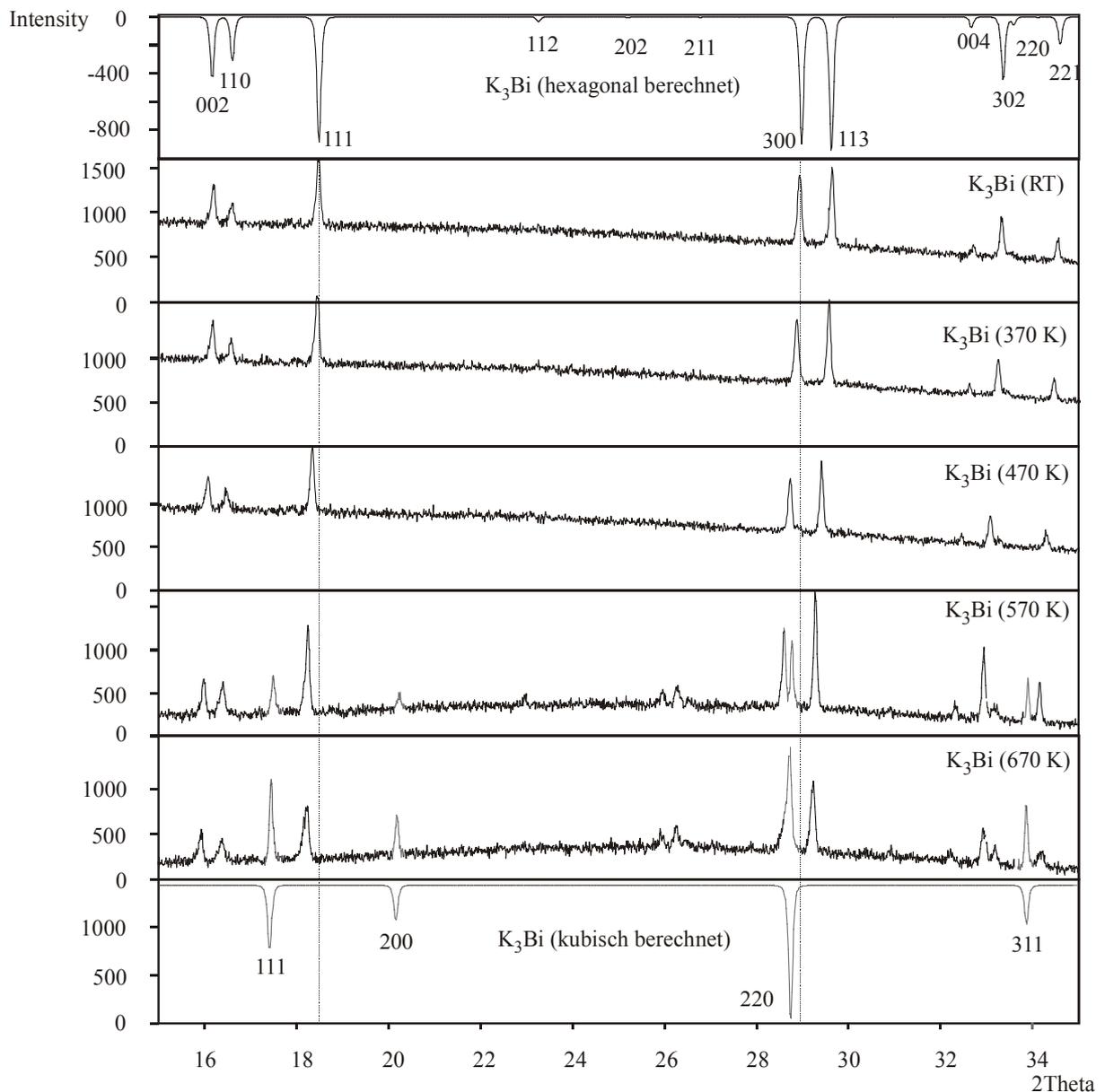


Abb. 4.5.2: Vergleich der gemessenen Pulverdiffraktogramme von K_3Bi bei Raumtemperatur, 370 K, 470 K, 570 K und 670 K im Vergleich mit den berechneten Diffraktogrammen (mit Indizierung der Reflexe) des hexagonalen $\alpha-K_3Bi$ (ganz oben) und des kubischen $\beta-K_3Bi$ [Sands, 1963] (ganz unten). Dabei sind die Reflexe der kubischen Phase zur besseren Unterscheidung grau abgesetzt.

Beim Abkühlen wandelte sich die kubische Phase stets in die hexagonale Phase um. Längeres Tempern in der Kapillare führte zwar zu einem röntgenographisch phasenreinen Pulverdiffraktogramm der β -Phase, beim Abkühlen entstand jedoch immer die α -Phase.

Ein möglicher Grund für die Rückumwandlung in die hexagonale Modifikation könnten noch vorhandene Impfkristallite der α -Phase sein. Die Hochtemperaturphase konnte bisher noch nicht bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Während sich der Phasenübergang der α - zur β -Phase sehr langsam, über Tage, vollzieht, geschieht der Übergang der kubischen Phase zur hexagonalen beim Abkühlen innerhalb von Sekunden.

4.5.2.2 Ergebnis

K_3Bi wandelt sich mit zunehmender Temperatur von einer hexagonalen in eine kubische Kristallstruktur um. Aufgrund der sehr langsamen Phasenumwandlung und der Messgenauigkeit des Hochtemperaturaufsatzes des STOE-Pulverdiffraktometers lässt sich keine genaue Umwandlungstemperatur angeben. Da sich schon bei einem Winkel von $2\theta \sim 28.9^\circ$ eine kleine Untergrunderhöhung abzeichnet, die bei höherer Temperatur an Intensität zunimmt, kann man den Beginn der Phasenumwandlung bei etwa 470 K ansetzen und damit etwas tiefer als Sands Wood und Ramsey in ihrer Veröffentlichung angeben. Für drei Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen konnte die Gitterkonstante für β - K_3Bi bestimmt werden:

Tabelle 4.5.1: Gitterkonstante und Molvolumen von β - K_3Bi in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur in K	Gitterkonstante a in pm	Molvolumen, $V_{mol} = N_A \cdot a^3 / Z$ $Z=4, N_A=6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
470	876,8(2)	101.5 ml ³ /mol
570	877,8(1)	101.8 ml ³ /mol
670	878,2(3)	102.0 ml ³ /mol

Bei Annahme annähernd linearer Abhängigkeit der Gitterkonstante und des Molvolumens von der Temperatur lässt sich eine Gitterkonstante bei Raumtemperatur (295 K) extrapolieren:

Tabelle 4.5.2: Extrapolierte Gitterkonstante und Molvolumen für β -K₃Bi bei Raumtemperatur im Vergleich mit den Literaturdaten

Temperatur in K	Gitterkonstante in pm	Molvolumen, $V_{\text{mol}}=N_{\text{A}}*a^3/Z$
295	873(1)	100 ml ³ /mol
[Sands, 1963]	880.5	103 ml ³ /mol

Das Ergebnis der Raumtemperaturgitterkonstante liegt weniger als 1% unterhalb der von Sands, Wood und Ramsey bestimmten Gitterkonstante (Tabelle 4.5.2) und bestätigt somit ihre früheren Arbeiten.

Beim Übergang von der hexagonalen in die kubische Modifikation ändert sich die Stapelrichtung der Schichten und damit die Dichte der Verbindung.

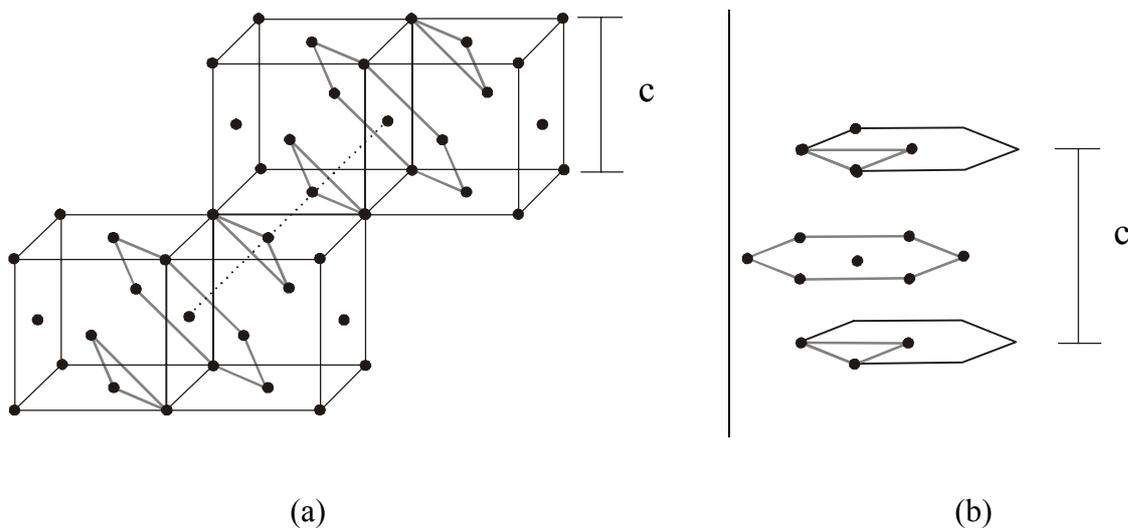


Abb. 4.5.3 : (a) Stapelrichtung [111] der hexagonalen Schichten im Kubischen
(b) Stapelrichtung [001] der hexagonalen Schichten im Hexagonalen

Im Kubischen beträgt die Gitterkonstante 873 pm. Die Raumdiagonale (Stapelrichtung) berechnet sich aus $a\sqrt{3} = 1512$ pm (gestrichelte Linie in Abb. 4.5.3a). Eine Division durch drei führt zum Abstand zweier Schichten (504 pm).

Abb. 4.5.3b zeigt die Stapelrichtung in [001] im Hexagonalen. Durch Division der c-Gitterkonstante (1094.4 pm) durch zwei erhält man den Schichtabstand (547 pm).

Im Pulverdiffraktogramm (Abb. 4.5.2) ist selbst der [002]-Reflex der hexagonalen Struktur bei kleinerem 2θ -Winkel als der [111]-Reflex im kubischen, was ebenfalls ein Indiz für dichtere Packung der Hochtemperaturphase ist.

Zum gleichen Ergebnis führt die Berechnung der röntgenographischen Dichten (d_c) der beiden Polymorphen.

Aus

$$d_c = \frac{M_r * Z}{V_{EZ} * N_A}$$

M_r : Molmasse

Z : Zahl der Formeleinheiten pro
Elementarzelle (EZ)

V_{EZ} : Volumen der Elementarzelle

N_A : Avogadro-Konstante

ergeben sich die Dichten der beiden Modifikationen:

$$d_{\text{hex}} = 3.004 \text{ g/cm}^3$$

$$d_{\text{kub}} = 3.257 \text{ g/cm}^3$$

Bei der Phasenumwandlung der hexagonalen α - in die kubische β -Modifikation verdichtet sich die Atomanordnung.

4.5.2.3 Kristallstruktur von β -K₃Bi

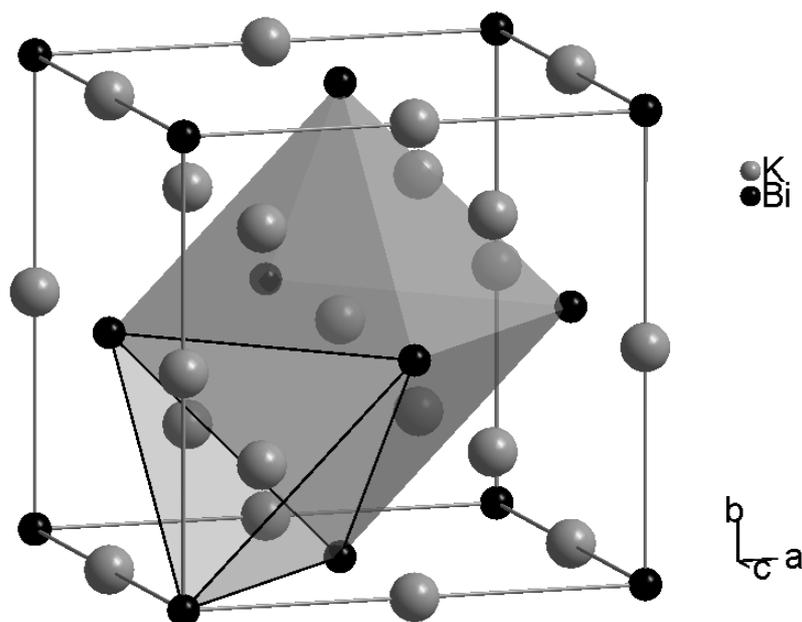


Abb. 4.5.4: Elementarzelle von β -K₃Bi

Die Bismutatome bilden die kubisch dichteste Kugelpackung. Alle Tetraeder- und Oktaederlücken werden mit Kaliumatomen besetzt.

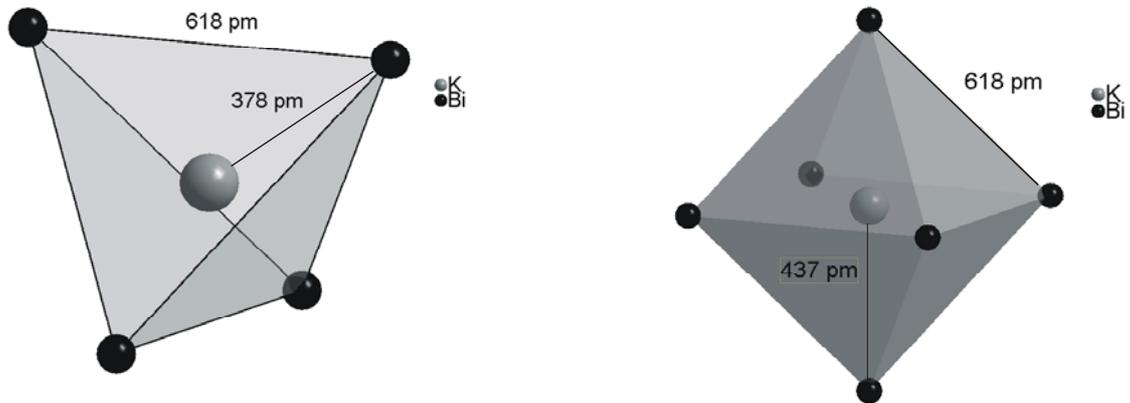


Abb. 4.5.5: Koordinationspolyeder im β - K_3Bi mit Abständen

Die Atomlagen zur Darstellung der Kristallstruktur wurden aus der Veröffentlichung von Sands, Wood und Ramsey übernommen, die Gitterkonstanten stammen aus eigenen Untersuchungen.

Die Kristallstruktur ist isotyp zum Li_3Bi -Typ [Zintl, 1937], in dem mehrere Trialkalimetallpniktide kristallisieren.

4.5.3 Na₃Bi Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen am mikrokristallinen Pulver

4.5.3.1 Messparameter und Diffraktogramme

An Na₃Bi wurden bisher keine Hochtemperaturpulveruntersuchungen durchgeführt. Die Isotypie zum K₃Bi und die kubische Hochdruckmodifikation [Leonova, 2000] legen den Schluss nahe, dass die Verbindung ebenfalls eine Phasenumwandlung bei höherer Temperatur vollzieht. Zur Überprüfung wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

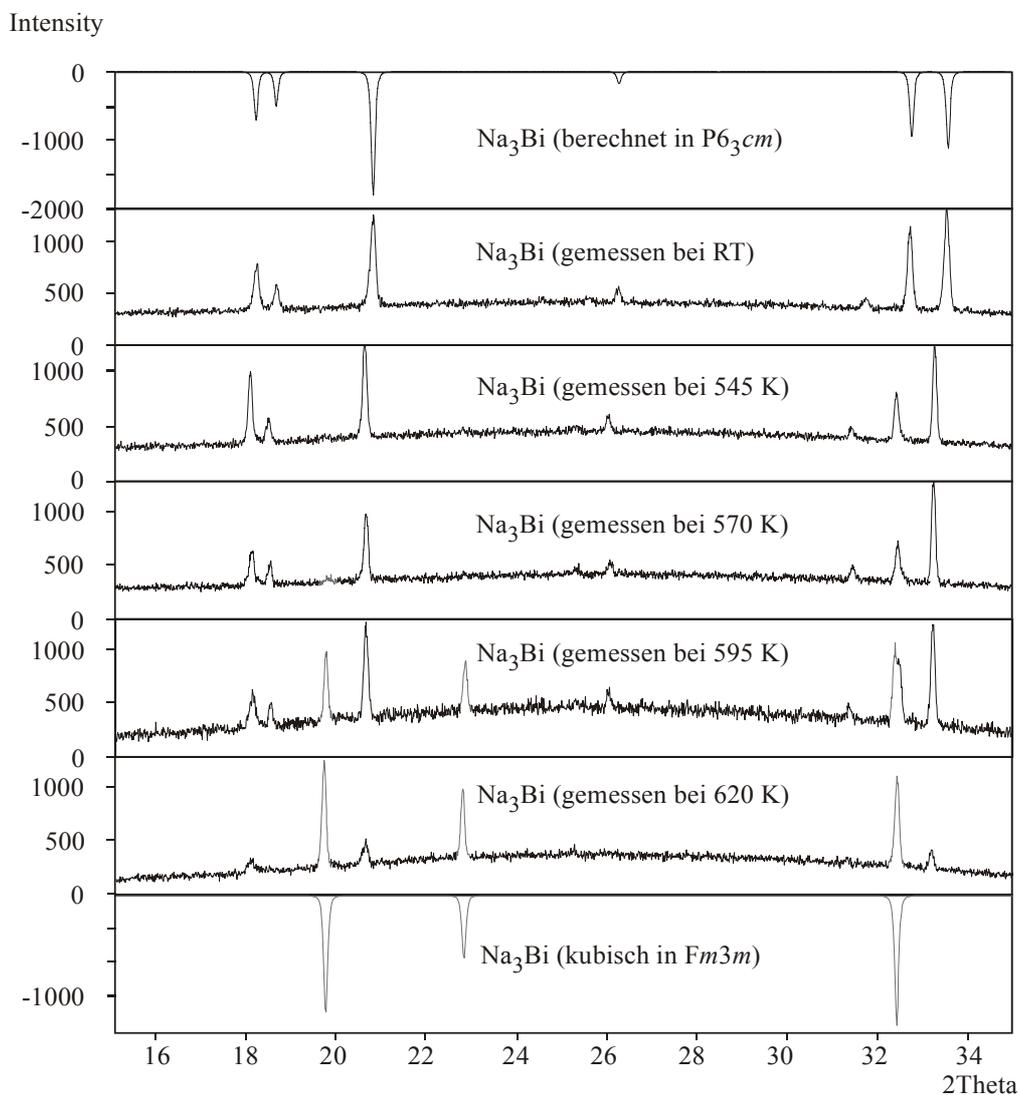


Abb. 4.5.6: Pulverdiffraktogramme des Na₃Bi bei verschiedenen Temperaturen. Zum Vergleich sind die berechneten Diffraktogramme der hexagonalen (oben) und kubischen Phase (unten) beigegefügt. Reflexe der kubischen Phase sind grau gekennzeichnet.

Die Messzeit lag für alle Temperaturen einheitlich bei ca. 24 Stunden. Die Diffraktogramme wurden ohne Zeitverzögerung in Folge aufgenommen. Grundlage zur Berechnung des theoretischen Diffraktogramms der kubischen Phase waren die K_3Bi -Lagen und die bei 620 K bestimmten Gitterkonstanten.

In Abb. 4.5.6 erkennt man ab 570 K eine leichte Untergrunderhöhung bei $2\theta \sim 19.8^\circ$, die einem starken Reflex der kubischen Phase zugeordnet werden kann. Bei 595 K liegen kubische und hexagonale Phase bereits zu ungefähr gleichen Anteilen vor. Nach einer weiteren Temperatursteigerung um 295 K sind die Reflexe der hexagonalen Phase bereits sehr schwach. Beim Abkühlen wandelt sich die kubische Modifikation rasch wieder in die hexagonale um.

4.5.3.2 Ergebnis

Die Hochtemperaturmessungen zeigen deutlich, dass auch Na_3Bi in einer Hochtemperaturmodifikation kristallisiert. Diese Modifikation kristallisiert kubisch im Li_3Bi -Typ. Die Phasenumwandlung beginnt bei ca. 570 K. Für die Messungen bei 595 K und 620 K konnten die Gitterkonstanten der β -Phase bestimmt werden.

Tabelle 4.5.3: Gitterkonstante und Molvolumen von β - Na_3Bi in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur in K	Gitterkonstante a in pm	Molvolumen, $V_{mol} = N_A \cdot a^3 / Z$ $Z=4, N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
595	779.8(3)	71.4 ml ³ /mol
620	780.6(4)	71.6 ml ³ /mol

Unter Annahme einer linearen Veränderung der Gitterkonstante und des Molvolumens mit der Temperatur ergeben sich daraus für Raumtemperatur die folgenden Werte.

Tabelle 4.5.4: Extrapolierte Gitterkonstante und Molvolumen von β -Na₃Bi bei Raumtemperatur

Temperatur in K	Gitterkonstante in pm	Molvolumen, $V_{\text{mol}}=N_A \cdot a^3/Z$
295	770(1)	68 ml ³ /mol

Tabelle 4.5.5: Vergleich der Schichtabstände und Dichten von α - und β -Na₃Bi

	Schichtabstand in pm	Dichte in g/cm ³
α -Na ₃ Bi (hexagonal)	482.75	3.728
β -Na ₃ Bi (kubisch)	444.56	4.044

4.5.4 Cs₃As Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen am mikrokristallinen Pulver

4.5.4.1 Messparameter und Diffraktogramme

Cs₃As kristallisiert bei Raumtemperatur hexagonal im Na₃As-Typ [Hirt, Deiseroth, 2003]. Hochtemperaturuntersuchungen an dieser Verbindung wurden bisher nicht durchgeführt. Zur Bestimmung einer eventuellen Phasenumwandlung wurden 24 Stunden-Messungen, beginnend nach einem Tag Tempern mit dem Hochtemperaturaufsatz des STOE-Diffraktometers bei 520 K, durchgeführt.

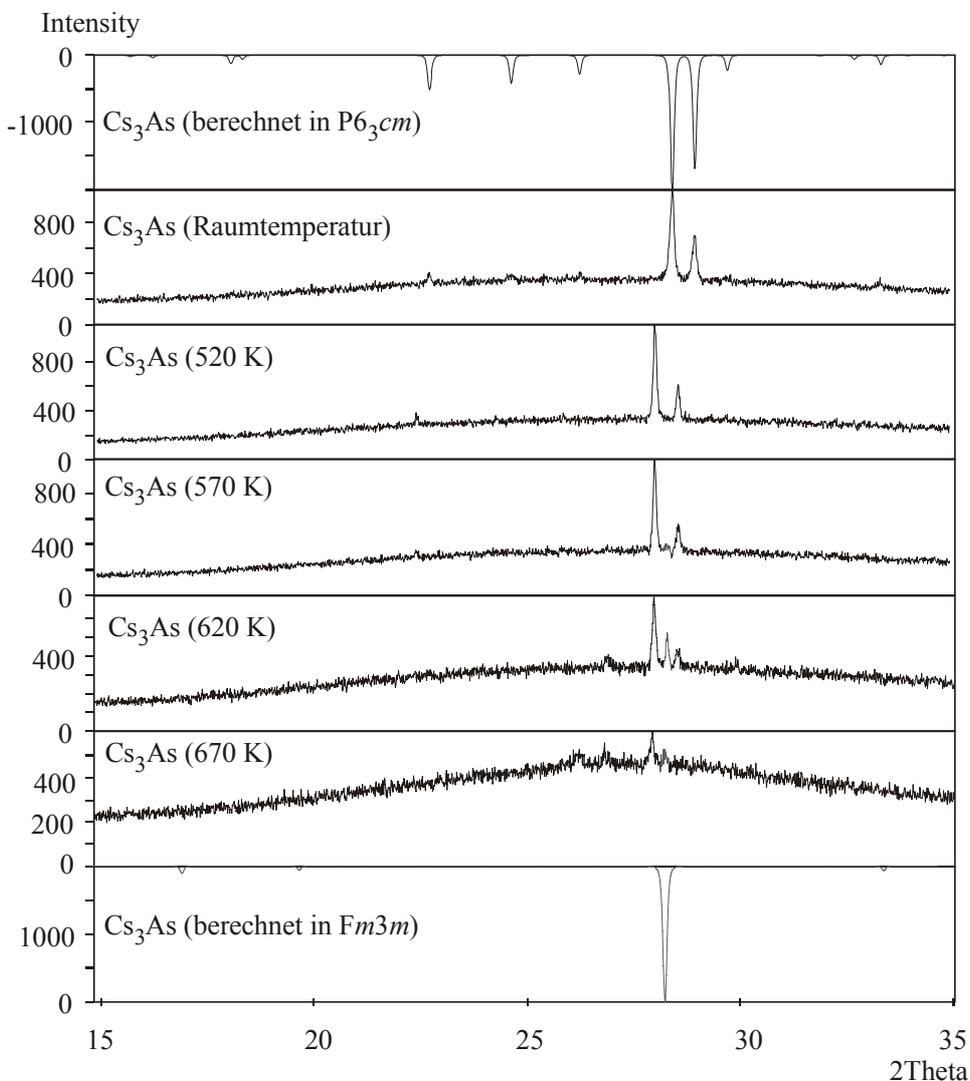


Abb. 4.5.7: Hochtemperaturpulvermessungen an Cs₃As im Vergleich zu den berechneten Diffraktogrammen der hexagonalen (ganz oben) und kubischen Phase (ganz unten).

Zur Berechnung des Pulverdiffraktogramms in $Fm3m$ wurden die gleichen Atomlagen wie für β - K_3Bi und β - Na_3Bi [Sands, 1963] eingesetzt, und die bei 620 K bestimmte Gitterkonstante verwendet. Auffallend ist, dass im Vergleich zu den Diagrammen der kubischen Phase des K_3Bi und Na_3Bi im Cs_3As nur ein Reflex mit hoher Intensität im Bereich zwischen $15^\circ < 2\Theta < 35^\circ$ existiert. Dieser Reflex bei $2\Theta \sim 28.5^\circ$ ist bei einer Temperatur von 570 K zwischen den Reflexen der hexagonalen Phase erkennbar und nimmt ab 620 K an Intensität zu. Trotz mehreren Messungen war es nicht möglich bei 670 K ein besseres Diffraktogramm zu erhalten. Es ist jedoch anzunehmen, dass der stärkste Reflex bei dieser Temperatur noch zur hexagonalen Phase, der nebenstehende Reflex mit einem etwas größeren 2Θ -Winkel zur kubischen Modifikation gehört.

Auch im Falle des Cs_3As konnte die Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur nicht stabilisiert werden. Unterhalb 570 K wandelte sich die Verbindung sehr rasch und vollständig in die hexagonale Modifikation um.

Eine phasenreine Hochtemperaturmodifikation konnte nicht erhalten werden.

4.5.4.2 Ergebnis

Trotz der relativ schlechten Qualität der Pulverdiffraktogramme kann man bei ca. 570 K den Beginn der Phasenumwandlung der hexagonalen Cs_3As -Modifikation im Na_3As -Typ ($P6_3cm$) zur kubischen Modifikation ($Fm3m$) ansetzen. Unter Annahme, dass es sich bei $2\Theta \sim 28.5^\circ$ um den [220]-Reflex der β -Modifikation handelt, konnte für drei verschiedene Temperaturen die Gitterkonstante mathematisch bestimmt werden. Auf eine Verfeinerung wurde wegen der geringen Reflexzahl verzichtet.

Tabelle 4.5.6: Gitterkonstante und Molvolumen von β - Cs_3As in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur in K	Gitterkonstante a in pm	Molvolumen, $V_{mol} = N_A \cdot a^3 / Z$ $Z=4, N_A=6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
570	890.8	106.4 ml ³ /mol
620	892.0	106.9 ml ³ /mol
670	892.9	107.2 ml ³ /mol

Durch Extrapolieren erhält man für 295 K eine Gitterkonstante der Hochtemperaturmodifikation.

Tabelle 4.5.7: Extrapolierte Gitterkonstante und Molvolumen von β -Cs₃As bei Raumtemperatur

Temperatur in K	Gitterkonstante a in pm	Molvolumen, $V_{\text{mol}}=N_A \cdot a^3/Z$
295	885	104 ml ³ /mol

Tabelle 4.5.8: Vergleich der Schichtabstände und Dichten von α - und β -Cs₃As

	Schichtabstand in pm	Dichte in g/cm ³
α -Cs ₃ As (hexagonal)	557.35	4.204
β -Cs ₃ As (kubisch)	510.95	4.549

4.5.5 Hochtemperatur-Röntgenbeugungsuntersuchungen an mikrokristallinen Pulvern der hexagonalen Trialkalimetallpniktide K₃As und Rb₃As

Für K₃As wurden ab 520 K und für Rb₃As ab 570 K Veränderungen im Pulverdiffraktogramm sichtbar. Das Auftreten mehrerer neuer Reflexe im Messbereich $15^\circ < 2\theta < 35^\circ$ kann jedoch nicht durch eine Phasenumwandlung zum kubischen Hochtemperaturtyp erklärt werden.

Die Berechnung der theoretischen Diffraktogramme in *Fm3m* zeigte, trotz Variation der Gitterkonstante, für beide Verbindungen jeweils nur einen starken Reflex in diesem Bereich. Eine Indizierung der neuen Reflexe war aufgrund der schlechten Qualität der Messungen und der geringen Reflexzahl nicht möglich.

Ab 670 K war in beiden Fällen ein hoher Intensitätsverlust und eine Verstärkung des Untergrundrauschens bemerkbar, K₃As und Rb₃As waren bei dieser Temperatur nicht aufgeschmolzen. Die Intensitätsabnahme spricht daher für eine beginnende Reaktion mit der Kapillare.

4.6 Ternäre Trialkalimetallpniktide

Versuche zur Darstellung von ternären A_3B -Phasen werden seit über 40 Jahren durchgeführt. Jedoch findet man in Veröffentlichungen nur vereinzelt strukturell bestimmte Verbindungen. In dieser Arbeit sollen die noch vorhandenen "Lücken" systematisch untersucht und die Ergebnisse dargestellt werden.

4.6.1 Präparation

Zur Herstellung der Verbindungen wurde die gleiche Präparationsmethode wie bei den A_3B -Phasen angewendet. Zusätzlich zur Darstellung aus den Elementen kam auch die Umsetzung zweier binärer Trialkalimetallpniktide im Verhältnis 2:1 bzw. 1:1 zur Anwendung.

Bedingt durch die hohe Reaktivität der Edukte musste die Reaktionstemperatur für einen Tag bei 670 K gehalten werden. Bei sofortigem Erhitzen über diesen Wert kam es zur Reaktion einzelner Edukte mit der Stahlpullen was zur Undichtigkeit des Reaktionsgefäßes führte. Nach 24 Stunden bei 670 K wurde die Temperatur auf 870 K erhöht und für drei Wochen bei der gleichen Temperatur getempert.

4.6.2 Ternäre A_3B -Phasen der Form AA'_2B und $A_2A'B$ mit $A, A' = \text{Alkalimetall}$ und $B = \text{Pentel}$

4.6.2.1 Einführung

Frühe Untersuchungen an den ternären Trialkalimetallpniktiden Na_2KSb ($2 Na_3Sb + K_3Sb$) und NaK_2Sb ($Na_3Sb + 2 K_3Sb$) wurden 1959/60 [Scheer, 1959; McCarroll, 1960] durchgeführt. Anfang der neunziger Jahre gelangen Hurng [Hurng, 1991] und Cardoso in der Arbeitsgruppe von H.G. von Schnering [Cardoso, 1996] die strukturelle Aufklärung von Li_2NaSb und KLi_2As . 1997 beschrieb Kerber [Kerber, 1997] die Verbindungen NaK_2As , Na_2KBi und NaK_2Bi mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse und der Strukturbestimmung am kristallinen Pulver durch Profilanpassung mit der Rietveldmethode.

Jüngste Untersuchungen wurden von Leonova und Mitarbeitern [Leonova, 2000] am System Li-Na-Bi durchgeführt.

Tabelle 4.6.1: Ternäre A_3B -Phasen der Form $AA'_2B / A_2A'B$

Verbindung	Gitterkonstanten	Raumgruppe	Strukturtyp
KNa_2Sb	$a = 773.35(5) \text{ pm}$	$Fm \bar{3} m$	Li_3Bi -Typ
K_2NaSb	$a = 561.0 \text{ pm}$ $c = 1093.2 \text{ pm}$	$P6_3/mmc$	"alter" Na_3As -Typ
Li_2NaSb	$a = 679.8(1) \text{ pm}$	$Fm \bar{3} m$	Li_3Bi -Typ
KLi_2As	$a = 445.8(9) \text{ pm}$ $b = 671.5(11) \text{ pm}$ $c = 627.0(12) \text{ pm}$	$Pmmm$	$BaLi_2Si$ -Typ
K_2NaAs	$a = 534.0(2) \text{ pm}$ $c = 1049.0(2) \text{ pm}$	$P6_3cm$	Na_3As -Typ
K_2NaBi	$a = 534.52 (6) \text{ pm}$ $c = 1049.58(23) \text{ pm}$	$P6_3cm$	Na_3As -Typ
KNa_2Bi	$a = 789.61(2) \text{ pm}$	$Fm \bar{3} m$	Li_3Bi -Typ
Li_2NaBi	$a = 685 \text{ pm}$	$Fm \bar{3} m$	Li_3Bi -Typ

4.6.2.2 Versuche und Ergebnisse

Tabelle 4.6.2: Röntgenographische Ergebnisse der Versuche zur Darstellung ternärer Alkalimetallpniktide

Einwaage	Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung des mikrokristallinen Pulvers
KLi_2Bi	Gemenge aus Li_3Bi und K_3Bi
K_2LiBi	Gemenge aus Li_3Bi und K_3Bi
KLi_2P	Gemenge aus Li_3P und K_3P
K_2LiP	Gemenge aus K_3P und sehr wenig Li_3P
K_2LiAs	Gemenge aus K_3As und KLi_2As
KLi_2Sb	Gemenge aus K_3As und Li_3Sb
K_2LiSb	Gemenge aus K_3As und Li_3Sb
LiNa_2Sb	Gemenge aus wenig Li_2NaSb [Hurng, 1991] und unbekanntem Reflexen mit Reflexmuster ähnlich Na_3Sb

Typischerweise lag bei den in Tabelle 4.6.2 beschriebenen Einwaagen im Produkt ein Gemenge aus den binären Trialkalimetallpniktiden oder einem binären und einem bereits charakterisierten ternären Pniktid vor. Abbildung 4.6.1 zeigt als Beispiel das Pulverdiffraktogramm der Umsetzung von Kalium mit Lithium und Bismut im Verhältnis 1 : 2 : 1 (" KLi_2Bi ").

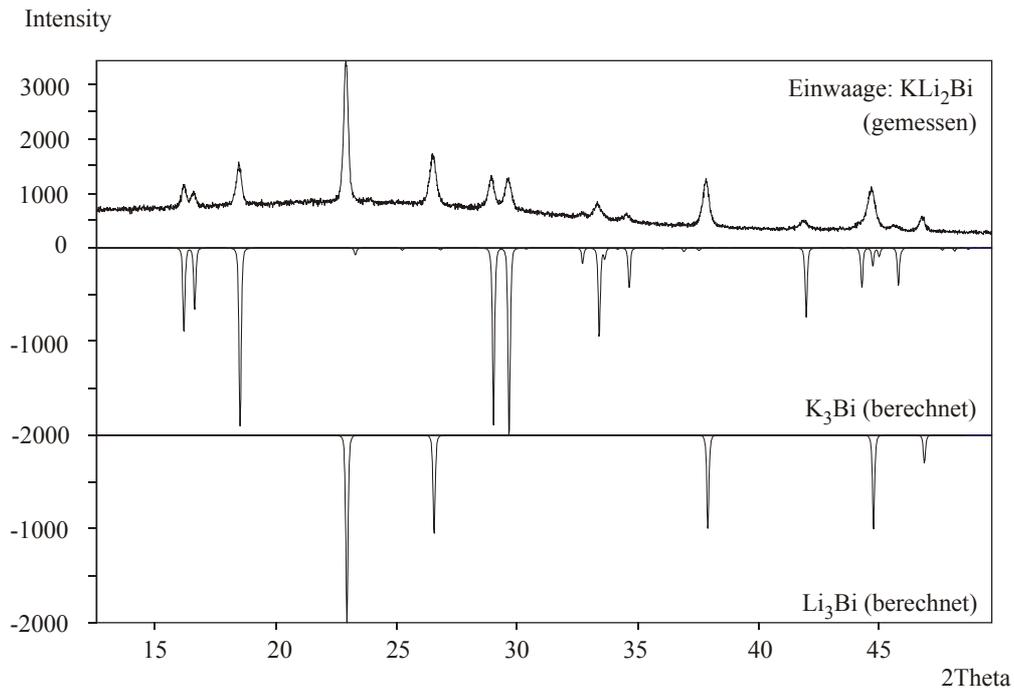


Abb. 4.6.1: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms von "KLi₂Bi" mit den berechneten Diffraktogrammen von K₃Bi und Li₃Bi.

Hinweise auf eine neu entstandene Verbindung zeigt das Pulverdiffraktogramm von LiNa₂Sb. Das Reflexmuster ähnelt dem berechneten Diagramm von Na₃Sb, die Reflexe sind jedoch deutlich verschoben.

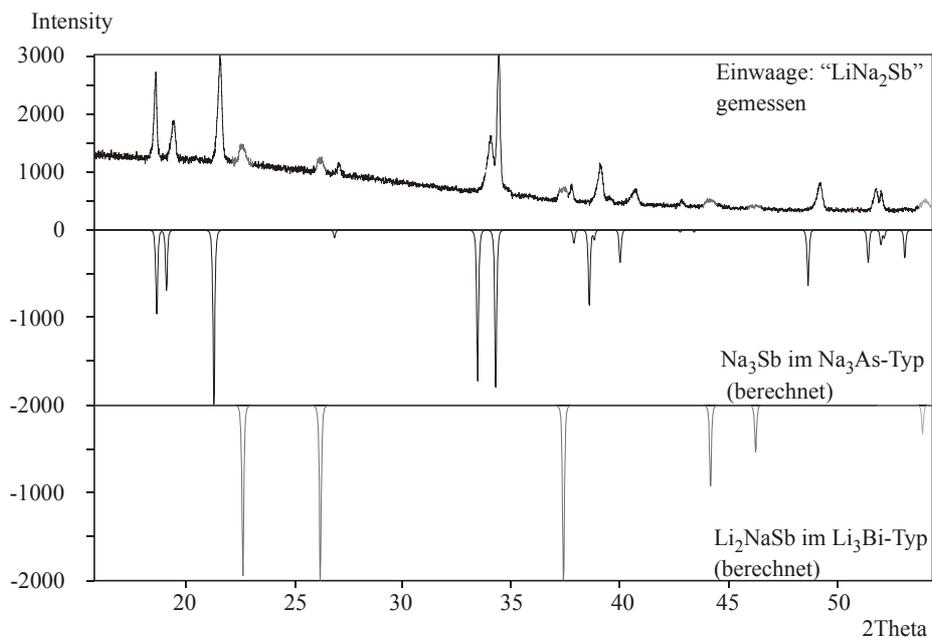


Abb. 4.6.2: Pulverdiffraktogramm der Einwaage "LiNa₂Sb" im Vergleich mit dem berechneten Diagramm von Na₃Sb [Zintl, 1937] und des kubischen Li₂NaSb [Hurng, 1991].

Einige Reflexe mit sehr schwacher Intensität lassen sich dem bereits charakterisierten Li_2NaSb zuordnen (siehe Abb. 4.6.2). Eine Indizierung der zusätzlichen Reflexe ergab eine hexagonale Metrik mit den Gitterkonstanten:

$$(1) \quad a = 526.6(2) \text{ pm} \quad c = 952.1(2) \text{ pm}$$

$$(2) \quad a = 912.2(4) \text{ pm} \quad c = 952.1(3) \text{ pm}$$

Der Vergleich mit bereits strukturell bestimmten ternären Alkalimetallpniktiden zeigt ähnliche Gitterkonstanten für Strukturen im Na_3As -Typ. Bisher wurden alle ternären Alkalimetallpniktide mit hexagonaler Metrik in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ beschrieben.

Rechnungen mit den Gitterkonstanten (1) in $P6_3/mmc$ und (2) in $P6_3cm$ ergaben keine signifikanten Unterschiede in den Pulverdiffraktogrammen. Die Überstrukturreflexe der Raumgruppe (2) haben nur sehr geringe Intensität und sind nicht indizierbar. Aus diesem Grund wurde auch hier die höher symmetrische Raumgruppe zur Strukturbeschreibung gewählt.

In der Raumgruppe $P6_3/mmc$ sind neben der Pentellage (2c-Lage) zwei weitere Positionen durch Alkalimetallatome zu besetzen.

Lage 2b	:	0	0	$\frac{1}{4}$
Lage 4f	:	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	z

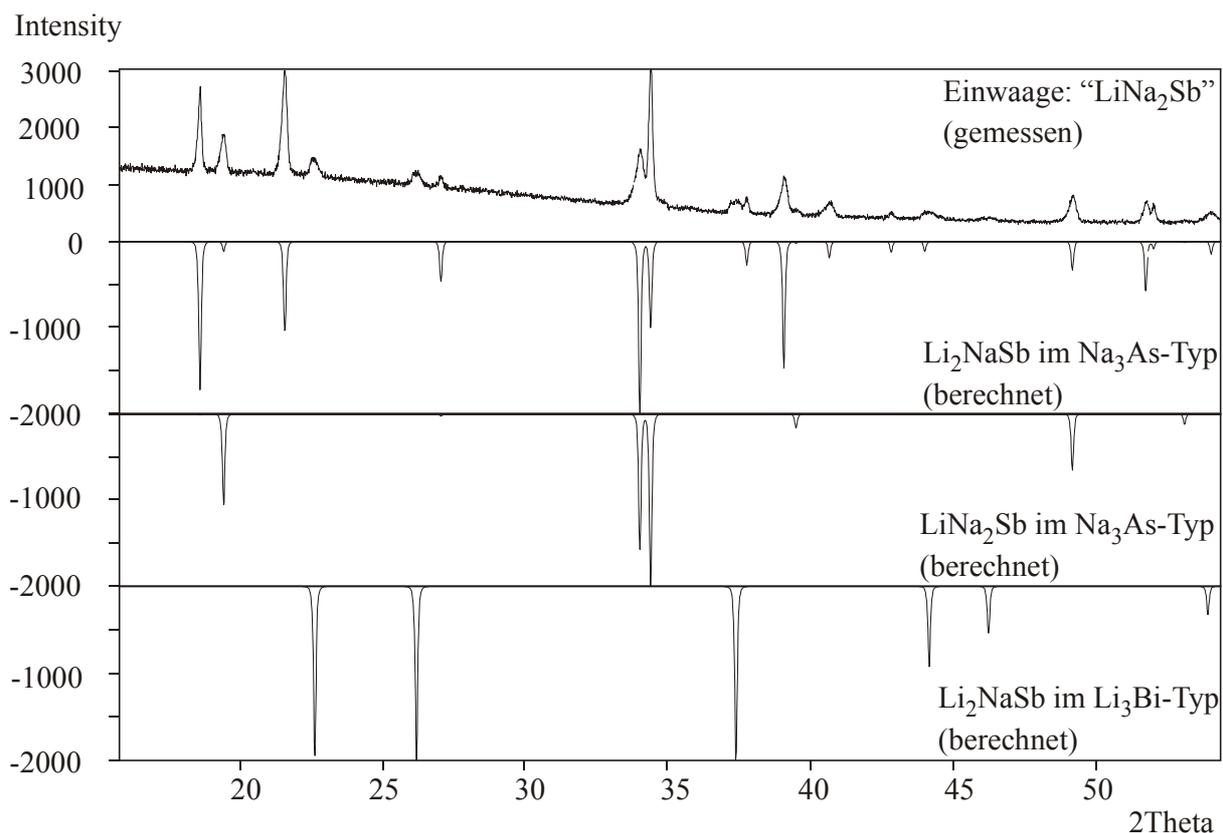
Diese Lagen besitzen unterschiedliche Multiplizitäten, was bedeutet, dass die Anzahl der jeweiligen Alkalimetallatome in der Elementarzelle und damit auch in der Summenformel abhängig von der jeweils besetzten Atomlage ist.

Eine Besetzung der 2b-Lage mit Natrium und der 4f-Lage mit Lithium führt zur Summenformel " Li_2NaSb ". Wird jedoch die 2b-Lage von Lithium und die 4f-Lage von Natrium besetzt, ergibt sich die Zusammensetzung " LiNa_2Sb ".

Für beide Möglichkeiten wurde ein Pulverdiffraktogramm simuliert und mit dem gemessenen Diagramm verglichen. Für die Berechnungen wurde für die 4f-Lage der z-Wert des Na_3Sb ($z = 0.58300$) übernommen.

Tabelle 4.6.3: Atomlagen zur Berechnung der Pulverdiffraktogramme von Li_2NaSb und LiNa_2Sb

	Atom	x	y	z
(a) Li_2NaSb	Li	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.58300
	Na	0	0	$\frac{1}{4}$
	Sb	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$
(b) LiNa_2Sb	Li	0	0	$\frac{1}{4}$
	Na	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	0.58300
	Sb	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$

Abb. 4.6.3: Vergleich des gemessenen Diffraktogramms der "LiNa₂Sb"-Einwaage mit den berechneten Diagrammen von Li₂NaSb und LiNa₂Sb (beide im Na₃As-Typ) und dem bereits strukturell charakterisierten Li₂NaSb im Li₃Bi-Typ.

Nach Abb. 4.6.3 findet man alle Reflexe der berechneten Diffraktogramme in dem gemessenen Diagramm wieder. Dies würde bedeuten, dass die Verbindung Li_2NaSb neben der kubischen auch in einer hexagonalen Modifikation kristallisiert. Diese Phasenübergänge zwischen dem Li_3Bi - und dem Na_3As -Typ sind von den binären Trialkalimetallpniktiden bekannt. Eigene Versuche mit der Einwaage " Li_2NaSb " führten jedoch immer zum kubischen Li_3Bi -Typ [Hrung, 1991].

Tabelle 4.6.4: Vergleich der indizierten Gitterkonstanten des Diffraktogramms der Einwaage " LiNa_2Sb " mit denen von Na_3Sb [Zintl, 1937] und $\alpha\text{-Li}_3\text{Sb}$ [Zintl, 1937]

Verbindung	a (pm)	b (pm)	c (pm)	α (°)	β (°)	γ (°)
" LiNa_2Sb "	526.6(2)	526.6(2)	952.1(2)	90	90	120
Na_3Sb	535.50	535.50	949.60	90	90	120
Li_3Sb	472.20	472.20	838.60	90	90	120

Vergleicht man die experimentell bestimmten Gitterkonstanten mit denen des Na_3Sb , so erkennt man bei der ternären Verbindung eine deutliche Abnahme der a- und b-Konstante und nur eine sehr geringe Vergrößerung der Zelle in c-Richtung. Die Abnahme könnte man strukturell so deuten, dass die Natriumatome in den trigonalen Lücken (4f-Lage) durch Lithiumatome ersetzt werden, und die Natriumatome in den größeren Tetraederlücken (2b-Lage) verbleiben (siehe Abb. 4.6.4). Diese Anordnung würde zur Summenformel Li_2NaSb führen.

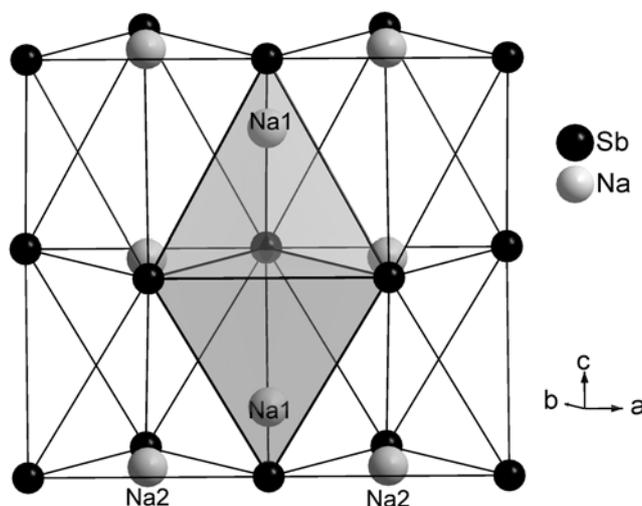


Abb. 4.6.4: Ausschnitt aus der Na_3Sb -Struktur in $P6_3/mmc$ [Zintl, 1937].

Daneben könnte der starke Reflex bei $2\Theta \sim 19^\circ$ ein Hinweis auf das bisher unbekannte ternäre Pniktid LiNa_2Sb sein. Die Existenz dieser Verbindung ist jedoch aufgrund der bisherigen Messergebnisse nicht ausreichend bewiesen, denn diese Zusammensetzung würde bedeuten, dass das Natrium die kleineren Lücken besetzen müsste. Dagegen spricht jedoch die Abnahme der a- und b-Gitterkonstante im Vergleich zum Na_3Sb .

Die Daten des Pulverdiffraktogramms allein sind noch kein Beweis der neuen Phase. Bisher konnten noch keine verwendbaren Einkristalle isoliert und vermessen werden, um die Existenz der hexagonalen Modifikation des Li_2NaSb zu bestätigen.

Eine weitere mögliche Erklärung der Reflexverschiebung des gemessenen Pulverdiffraktogramms im Vergleich zum berechneten Diagramm von Na_3Sb könnte die Bildung eines Mischkristalls der Form $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{Sb}$ sein. Endgültige Aufklärung kann hier nur eine Einkristallstrukturanalyse bringen.

4.6.3 Ternäre Phasen der Form A_6BB' mit $A = \text{Alkalimetall}$ und $B, B' = \text{Pentel}$

4.6.3.1 Einführung

Die bisher einzigen Untersuchungen ternärer Alkalimetallpniktide der Form A_6BB' wurden von H. Kerber [Kerber, 1997] durchgeführt. Die Versuche zur Darstellung der Verbindungen Na_6AsBi und K_6AsBi führten jeweils zu den binären Produkten Na_3As und Na_3Bi bzw. K_3As und K_3Bi .

4.6.3.2 Versuche und Ergebnisse

Sämtliche möglichen Kombinationen zur Darstellung von Pniktiden der Form A_6BB' aus den Alkalimetallen Lithium, Natrium, Kalium und den Pentelen Phosphor (rot), Arsen, Antimon und Bismut wurden bei 870 K über eine Dauer von 2 Wochen umgesetzt. Sämtliche Reaktionsprodukte waren von dunkelgrauer Farbe.

Drei der Einwaagen zeigten röntgenographisch nahezu phasenreine Reaktionsprodukte, die sich eindeutig von den binären Diagrammen unterschieden. Die Metrik war in allen Fällen hexagonal, die Indizierung lieferte allerdings Gitterkonstanten der kleinen Zelle in $P6_3/mmc$ und der großen Zelle in $P6_3cm$.

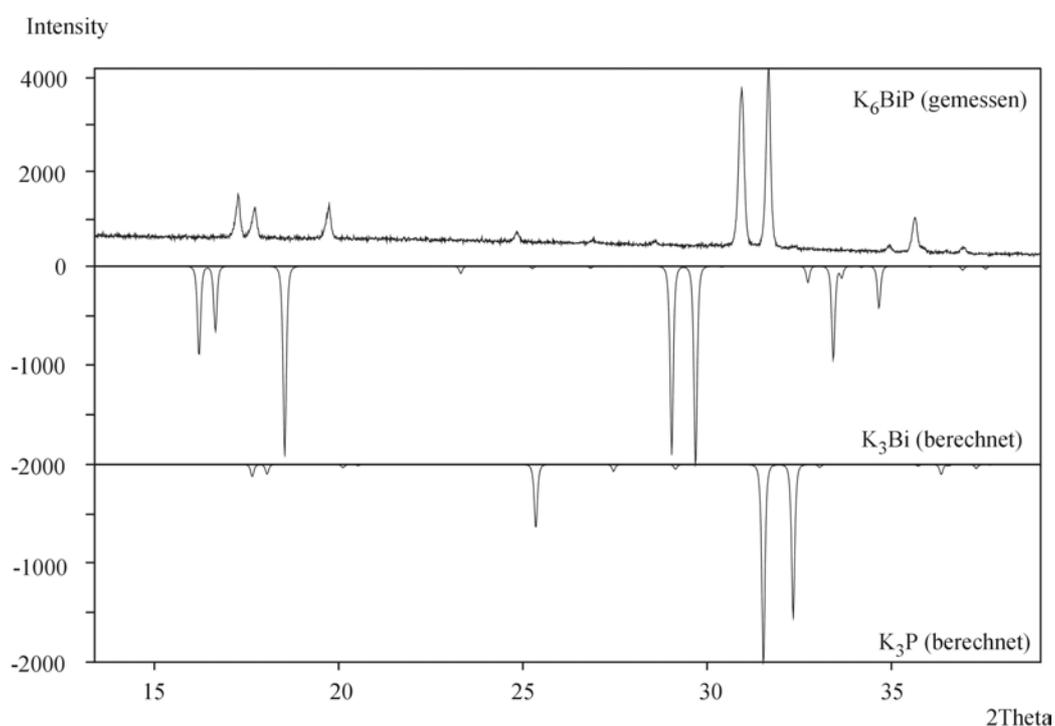
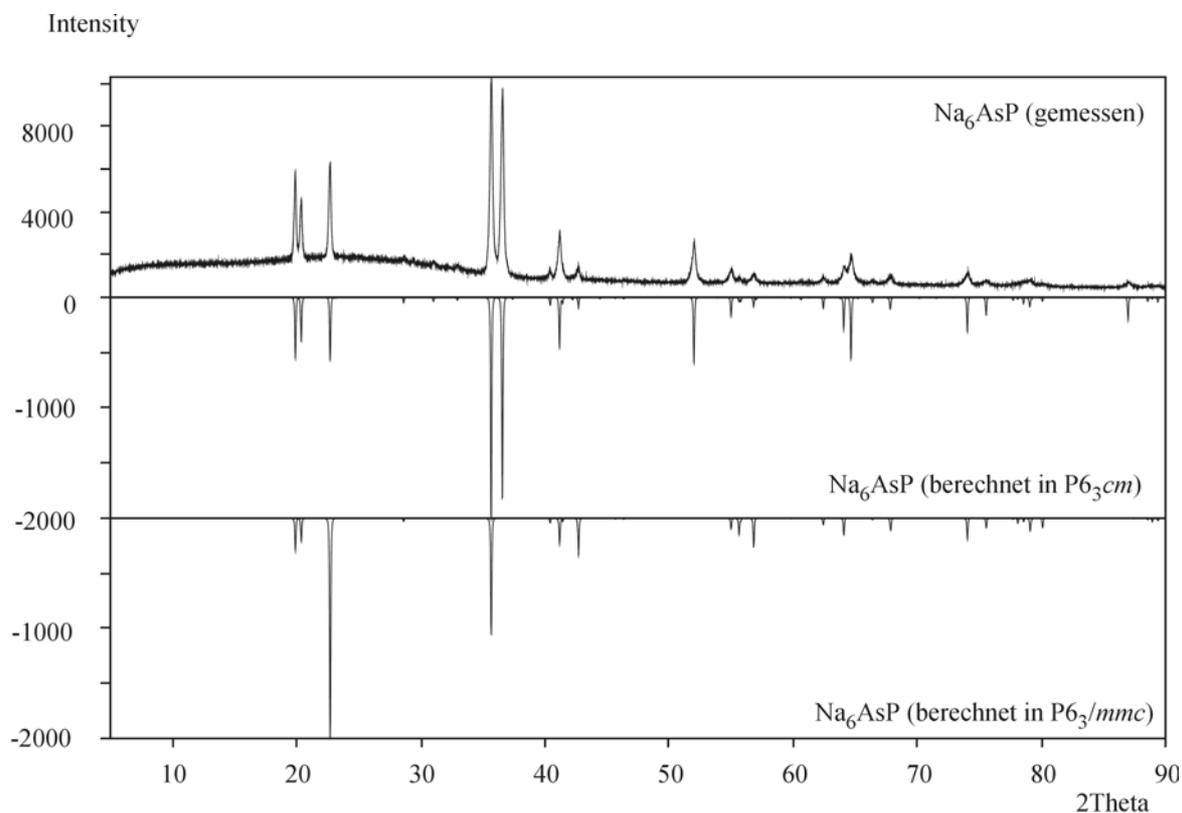


Abb. 4.6.5: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von K_6BiP im Vergleich zu K_3Bi und K_3P

Tab. 4.6.5: Indizierte Gitterkonstanten der einphasigen Pniktide der Form A_6BB'

Einwaage	Gitterkonstanten			
	$P6_3/mmc$		$P6_3cm$	
	a in pm	c in pm	a in pm	c in pm
Li_6AsP	433.1(4)	771.7(1)	750.2(1)	771.7(1)
Na_6AsP	502.9(1)	891.7(1)	871.2(3)	891.7(1)
K_6BiP	578.1(1)	1027.0(1)	1001.2(1)	1027.0(1)

Unter Verwendung der Atomlagen eines der jeweiligen Trialkalimetallpniktide und den experimentell bestimmten Gitterkonstanten wurden Pulverdiffraktogramme simuliert. Die neue Zusammensetzung wurde berücksichtigt, indem die beiden Pentele jeweils zur Hälfte die gleiche Lage besetzten und die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle halbiert wurde. Die für beide Raumgruppen jeweils berechneten Diffraktogramme zeigen signifikante Intensitätsunterschiede. Am Beispiel des Na_6AsP erkennt man die bessere Übereinstimmung zwischen gemessenem und auf der Basis von $P6_3cm$ simuliertem Diagramm.

Abb. 4.6.6: Pulverdiffraktogramm von Na_6AsP im Vergleich zu den berechneten in $P6_3cm$ und $P6_3/mmc$.

Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass zumindest die hexagonale Trialkalimetallpniktide $\text{Li}_3\text{As}/\text{Li}_3\text{P}$, $\text{Na}_3\text{As}/\text{Na}_3\text{P}$ und $\text{K}_3\text{Bi}/\text{K}_3\text{P}$ Mischkristalle im Verhältnis 1:1 bilden. Sie kristallisieren in der Raumgruppe $P6_3cm$, wobei die Pentelatome statistisch auf einer Lage verteilt sind.

Am Beispiel des Li_6AsP soll nun die Frage geklärt werden, ob die Verbindungen Li_3As und Li_3P in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind, oder ob eine Mischungslücke oder Verbindungsbildung vorliegt. Dafür wurden im Phasensystem $\text{Li}/\text{As}/\text{P}$ auf der Linie Li_3As - Li_3P mehrere Einwaagen gemacht, unter den gleichen Bedingungen wie zuvor umgesetzt und die Reaktionsprodukte untersucht.

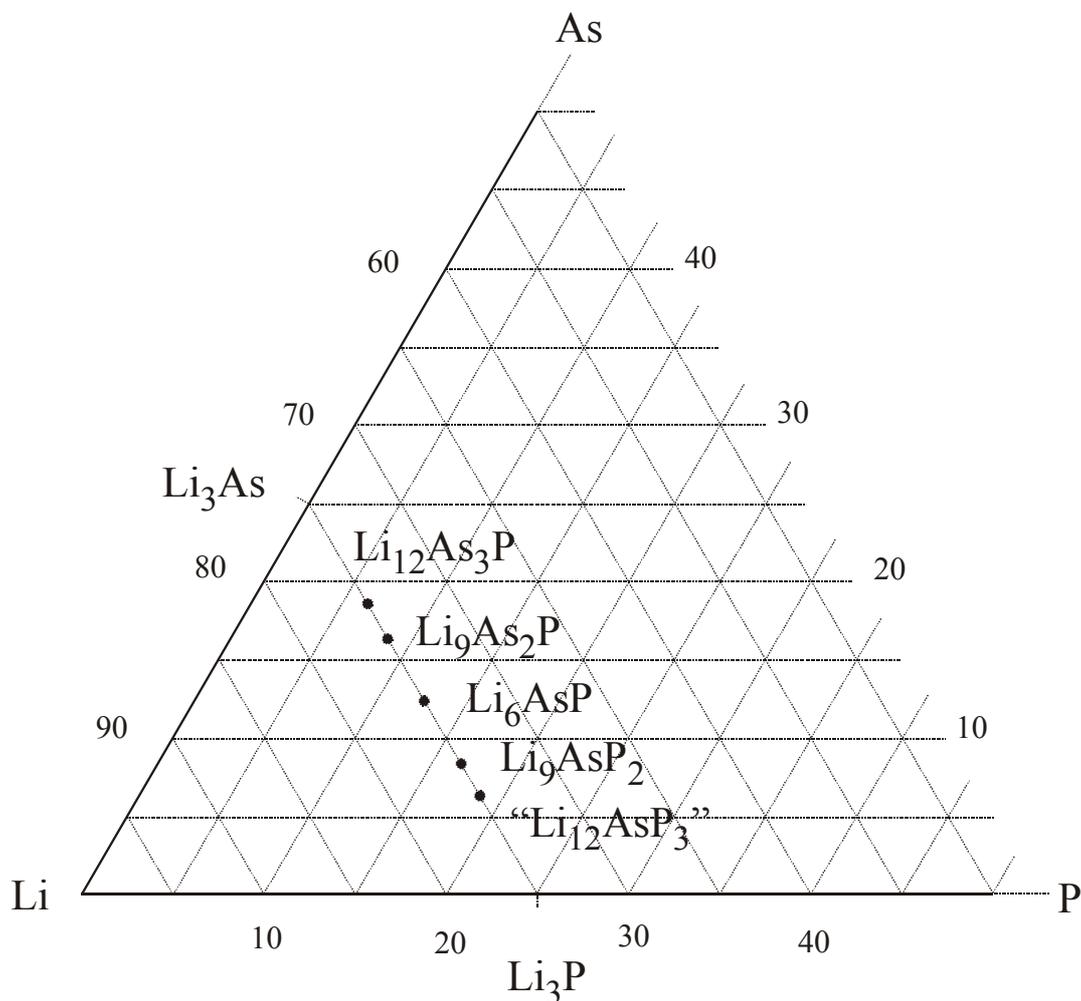


Abb. 4.6.7: Ausschnitt aus dem Phasensystem Li-As-P mit Einwaagen

Abbildung 4.6.8 zeigt einen Vergleich relevanter Ausschnitte aus den gemessenen Pulverdiffraktogrammen der Einwaagen auf der Linie Li_3As - Li_3P .

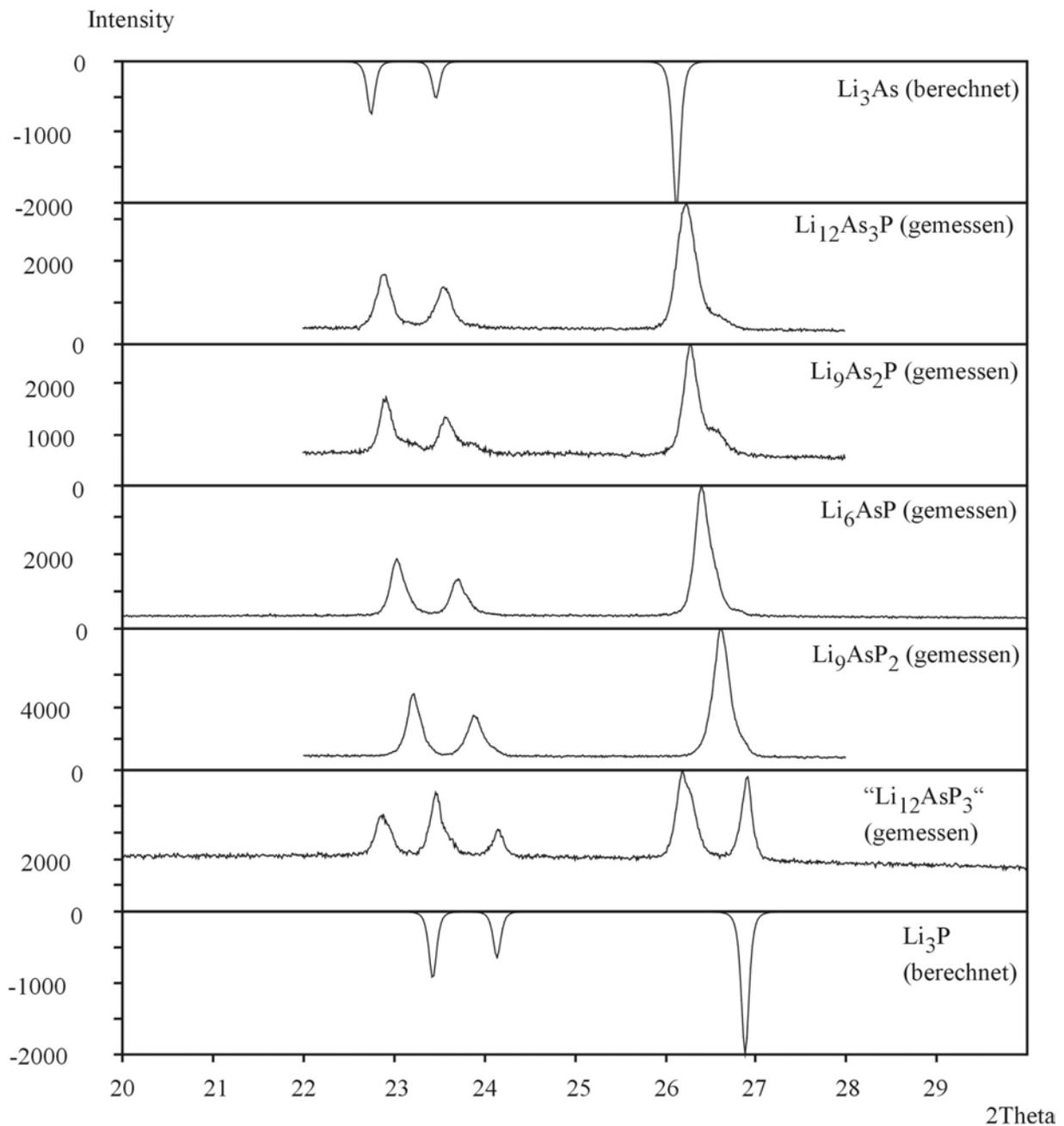


Abb. 4.6.8: Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme aus den Einwaagen auf der Linie $\text{Li}_3\text{As-Li}_3\text{P}$

Trotz mehrerer Versuche konnte für die Einwaage " $\text{Li}_{12}\text{AsP}_3$ " bei einer Umsetzungstemperatur von 870 K kein einphasiges Reaktionsprodukt erhalten werden. Das Pulverdiffraktogramm zeigt ein Gemenge aus Li_3P und einem Mischkristall.

Die Indizierung der anderen Diffraktogramme ergab Gitterkonstanten, die im Bereich zwischen den binären Trialkalimetallpniktiden liegen.

Tabelle 4.6.6: Vergleich der experimentell bestimmten Gitterkonstanten mit den Literaturwerten von Li_3As und Li_3P

Nr	Einwaage	Gitterkonstanten in pm	
		a	c
(1)	Li_3As [Zintl, 1937]	757.4	781.0
(2)	$\text{Li}_{12}\text{As}_3\text{P}$	754.9(1)	776.6(1)
(3)	$\text{Li}_9\text{As}_2\text{P}$	753.5(1)	775.3(1)
(4)	Li_6AsP	750.2(1)	771.7(1)
(5)	Li_9AsP_2	744.5(4)	765.5(4)
(6)	" $\text{Li}_{12}\text{AsP}_3$ "	756.7(4)	777.4(5)
	→ zweiphasig	736.4(1)	758.1(1)
(7)	Li_3P [Zintl, 1937]	736.8	758.8

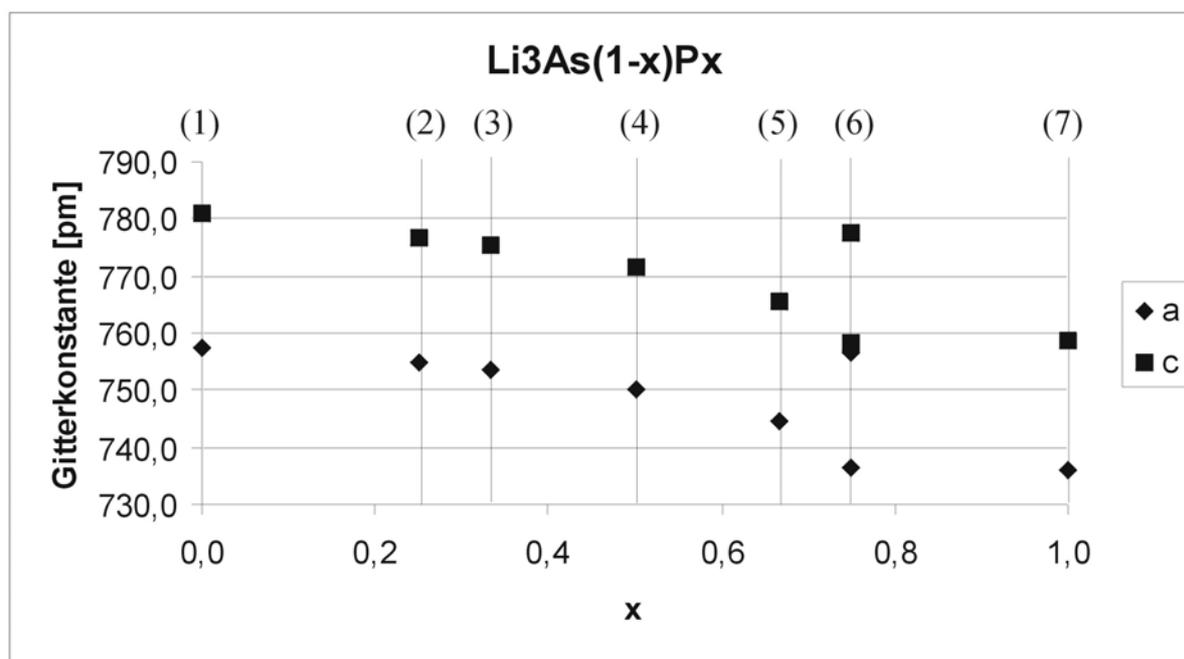


Abb. 4.6.9: Gitterkonstanten des Mischkristalls in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Nummern 1 bis 7 bezeichnen die in Tabelle 4.6.6 aufgeführten Einwaagen

Bei den meisten gemessenen Diffraktogrammen erkennt man bei $2\theta \sim 26.7^\circ$ eine kleine Schulter rechts neben dem stärksten Reflex. Diese Schulter verschiebt sich ebenfalls mit der Zusammensetzung und ist ein Hinweis auf einen weiteren Mischkristall mit sehr geringem Anteil im Reaktionsprodukt.

Systeme aus einem hexagonalen Trialkalimetallpniktid und kubischem Li_3Bi zeigen keine Tendenz zur Mischkristallbildung, bei allen anderen Einwaagen liegen immer zwei Phasen vor. Eine dieser Phasen ist immer ein Mischkristall, die zweite kann ebenfalls ein Mischkristall oder aber auch eine binäre Randphase sein.

4.6.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Darstellung ternärer Trialkalimetallpniktide

Neue ternäre Verbindungen der Form $\text{AA}'_2\text{B}$ ($\text{A}, \text{A}' = \text{Alkalimetall}, \text{B} = \text{Pentel}$) konnten nicht dargestellt werden, das Diffraktogramm und die experimentell bestimmten Gitterkonstanten der Einwaage " LiNa_2Sb " lieferten jedoch Hinweise auf eine hexagonale Modifikation der Verbindung Li_2NaSb , die bisher nur im kubischen Li_3Bi -Typ beschrieben wurde.

Während aber die partielle Substitution von Alkalimetallatomen durch andere Metalle der ersten Gruppe zumindest zum Teil zu neuen Verbindungen führt (siehe Tabelle 4.6.1), zeigen die hexagonalen Alkalimetallpniktide des Typs $\text{A}_6\text{BB}'$ nur die Tendenz zur Mischkristallbildung. Für Li_6AsP , Na_6AsP und K_6BiP konnte dies röntgenographisch nachgewiesen werden. Alle Mischkristalle kristallisieren wie die binären Phasen in $\text{P6}_3\text{cm}$ [Range, 1994]. Auffallend ist, dass nur dann einphasige Produkte vorlagen, wenn ein Triphosphid an der Reaktion beteiligt war. Dies könnte man durch eine höhere Diffusiongeschwindigkeit des kleinen Phosphidions im Vergleich zu den größeren Pniktidanionen erklären.

Für alle anderen Einwaagen ($\text{A}_6\text{BB}'$, $\text{A} = \text{Alkalimetall}, \text{B}, \text{B}' = \text{Pentel}$) bestand das Pulverdiffraktogramm aus mindestens zwei Phasen, bei denen es sich um ein Gemenge aus Mischkristallen bzw. binärem Pentel und einem Mischkristall handelte. Dies ist durch eine nicht abgeschlossene Reaktion und/oder eine Mischungslücke erklärbar.

Reaktionen von hexagonalen mit kubischen Trialkalimetallpniktiden führten immer zu den binären Randphasen.

5 Alkalimetall-Erdalkalimetallpniktide

5.1 Einleitung

Im Rahmen meiner Forschungen über A_3B -Phasen lag die Möglichkeit nahe, bei der Substitution zweier Alkalimetallatome durch ein Erdalkalimetallatom isoelektronische Verbindungen mit ähnlicher Struktur zu erhalten.

5.2 Stand der Forschung

Erste Untersuchungen an Alkalimetall-Erdalkalimetall-Pniktiden der Form AEB ($A=Li$; $E=Mg$; $B=N, P, As$) wurden Ende der sechziger Jahre in der Arbeitsgruppe von K. von Benda durchgeführt [Juza, 1968]. Sie beschrieben den Antifluorittyp für AEB -Phasen in denen Alkali- und Erdalkalimetall einen sehr ähnlichen Ionenradius besitzen. In der Arbeitsgruppe von B. Eisenmann wurden zwischen 1969 und 1975 [Eisenmann, 1969] einkristalline Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung synthetisiert, die alle im gleichen Strukturtyp des *anti*-Blei(II)chlorid-Gitters kristallisieren [Eisenmann, 1975].

Ende der siebziger Jahre charakterisierten Krenkel und Vogel in der Arbeitsgruppe von Schuster AEB -Phasen im bis dahin unbekanntem modifizierten Cu_2Sb -Typ. [Krenkel, 1978] [Vogel, 1979].

Neben dem $NaMgAs$ im bekannten modifizierten Cu_2Sb -Typ [Sommer, 1996] wurden in dem gleichen Arbeitskreis mit $NaBaP$ [Carrillo-Cabrera, 1996] und $NaSrAs$ [Carrillo-Cabrera, 1997] zwei Verbindungen in einem dritten, bisher ungekannten Strukturtyp synthetisiert.

Die jüngsten Untersuchungen in diesem Bereich wurden kürzlich durch L. Monconduit und C. Belin [Monconduit, 2001] durchgeführt.

Tabelle 5.1: Übersicht über die bisher charakterisierten Alkalimetall-Erdalkalimetall-Pniktide (ohne Beteiligung von Be und N), geordnet nach dem Datum der Veröffentlichung

Verbindung	Strukturtyp	Raumgruppe	Gitterkonstanten
LiMgP	Antifluorittyp	$Fm\bar{3}m$	a = 602 pm
LiMgAs	Antifluorittyp	$Fm\bar{3}m$	a = 621 pm
LiCaSb	<i>anti</i> -PbCl ₂	<i>Pnma</i>	a = 752(1) pm b = 467(1) pm c = 850(1) pm
LiSrBi	<i>anti</i> -PbCl ₂	<i>Pnma</i>	a = 829(2) pm b = 493(2) pm c = 876(2) pm
LiCaBi	<i>anti</i> -PbCl ₂	<i>Pnma</i>	a = 777(2) pm b = 475(2) pm c = 844(2) pm
NaMgSb	mod. Cu ₂ Sb	$P4/nmm$	a = 465.3 pm, c = 764.0 pm
KMgP	mod. Cu ₂ Sb	$P4/nmm$	a = 444.6 pm, c = 754.4 pm
KMgAs	mod. Cu ₂ Sb	$P4/nmm$	a = 454.6 pm, c = 771.6 pm
KMgSb	mod. Cu ₂ Sb	$P4/nmm$	a = 481.2 pm, c = 820.2 pm
KMgBi	mod. Cu ₂ Sb	$P4/nmm$	a = 488.1 pm, c = 838.2 pm
NaMgAs	mod. Cu ₂ Sb	$P4/nmm$	a = 441.7(1) pm, c = 713.0(1) pm
NaBaP	Fe ₂ P	$P\bar{6}2m$	a = 794.0(1) pm, c = 467.6(1) pm
NaSrAs	Fe ₂ P	$P\bar{6}2m$	a = 782.9 pm, c = 458.5(1) pm
RbCaAs	mod. Cu ₂ Sb	$P4/nmm$	a = 514.2(1) pm, c = 793.2(2) pm
[Cardoso, 1998]			
RbCaSb	mod. Cu ₂ Sb	$P4/nmm$	a = 536.3(2) pm, c = 846.9(1) pm
[Cardoso, 1998]			
LiBaSb	mod. Li ₃ As	$P6_3/mmc$	a = 489.8(1)pm, c = 901.4(3) pm

5.3 Untersuchung der Möglichkeit einer Strukturvorhersage auf Basis bereits charakterisierter Verbindungen [Tabelle 5.1]

Bisher sind in der Gruppe der ternären Pniktide aus Alkalimetall (Li, Na, K, Rb, Cs), Erdalkalimetall (Mg, Ca, Sr, Ba) und Pentel (P, As, Sb, Bi) fünf verschiedene Strukturtypen bekannt, bei denen die Kristallstruktur jeweils abhängig von der Stellung der beteiligten Atome im Periodensystem und damit den Radien [Shannon, 1976] sowie den Radienverhältnissen ist. AEB-Phasen mit den Elementen Beryllium und Stickstoff wurden bei der Strukturvorhersage nicht berücksichtigt, da ihr Einbau zu weiteren Strukturtypen führt, die bei den AEB-Phasen mit den von mir verwendeten Elementen nur zum Teil beobachtet wurden, wie NaBeAs(Sb) [Tiburtius, 1977a], LiBeP [El Maslout, 1975] und LiBeAs [Tiburtius, 1977b].

Die Beteiligung von Lithium führt ohne Einbau von Beryllium und/oder Stickstoff zu drei Strukturtypen. Ausgehend von dichten Packungen aus Pentelatomen werden Ionen (Alkalimetall, Erdalkalimetall) mit unterschiedlichen Radien eingebaut. Dies führt zu Verzerrungen und damit zu den verschiedenen Strukturen. Der modifizierte Li_3As -Typ wird bei einem Ionenradienverhältnis Alkalimetall : Erdalkalimetall kleiner als 0.45 bevorzugt. Der *anti*-Bleichloridtyp tritt hingegen bei einem Radienverhältnis zwischen ca. 0.45 und 1 auf. Der Spezialfall der Li/Mg-Pniktide mit $r_{\text{Alkali}}/r_{\text{Erdalkali}} \sim 1$ führt zum kubischen Antifluorittyp. Das folgende Schema verdeutlicht noch einmal diese Zusammenhänge.

Tabelle 5.2: Strukturvorhersage der AEB-Phasen unter Verwendung von Lithium

AEB-Phasen (A = Li; E = Mg, Ca, Sr, Ba; B = P, As, Sb, Bi), ohne Be		
Quotient der Ionenradien $r(\text{Alkali}) / r(\text{Erdalkali})$		
< 0.45 ↓	$\sim 0.45 - \sim 1$ ↓	~ 1 ↓
mod. Li_3As-Typ $P6_3/mmc$	<i>anti</i> – PbCl_2-Typ $Pnma$	Antifluorit-Typ $Fm \bar{3} m$
LiBaSb	LiCaSb, LiSrBi, LiCaBi	LiMgN, LiMgP, LiMgAs

In der Reihe der AEB-Phasen ohne Lithium sind bisher zwei Strukturtypen bekannt. Ein Ionenradienverhältnis zwischen Alkalimetall und Erdalkalimetall von > 1 ist ein Hinweis auf den mod. Cu_2Sb -Typ ist und ein Verhältnis von < 1 deutet eher auf den Fe_2P -Typ hindeutet. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass ein Radienverhältnis von ~ 1 zu einer weiteren Struktur führt. Zudem sind noch keine Cäsium-Erdalkalipniktide bekannt.

Die Zusammenhänge sind in der nachfolgenden Tabelle noch einmal dargelegt.

Tabelle 5.3: Schema zur Strukturprognose für AEB-Phasen ohne Li, Be und N.

AEB-Phasen (A = Na, K; Rb, Cs; E = Mg, Ca, Sr, Ba; B = P, As, Sb, Bi)		
Quotient der Ionenradien $r(\text{Alkali}) / r(\text{Erdalkali})$		
< 1 ↓	~ 1 ↓	> 1 ↓
Fe_2P - Typ $P\bar{6}2m$?	mod. Cu_2Sb-Typ $P4/nmm$
NaBaP, NaSrAs		NaMg(As, Sb), KMg(P, As, Sb, Bi) RbCaAs

Da bisher nur wenige AEB-Phasen strukturell charakterisiert sind, konnten die in den Tabellen 5.2 und 5.3 angegebenen Grenzwerte für die Radienverhältnisse nur geschätzt werden. Zudem ist der Ionenradius abhängig von der Koordinationszahl und damit der Kristallstruktur. Das Alkalimetall ist meist tetraedrisch koordiniert. Die Koordinationszahl des Erdalkalimetalls variiert innerhalb der fünf möglichen Strukturtypen jedoch stark. Eine mit der Variation der Koordinationszahl einhergehenden Radienänderung hat jedoch nur geringen Einfluss auf den Quotienten. Zudem liegen die A/E-Radienverhältnisse nur weniger AEB-Phasen nahe der in den Tabellen 5.2 und 5.3 angegebenen Grenzwerte.

5.4 Präparation neuer AEB-Phasen

Stöchiometrische Mengen der Elemente wurden unter Inertbedingungen (Glovebox) in eine einseitig verschweißte Edelstahllampulle eingewogen. Das offene Ende der Ampulle wurde noch innerhalb der Glovebox mit Hilfe eines Schraubstocks verschlossen und gleich nach dem Ausschleusen unter Schutzgas im Lichtbogen verschweißt.

Die Reaktionszeit und -temperatur für alle Einwaagen lagen bei 24 Stunden und 870 K. Nach dem Öffnen wurde aufgrund der Homogenität der Probe und des Pulverdiffraktogramms entschieden, ob die Reaktionstemperatur nochmals um 100 K erhöht werden musste oder ob die Probe bei 670 K über einen Zeitraum von drei Wochen getempert werden konnte.

Die Reaktionsprodukte waren spröde und meist von dunkler (blaugrau bis anthrazit) Farbe mit einem metallischen Glanz.

5.5 Die Verbindung KCaBi

5.5.1 Strukturprognose für KCaBi

Die Verbindung enthält kein Lithium, dadurch wird die Kristallisation im *anti*-PbCl₂ im mod. Li₃As-Typ und im Antifluorittyp unwahrscheinlich. Das Radienverhältnis zwischen Kalium und Calcium liegt deutlich über 1, was auf den mod. Cu₂Sb-Typ hindeutet.

5.5.2 Einkristallstrukturanalyse an KCaBi

Die Verbindung KCaBi wurde wie oben beschrieben hergestellt. Anschließend wurde ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen und die Gitterkonstante bestimmt. Ein Vergleich mit der Metrik der bereits charakterisierten AEB-Phasen ergab eine Ähnlichkeit mit dem modifizierten Cu₂Sb-Strukturtyp.

Mit den Atomlagen von KMgSb [Vogel, 1979] und den ermittelten Gitterkonstante wurde ein theoretisches Pulverdiffraktogramm berechnet.

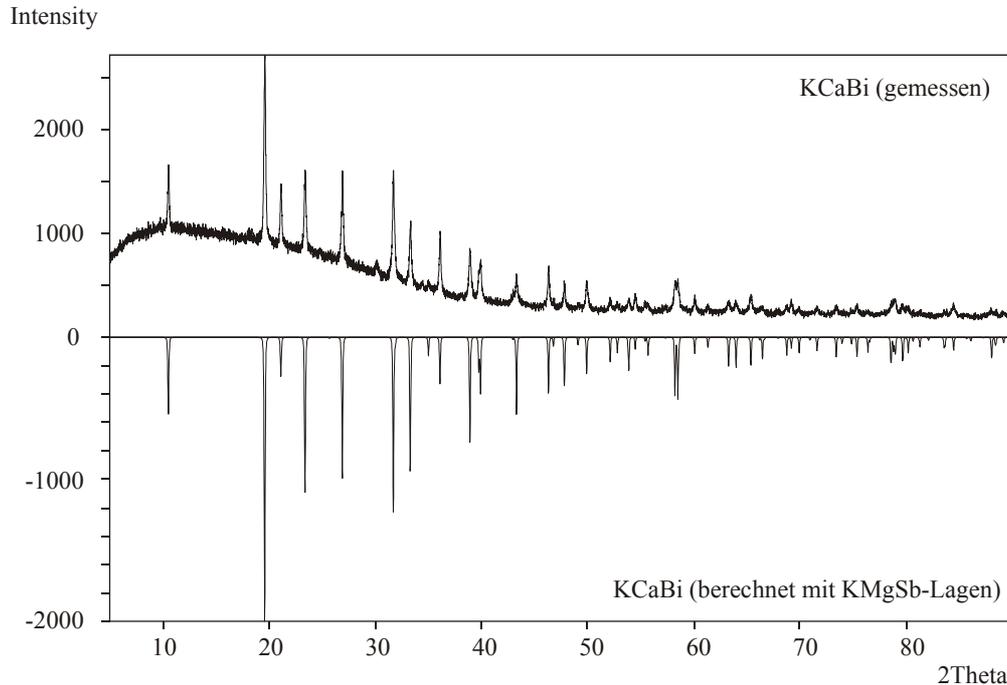


Abb. 5.1: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von KCaBi (oben) im Vergleich mit dem Berechneten mit KMgSb-Lagen.

Die Diffraktogramme zeigen eine sehr gute Übereinstimmung und stellen somit einen ersten Hinweis auf die Richtigkeit der eigenen Strukturvorhersage dar.

Tabelle 5.4: Diffraktometerdaten und Strukturverfeinerung

Verbindung	KCaBi
Wellenlänge	71.073
Aussehen, Farbe	graumetallische Platte
Molare Masse [g/mol]	288.16
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P4/nmm</i> (Nr. 129, Origin choice 2)
Zahl der Formeleinheiten	2
Gitterkonstanten [pm]	a = 538.4(1) c = 838.0(2)
Zellvolumen [pm ³]	242.91(9)*10 ⁶
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.2 x 0.05
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	3.944
Lin. Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	37.989
F000	244
Scanart	φ-scan
Messtemperatur [K]	293
Messbereich (Θ_{\min} - Θ_{\max})	4.50 - 31.58
Datenbereich	-5 < h < 5 0 < k < 7 0 < l < 12
Zahl der gemessenen Reflexe	412
Zahl der symm. unabh. Reflexe	271
Zahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	253
Absorptionskorrektur	numerisch
Zahl der verfein. Parameter	10
Extinktionskoeffizient	0.011(2)
Restelektronendichte [e ⁻¹ /Å ²]	2.1(3) - 2.3(3)
R(int) / R(σ)	0.0239 / 0.0223
R1, wR2 mit $I > 2\sigma(I)$	0.0273, 0.0666
R1, wR2 für alle Daten	0.0296, 0.0674
Goof gegen F ²	1.049
Strukturverfeinerung	SHELX - 97

Tabelle 5.5: Atomlagen und U_{iso}

Atom	Position	x	y	z	U_{iso}
Bi	2c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.2909(1)	0.0187(2)
Ca	2b	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0186(5)
K	2c	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.8651(6)	0.062(1)

Tabelle 5.6: Darstellung der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi	0.0200(3)	0.0200(2)	0.0163(3)	0	0	0
Ca	0.0176(8)	0.0176(8)	0.020(1)	0	0	0
K	0.081(3)	0.081(3)	0.025(2)	0	0	0

Die Strukturlösung in $P4/nmm$ (mod. Cu_2Sb -Typ) zeigt eine sehr gute Anpassung an die experimentellen Werte, zudem treten auch keine ungewöhnlich hohen Temperaturfaktoren auf. Somit bestätigt dieses Ergebnis ebenfalls die zuvor gemachte Strukturvorhersage.

5.5.3 Strukturbeschreibung

In der KCaBi-Struktur bilden die Bismutatome in $[010]$ -Richtung eine verzerrt kubisch dichteste Packung.

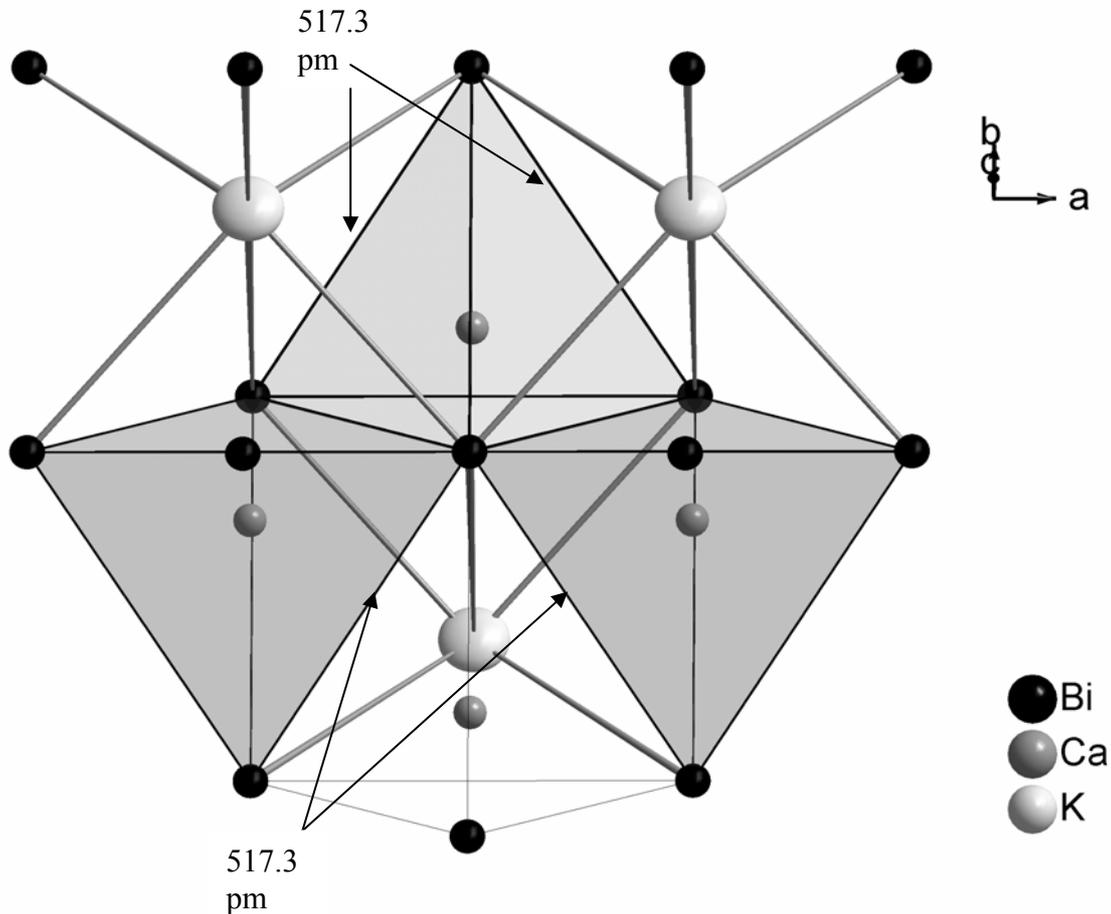


Abb. 5.2: Verzerrt kubisch dichteste Packung der Bismutatome mit den kürzesten Bi-Bi-Abständen zwischen den Packungsschichten, Calciumatome in Tetraederlücken und exemplarisch ein Kalium in quadratisch pyramidalen Bismutumgebung (dicke, graue Linien)

Die Hälfte der Tetraederlücken ist mit Calcium besetzt. Die besetzten Tetraeder sind kantenverknüpft und bilden Schichten in der (110) -Ebene, die in $[001]$ -Richtung alternierend mit einer Kaliumdoppelschicht angeordnet sind (siehe Abb. 5.3). Die Kaliumatome besetzen nicht die Schwerpunkte der Oktaederlücken, sondern sind entlang $[001]$ in eine quadratisch pyramidale Umgebung aus Bismutatomen verschoben.

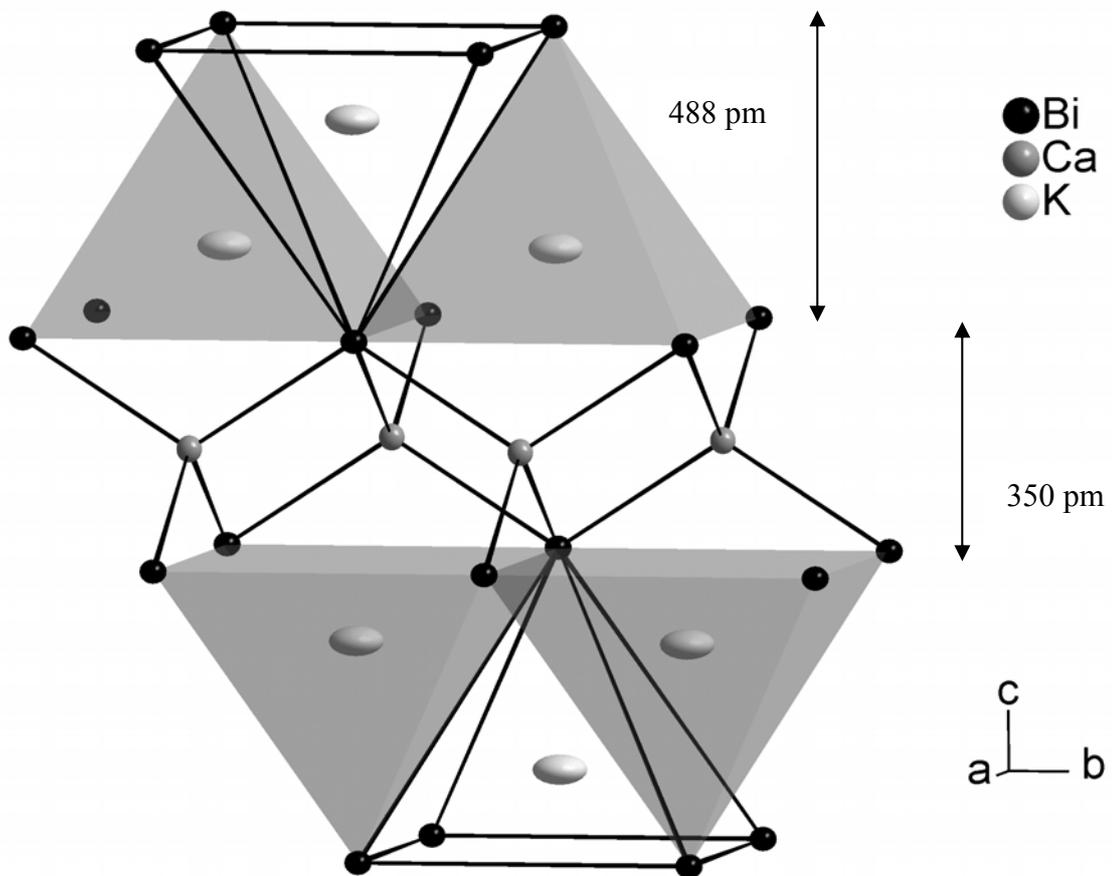


Abb. 5.3: Ausschnitt aus der KCaBi-Struktur mit KBi_5 -Pyramiden und CaBi_4 -Tetraeder .

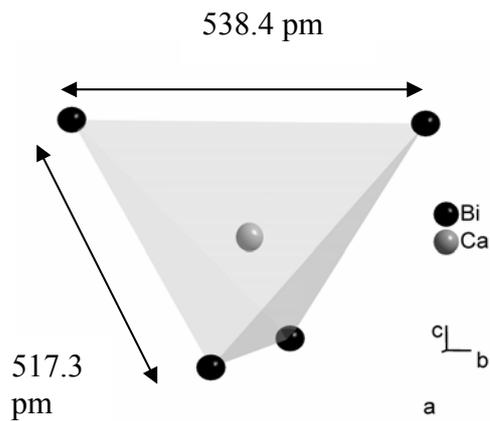


Abb. 5.4a: CaBi_4 -Tetraeder

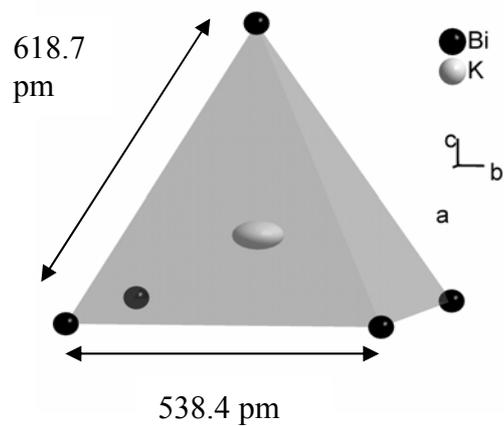


Abb. 5.4b: KBi_5 -Pyramide

Die kürzesten Bismut-Bismutabstände entsprechen denjenigen Tetraederkanten, die nicht zu einer KBi_5 -Pyramide gehören. Ihre Länge beträgt 517.3 pm. Dabei ist es unerheblich, ob es sich um besetzte oder unbesetzte Tetraeder handelt. Ist das Polyeder besetzt, so sind die Abstände vom zentralen Calciumatom zu den Bi-Atomen auf den vier Ecken mit 321.2 pm identisch.

Innerhalb der KBi_5 -Pyramide liegen die Bi-Bi-Abstände innerhalb der quadratischen Grundfläche, die gleichzeitig auch Tetraederkanten sind, bei 538.4 pm. Die Bi-Atome der Grundfläche und das die Pyramidenspitze bildende Bismutatom sind 618.8 pm voneinander entfernt.

Kationenteilstrukturen

Kaliumteilstruktur:

Die Topologie der 3d-Anordnung der Kaliumatome alleine entspricht jeweils einer Tetraederdoppelschicht (siehe Abb. 5.5) mit unbesetzten Lücken.

Diese Kaliumdoppelschichten kann man auch als Schichten kantenverknüpfter K_4 -Tetraeder beschreiben. Diese haben jedoch keine ideale Tetraedersymmetrie, sondern sind in [001]-Richtung gestaucht. Dadurch finden sich innerhalb dieser Doppelschicht zwei verschiedene Kalium-Kaliumabstände. Der längere Abstand mit 538.4 pm lässt sich Kaliumatomen zuordnen, die in der gleichen (110)-Schicht liegen, der kürzere Abstand mit 442.9 pm gehört zu Kaliumatomen zweier unmittelbar benachbarter Kaliumschichten innerhalb der Doppelschicht.

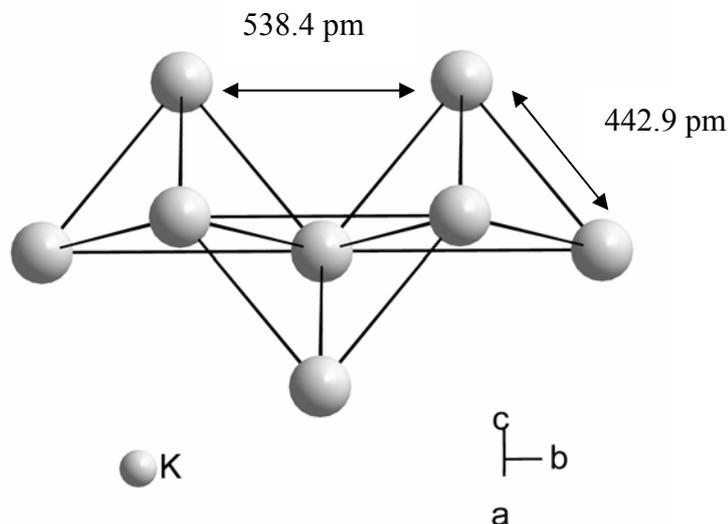


Abb. 5.5: Ausschnitt aus der Kaliumteilstruktur der KCaBi-Struktur
Calciumteilstruktur:

Die Topologie der 3d-Anordnung der Calciumatome entspricht einem 4^4 -Netz in der (110)-Ebene.

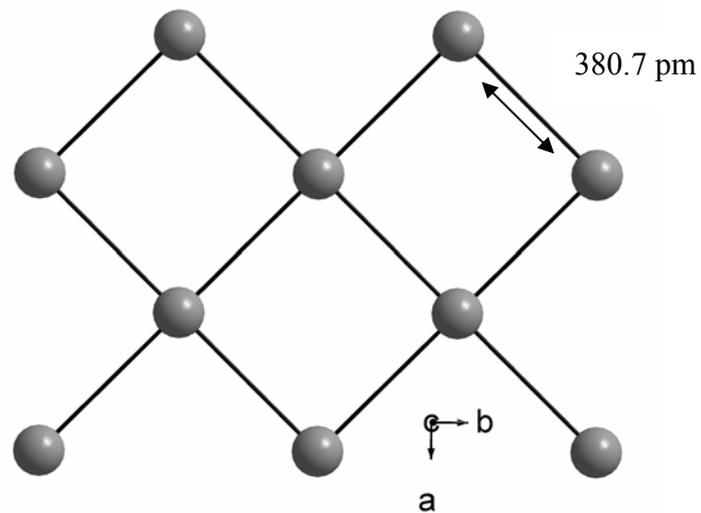


Abb. 5.6: Calcium 4^4 -Netz

Die Calcium-Calciumabstände liegen innerhalb des Netzes bei 380.7 pm und die Packung der Netze in [001] ist primitiv. Der Abstand zwischen zwei Calciumschichten beträgt 838.0 pm.

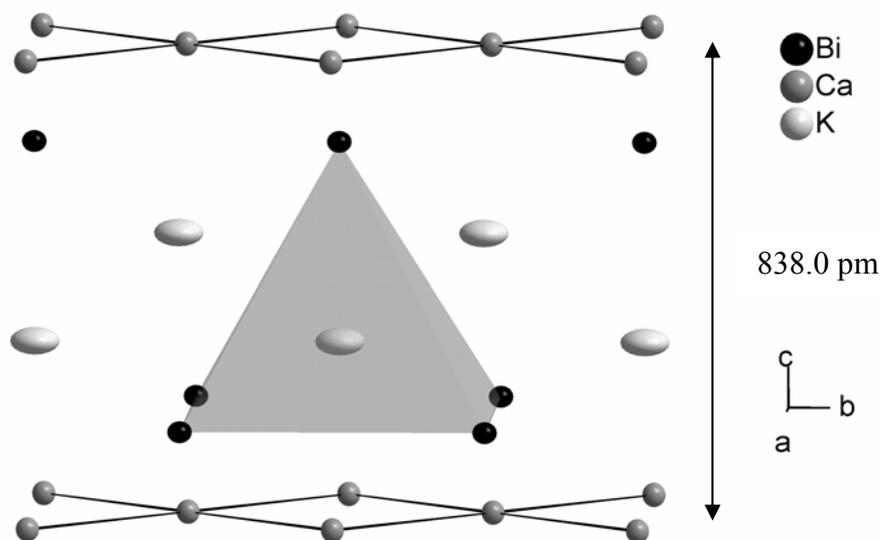


Abb. 5.7: Ausschnitt aus der KCaBi Struktur mit KBi_5 -Pyramiden und Calciumschichten

5.5.4 Bandstruktur- und Zustandsdichterechnungen

Abbildung 5.8 zeigt die Bandstruktur von KCaBi. Die Bandlücke ist mit ca. 1.4 eV deutlich größer als die in dieser Arbeit diskutierten Trialkalimetallpniktide. Die Verbindung ist noch als Halbleiter einzustufen, obwohl die Größe der Bandlücke im Grenzbereich zum Isolator liegt.

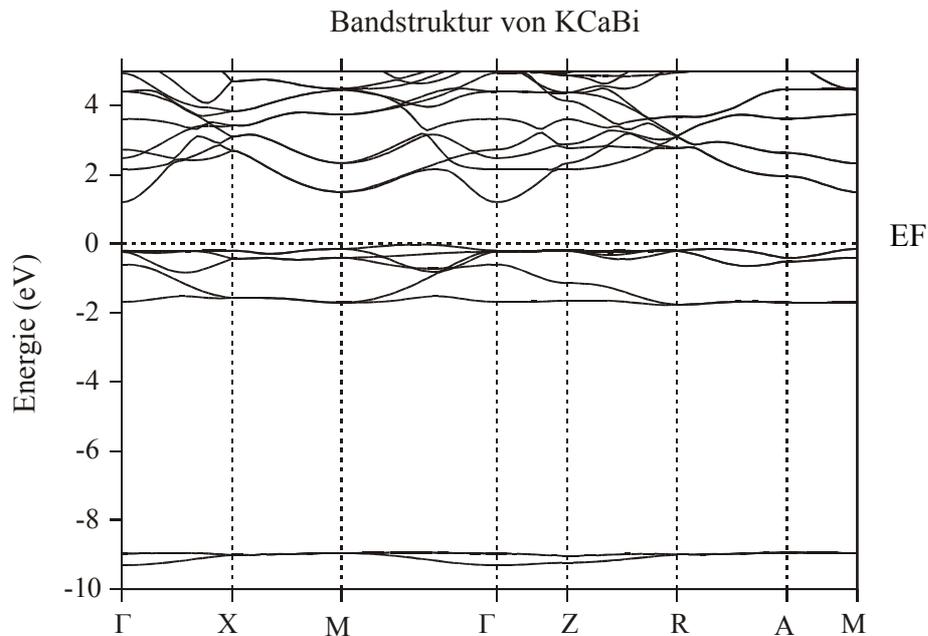


Abb. 5.8: Bandstruktur von KCaBi

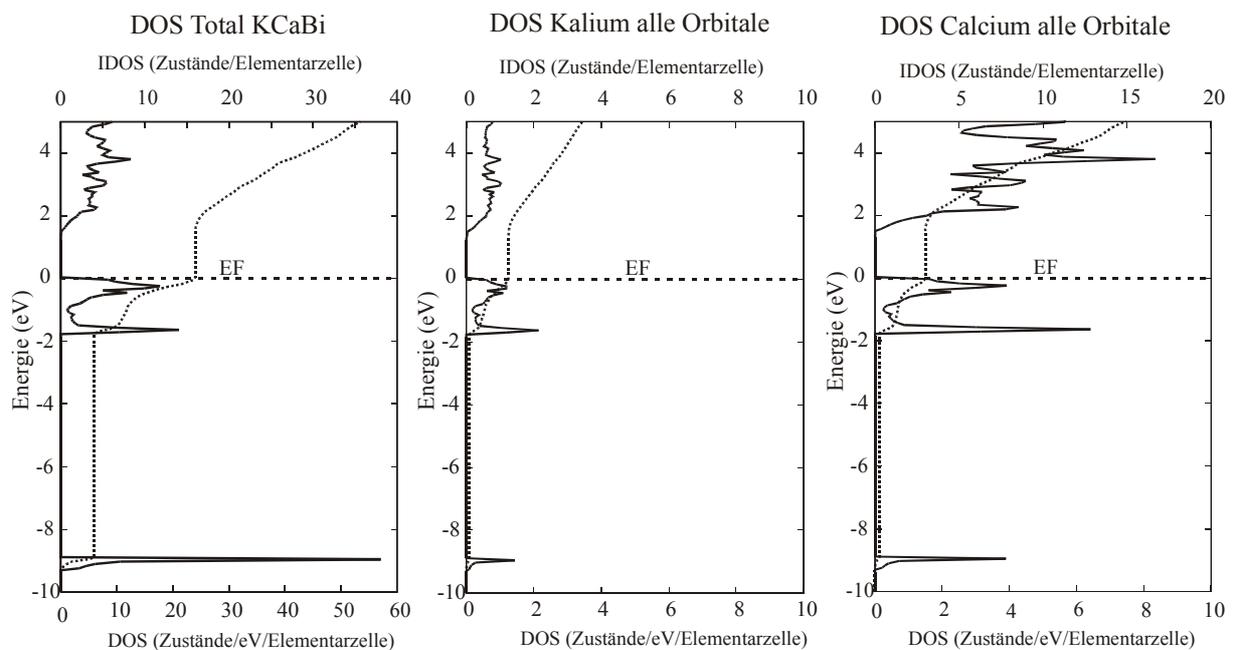


Abb. 5.9: Gesamtzustandsdichte von KCaBi (links) im Vergleich mit der DOS aller Orbitale von Kalium (Mitte) und Calcium (rechts)

Bei den Zuständen unterhalb des Fermi-niveaus von Kalium (Abb. 5.9, Mitte) und Calcium (Abb. 5.9, Rechts) handelt es sich um s-Orbitale der Valenzschale. Von sechs möglichen s-Elektronen des Alkali- und Erdalkalimetalls (K: $4s^1$, Ca: $4s^2$, $Z=2$) findet man nach den "integrierten DOS" (Summe der IDOS von K und Ca in Abbildung 5.9) noch 4.2 Elektronen. Es findet jedoch nur ein sehr geringer Übertrag auf das Bismutatatom statt.

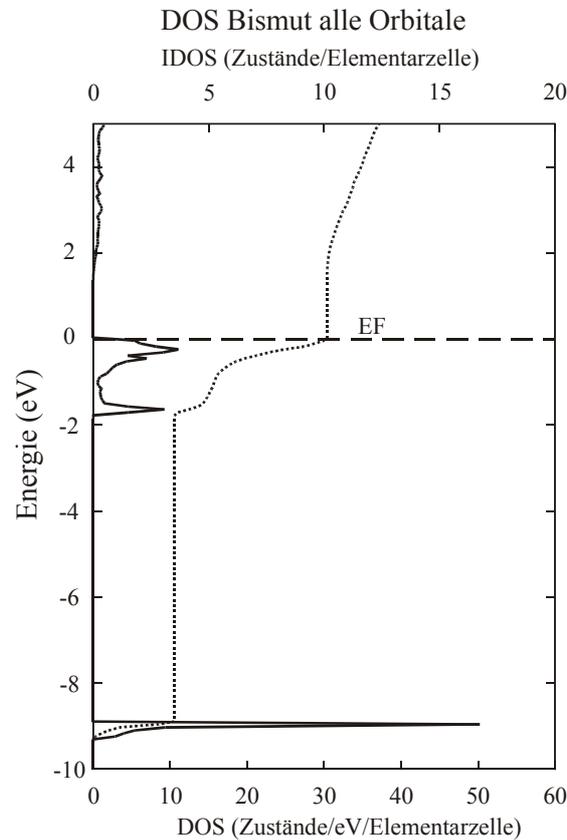


Abb. 5.10: Zustandsdichte aller Bismutorbitale im KCaBi

Bismut besitzt insgesamt 10 Valenzelektronen (Bi: $5s^2$, $5p^3$; $Z=2$). Nach der berechneten "integrierten DOS" in Abbildung 5.10 sind es im NaCaBi ca. 10.1, d.h. von 1.8 abgegebenen Elektronen von Kalium und Calcium sind 0.1 auf das Bismut übertragen worden, was auf einen hohen kovalenten Bindungsanteil schließen lässt. Die restlichen Elektronen der Alkali- und Erdalkalimetalle findet man in den "empty-spheres" (siehe Kap. 2.6).

5.6 Die Verbindung NaBaBi

5.6.1 Strukturprognose für NaBaBi

Die Verbindung enthält kein Lithium, wodurch der *anti*-PbCl₂, mod. Li₃As-Typ und der Antifluorittyp ausgeschlossen werden können. Das Verhältnis der Atomradien des Alkalimetalls und des Erdalkalimetalls ist deutlich kleiner als 1, was eine Kristallisation der Verbindung im Fe₂P-Typ nahe legt (siehe Tab. 5.3).

5.6.2 Einkristallstrukturanalyse an NaBaBi

Das Pulverdiffraktogramm der Verbindung NaBaBi zeigt Ähnlichkeit mit der bereits charakterisierten AEB-Phase NaSrAs (Fe₂P-Typ) [Carrillo-Cabrera, 1997]. Mit Hilfe der experimentell bestimmten Gitterkonstanten und den Einkristalldaten von NaSrAs wurde ein Diffraktogramm berechnet und mit den gemessenen Daten verglichen.

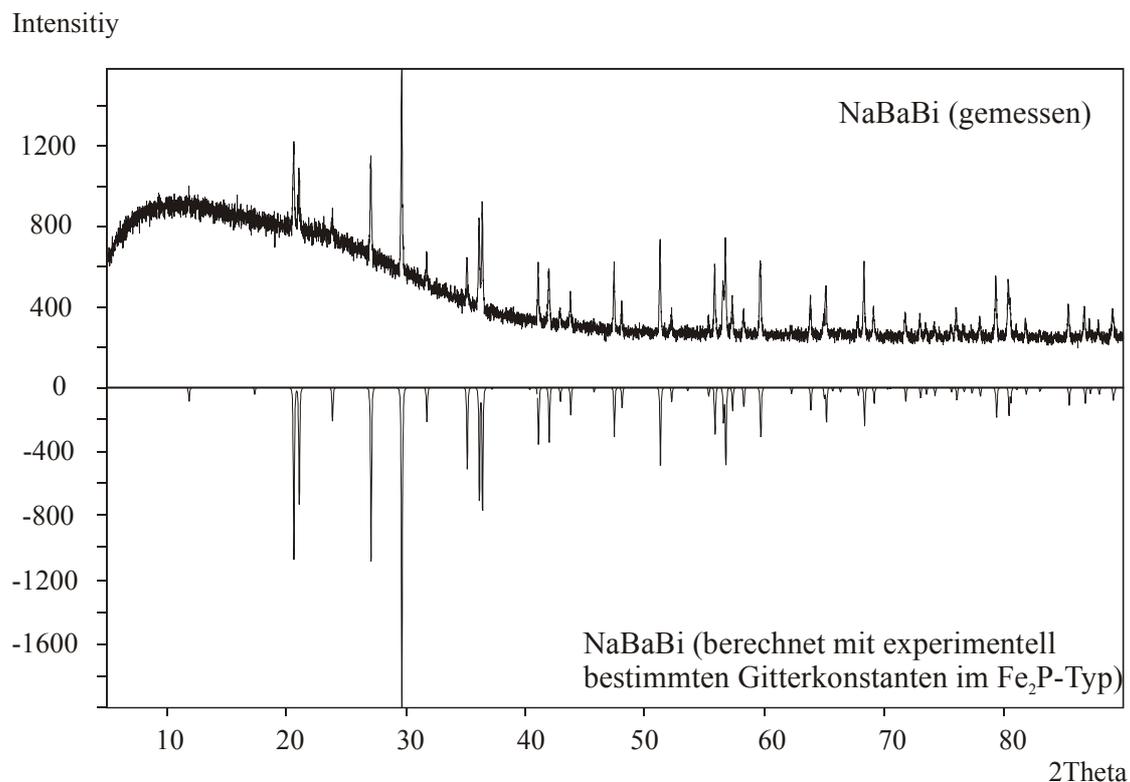


Abb. 5.8: Vergleich des gemessenen mit dem berechneten Diffraktogramm von NaBaBi. Grundlage der Berechnung waren die indizierten Gitterkonstanten der Probe und die Einkristalldaten von NaSrAs.

Tabelle 5.5: Diffraktometerdaten und Strukturverfeinerung

Verbindung	NaBaBi
Wellenlänge	71.073
Aussehen, Farbe	blaumetallische Platte
Molare Masse [g/mol]	369.31
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P \bar{6} 2 m$ (Nr. 189)
Zahl der Formeleinheiten	3
Gitterkonstanten [pm]	a = 859.1(1) c = 509.1(1)
Zellvolumen [pm ³]	325.40(8)*10 ⁶
Kristallgröße [mm]	0.3 x 0.2 x 0.05
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	5.654
Lin. Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	49.384
F000	450
Scanart	ϕ -scan
Messtemperatur [K]	293
Messbereich (Θ_{\min} - Θ_{\max})	2.74 - 30.39
Datenbereich	-10 < h < 0 0 < k < 12 0 < l < 7
Zahl der gemessenen Reflexe	370
Zahl der symm. unabh. Reflexe	237
Zahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	219
Absorptionskorrektur	numerisch
Zahl der verfein. Parameter	14
Extinktionskoeffizient	0.008(2)
Restelektronendichte [e ⁻¹ /Å ²]	4.8(8) - 4.4(8)
R(int) / R(σ)	0.0458 / 0.0320
R1, wR2 mit $I > 2\sigma(I)$	0.0551, 0.1410
R1, wR2 für alle Daten	0.0574, 0.1420
GooF gegen F ²	1.063
Strukturverfeinerung	SHELX - 97

Bei dem gemessenen Kristall handelt es sich um einen nichtmeroedrischen Mehrling. Dies ist der Grund für die etwas erhöhten R-Werte. Ein besserer Einkristall konnte nicht erhalten werden. Die gute Übereinstimmung mit dem berechneten Pulverdiffraktogramm im Fe_2P -Typ und die noch gute Anpassung der Einkristalldaten in der Strukturverfeinerung können als Beweis für die Korrektheit der Kristallstruktur angesehen werden.

Somit ist auch die Verbindung NaBaBi ein weiteres Beispiel für die Richtigkeit der Strukturvorhersage bezüglich der AEB-Phasen.

Tabelle 5.6: Atomlagen und U_{iso}

Atom	Position	x	y	z	U_{iso}
Ba	3f	0.4197(3)	0	0	0.0215(7)
Bi1	2d	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$	0.0175(6)
Bi2	1a	0	0	0	0.0202(7)
Na	3g	0.241(3)	0.241(3)	$\frac{1}{2}$	0.033(5)

Tabelle 5.7: Darstellung der anisotropen Temperaturfaktoren

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba	0.023(1)	0.020(1)	0.019(1)	0	0	0.0100(6)
Bi1	0.0188(7)	0.0188(7)	0.0147(8)	0	0	0.0094(3)
Bi2	0.0228(8)	0.0228(8)	0.015(1)	0	0	0.0114(4)
Na	0.032(9)	0.032(9)	0.03(1)	0	0	0.01(1)

5.6.3 Strukturbeschreibung

NaBaBi kristallisiert im Fe_2P -Typ. Die Struktur ist gekennzeichnet durch Sechsringe, die durch kantenverknüpfte trigonale BiBa_6 -Prismen gebildet werden.

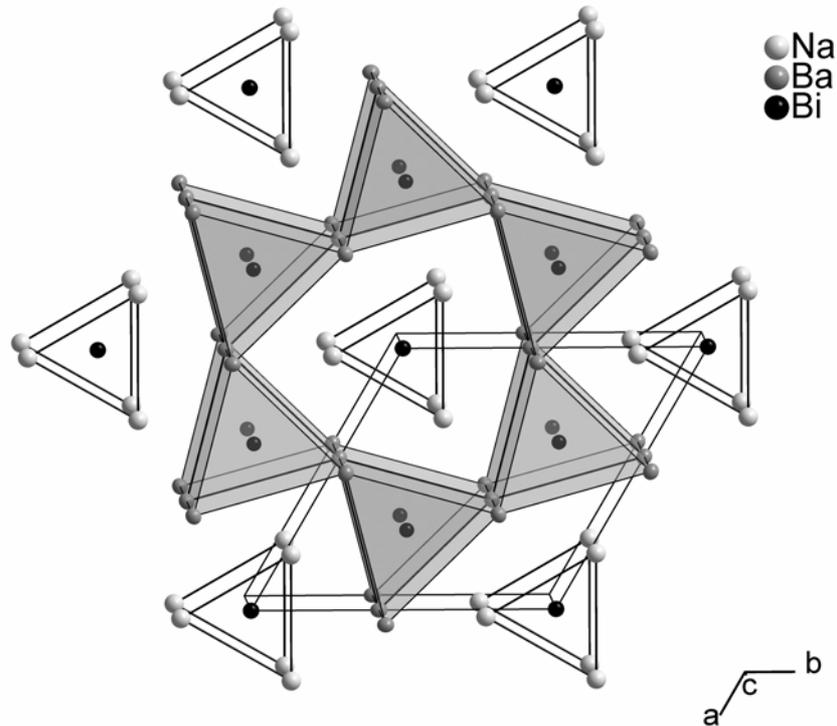


Abb. 5.9: Ausschnitt aus der NaBaBi-Struktur mit BiBa_6 - und BaNa_6 -Polyedern

Diese Sechsringe liegen in $[001]$ -Richtung übereinander und bilden dadurch Röhren, die durch trigonale BiNa_6 -Prismen gefüllt werden. Die BiNa_6 -Prismen sind ebenfalls in $[001]$ -Richtung flächenverknüpft, jedoch im Vergleich zu den BiBa_6 -Prismen um $\frac{1}{2}c$ verschoben.

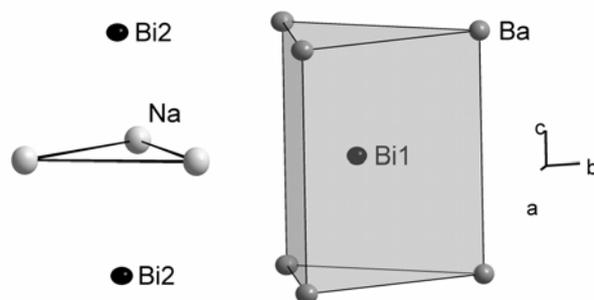


Abb.5.10: Ausschnitt aus der NaBaBi-Struktur mit trigonalem BiBa_6 -Prisma und benachbartem BiNa_6 -Prisma (nur zum Teil dargestellt).

Die Abstände der Bariumatome zu dem zentralen Bi-Atom im BiBa_6 sind mit $362.0(1)$ pm konstant. Die Ba-Ba-Abstände innerhalb der trigonalen Fläche des Prismas liegen bei $445.9(2)$ pm, der Abstand zwischen zwei trigonalen Flächen entspricht der Länge der c-Achse.

Im trigonalen BiNa_6 -Prisma sind die Abstände des Bismutatoms zu den sechs Natriumatomen auf den Ecken mit $328(1)$ pm gleich. Die Na-Atome der trigonalen Fläche sind $358(3)$ pm voneinander entfernt. Die Höhe des Prismas entspricht wieder der Länge der c-Achse.

Der kürzeste Abstand der Eckatome zweier unterschiedlicher trigonaler Prismen liegt bei $d_{\text{Na-Ba}}$: $387(2)$ pm.

Die Topologie der 3d-Anordnung der Bismutatome entspricht der AlB_2 -Struktur [Felten, 1956], wobei die Borlage von Bi1 und die Aluminiumlage von Bi2 besetzt wird.

Beschreibung der Struktur als Packung gleicher Polyeder

Die NaBaBi -Struktur kann man ebenfalls als Packung verzerrter pentagonaler Prismen beschreiben. Die pentagonalen Prismen sind so miteinander verknüpft, dass dabei trigonal prismatische Lücken (siehe Abb. 5.12) entstehen, die im Zentrum durch Bismutatome besetzt sind. Dadurch erweitert sich das zur Strukturbeschreibung verwendete Polyeder zu einem einfach überkappten pentagonalen Prisma.

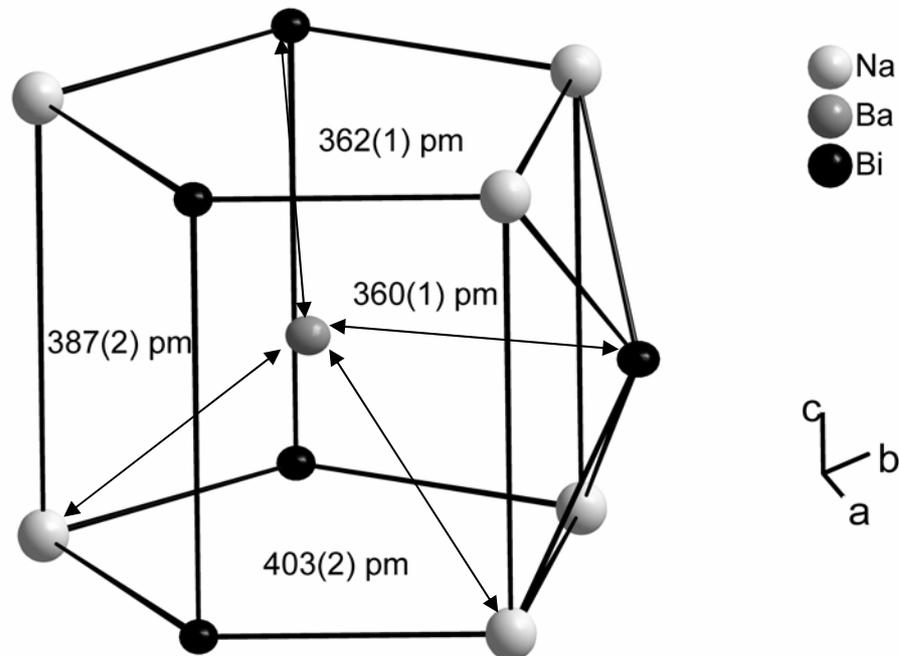


Abb. 5.11: Ausschnitt aus der NaBaBi -Struktur. Einfach überkapptes pentagonales Prisma $\text{Ba } \frac{6}{6}\text{Na } (\frac{4}{6}\text{Bi} + \frac{1}{3}\text{Bi})$.

Die überkappte Fläche wird durch vier Natriumatome gebildet. Alle anderen Flächen bestehen aus Natrium- und Bismutatomen.

Die Abstände vom "zentralen" Barium zu den Peripherieatomen liegen, wie in Abb. 5.11 zu sehen zwischen 362(1) pm und 360(1) pm ($d_{\text{Ba-Bi}}$) sowie 387(2) pm und 403(2) pm ($d_{\text{Ba-Na}}$). Die pentagonalen Flächen der Polyeder stehen zueinander parallel, jedoch zeigen die unterschiedlichen Abstände zwischen den Eckatomen (siehe Abb. 5.12), dass es sich nicht um ein ideales Prisma handelt.

Drei dieser Polyeder sind in folgender Weise miteinander verbunden:

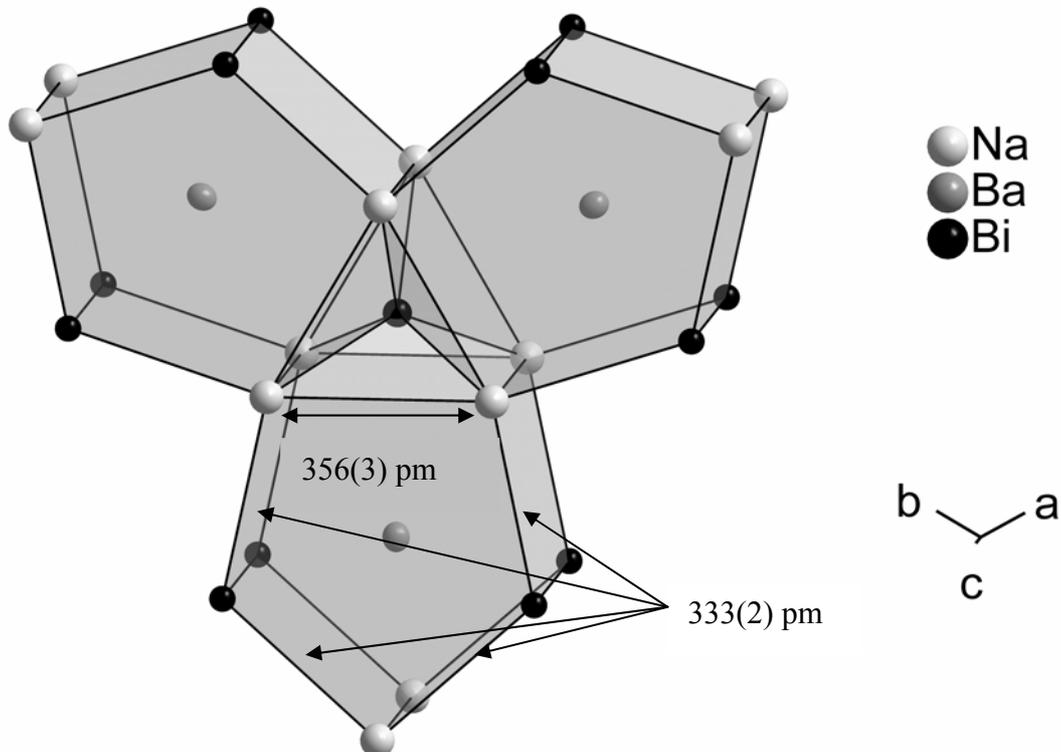


Abb. 5.12: Verknüpfungsweise der einfach überkappten pentagonalen Prismen

Um die in Abb. 5.12 gezeigte Baueinheit lagern sich nun sechs weitere, im Aufbau identische Polyeder zu einer lückenlosen Schicht in der (110)-Ebene an. Dies ist nur durch die starke Verzerrung der einfach überkappten pentagonalen Prismen möglich.

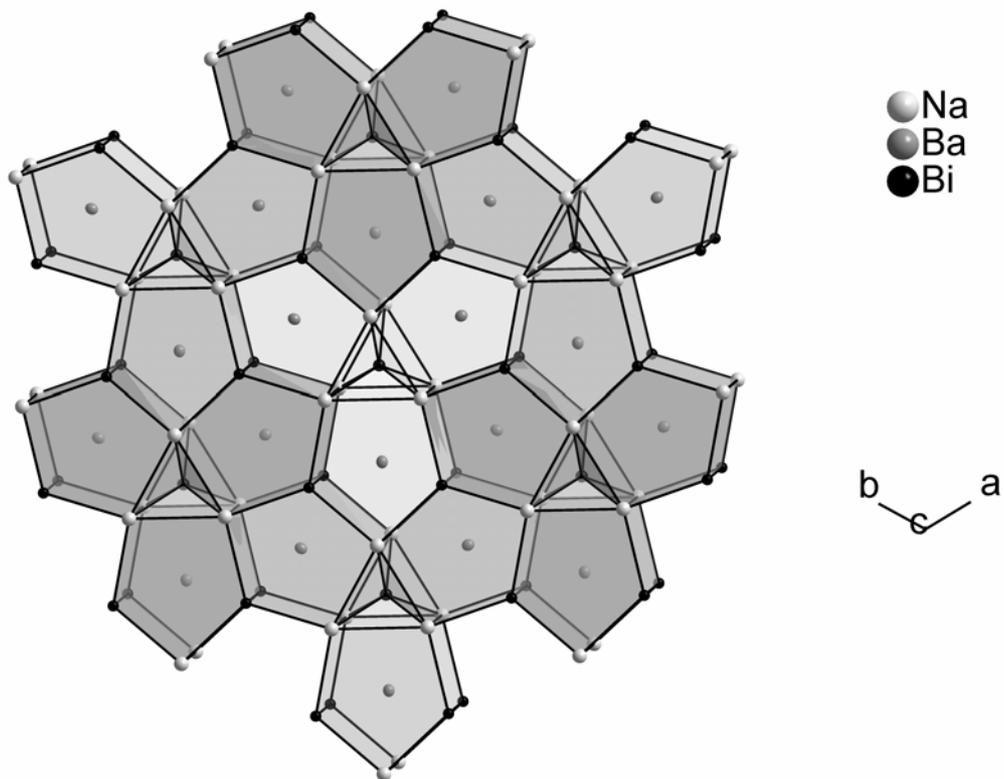


Abb. 5.13: Verknüpfungsweise des in Abb. 5.12 gezeigten Polyeders in der (110)-Ebene

Die Stapelweise in [001]-Richtung ist primitiv, dadurch gehören die Eckatome zu sechs weiteren Polyedern, während sich nur drei Polyeder das überkappte Bismutatom teilen.

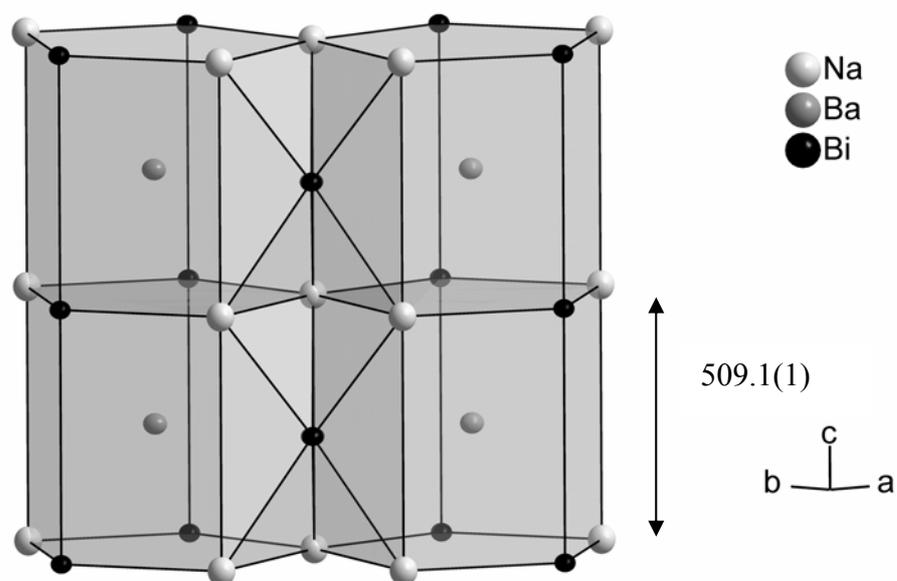


Abb. 5.14: Stapelweise der Polyeder in [001]-Richtung

5.6.4 Bandstruktur- und Zustandsdichterechnungen

Abbildung 5.18 zeigt die Bandstruktur von NaBaBi. Die Bandlücke liegt mit 0.49 eV deutlich niedriger als im KCaBi und im Bereich der Trialkalimetallpniktide (Bandlücke Cs₃As: 0.54 eV). Auffallend ist der dunkelblau-graue metallische Glanz der Verbindung, vergleichbar dem Na₃Bi. Die Bandlücke des Trinatriumbismutids ist jedoch mit 0.25 eV nur halb so groß wie im NaBaBi.

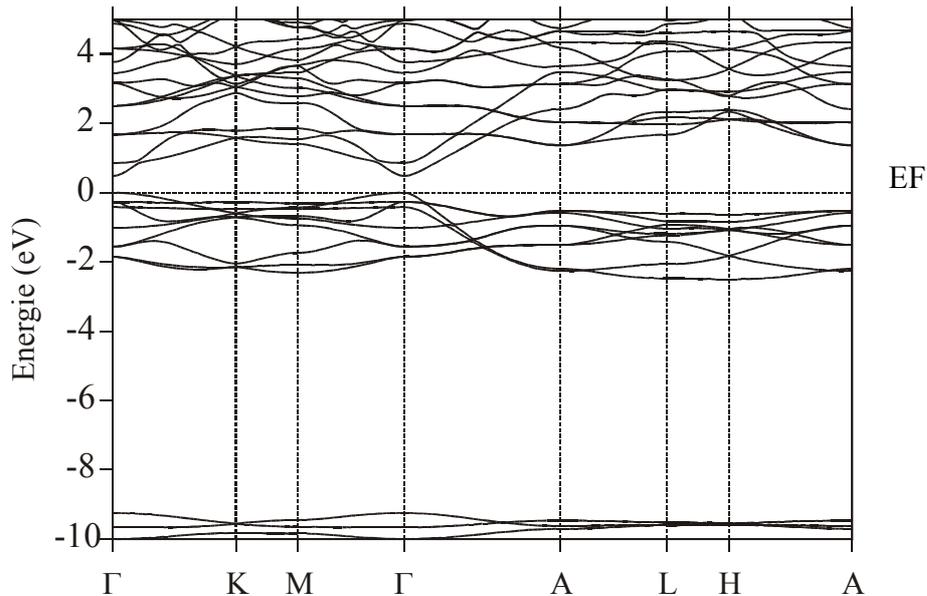


Abb. 5.18: Bandstruktur von NaBaBi

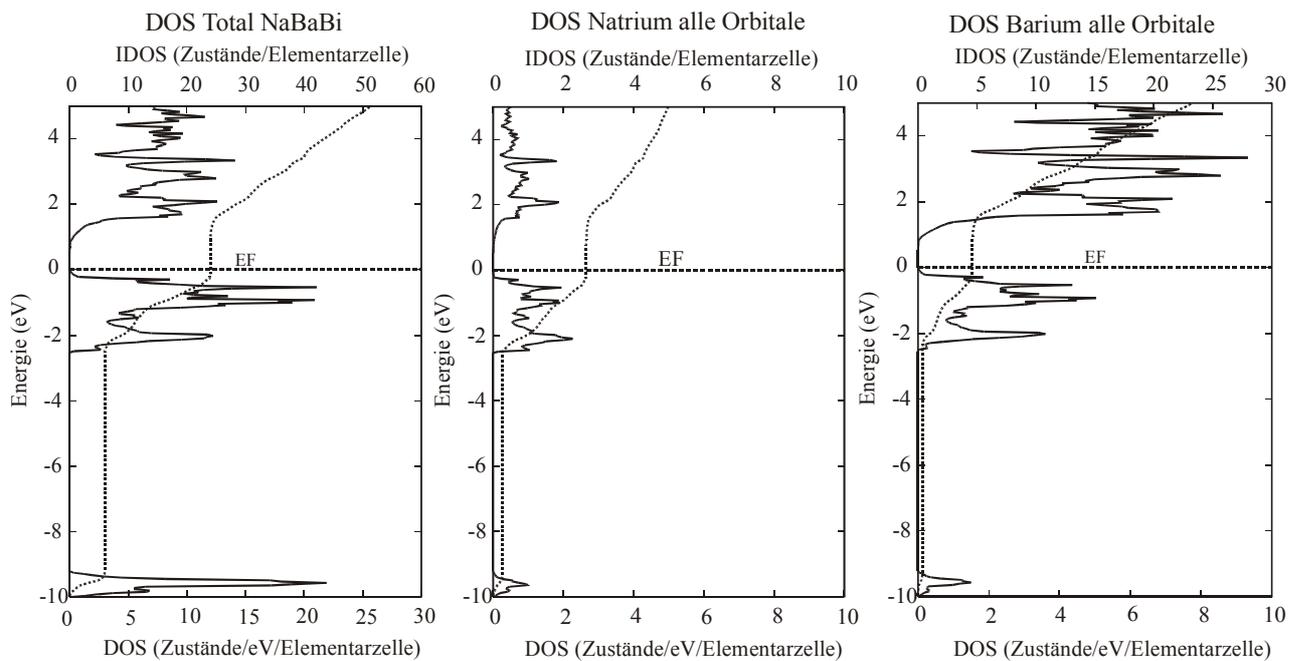


Abb. 5.19: Gesamtzustandsdichte von NaBaBi (links) im Vergleich mit der DOS aller Orbitale von Natrium (Mitte) und Barium (links)

Wie im KCaBi werden auch im NaBaBi die höchsten besetzten Zustände des Alkalimetalls und des Erdalkalimetalls durch Überlappung der s-Orbitale der Valenzschale gebildet (Abb. 5.19). Natrium und Barium geben demnach nicht vollständig ihre s-Elektronen (Na: $3s^1$, Ba: $6s^2$, $Z=3$) ab. Einen geringen Teil der abgegebenen Elektronen findet man in den "empty-spheres" (siehe Kap. 2.6), der größte Teil wird so auf Bismut übertragen, dass die Ladung gleichmäßig auf die Atome der unterschiedlichen Pentellagen verteilt ist. D.h. Bi1 und Bi2 sind nach dem Elektronenübertrag gleich geladen.

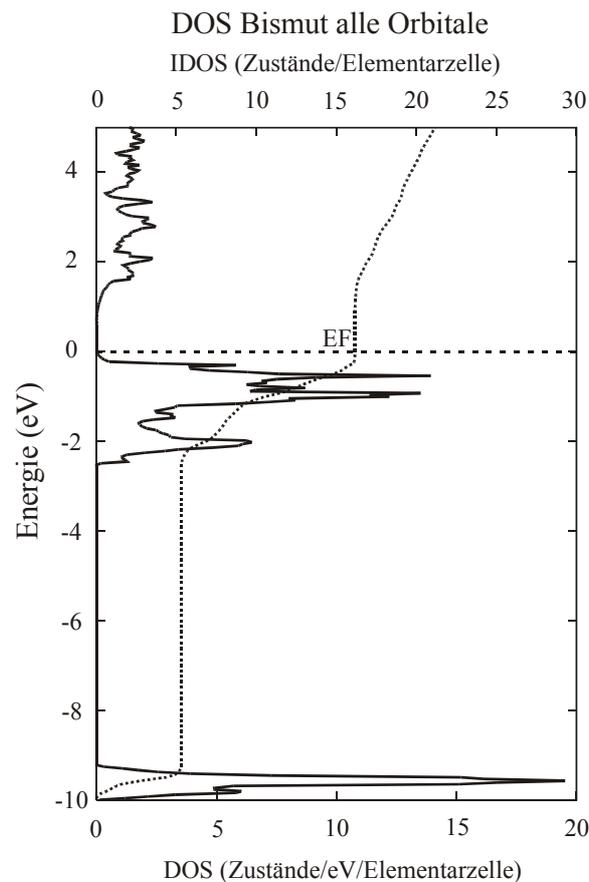


Abb. 5.19: Zustandsdichte aller Bismutorbitale im NaBaBi

Nach der "integrierten DOS" besitzt Bismut im NaBaBi ca. 16.2 Elektronen von denen 15 ($6s^2$, $6p^3$, $Z=3$) zum Grundzustand der Valenzschale gehören. 1.2 Elektronen werden von den Alkali- und Erdalkalimetallatomen auf das Pentel übertragen.

5.7 Röntgenbeugungsuntersuchungen an mikrokristallinen Pulvern weiterer AEB-Phasen

Im Rahmen der strukturellen Charakterisierung der AEB-Phasen wurden noch weitere Einwagen gemacht und ihre Reaktionsprodukte röntgenographisch untersucht. Es konnten keine weiteren Einkristalle isoliert werden. In vielen Fällen war die Reaktionstemperatur von 870 K offensichtlich zu niedrig, denn es konnten noch Edukte im Produktgemenge nachgewiesen werden.

In einigen Fällen waren die gemessenen Pulverdiffraktogramme jedoch so gut, dass die Indizierung und die Zuordnung zu einem Strukturtyp möglich waren.

5.7.1 Röntgenpulveruntersuchungen an KCaSb

Die Verbindung enthält kein Lithium und das Ionenradienverhältnis zwischen Alkali- und Erdalkalimetall ist größer als eins. Dies deutet nach der zuvor dargelegten Strukturvorhersage (siehe Kapitel 5.3) auf den mod. Cu_2Sb -Typ hin.

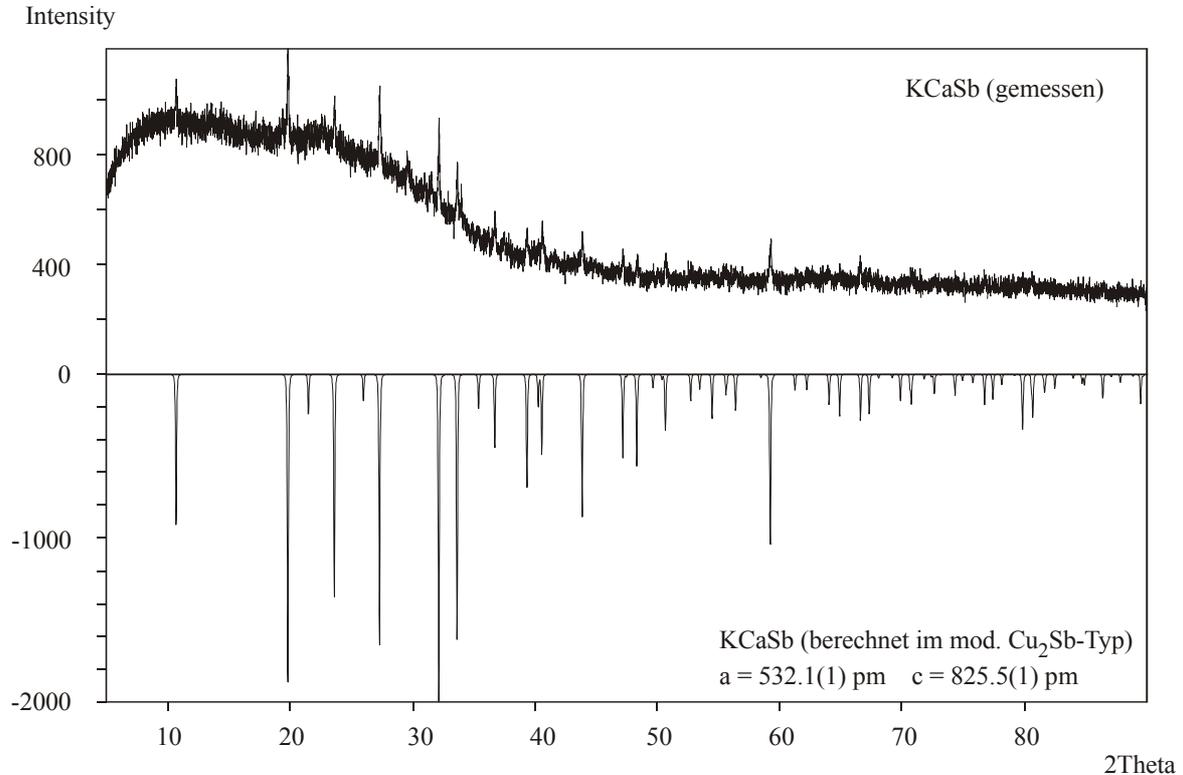


Abb. 5.15: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von KCaSb im Vergleich mit dem Berechneten Diagramm aus den indizierten Gitterkonstanten und KCaBi-Atomlagen.

Die Indizierung des Pulverdiffraktogramms ergab die identische Metrik wie das durch Einkristallmessung strukturell bestimmte KCaBi (siehe Kapitel 5.5). Mit Hilfe der indizierten und verfeinerten Gitterkonstanten und den Atomlagen des KCaBi wurde ein Pulverdiffraktogramm berechnet und mit dem gemessenen Diagramm verglichen.

Gitterkonstanten: $a = 532.1(1) \text{ pm}$
 $c = 825.5(1) \text{ pm}$

Die positive Übereinstimmung ist ein Hinweis auf die Richtigkeit der Struktur im mod. Cu_2Sb -Typ.

5.7.2 Röntgenpulveruntersuchungen an NaCaBi

Das Ionenradienverhältnis von Natrium zu Calcium liegt ungefähr bei eins. Die Verbindung lässt sich nach Tabelle 5.3 nicht eindeutig dem Fe_2P -Typ oder dem mod. Cu_2Sb -Typ zuordnen.

Eine Indizierung der stärksten Reflexe im Pulverdiffraktogramm führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Ein Vergleich mit dem berechneten Diffraktogramm von KCaBi (mod. Cu_2Sb -Typ) zeigt ein ähnliches Muster. Aufgrund der Ähnlichkeiten wurden Reflexe für die Indizierung ausgewählt. Das Resultat war eine tetragonale Metrik mit den in Abb. 5.16 beschriebenen Gitterkonstanten.

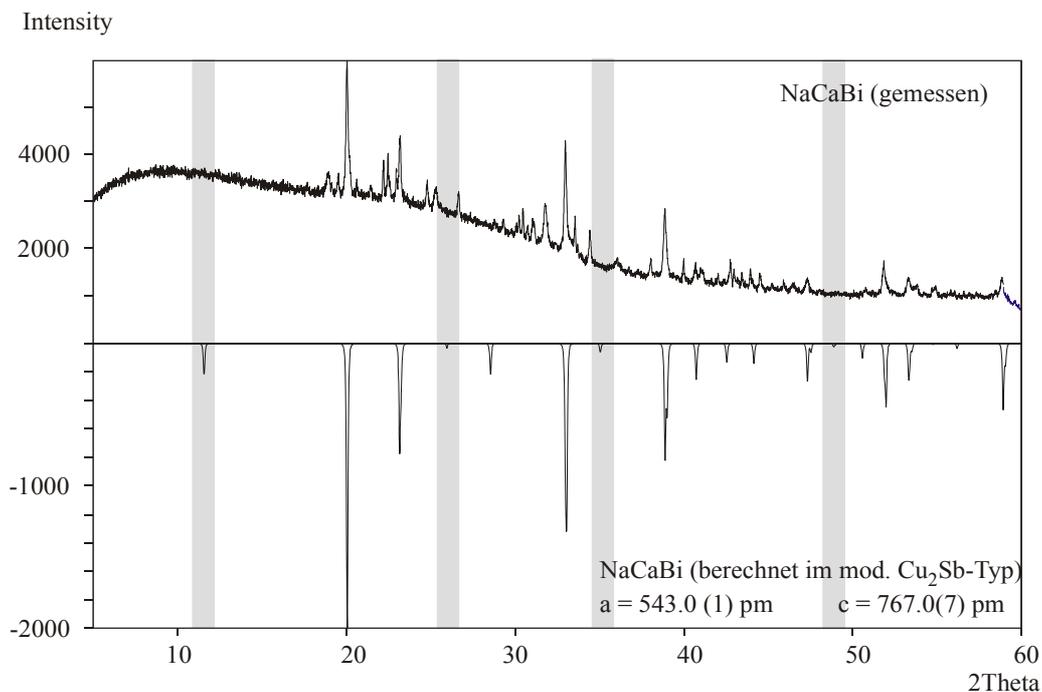


Abb. 5.16: Vgl. des gemessenen Diffraktogramms von NaCaBi mit dem berechneten Diagramm im Cu_2Sb -Typ mit indizierten und verfeinerten Gitterkonstanten.

Der Vergleich der Pulverdiffraktogramme zeigt eine gute Übereinstimmung. Lediglich der Reflex bei $2\theta \sim 12^\circ$ und drei weitere intensitätsschwache Reflexe (siehe Markierungen in Abb. 5.16) sind im gemessenen Diagramm nicht eindeutig zuzuordnen. Ursache ist die relativ schlechte Kristallinität der Probe und der damit verbundene hohe Untergrund der Messkurve. Dies führt dazu, dass Reflexe mit geringer Intensität nicht mehr aus dem Untergrund hervortreten.

Vergleicht man die ermittelten Gitterkonstanten von NaCaBi mit den Zellkonstanten des isotypen KCaBi fällt eine geringe Zunahme der a- und eine deutliche Verlängerung der c-Achse auf.

Tabelle 5.8: Vergleich der Gitterkonstanten von NaCaBi und KCaBi

	a in pm	c in pm
NaCaBi	543.0(1)	767.0(1)
KCaBi (Kapitel 5.5)	538.4(1)	838.0(2)

Dieses ungewöhnliche Verhalten lässt sich durch die Topologie der Struktur erklären. Die kantenverknüpften CaBi_4 -Tetraedern bilden in beiden Verbindungen eine Schicht in der (110)-Ebene mit ähnlichen Abständen. Dies hat zur Folge, dass sich a- und b-Gitterkonstanten nur wenig ändern. Die Kanten der Tetraeder bilden gleichzeitig die quadratische Grundfläche der K(Na)Bi_5 Pyramide. Eine Substitution des Alkalimetalls kann sich nur auf die Höhe der Pyramide und somit auf die c-Achse auswirken.

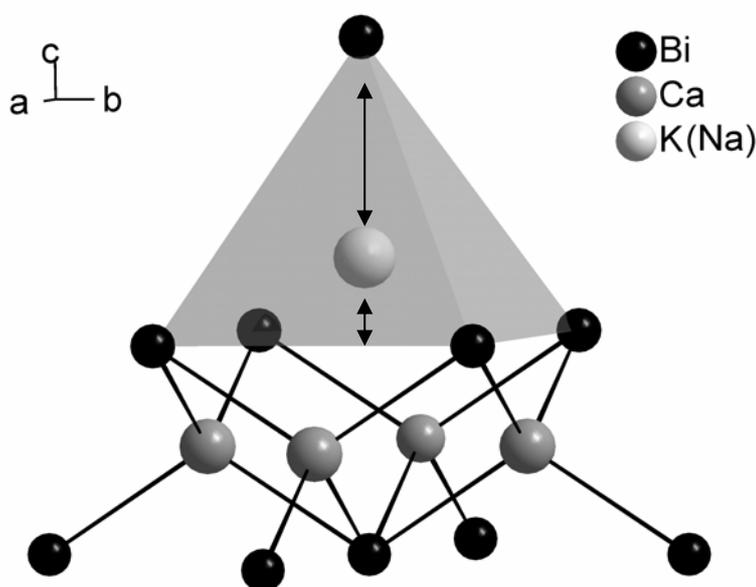


Abb. 5.17: K(Na)CaBi -Struktur mit CaBi_4 -Tetraedern und quadratische K(Na)Bi_5 -Pyramide

Demnach bedeutet ein Ionenradienverhältnis zwischen Alkali- und Erdalkalimetall von ~ 1 nicht die Bildung eines neuen Strukturtyps, wie z.B. bei den lithiumhaltigen AEB-Phasen (siehe Tabelle 5.2).

Nach bisherigen Ergebnissen hat das Erdalkalimetall entscheidenden Einfluss auf die Struktur von Alkalimetall-Erdalkalimetallpniktiden mit Ionenradienquotienten $r(\text{Alkali})/r(\text{Erdalkali}) \sim 1$. Bei Verwendung von Calcium wird der mod. Cu_2Sb -Typ bevorzugt (z.B. NaCaBi), ein Bariumeinbau könnte zum mod. Fe_2P -Typ führen. Für den letzteren Fall liegen jedoch noch keine experimentellen Daten vor. Der Einbau von Magnesium oder Strontium für nie zu einem Ionenradienquotienten von eins.

Tabelle 5.9: Strukturvorhersage für AEB-Phasen ohne Beteiligung von Li, Be und N

AEB-Phasen ohne Li, Be und N			
Quotient der Ionenradien $r(\text{Alkali}) / r(\text{Erdalkali})$			
< 1	~ 1		> 1
↓	AEB mit E = Ba ↓ (bisher nicht verifiziert)	AEB mit E = Ca ↓	↓
Fe_2P - Typ $P\bar{6}2m$		mod. Cu_2Sb-Typ $P4/nmm$	
<u>NaBaP, NaSrAs, NaBaBi</u>		<u>$\text{NaMgAs}(\text{Sb})$, $\text{KMgP}(\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$, RbCaAs, KCaBi, KCaSb, NaCaBi</u>	

Für die in den Tabellen 5.9 und 5.11 unterstrichenen Verbindungen liegen Einkristalldaten vor, für die anderen Phasen nur Pulverdaten. Eigene Ergebnisse sind kursiv dargestellt.

5.7.3 Röntgenpulveruntersuchungen an LiBaBi

Das Ionenradienverhältnis von Lithium und Barium ist kleiner als 0.45. Nach Tabelle 5.2 wird die Kristallisation im mod. Li_3As -Typ bevorzugt.

Die Indizierung des Pulverdiffraktogramms ergab eine hexagonale Metrik mit ähnlichen Gitterkonstanten wie bei LiBaSb.

Tabelle 5.10: Vergleich der Gitterkonstanten von LiBaBi (eigene Messung) und LiBaSb [Monconduit, 2001]

	a in pm	c in pm
LiBaBi	499.6(2)	907(1)
LiBaSb	489.80	901.40

Aufgrund der verfeinerten Gitterkonstanten und den Atomlagen von LiBaSb wurde ein Pulverdiffraktogramm berechnet und mit dem gemessenen Diagramm von LiBaBi verglichen.

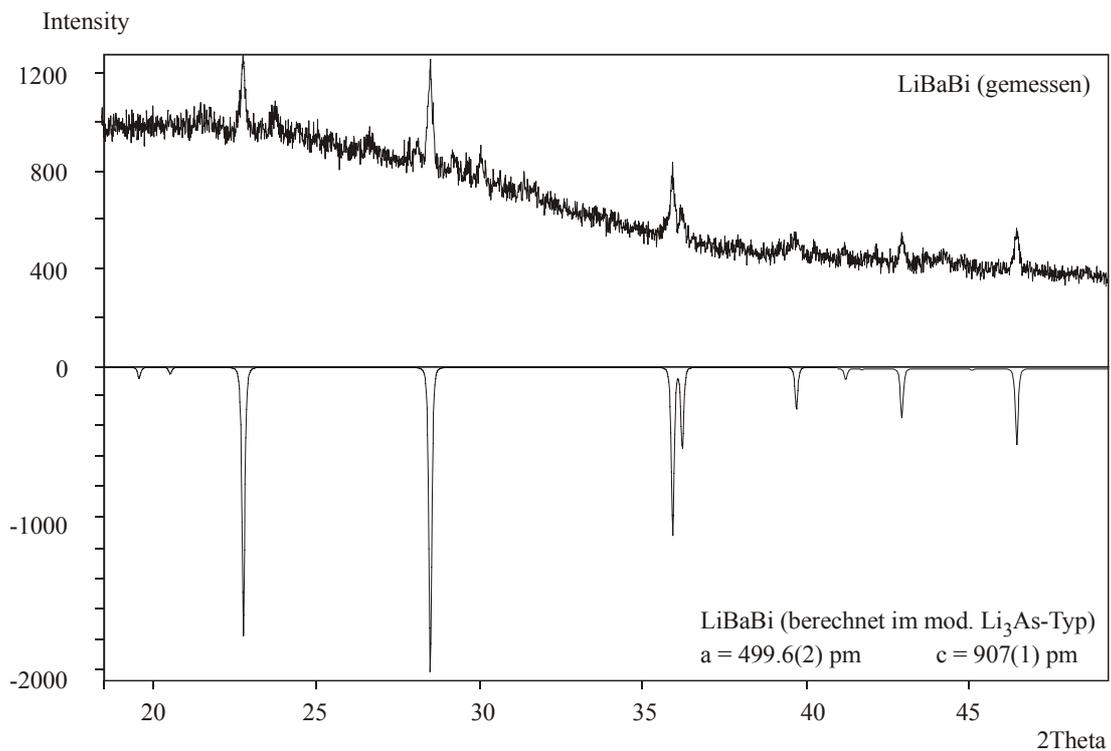


Abb. 5.18: Vergleich des gemessenen Diffraktogramm von LiBaBi und dem Berechneten im mod. Li_3As -Typ

Sowohl das gemessene als auch das berechnete Diffraktogramm zeigen eine gute Übereinstimmung in den starken Reflexen. LiBaBi kristallisiert demzufolge wie auch LiBaSb im mod. Li₃As-Strukturtyp.

Dies bestätigt die Strukturvorhersage der lithiumhaltigen AEB-Phasen (ohne Beryllium-Beteiligung).

Tabelle 5.11: Strukturvorhersage der lithiumhaltigen AEB-Phasen ohne Beteiligung von Beryllium und Stickstoff

Li-haltig (ohne Be und N)		
Quotient der Ionenradien $r(\text{Alkali}) / r(\text{Erdalkali})$		
< 0.45 ↓	~ 0.45 - ~1 ↓	~1 ↓
mod. Li₃As-Typ <i>P6₃/mmc</i>	anti – PbCl₂-Typ <i>Pnma</i>	Antifluorit-Typ <i>Fm $\bar{3}m$</i>
<u>LiBaSb</u> , <i>LiBaBi</i>	<u>LiCaSb</u> , <i>LiSrBi</i> , <i>LiCaBi</i>	<u>LiMgN</u> , <i>LiMgP</i> , <i>LiMgAs</i>

Für die unterstrichene Verbindungen liegen Einkristalldaten vor, für die anderen Phasen nur Pulverdaten. Eigene Ergebnisse sind kursiv dargestellt.

5.8 Zusammenfassung

Mit den Verbindungen KCaBi und NaBaBi konnten im Rahmen dieser Arbeit zwei neue AEB-Phasen anhand von Einkristalluntersuchungen charakterisiert werden. Die Struktur des KCaBi wird in der Literatur als mod. Cu_2Sb -Typ bezeichnet, jedoch wurde mit PbFCl [Nieuwenkamp, 1932] schon eine isotype ternäre Verbindung beschrieben. Mit Hilfe von Röntgenpulveruntersuchungen konnten zusätzlich KCaSb und LiBaBi strukturell eingeordnet werden. Die Ergebnisse bestätigen die zuvor postulierten Strukturvorhersagen.

Aufgrund eigener Messungen am mikrokristallinen Pulver des NaCaBi ($r_{\text{Na, K}} / r_{\text{Erdalkali}} \sim 1$) wurde die erste Prognose (Tab. 5.3) modifiziert, ohne dass ein neuer Strukturtyp eingeführt werden musste. Dies führt zu der Annahme, dass auch AEB-Phasen mit $r_{\text{Na, K}} / r_{\text{Erdalkali}} \sim 1$ und $E = \text{Sr, Ba}$ (z.B. KBaBi) in einem für AEB-Phasen bereits beschriebenen Strukturtypen (Fe_2P -Typ) kristallisieren (Tab. 5.9).

Die Darstellung der Verbindung KBaBi ist bisher nicht gelungen. Aus dem Produkt isolierte Einkristalle konnten als K_5Bi_4 [Gascoin, 2001] identifiziert werden. Einkristallstrukturanalyse und Struktur werden im Anhang beschrieben.

6 Literatur

Aurivillius K.

“The Crystal Structure of Mercury(II)Oxide“

Acta Crystallogr. ACCRA **9** (1956) 685-686

Barth v. U., Hedin L.

“A local exchange-correlation potential for the spin polarized case: I“

J. Phys. **C5** (1972) 1629-1642

Baier R., Seipp E., Hoppe R.

„Neue Oxocadmate der Alkalimetalle: K_6CdO_4 , Rb_6CdO_4 , Rb_2CdO_2 und $Rb_2Cd_2O_3$ “

Monatsh. Chem. MOCMB **118** (1987) 677-690

Beister H. J., Haag S., Kniep R., Strößner K., Syassen K.

„Phasenumwandlungen von Lithiumnitrid unter Druck“

Angew. Chem. **100**(Nr.8) (1988) 1116-1118

Beister H. J., Syassen K.

“Phase Transition of Na_3As under pressure“

Z. Naturforsch. **45b** (1990) 1388-1392

Biehl E.

„Strukturuntersuchungen im System Kalium-Quecksilber“

Diplomarbeit, Universität Stuttgart 1994

Biehl E., Deiseroth H.-J.,

“Crystal structure of potassium amalgam, KHg “

Z. Kristallogr. **211**(9) (1996) 630

Brandenburg, K.

“DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System Crystal Impact GbR“

Bonn, Germany 2001

Brauer G.

„Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie“ 3 Bände

Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975

Cardoso Gil R. H., Hönle W., von Schnering H. G.

„Darstellung, Kristallstruktur und Eigenschaften von KLi_2As “

Z. Anorg. Allg. Chem. **622** (1996) 319-324

Cardoso Gil R. H., Caroca-Canales N., Hoenle W., von Schnering H.G.

“Crystal structure of rubidium calcium arsenide, RbCaAs and of rubidium calcium antimonide, RbCaSb “

Z. Kristallogr. **213(3)** (1998) 455-456

Carillo-Cabrera W., Somer M., Peters E.-M., Peters K. and von Schnering H. G.

“Crystal structure of sodium barium phosphide, NaBaP “

Z. Kristallogr. **211** (1996) 191

Carillo-Cabrera W., Somer M., Peters E.-M., Peters K. and von Schnering H. G.

“Crystal structure of sodium strontium arsenide, NaSrAs “

Z. Kristallogr. **212** (1997) 52

Chuntonov K. A., Yatsenko S. P., Kuznetsov A. N., Alyamovskii S. I., Abrashev K. K.

“Polymorphic transformation in Rb_3Bi “

Kristallografiya **22** (1977) 641-642

Dowman A. A., Jones T. H., Beck A. H.,

“Scanning electron diffraction studies on alkali antimonide photocathodes, including the S20 “

J. Phys. D: Appl. Phys. **8(1)** (1975) 69-84

Eisenmann B., Liebrich O., Schäfer H., Weiss A.

„Darstellung und Kristallstruktur von CaLiSb “

Z. Naturforsch. **24b** (1969) 1344-1345

Eisenmann B., Schäfer H., Turban K. H.

„Neue intermetallische Verbindungen im *anti*-PbCl₂-Typ“

Z. Naturforsch. B, **30b** (1975) 677-680

El Malout A., Motte J.P., Courtois A. Gleitzer C.

“Ternary lithium phosphides. II. Crystal structure of lithium beryllium phosphide“

J. Solid State Chem. **15(3)** (1975) 213-217

Felten A.

“The preparation of aluminum diboride, AlB₂“

J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 5977-5978

Gascoin F., Sevov, S.C.

“Synthesis and Characterization of the "Metallic Salts" A₅Pn₄ (A = K, Rb, Cs and Pn = As, Sb, Bi) with Isolated Zigzag Tetramers of Pn⁴⁺- and an Extra Delocalized Elektron“

Inorg. Chem., **40(20)** (2001) 5177-5181

Gmelin L.

„Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“, 8. Auflage

Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1974 (R. J. Meyer, E. Pietsch)

Gnutzmann G., Dorn F. W., Klemm W.

„Über einige A₃B- und AB₂-Verbindungen der schweren Alkalimetalle mit Elementen der V. Gruppe“

Z. Anorg. Allg. Chem.. **309** (1961) 210-225

Hirt H., Deiseroth H.-J.

“Crystal structure of tricaesium arsenide, Cs₃As“

Z. Kristallogr. NCS **218** (2003) 6

Holleman-Wieberg

„Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 81.-90. Auflage

Walter de Gruyter, Berlin, New York 1976

Hoppe R., Roehrborn H. J.

„Oxomercurate (II) der Alkalimetalle, M_2HgO_2 ”

Z. Anorg. Allg. Chem, 329 (1964) 110-122

Hoppe R., Baier R., Carl W., Glaum H., Untenecker H.

„Zum Aufbau von $A_2(HgO_2)$ ($A=K, Rb$), $Rb_2(NiO_2)$ und $Rb_{1,4}KO, 6(NiO_2)$ ”

Z. Anorg. Allg. Chem. **567** (1988) 69-76

Hurng W. M.

“Preparation and structure identification of Li_2NaSb ”

Mat. Res. Bull. **26** (1991) 439-442

Jangg G.

“The effect of oxygen on cold, liquid, dry amalgams”

Z. Anorg. Allg. Chem. **311** (1961) 186-97

Juza R., Langer K., von Benda K.

„Ternäre Nitride, Phosphide und Arsenide des Lithiums”

Angew. Chem. **80** (1968) 373-384

Kerber H.

„Beiträge zur Festkörperchemie von Trialkalimetallpniktiden und Clusterverbindungen mit Indium”

Dissertation Universität Siegen, 1997

Kerber H., Deiseroth H.-J., Walther R.

“Crystal structure of α -tripotassium bismuthide, α - K_3Bi , *a revision*”

Z. Kristallogr. NCS **213** (1998) 473

Krenkel B., Schuster H.-U.

„ $NaMgAs(Sb)$ – Ternäre Verbindungen mit modifizierter Cu_2Sb -Struktur”

Z. Naturforsch. B ZENBA **33** (1978) 1080-1082

Krier G., Jepsen O., Brukardt A., Andresen O. K.

“The TB-LMTO-ASA Program Version 4.7c“

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart 1995

Leonova M. E., Bdikin I. K., Gulish O. K., Sevast'yanova L. G., Semenenko K. N.

“Supercompressed substance state of M-Bi-system“

Vestn. Mosk. Univ. Khim., Seriya 2: **41(5)** (2000) 334-337

Monconduit L., Belin C.

“A new ternary antimonide phase, LiBaSb“

Acta Crystallogr. **E57** (2001) i17-i18

McCarroll W. H.

“Phases in the photoelectric sodium-potassium-antimony system“

J. Phys. Chem. Solids **16** (1960) 30-36

Nieuwenkamp W., Bijvoet J. M.

„Die Kristallstruktur von Bleifluorchlorid PbFCl“

Z. Kristallogr. **81** (1932) 469-74

Olofsson O.

“The crystal structure of Cu₃P“

Acta Chem. Scand. **26** (1972) 2777-2787

Rabenau A., Schulz H.

“Re-evaluation of the lithium nitrid structure“

J. Less-Common Met. **50** (1976) 155-159

Range K.-J., Hafner P.

“Na₃As revisited: high-pressure synthesis of single crystals and structure refinement“

J. Alloys Compds. **216** (1994) 7-10

Reiner C., Deiseroth H.-J., Schlosser M.

„Die neuen gemischtvalenten Chalkogenoindate Mn_7X_9 ($M = Rb, Cs$; $X = Se, S$):

Strukturchemie, Röntgen-HRTEM-Untersuchungen”

Z. Anorg. Allg. Chem. **628** (2002) 249-257

Rosenfeld M.

„Darstellung von Quecksilberoxyd”

Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16** (1883) 2750/2

Sands D. E., Wood D. H., Ramsey W. H.

“The crystal structure of β - K_3Bi ”

Acta Crystallogr. **16** (1963) 316

Shannon R.

“Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”

Acta Crystallogr. **A 32** (1976) 751

Scheer J. J., Zalm P.

“Crystal structure of sodium potassium antimonide (Na_2KSb)”

Philips Res. Repts **14** (1959) 143-150

Sheldrick, G. M.

“SHELXL-97. A Program for Refining Crystal Structures”

University of Göttingen, Germany 1997

Simon S.

„Oxidation von Alkalimetallamalgamen”

Diplomarbeit 1998, Universität Siegen, Deutschland

Somer M., Carrillo-Cabrera W., Peters E.-M., Peters K., von Schnering H. G.

“Crystal structure of sodium magnesium arsenide, $NaMgAs$ ”

Z. Kristallgr. **211** (1996) 633

Sommer A.H., McCarroll W.H.

“A New Modification of the Semiconducting Compound K_3Sb “

J. Appl. Phys. **37(1)** (1966) 174-179

Spicer W. E.

“Photoemission, photoconductivity and absorption of alkali compounds“

Bull. Am. Phys. Soc. **1** (1956) 285-286

Stephens P.W., Mihaly L., Lee P.L., Whetten R.L., Huang S.-M., Kaner R., Deiderich F.,
Holzer K.

“Structure of single-phase superconducting K_3C_{60} “

Nature (London) **351** (1991) 632-634

STOE WinXPOW Version 1.08

“Stoe Powder Diffraction software“

STOE & Cie GmbH Darmstadt, 2000

STOE X-RED Version 1.09

“Data Reduction Program“

STOE & Cie GmbH Darmstadt, 1997

STOE X-SHAPE Version 1.02

“Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction“

STOE & Cie GmbH Darmstadt, 1997

Strunck A.

„Strukturelle Untersuchungen an alkalimetallreichen Cäsium- und Rubidiumamalgamen“

Dissertation Universität-GH-Siegen, 1988

Tegze M., Hafner J.

“Electronic structure of alkali-pnictide compounds“

J. Phys.: Condesn. Matt. **4** (1992) 2449

Tiburtius C., Schuster H.-U.

„Ternäre Phasen im "aufgefüllten" NiAs(Ni₂In)-Typ“

Z. Naturforsch. **32b** (1977a) 1133-1138

Tiburtius C., Schuster H.-U.

“The crystal structure of lithium beryllium monoarsenide“

Z. Naturforsch. **32b(1)** (1977b) 116-117

Victoreen J. A.

“The calculation of x-ray mass absorption coefficients“

J. Appl. Phys. **20** (1949) 1141

Vogel R., Schuster H.-U.

„Neue elektrovalente ternäre Verbindungen des Kalium mit Magnesium und Elementen der 5. Hauptgruppe“

Z. Naturforsch. B ZNBAD **34** (1979) 1719-1721

Wambach K. R., Hoppe R.

„Koordinationszahl 3 bei Oxozincaten“

Angew. Chem. **89** (1977) 498-499

Wang S. G., Qiu Y. X., Neumann E., Deiseroth H.-J., Schwarz W. H. E.

“On Mercury(I) Oxo Compound - Quasi-Relativistic Computational and Experimental Studies“

Z. Anorg. Allg. Chem. **629** (2003) 1718-1730

Zintl E., Brauer G.

„Konstitution von Phospiden, Arseniden, Antimoniden und Wismutiden des Lithiums, Natriums und Kaliums“

Z. Phys. Chem. B37 (1937) 323-352

Internetseite

http://www.pco.de/download/?url=&2Fdata%2Fpub_archive&2Fccdkamer.pdf (25.03.2004)

7 Anhang

7.1. Einkristallstrukturanalyse an K_5Bi_4

7.1.1 Einleitung

Im Rahmen der Darstellung ternärer Alkalimetallpniktide der Form AEB (A=Alkalimetall, E=Erdalkalimetall, B=Pentel) führte die Umsetzung von Kalium mit Barium und Bismut im Verhältnis 1:1:1 bei 770 K zu einem blau-grauen Regulus mit einem für die Strukturanalyse verwertbaren Einkristall. Darüber hinaus waren im Produktgemenge Reste der Edukte visuell identifizierbar.

Das Pulverdiffraktogramm des homogenisierten Gemenges zeigte keine Ähnlichkeit mit den strukturell charakterisierten AEB-Phasen. Eine Indizierung führte zu keinem verwertbaren Ergebnis.

Beim Vergleich der Diagramme der Einwaage "KBaBi" und der bereits bekannten Verbindung K_5Bi_4 [Gascoin, 2001] findet man alle Reflexe der binären Phase im "KBaBi" wieder.

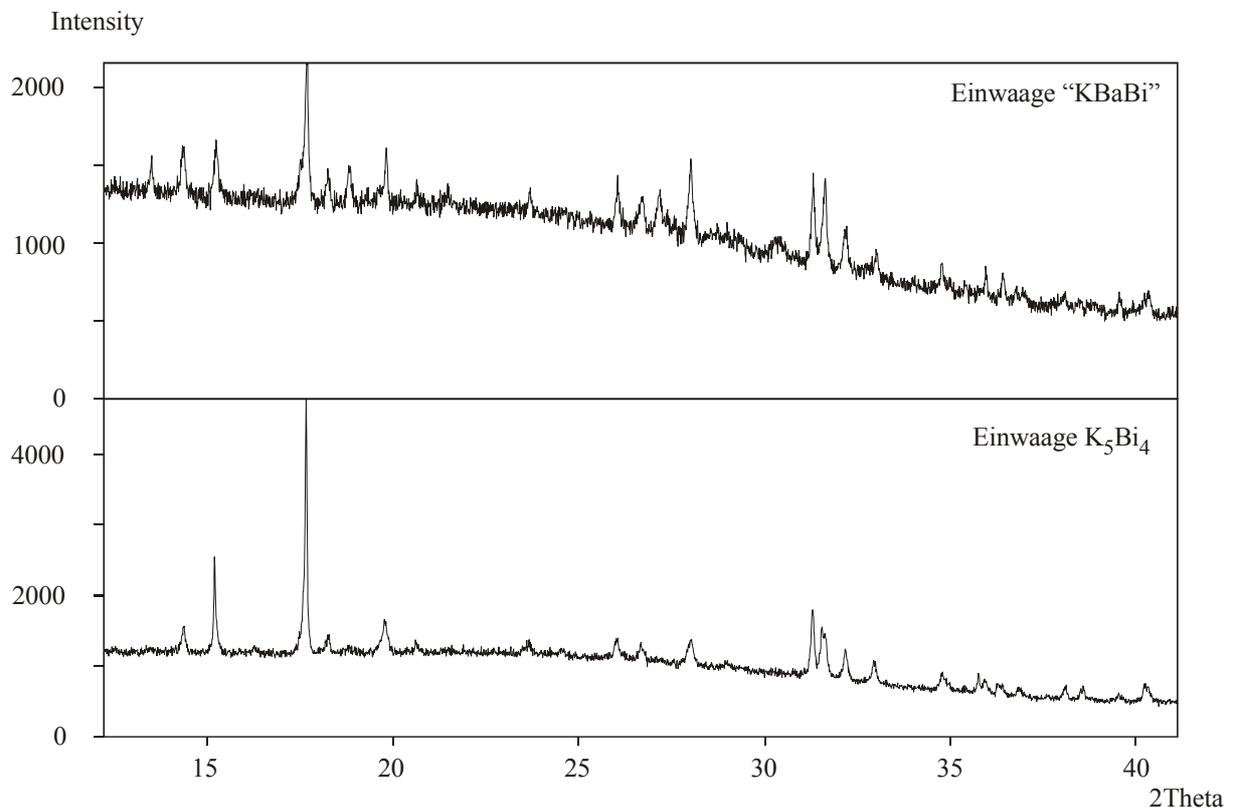


Abb. 7.1.1: Vergleich der gemessenen Diffraktogramme der Einwaagen KBaBi und K_5Bi_4

7.1.2 Diffraktometerdaten und Strukturverfeinerung

Tabelle 7.1.1: Kristallographische Daten zur Strukturbestimmung von K_5Bi_4

Verbindung	K_5Bi_4
Wellenlänge [pm]	71.073
Aussehen, Farbe	blaugrauer polygonaler Einkristall
Molare Masse [g/mol]	385.42
Kristallsystem / Raumgruppe	monoklin / $C2/m$
Zahl der Formeleinheiten	7
Gitterkonstanten [pm]	a = 1246.7(2) b = 553.9(1) $\beta = 111.68(3)^\circ$ c = 1163.9(1)
Zellvolumen [pm ³]	746.9(2)*10 ⁶
Kristallgröße [mm]	0.2 x 0.1 x 0.1
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	5.998
Lin. Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	51.080
F000	1106
Scanart	ϕ -scan
Messtemperatur [K]	293
Messbereich (Θ_{\min} - Θ_{\max})	3.32 - 30.45
Datenbereich	-17 < h < 16 0 < k < 7 0 < l < 14
Zahl der gemessenen Reflexe	1136
Zahl der symm. unabh. Reflexe	1136
Zahl der Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	760
Absorptionskorrektur	numerisch
Zahl der verfein. Parameter	30
Extinktionskoeffizient	0.0024(1)
Restelektronendichte [$e^{-1}/\text{\AA}^2$]	1.5(3) - 2.1(3)
R1, wR2 mit $I > 2\sigma(I)$	0.0271, 0.0540
R1, wR2 für alle Daten	0.0464, 0.0564
Goof gegen F^2	0.784
Strukturverfeinerung	SHELX - 97

Tabelle 7.1.2: Atomlagen

Atom	x	y	z	U_{iso}
Bi1	0.45341(4)	0	0.66628(5)	0.0311(1)
Bi2	0.3878(4)	0	0.88804(5)	0.0296(1)
K1	0.0958(2)	0	0.8900(3)	0.0340(7)
K2	0.7546(3)	0	0.6679(4)	0.0419(7)
K3	0.5	0.5	0.5	0.123(4)

Tabelle 7.1.3: Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Bi1	0.0441(3)	0.0192(3)	0.0369(4)	0	0.0227(3)	0
Bi2	0.0293(3)	0.0275(3)	0.0373(4)	0	0.0183(2)	0
K1	0.031(1)	0.027(1)	0.046(1)	0	0.018(1)	0
K2	0.032(1)	0.040(1)	0.051(2)	0	0.012(1)	0
K3	0.30(1)	0.018(2)	0.122(7)	0	0.167(9)	0

7.1.3 Strukturbeschreibung

Das K1-Atom befindet sich in der ersten Koordinationssphäre in einer quadratisch pyramidalen Lücke aus Bismutatomen, bei der jeweils zwei Bi1- und Bi2- Atome die Pyramidenbasis bilden. Die Abstände sind mit $d_{K1-Bi1} = 376(3)$ pm und $d_{K1-Bi2} = 374(1)$ pm sehr ähnlich. Abweichend dazu ist die Distanz des K1 zu dem Bi2-Atom in der Spitze mit $364(1)$ pm signifikant kürzer. Erweitert man die Koordinationssphäre auf $378(1)$ pm so verändert sich der K1 umgebende Polyeder um zwei Bi2-Atome zu einer zweifach überkappten quadratischen Pyramide.

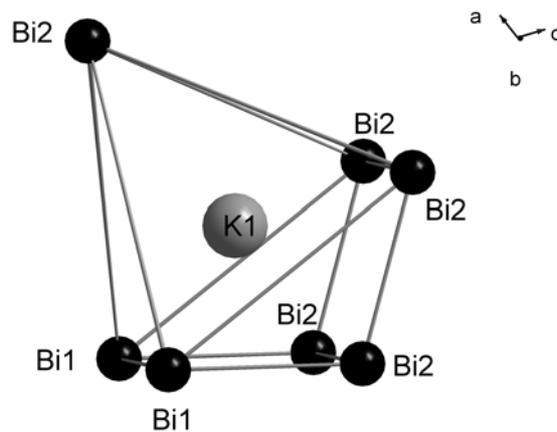


Abb. 7.1.2: Bismutkoordination um das K1-Atom

Jeweils zwei dieser Polyeder sind über die quadratische Fläche aus vier Bi2-Atomen miteinander verknüpft.

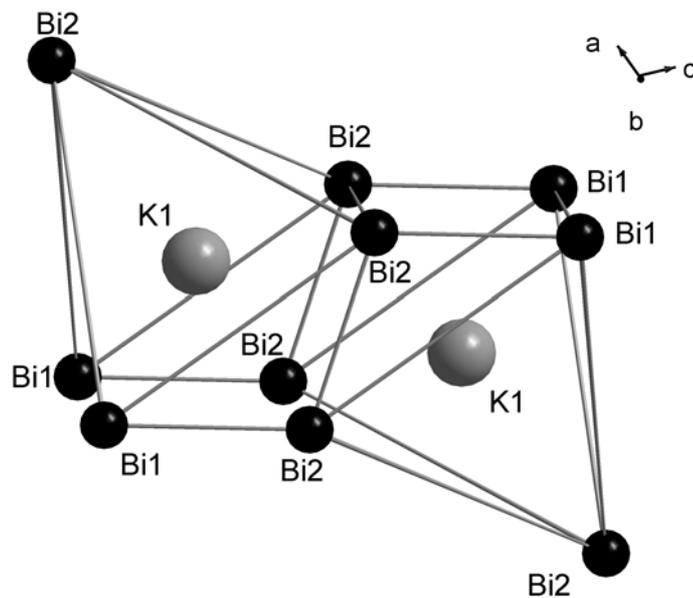


Abb. 7.1.3: Flächenverknüpfung zweier KBi_7 -Polyeder

Das K2-Atom befindet sich in einem stark verzerrten trigonalen Prisma aus vier Bi1 und zwei Bi2-Atomen. Über eine gemeinsame Kante sind zwei dieser Polyeder miteinander verbunden.

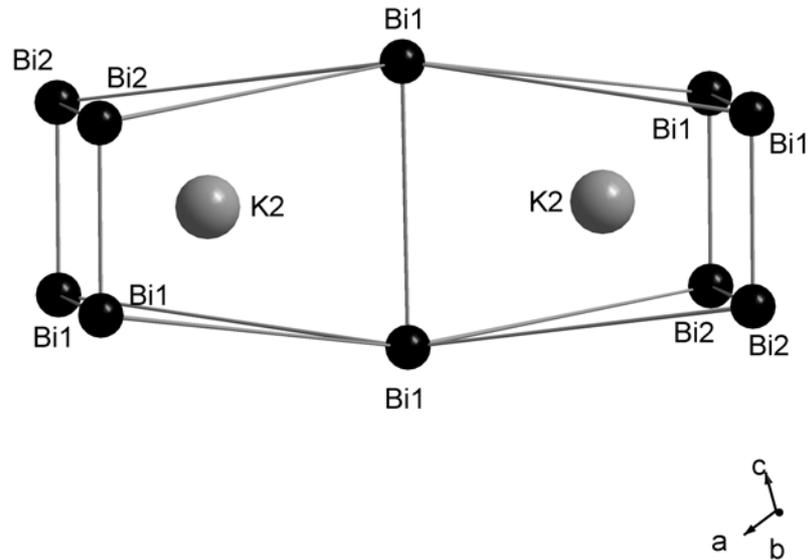


Abb. 7.1.4: Ausschnitt der K2-Umgebung der K_5Bi_4 -Struktur

Die meisten Kalium-Bismutabstände sind innerhalb dieses Polyeder mit 372(1) pm gleich, davon ausgenommen sind die Distanzen zwischen dem K2 und den Bi1-Atomen der Verknüpfungskante, die mit 374(1) und 379(7) pm etwas länger sind.

Das K3-Atom befindet sich im Zentrum eines planaren Rechtecks, mit einem Kalium-Bismutabstand von 354(1) pm. Erweitert man die Koordinationssphäre auf 525(5) pm, so ergeben sich zwei verzerrte, flächenverknüpfte, trigonale Prismen aus Bi-Atomen.

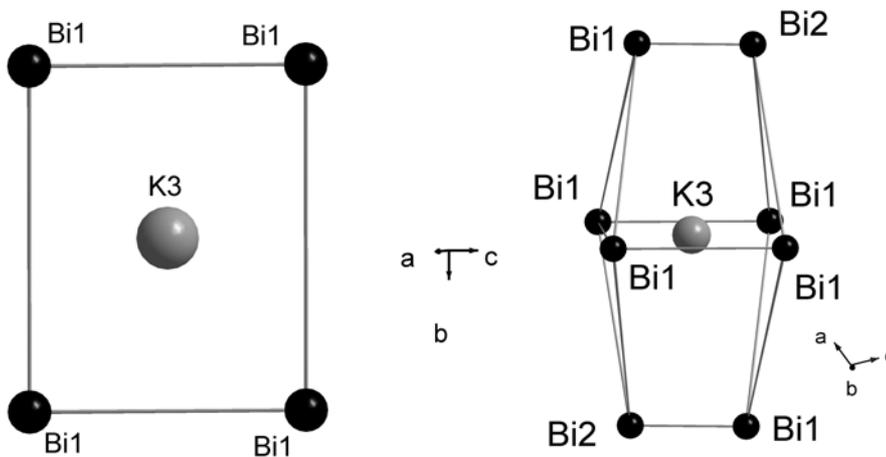


Abb. 7.1.5: K3-Umgebung der K_5Bi_4 -Struktur

Die K2/K3-Polyeder sind in [100]-Richtung in folgender Weise miteinander verknüpft:

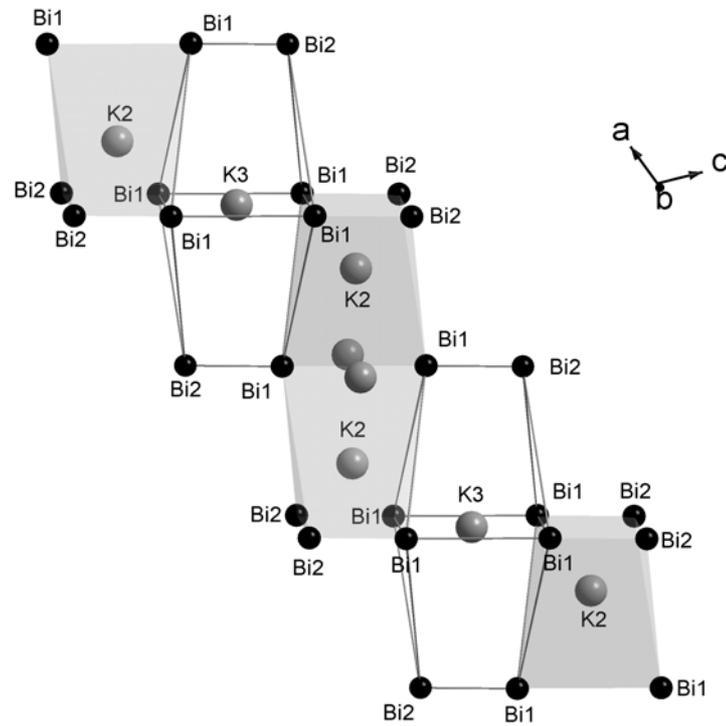


Abb. 7.1.6: Verknüpfung der Bismutpolyeder um K2 und K3 in [100]-Richtung

Diese Stränge werden durch die Bismutpolyeder um K1 voneinander getrennt.

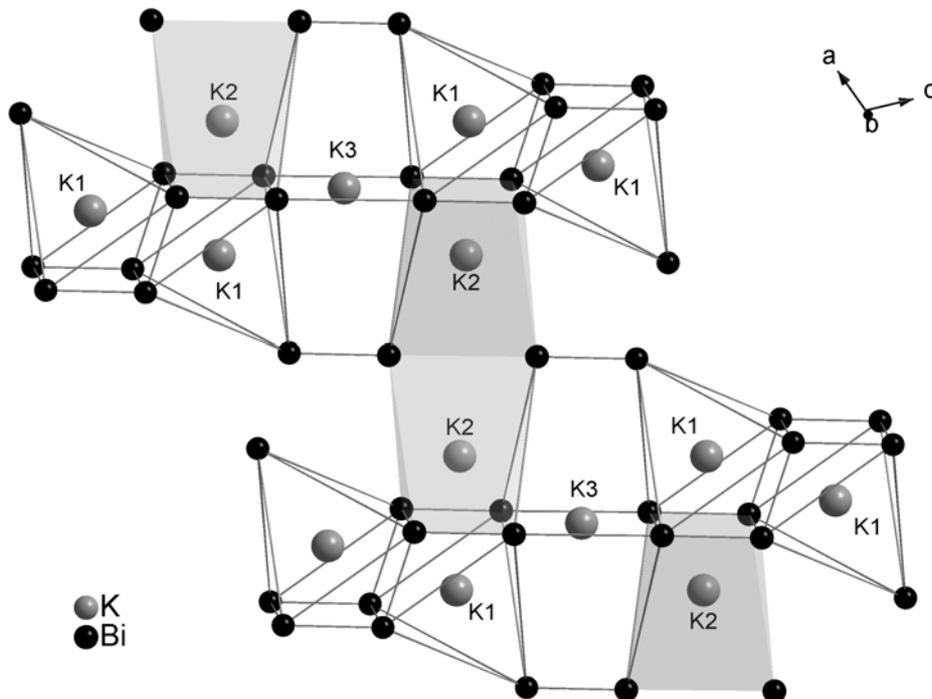


Abb. 7.1.7: Verknüpfung der Bismutpolyeder in der (101)-Ebene

Die Bismutteilstruktur enthält noch Lücken, die jedoch unbesetzt bleiben.

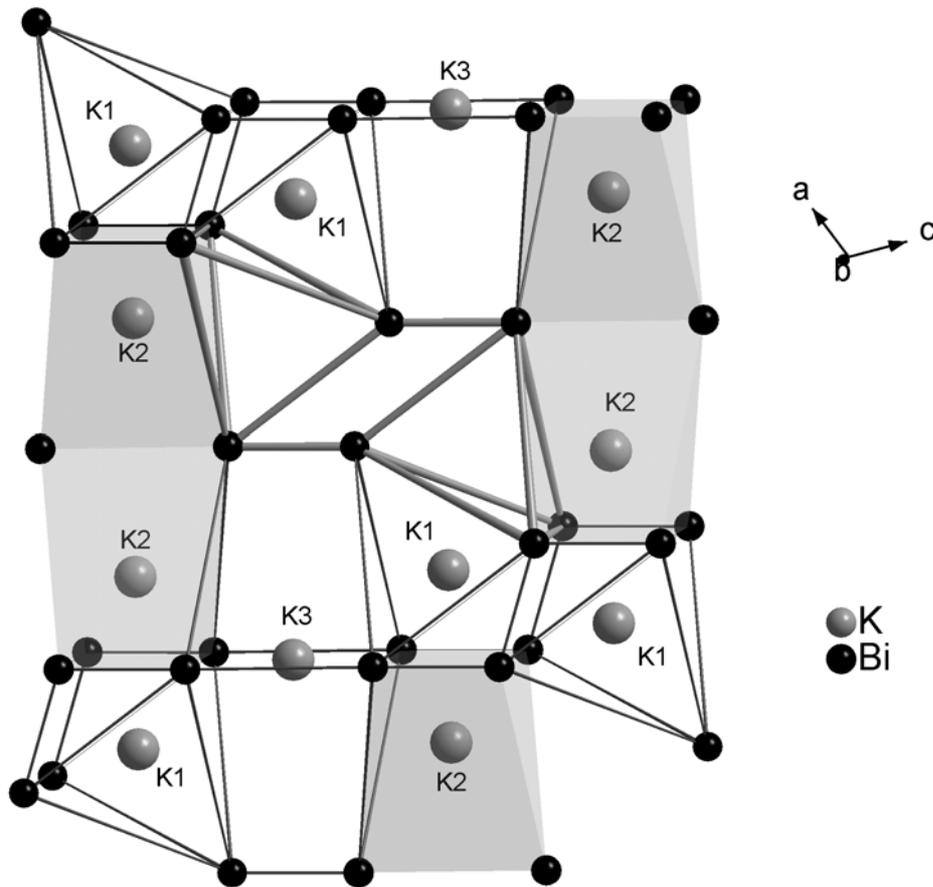


Abb. 7.1.8: Ausschnitt aus der K_5Bi_4 -Struktur. Die unbesetzten Bismutpolyeder sind durch dicke, graue Bindungen gekennzeichnet

Weitere Auffüllvarianten dieser Struktur sind jedoch aufgrund der Nähe der Lücke zu den K1- und K2-Atomen und der damit verbundenen Abstoßung nicht denkbar. Aus dem gleichen Grund besetzt das K3-Atom auch nicht das verzerrte, trigonale Prisma aus Bismutatomen, sondern ist zur Mitte der Vierecksfläche hin verschoben.

Die Ansicht der (110)-Ebene zeigt kantenverknüpfte Doppelschichten von verzerrten, trigonalen Prismen aus Bismutatom um das K2-Atom, wobei der entstehende Zwischenraum durch das K3 Atom gefüllt wird. Diese Doppelschichten werden wiederum durch eine weitere Doppelschicht aus zweifach überkappten, quadratischen Pyramiden aus Bismut um das K1-Atom getrennt. Durch diese Verknüpfung kommt es zu zwei Versetzungen, die eine primitive Packung der trigonalen Prismen der zwei nachfolgenden Doppelschichten sowohl in [100]- als auch in [010]-Richtung verhindern.

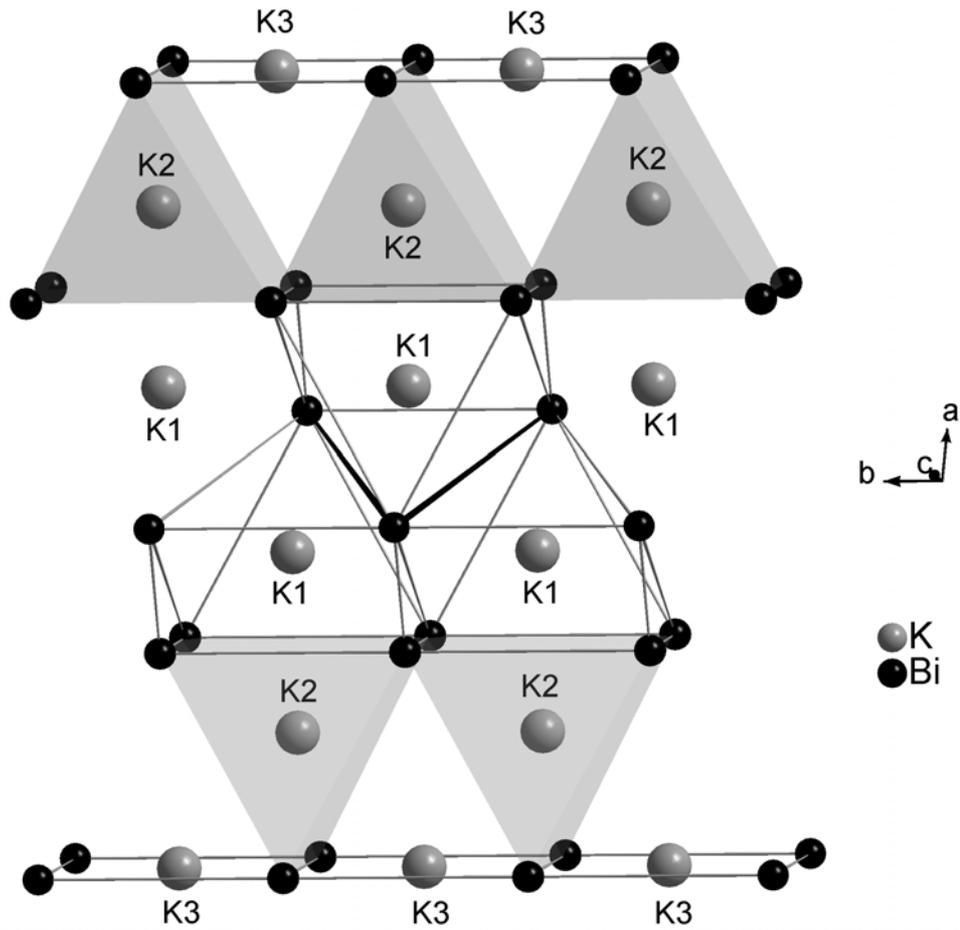


Abb. 7.1.9: (110)-Ebene der K_5Bi_4 -Struktur. Die Verknüpfungskanten zwischen den überkappten, quadratischen Pyramiden aus Bismutatomen um die K1-Atome sind durch dicke, schwarze Bindungen gekennzeichnet.

Zusammenfassung/Abstract

Zur Aufklärung des Phasensystems Kalium/Quecksilber/Sauerstoff wurden ausgewählte Zusammensetzungen auf den quasibinären Schnitten K_2O -HgO und K_2O -„Hg₂O“ bei unterschiedlichen Temperaturen umgesetzt. Thermodynamisch kontrollierte Reaktionen führten stets zur einzigen ternären Verbindung K_2HgO_2 , niedrigere Umsetzungstemperaturen zu Zwischenprodukten, deren Bildung von den Edukten, der Reaktionsdauer und dem Temperaturverlauf abhängig ist. Zudem wurde die Kristallstruktur des Trialkalimetallpniktids K_3Bi auch durch Hochtemperaturmessungen in dem neuen Strukturmodell in $P6_3cm$ bestätigt. Cs_3As konnte synthetisiert und durch Einkristallstrukturanalyse als isotype Verbindung zum K_3Bi charakterisiert werden. Bandstrukturrechnungen zeigen eine sehr kleine Bandlücke dieser stark feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen. Für K_3Bi , Cs_3As und Na_3Bi konnte eine kubische Hochtemperaturmodifikation nachgewiesen werden. Ausgehend von den Trialkalimetallpniktiden (A_3B -Phasen) wurden Versuche unternommen, die Alkalimetalle partiell durch Erdalkalimetalle zu substituieren (AEB-Phasen). Durch Kombination bekannter Arbeiten mit eigenen Ergebnissen (Einkristallstrukturanalyse von $KCaBi$ und $NaBaBi$) konnte ein Modell zur Strukturvorhersage dieser Verbindungsklasse entwickelt werden.

Several reactions on the quasi-binary lines K_2O - HgO and K_2O - "Hg₂O" of the system potassium/mercury/oxygen were carried out at different temperatures. The thermodynamically controlled reactions led always to the only known ternary compound K_2HgO_2 . The results of lower temperature reactions were intermediate products, depending on the used educts, the reaction time and the temperature gradient. Moreover the crystal structure measurements of the trialkalipnictide K_3Bi , at room and higher temperature, confirmed the crystal structure in the new structure model $P6_3cm$. Cs_3As , which is isotypic to K_3Bi , was also synthesized and characterized by single crystal structure determination. The band structure calculation show a very small band - gap for these highly air sensitive compounds. For K_3Bi , Cs_3As and Na_3Bi a cubic high temperature modification could be proven. Based on the trialkalipnictids (A_3B -compounds) the exchange of two alkali metals by an alkaline-earth metal led to the group of AEB-compounds. Single crystals of $KCaBi$ and $NaBaBi$ were synthesized and characterized. By combination of known compositions and experimental results a model for structure forecasts was developed.