

# **Darstellung neuer Alkalioxomanganate über die Azid/Nitrat-Route und Hochdruck- Hochtemperaturuntersuchungen an Sulfiden und Seleniden von Elementen der 14. und 15. Gruppe**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von  
**Steffen Pfeiffer**  
aus Mössingen

Hauptberichter:

Prof. Dr. Dr. h. c. M. Jansen

Mitberichter:

Prof. Dr. Th. Schleid

Tag der mündlichen Prüfung:

8. April 2009

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2009



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>ALLGEMEINER TEIL.....</b>	<b>8</b>
<b>2.1</b>	<b>Apparaturen und Arbeitstechniken.....</b>	<b>8</b>
2.1.1	Arbeiten unter Inertbedingungen.....	8
2.1.1.1	Vakuum- und Schutzgasanlage.....	8
2.1.1.2	Handschuhkasten.....	10
2.1.2	Reaktionen über die Azid/Nitrat-Route.....	10
2.1.3	Kristallzucht.....	11
2.1.4	Hochtemperatureinrichtungen.....	11
2.1.5	Hochdruck-Apparaturen.....	11
2.1.5.1	Piston-Zylinder-Pressen.....	11
2.1.5.2	BELT-Pressen.....	14
2.1.5.3	Multianvil-Pressen.....	17
<b>2.2</b>	<b>Analysenmethoden.....</b>	<b>19</b>
2.2.1	Röntgenbeugung an Pulvern.....	19
2.2.1.1	Labordiffraktometer.....	19
2.2.1.2	Heizguinier.....	20
2.2.1.3	Synchrotronmessungen.....	20
2.2.1.4	Strukturlösung und -verfeinerung aus Pulverdaten.....	20
2.2.2	Röntgenbeugung an Einkristallen.....	21
2.2.2.1	Präzessions-Verfahren.....	21
2.2.2.2	Vier- und Dreikreisdiffraktometer.....	21
2.2.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	22
2.2.4	Thermische Analyse.....	22
2.2.5	Messung der spezifischen Wärme.....	22
2.2.6	Infrarot-Spektroskopie.....	23
2.2.7	Raman-Spektroskopie.....	23
2.2.8	Messung der elektrischen Eigenschaften.....	23
2.2.9	Messung der magnetischen Eigenschaften.....	23
<b>3</b>	<b>SPEZIELLER TEIL.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1</b>	<b>Ausgangsverbindungen.....</b>	<b>24</b>
3.1.1	Kalium-, Rubidium- und Cäsiumazid.....	24
3.1.2	Mangan(II)-oxid, MnO.....	25
3.1.3	Natriumoxid, Na <sub>2</sub> O.....	25
<b>3.2</b>	<b>Alkalioxomanganate über die Azid/Nitrat-Route.....</b>	<b>26</b>
3.2.1	Einleitung.....	26
3.2.2	Zweiwertige Oxomanganate der Alkalimetalle.....	27
3.2.3	Na <sub>2</sub> MnO <sub>2</sub> .....	28
3.2.3.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung.....	28
3.2.3.2	Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung.....	29
3.2.3.3	Magnetische Eigenschaften.....	36
3.2.4	Na <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	38
3.2.4.1	Darstellung.....	38
3.2.4.2	Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung.....	39
3.2.5	Dreiwertige Oxomanganate der Alkalimetalle.....	43
3.2.6	RbMnO <sub>2</sub> .....	43
3.2.6.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung.....	44
3.2.6.2	Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung.....	45
3.2.6.3	Magnetische Eigenschaften.....	49
3.2.7	Rb <sub>6</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .....	50
3.2.7.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung.....	51

3.2.7.2	Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung .....	52
3.2.7.3	Magnetische Eigenschaften .....	55
3.2.8	Gemischivalente Oxomanganate(II,III) der Alkalimetalle .....	56
3.2.9	$K_{29}Mn_{17}O_{34}$ ( $K_{1,706}MnO_2$ ) .....	57
3.2.9.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersu chung .....	57
3.2.9.2	Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung .....	58
3.2.9.3	Magnetische Eigenschaften .....	65
3.2.10	$Rb_{11}Mn_8O_{16}$ ( $Rb_{1,375}MnO_2$ ) .....	66
3.2.10.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersu chung .....	66
3.2.10.2	Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung .....	67
3.2.10.3	Magnetische Eigenschaften .....	74
3.2.11	$Cs_4Mn_3O_6$ ( $Cs_{1,333}MnO_2$ ) .....	75
3.2.11.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersu chung .....	75
3.2.11.2	Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung .....	76
3.2.11.3	Magnetische Eigenschaften .....	81
3.2.12	$A_{2-x}MnO_2$ , (A = K, Rb, Cs) – vergleichende Betrachtungen .....	82
<b>3.3</b>	<b>Hochdruck- Hochtemperatursynthese von <math>Na_6MnO_4</math> .....</b>	<b>84</b>
3.3.1	Einleitung .....	84
3.3.2	Darstellung von $Na_6MnO_4$ .....	84
3.3.3	Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung .....	84
3.3.4	Strukturbeschreibung .....	86
<b>3.4</b>	<b>Hochdruck/Hochtemperatur Untersuchungen an Verbindungen mit freiem Elektronenpaar .....</b>	<b>88</b>
3.4.1	Einleitung .....	88
3.4.2	Zinn(II)-sulfid, $SnS$ .....	91
3.4.2.1	Durchführung der Hochdruckexperimente .....	91
3.4.2.2	Ergebnisse der Hochdruckversuche .....	91
3.4.3	Arsen(III)-sulfid, $As_2S_3$ .....	93
3.4.3.1	Durchführung der Hochdruckexperimente .....	94
3.4.3.2	Ergebnisse der Hochdruckexperimente .....	95
3.4.4	Arsen(V)-sulfid, $As_2S_5$ .....	98
3.4.4.1	Durchführung der Hochdruckversuche .....	98
3.4.4.2	Ergebnisse der Hochdruckexperimente .....	99
3.4.5	Antimon(III)-sulfid, $Sb_2S_3$ .....	101
3.4.5.1	Durchführung der Hochdruckexperimente .....	102
3.4.5.2	Ergebnisse der Hochdruckexperimente .....	103
3.4.6	Antimon(V)-sulfid, $Sb_2S_5$ .....	104
3.4.6.1	Durchführung der Hochdruckexperimente .....	104
3.4.6.2	Ergebnisse der Hochdruckexperimente .....	104
3.4.7	Bismut(III)-sulfid, $Bi_2S_3$ .....	106
3.4.7.1	Durchführung der Hochdruckexperimente .....	107
3.4.7.2	Ergebnisse der Hochdruckexperimente .....	108
3.4.7.3	Strukturbestimmung .....	109
3.4.7.4	Strukturbeschreibung .....	111
3.4.8	Zinn(II)-selenid, $SnSe$ .....	114
3.4.8.1	Durchführung der Hochdruckexperimente .....	114
3.4.8.2	Ergebnisse der Hochdruckexperimente .....	114
3.4.8.3	Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung .....	115
3.4.9	Arsen(III)-selenid, $As_2Se_3$ .....	122
3.4.9.1	Durchführung der Hochdruckexperimente .....	123
3.4.9.2	Ergebnisse der Hochdruckversuche .....	124
3.4.9.3	Röntgenbeugung an Pulvern .....	126
3.4.9.4	Strukturbestimmung und –beschreibung der $\beta$ -Phase .....	126
3.4.9.5	Berechnungen der Gitterenergie .....	130
3.4.9.6	Indizierung der $\gamma$ -Phase .....	131
3.4.9.7	Ergebnisse .....	132
3.4.10	Antimon(III)-selenid, $Sb_2Se_3$ .....	133
3.4.10.1	Durchführung der Hochdruckexperimente .....	133
3.4.10.2	Ergebnisse der Hochdruckexperimente .....	134
3.4.11	Bismuth(III)-selenid, $Bi_2Se_3$ .....	135
3.4.11.1	Durchführung der Hochdruckexperimente .....	136

3.4.11.2	Ergebnisse der Hochdruckexperimente .....	136
<b>4</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>140</b>
<b>5</b>	<b>ABSTRACT.....</b>	<b>146</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>152</b>
<b>7</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>157</b>
7.1	Danksagung.....	157
7.2	Lebenslauf .....	158
7.3	Liste der Publikationen .....	159

# 1 Einleitung

Im Rahmen dieser zweigeteilten Dissertation sollten zum einen neue Alkalioxomanganate über die Azid/Nitrat-Route<sup>[1]</sup> dargestellt werden, sowie im zweiten Teil das Verhalten von verschiedenen Verbindungs- und Strukturtypen bei hohen Drücken und Temperaturen untersucht werden.

Die Entwicklung der Azid/Nitrat-Route vor wenigen Jahren ermöglichte die einfache Synthese neuer, aus den binären Oxiden unzugänglicher ternärer Alkalioxometallate. Die besondere Stärke der neuen Syntheseroute liegt vor allem in der kontrollierbaren Darstellung von gemischtvalenten Verbindungen, wie z. B. durch die Synthese von  $\text{Na}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ <sup>[2]</sup>,  $\text{Na}_8\text{Cu}_5\text{O}_{10}$ <sup>[2]</sup>,  $\text{Na}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{10}$ <sup>[3]</sup>,  $\text{Na}_7\text{Co}_2\text{O}_6$ <sup>[4]</sup> und  $\text{Na}_9\text{Co}_2\text{O}_7$ <sup>[5]</sup> belegt wird. Die genaue Einstellung der Oxidationsstufen der Übergangsmetalle erfolgt dabei über die Variation des Azid/Nitrat-Verhältnisses. Wie Untersuchungen zum Reaktionsverlauf bzw. einfache thermodynamische Überlegungen zeigen<sup>[6]</sup>, lassen sich außerdem solche Oxometallate mit einem hohen Alkali-metall/Übergangsmetall-Verhältnis und maximaler Reduktion des Übergangsmetalls leicht über die Azid/Nitrat-Route darstellen. Im ersten Teil der Dissertation wird die Synthese neuer Alkalioxomanganate über die Azid/Nitrat-Route behandelt. Der Schwerpunkt dabei lag auf der Synthese von Oxomanganaten mit Mangan in niedrigen Oxidationsstufen, sowie in der Synthese von gemischtvalenten Verbindungen. Alle neu erhaltenen Phasen sollten strukturell aufgeklärt und ihre physikalischen Eigenschaften soweit möglich bestimmt werden.

Über das Verhalten von binären Sulfiden und Seleniden von Elementen der 14. und 15. Gruppe bei hohen Drücken und hohen Temperaturen ist in der Literatur relativ wenig bekannt. Viele binäre Verbindungen von z. B.  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  weisen ein freies, ungebundenes Elektronenpaar auf. Die Bedeutung von solchen Verbindungen hat in den letzten Jahren aufgrund ihrer strukturellen Eigenschaften stark zugenommen. So kann die systematische Ausrichtung der Elektronenpaare entlang bestimmter Richtungen Ausgangspunkt für die Entstehung offener Gerüststrukturen sein, etwa wenn die freien Elektronenpaare alle in Richtung eines Hohlraums zeigen<sup>[7-10]</sup>. Ebenso häufig anzutreffen sind Elektronenpaare, die den Raum zwischen zwei Schichten füllen, was die Ausbildung ausgeprägt zweidimensionaler Anordnungen zur Folge hat<sup>[11-13]</sup>. Eine wichtige Rolle spielen freie Elektronenpaare ebenfalls in der Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften solcher Verbindungen. Aufgrund der großen Anisotropie in der atomaren Umgebung, weisen diese Verbindungen oft eine starke Polarisierbarkeit<sup>[14]</sup> auf, welche zu besonderen physikalischen Eigenschaften, wie Ferro- oder Piezoelektrizität führen kann<sup>[15, 16]</sup>. Ebenfalls eine Rolle spielen die freien Elektronenpaare bei temperaturinduzierten Phasenumwandlungen<sup>[17, 18]</sup>, und in einigen Fällen auch bei druckinduzierten Umwandlungen wie z. B. bei Blei oder Bismut<sup>[19, 20]</sup>. Falls eine druckinduzierte „De-

---

lokalisierung“ des freien Elektronenpaares möglich ist, könnte dies zu „metallischem“ Verhalten bzw. zur „metallischen“ Leitfähigkeit führen, da dann z. B. das Valenzband, welches das freie Elektronenpaar enthält, mit dem Leitungsband überlappen könnte. Theoretische Berechnungen besagen, dass durch hohe Drücke neue elektronische Eigenschaften in Festkörpern hervorgerufen werden können. Vor dem Hintergrund dieser Erwartungen sollte im zweiten Teil der Dissertation das Verhalten von Sulfiden und Seleniden von Elementen der 14. und 15. Gruppe bei hohen Drücken und hohen Temperaturen untersucht werden.

## 2 Allgemeiner Teil

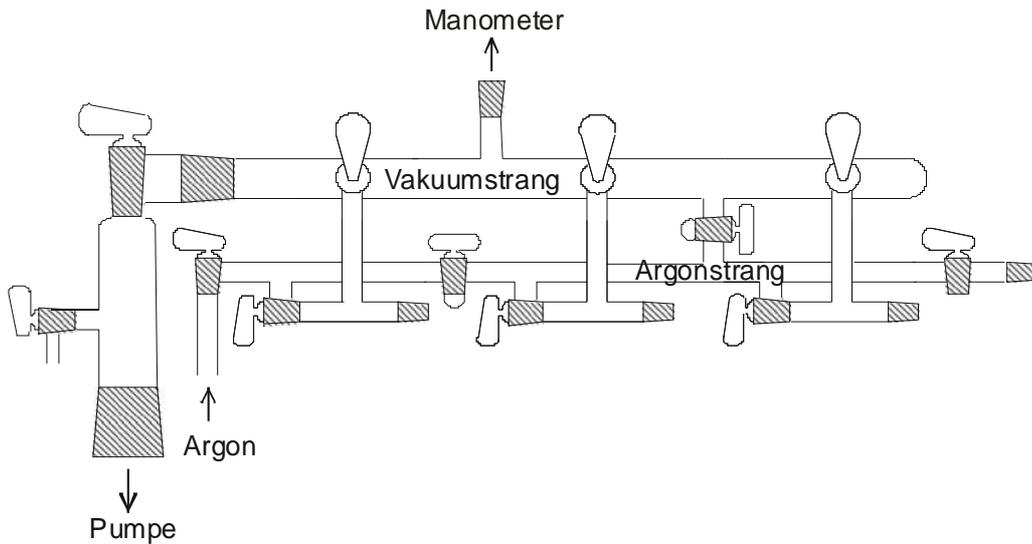
### 2.1 Apparaturen und Arbeitstechniken

#### 2.1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Viele der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Ausgangsverbindungen oder deren Gemenge, sowie fast alle dargestellten Verbindungen sind extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit und/oder Sauerstoff. Daher wurden solche Substanzen in einer Schutzgasanlage oder in einem Handschuhkasten gehandhabt.

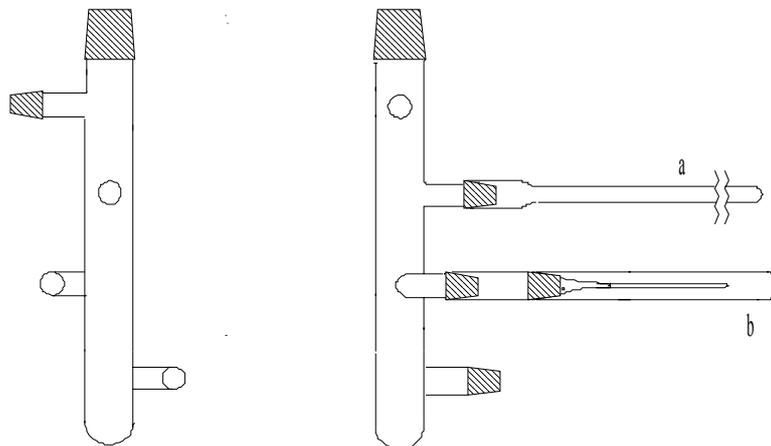
##### 2.1.1.1 Vakuum- und Schutzgasanlage

Die Schutzgasanlage besteht aus einer Gasreinigungsanlage für Argon, einer Vakuumstrecke, einer Gasstrecke und aus einem Verteiler, an den die jeweiligen Arbeitsapparaturen angeschlossen werden. Vor dem Gebrauch wird Argon 5.0 (Tiefentemperaturservice, Max-Planck-Institute Stuttgart) über eine Kupferleitung in einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler zwecks Durchflusskontrolle geleitet. Von dort aus wird es über ein Metallüberdruckventil durch vier Trockentürme geführt, die nacheinander Blaugel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb (Porenweite 3 Å) und Phosphorpentoxid auf einem inerten Trägermaterial (Sicapent, Fa. Merck) enthalten. Diese Anordnung entfernt Feuchtigkeitsspuren aus dem Schutzgas. Die in Abbildung 2.1 dargestellte Apparatur aus Duranglas ist an eine Drehschieberölpumpe (Typ RD 4, Fa. Vacuubrand) angeschlossen. Die Güte des Vakuums wird durch ein Pirani-Manometer (Thermovac TM 20, Fa. Leybold) mit dem Meßbereich  $10^{-3}$ - $10^3$  mbar kontrolliert. Zur Suche von Undichtigkeiten in Glasgeräten wird ein Hochfrequenzvakuumprüfer (VP 201, Fa. G. Lauer) eingesetzt. Apparaturen, die mit einem der Abgriffe über Glasspiralen und Glaswinkel verbunden sind, können evakuiert werden und mit Schutzgas, das die Gasreinigungsanlage passiert hat, wieder geflutet werden. Die Schliffverbindungen werden mit Silicofett (Fa. Wacker) abgedichtet. Vor dem Gebrauch werden die benötigten Geräte durch Ausheizen mit der Flamme eines Erdgasbrenners im Vakuum und zwischenzeitliches Spülen mit Argon gründlich gereinigt.



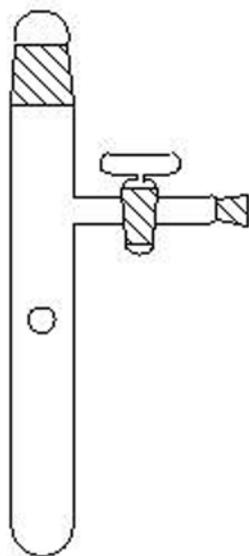
**Abbildung 2.1: Vakuumschutzgasanlage.**

Die wichtigsten Arbeiten unter Inertbedingungen werden in Standardumfüllapparaturen (Abbildung 2.2) oder Oxidationsrohren (Abbildung 2.3) durchgeführt, die auf der von Schlenk<sup>[21]</sup> entwickelten Technik zur Handhabung empfindlicher Substanzen basieren. Die Apparaturen ermöglichen die Homogenisierung von Substanzen unter Zuhilfenahme ausgeheizter Glasstäbe, Portionierung durch Einschmelzen in Glasampullen (5-10 mm Durchmesser) (s. a in Abbildung 2.2). Daneben besteht die Möglichkeit, Glaskapillaren für Röntgenaufnahmen zu füllen (s. b in Abbildung 2.2).



**Abbildung 2.2: Umfüllapparat (obere Schliche: NS 29, übrige Schliche NS 14,5).**

Sollen Edukte getrocknet werden oder Reaktionsmischungen in Öfen vorreagieren, benutzt man das in Abbildung 2.3 skizzierte Oxidationsrohr. Generell werden alle Arbeiten an geöffneten Apparaturen unter strömendem Argon durchgeführt.



**Abbildung 2.3: Oxidationsrohr (Länge ca. 40 cm, Durchmesser ca. 3-4 cm).**

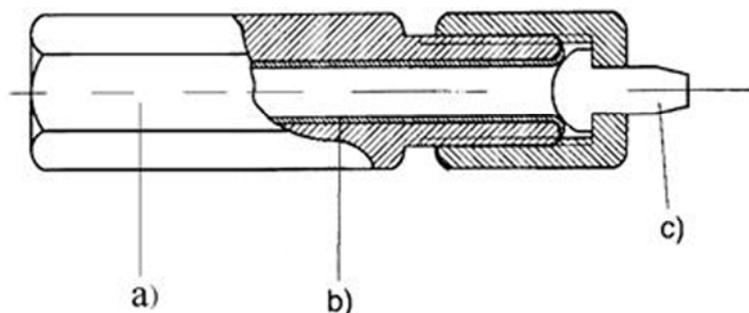
### 2.1.1.2 Handschuhkasten

Arbeitsschritte, die sich nicht an der Schutzgasanlage durchführen lassen, wie zum Beispiel das Anfertigen von Reaktionspreßlingen oder das Präparieren von KBr-Tabletten für IR-Messungen, lassen sich meist in einem Handschuhkasten bewältigen. Zur Verfügung stand hierzu der Handschuhkasten MB 200 (Fa. M. Braun). Die Reinigung des Schutzgases erfolgt durch Umwälzen über ein Molekularsieb und einen Kupferkontakt. Die Güte des Schutzgases lässt sich anhand von Gasanalysatoren beurteilen. Der Sauerstoffgehalt sollte unter 0,5 ppm liegen und der Wassergehalt unter 0,2 ppm. Das Ein- und Ausbringen der Gerätschaften und Substanzen erfolgt über eine evakuierbare Schleuse.

### 2.1.2 Reaktionen über die Azid/Nitrat-Route

Unabhängig vom jeweils bearbeiteten System sind die Arbeitsschritte bei der Synthese von ternären Oxiden der Alkalimetalle über die Azid/Nitrat-Route stets die gleichen: Die eingewogenen Reaktanden, Alkalimetallazid, -nitrat oder -nitrit sowie das jeweilige binäre Oxid als Reaktionspartner werden sorgfältig miteinander vermengt und in einer Kugelmühle zerkleinert. Das Gemenge der Reaktanden (0,2-1,0 g) wird zu Preßlingen ( $\varnothing$  6-13 mm, 3 GPa) verdichtet. Diese werden in die Reaktionstiegel (Abbildung 2.4) überführt und unter Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) 10-20 h bei 120-150 °C getrocknet. Die Tiegel werden anschließend unter trockenem Argon mit einem Drehmomentschlüssel (20-30 Nm) verschraubt. Die Temperaturführung ist im Einzelfall zu optimieren. Es hat sich jedoch generell als günstig erwiesen, bei der

Zersetzungstemperatur des jeweiligen Azides die Aufheizgeschwindigkeit gering ( $2-5 \text{ Kh}^{-1}$ ) zu halten.



**Abbildung 2.4: Reaktionstiegel. a) Tiegel (Sechskant, Stahl 9S29-K), b) Innenauskleidung (Cu, Ag), c) Stopfen (Cu, Ag).**

### 2.1.3 Kristallzucht

Zur Kristallzucht wurden die Reaktionsprodukte im Handschuhkasten zu Pillen ( $\text{\O} 6-13 \text{ mm}$ ) gepresst und in geschlossenen Silbertiegeln, ihrerseits in Glasampullen unter Argon eingeschmolzen,  $500-2000 \text{ h}$  bei ausgewählten Temperaturen getempert. Zur Strukturlösung geeignete Einkristalle wurden im Handschuhkasten unter dem Mikroskop ausgesucht, und mit ausgezogenen Glasfäden ( $\text{\O} 0,1 \text{ mm}$ ) in Glaskapillaren ( $\text{\O} 0,3 \text{ mm}$ ) überführt und abgeschmolzen.

### 2.1.4 Hochtemperatureinrichtungen

Mittels Widerstands-Röhrenöfen mit Kanthal-Drahtwicklung (Fa. Reetz) lassen sich Temperaturen von bis zu  $1000^\circ\text{C}$  erreichen. Die Temperaturregelung geschieht mit Steuereinheiten (Fa. Eurotherm), wobei die Temperaturüberwachung mit Ni-CrNi-Thermoelementen erfolgt.

### 2.1.5 Hochdruck-Apparaturen

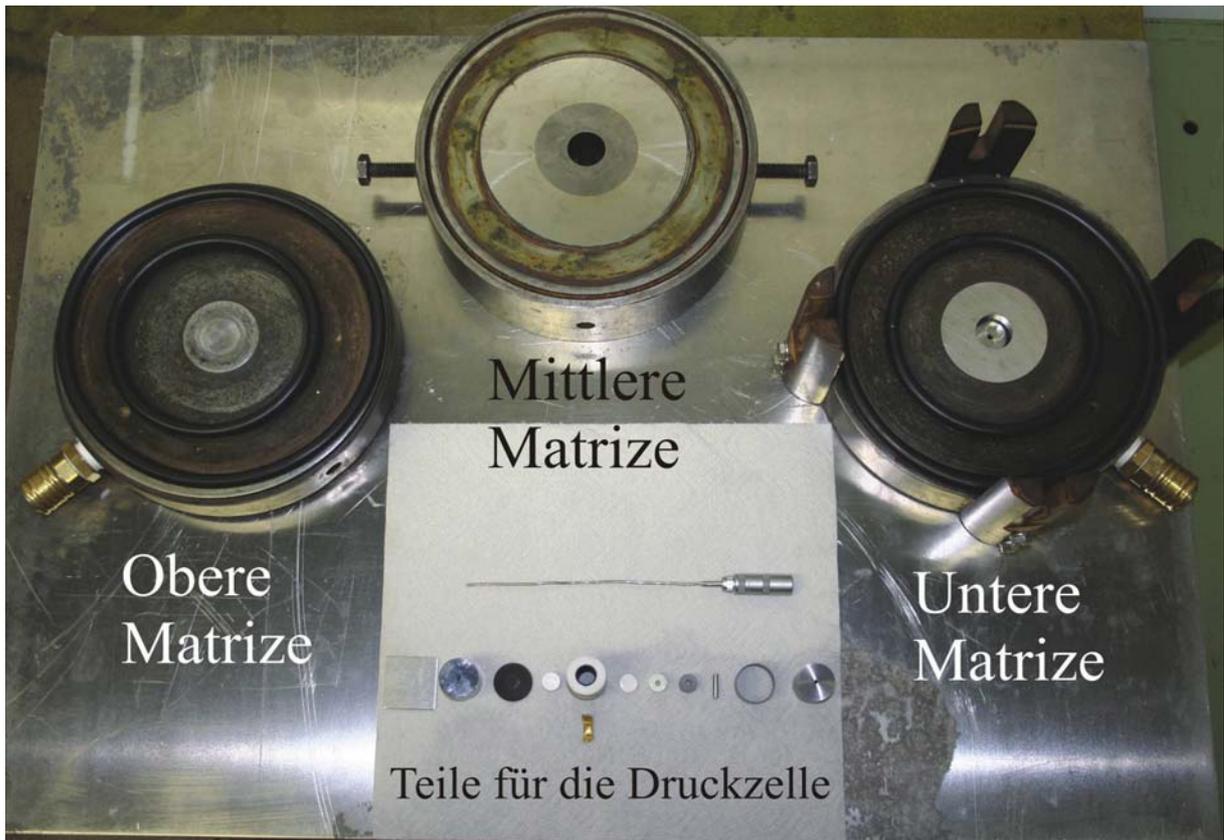
#### 2.1.5.1 Piston-Zylinder-Pressen

Für Experimente mit Drücken bis zu  $2 \text{ GPa}$  und Temperaturen bis  $950^\circ\text{C}$  stand eine nach W. Johannes<sup>[22]</sup> modifizierte Piston-Zylinder-Pressen zur Verfügung (siehe Abbildung 2.5). Es handelt sich um eine Stahlkonstruktion, bei der zwei Stempel aus Hartmetall (Wolframcarbid) über ein hydraulisches System (Öl) gegeneinander gedrückt werden. Zwischen diesen Stempeln befindet sich die Probe, umgeben von Kochsalz als plastischem Druckmedium, wodurch

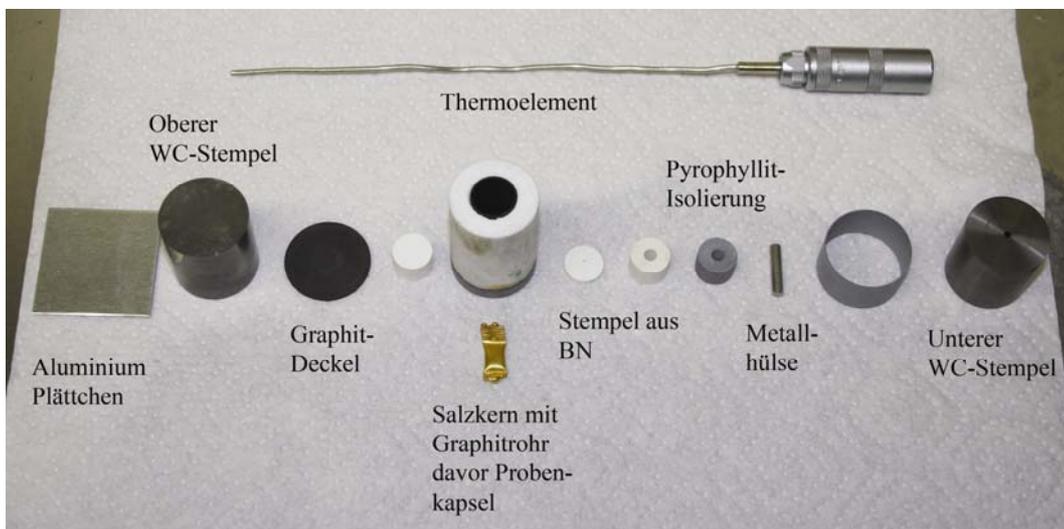
trotz uniaxial aufgebrachter Last eine quasihydrostatische Druckübertragung erreicht wird (siehe Abbildung 2.6). Das maximale Probenvolumen beträgt  $60 \text{ mm}^3$ . Die Druckzelle, in deren Mitte sich die Probe befindet, wird in eine Matrize eingebaut, deren Kern aus Wolframcarbid besteht, und dieser wiederum von Ringen aus gehärtetem Stahl umgeben ist. Die Aufheizung der Probe erfolgt durch elektrische Widerstandsheizung mittels eines die Probe umgebenden dünnen Graphitrohres. Die Temperaturmessung bzw. Temperaturregulierung erfolgt über ein Mantelthermoelement aus Ni-CrNi, welches nahe der Probe positioniert wird.



**Abbildung 2.5: Piston-Zylinder-Pressen für Drücke bis 2 GPa und Temperaturen bis  $950^\circ\text{C}$ .**



**Abbildung 2.6:** Bild der oberen, mittleren und unteren Matrize und den notwendigen Teilen für den Einbau der Probe.



**Abbildung 2.7:** Ausschnitt mit den notwendigen Teilen für den Einbau der Probe.

### 2.1.5.2 BELT-Pressen

Zur Erzeugung von Drücken von bis zu 7 GPa und Temperaturen bis 1200°C stand eine Presse des Typs PUS 300A (Diefenbacher GmbH) (siehe Abbildung 2.8) mit BELT-Modul zur Verfügung. Das eingesetzte Probenvolumen beträgt ca. 45-50 mm<sup>3</sup>. Im BELT-Modul wird die Kraft von zwei Stempeln aus Wolframcarbid uniaxial auf ein unter Normaldruck festes Druckmedium, hier Pyrophyllit, übertragen. Unter Druck beginnt Pyrophyllit zu fließen und sorgt so für eine quasihydrostatische Druckverteilung. Bei dieser Presse wird die Kraft von zwei konischen Stempeln aus Wolframcarbid uniaxial über feste Medien quasihydrostatisch auf die Probe übertragen. Da dabei starke Tangentialkräfte auftreten, sind die Stempel in spezielle Stempelfassungen eingepresst. Diese bestehen aus drei konischen, kalt ineinandergepressten Stützringen aus Wolframcarbid bzw. Stahl. Der Probentigel befindet sich in der Mitte einer doppelt konisch geschliffenen Matrize aus Wolframcarbid, welche ebenfalls in zwei konische Stützringe aus Stahl kalt eingepresst ist (siehe Abbildung 2.9). Durch das Einpressen wird im Material eine Spannung erzeugt, die den Kräften beim Experiment entgegengesetzt wirkt. Dadurch wird die mechanische Belastbarkeit des Materials stark erhöht. Ein weiterer Stahlring, der von Kühlwasser durchflossen werden kann, umgibt die beiden Stützringe. Die Druckübertragung im Innern der Matrize erfolgt mittels eines Hohlzylinders aus Pyrophyllit. Der Pyrophyllit ist ein Schichtsilicat mit sehr guten quasihydrostatischen Eigenschaften. Der direkte Kontakt zwischen den Stempeln und der Wolframcarbid-Matrize wird durch zwei Konen, ebenfalls aus Pyrophyllit vermieden. Im Innern des Pyrophyllit-Hohlzylinders befindet sich eine zylindrische Graphithülse, welche als Widerstandsofen zur Aufheizung der Probe dient. Die Probe selbst befindet sich in einem verschließbaren Tiegel, welcher aus verschiedenen Materialien bestehen kann (BN, Au, Pt, Pd, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die Graphithülse wird von zwei Graphitscheiben bedeckt. Der elektrische Kontakt zwischen der Graphithülse und den Wolframcarbid-Stempeln erfolgt über zwei Molybdän-Scheibchen sowie über zwei Stahlringe, in die jeweils ein Korundscheibchen eingefasst ist. Die Korundscheiben dienen der thermischen Isolierung des Systems (siehe Abbildung 2.10).



**Abbildung 2.8:** Beltpresse mit Steuerungselektronik für Drücke bis 7 GPa und Temperaturen bis 1200°C.



Abbildung 2.9: Unterer Stempel mit Mittelstück mit Wolframcarbidge-Kern und weiterem Zubehör.

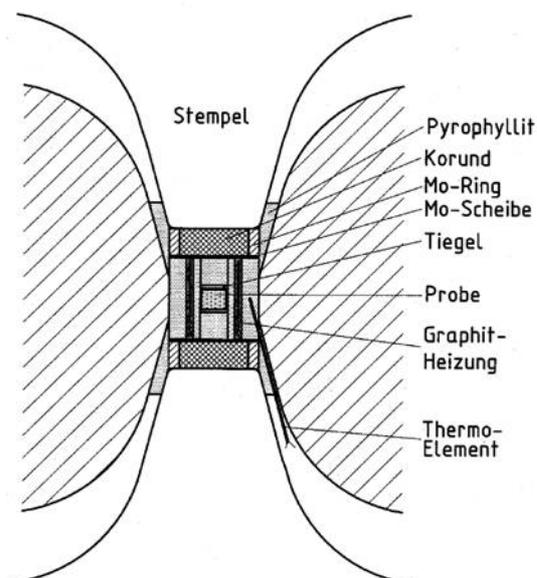


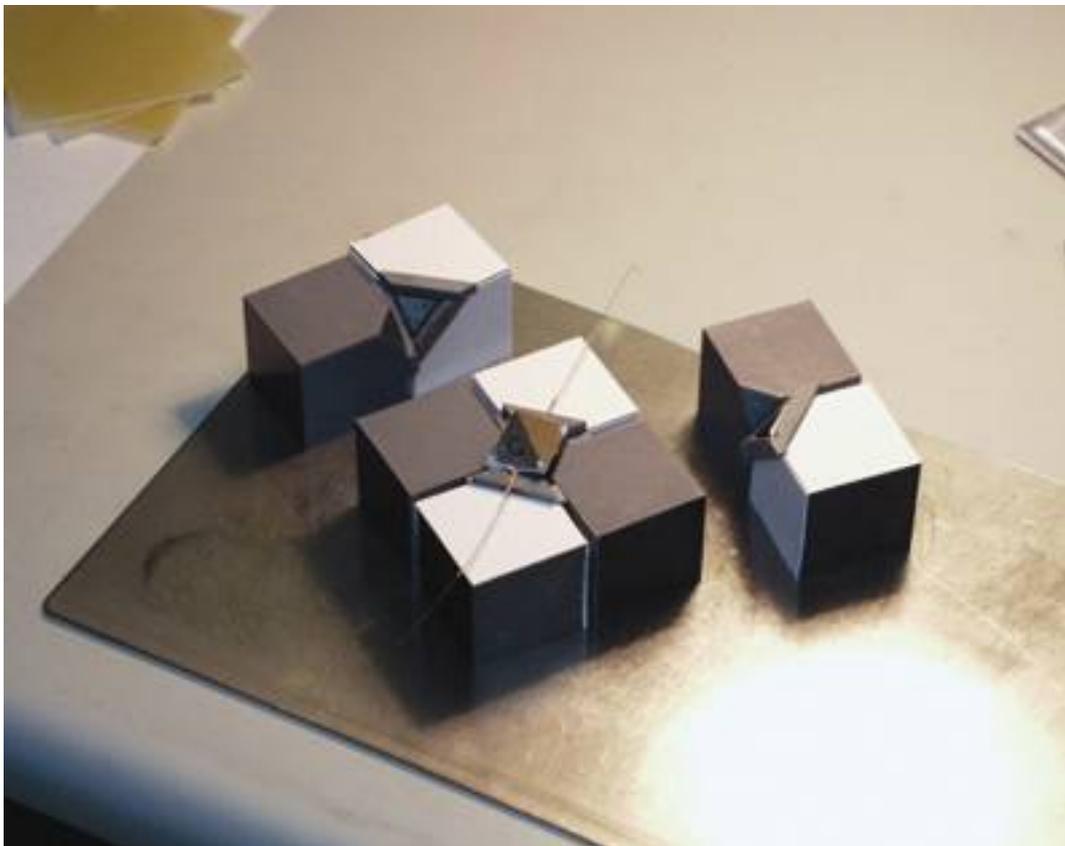
Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des BELT-Moduls mit Stempeln und integriertem Probenaufbau.

### 2.1.5.3 Multianvil-Pressen

Für Experimente mit Drücken von bis zu 27 GPa und Temperaturen bis zu 2300°C stand eine 1000-Tonnen –Hochdruckpresse (Fa. Vöggenreiter & Söhne GmbH) mit einem Multianvil sog. Walker-Modul (eine Weiterentwicklung des Typ 6/8 Multi-Anvil Moduls) zur Verfügung (siehe Abbildung 2.11). Dabei wird die Kraft, die von einer hydraulischen Presse erzeugt wird, über sechs Stempel zunächst auf die sechs Flächen eines Würfels, und im Innern des Würfels auf die acht Flächen eines MgO-Oktaeders, welcher die Probe enthält, nahezu hydrostatisch übertragen. Die zur Seite wirkenden Kräfte werden durch diese Versuchsanordnung stark minimiert. Je nach Druck beträgt das Probenvolumen zwischen 4 und 20 mm<sup>3</sup>. Die Probe befindet sich in einem verschlossenen Tiegel, der aus unterschiedlichen Materialien bestehen kann (BN, Au, Pt, Pd, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Eine LaCrO<sub>3</sub>-Hülse dient als Widerstandsofen. Der Widerstandsofen steckt in einer ZrO<sub>2</sub>-Hülse, die der thermischen Isolierung des Systems dient, und wird dann in ein durchbohrtes MgO-Oktaeder gesetzt (siehe Abbildung 2.13). Um das Oktaeder herum werden nun acht 32-mm Wolframcarbid-Würfel, bei denen je eine Ecke abgeschliffen wurde, so positioniert, dass die Dreiecksflächen der Würfel und des Oktaeders zur Deckung gelangen (siehe Abbildung 2.12). Die Kraftübertragung auf das Oktaeder erfolgt über dessen Dreiecksflächen. Die Anordnung der acht Wolframcarbidwürfel ergibt einen größeren Würfel, dessen Flächen mit Glasgewebe-Platten beklebt werden. Der so fertig präparierte Würfel wird in einem Stahlring zwischen sechs sogenannten Wedges derart positioniert, dass die Raumdiagonale des Würfels parallel zur Richtung der Presskraft ausgerichtet ist. Durch die Geometrie der Wedges wird gewährleistet, dass die von der Presse erzeugte uniaxiale Kraft gleichmäßig auf alle Flächen des Würfels und von diesem über die dreieckigen Stempelflächen auf das MgO-Oktaeder übertragen werden kann. Das so zusammengesetzte Walker-Modul wird in der Hochdruckpresse platziert. Die Bestimmung des Drucks und der Temperatur im Walker-Modul erfolgt indirekt über entsprechende Kalibrierungskurven. Zur Druckkalibrierung werden üblicherweise die Widerstandskurven von Bi, Tl, Ba und Sn in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Die Änderung des elektrischen Widerstands durch druckabhängige Phasenübergänge führt je nach verwendetem Material zu einem eindeutigen Kurvenverlauf. Zur Kalibration von Drücken größer  $\approx 15$  GPa zwingend erforderlich, aber auch bei geringeren Drücken wegen der besseren Detektierbarkeit angewendet, werden normalerweise auch die Halbleiter-Metall-Übergänge von III-V bzw. II-VI Halbleitern detektiert. So z. B. die Übergänge in ZnS ( $\approx 15,6$  GPa)<sup>[23]</sup>, GaAs ( $\approx 18,3$  GPa)<sup>[24]</sup> und GaP ( $\approx 22$  GPa)<sup>[25]</sup>. Hier handelt es sich aber teilweise nicht um strukturelle Phasenübergänge sondern oft nur um eine druckabhängige Schließung der Bandlücke. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem koaxial zum LaCrO<sub>3</sub>-Widerstandsofen eingeführten Thermoelement W-5%Re bzw. W-26%Re.



**Abbildung 2.11: Multianvil-Press, ausgestattet mit einem Walker-Modul für 32 mm WC-Würfel; einsetzbar für Drücke bis zu 27 GPa und Temperaturen bis 2500°C.**



**Abbildung 2.12: Anordnung der WC Würfel und der oktaedrischen Hochdruckzelle.**

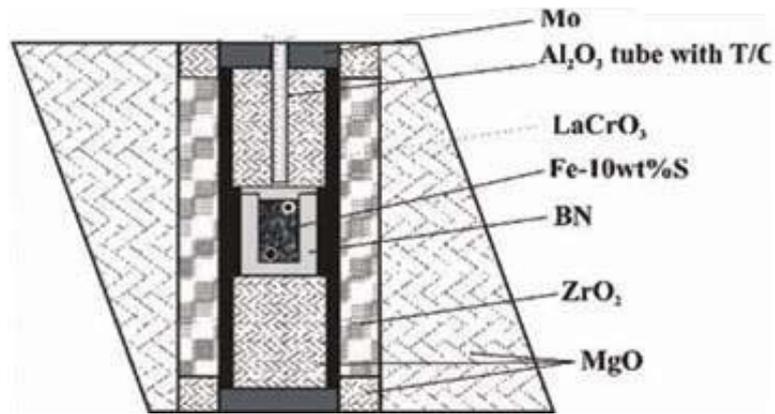


Abbildung 2.13: Schema des zusammengesetzten Oktaeders.

## 2.2 Analysenmethoden

### 2.2.1 Röntgenbeugung an Pulvern

#### 2.2.1.1 Labordiffraktometer

Für die röntgenographischen Untersuchungen an Pulvern wurden zwei automatische Pulverdiffraktometer (STADI-P, Fa. Stoe) mit fokussierendem Germaniumeinkristallmonochromator und Debye-Scherrer- (für luftempfindliche Substanzen) oder Transmissions-Geometrie (für luftunempfindliche Substanzen) verwendet.

Ein Gerät ist mit einer Kupferanode ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) ausgerüstet und besitzt drei Detektoren mit verschiedener Auflösung und Winkelbereichen: gebogener PSD1 (Position Sensitive Detector), Winkelbereich  $35^\circ$ , Auflösung  $\Delta 2\theta = 0,15^\circ$ , linearer PSD2 (Winkelbereich  $6^\circ$ , Auflösung  $\Delta 2\theta = 0,08^\circ$ ) und IP-PSD (Image Plate Position Sensitive Detector, Winkelbereich  $140^\circ$ , Auflösung  $\Delta 2\theta = 0,10^\circ$ ).

Das zweite Gerät ist mit einer Molybdänanode ( $\lambda = 0,709300 \text{ \AA}$ ) ausgerüstet und besitzt zwei Detektoren: einen gebogenen PSD1 und einen linearen PSD2. Dieses Gerät wurde für Röntgenbeugung an Pulvern verwendet, die stark kupferstrahlabsorbierende Elemente (z.B. Mangan) enthalten.

Wegen der höheren Intensitäten bei gleicher Meßzeit eignen sich PSD1 und IP-PSD besonders für schnelle Routinemessungen, d.h. für die Phasenanalyse der Proben. Der PSD 2 wird für Präzisionsmessungen eingesetzt. Hierbei dient elementares Silizium als externer Standard für die Korrektur der Meßwerte bezüglich des  $2\theta$ -Nullpunktes. Die Aufnahme und Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgt rechnergestützt durch die Stoe-STADI-P-Software<sup>[26]</sup>. Die Identifizierung von Produkten erfolgt durch Vergleich mit bekannten Substanzen, deren kristallographische Daten in Datenbanken (z.B. PCPDFWIN<sup>[27]</sup>) niedergelegt sind.

Luftempfindliche Proben wurden unter Argon in Markröhrchen (Außendurchmesser 0,1 und 0,3 mm, Glas Nr. 14, Fa. Hilgenberg) gefüllt, die durch Verschmelzen versiegelt wurden. Luftunempfindliche Proben wurden mittels Siliconfett auf Kunststofffolien geklebt.

### **2.2.1.2 Heizguinier**

Temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen zur Untersuchung von Phasenumwandlungen, Schmelz- und Zersetzungstemperaturen werden mit einer Guinier-Simon-Kamera (FR 553, Fa. Enraf-Nonius) durchgeführt. Die verwendete Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) wird mit einer Feinfokusröntgenröhre an einer Kupferanode erzeugt und durch einen zylindrisch geschliffenen, auf einen spezifischen Krümmungsradius gebogenen Quarzeinkristall (Johansson-Monochromator) monochromatisiert. Temperaturen zwischen Raumtemperatur und  $850^{\circ}\text{C}$  werden durch einen geheizten Luftstrom erreicht. Die Proben werden in Kapillaren (Außendurchmesser 0,1-0,5 mm, aus Quarzglas für Messungen über  $300^{\circ}\text{C}$ ) unter Argon eingeschmolzen. Die Aufnahmen können sowohl kontinuierlich als Fahrspur als auch in festgelegten Temperaturschritten als Standspuren angefertigt werden. Die Korrektur der Filmlänge erfolgt mit Silicium als externem Standard. Die Datensammlung erfolgte auf Imageplatten, die rechnergestützt ausgelesen und mit Hilfe des AIDA-Image-Analyser-Programms (Version 4.06)<sup>[28]</sup> verarbeitet wurden.

### **2.2.1.3 Synchrotronmessungen**

Im Gegensatz zu Laborgeräten weisen Synchrotronquellen eine hohe Intensität, hohe Kohärenz, geringe Divergenz und einen durchstimmbaren Wellenlängenbereich auf. Die damit verbundene höhere Auflösung erlaubt eine deutlich bessere Trennung benachbarter Reflexe auch bei hohen Streuwinkeln. Gleichzeitig ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis um etwa den Faktor 10 besser als bei einem herkömmlichen Laborgerät, wodurch auch Reflexe mit geringerer Intensität detektiert werden können.

### **2.2.1.4 Strukturlösung und –verfeinerung aus Pulverdaten**

Beugungsuntersuchungen an Pulver liefern eine eindimensionale Abbildung des reziproken Gitters. Aufgrund der begrenzten Auflösung der Detektoren geht bei der Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen häufig die Information über die Intensität der einzelnen Reflexe durch die Überlagerung naher beieinander liegender Reflexe verloren. Insbesondere bei niedersymmetrischen Strukturen oder solchen mit großen Gitterkonstanten kommt es oft zu einer Überlagerung von nicht symmetrieäquivalenten Reflexen. Daher können

Strukturverfeinerungsmethoden, die auf der Berechnung der Strukturfaktoren auf Grundlage gemessener, integrierter Intensitäten beruhen, im allgemeinen nicht zur Lösung komplexer Strukturen verwendet werden. Liegt jedoch ein Strukturmodell vor, so kann das Problem der Überlagerung von Reflexen durch eine von Rietveld entwickelte Methode<sup>[29, 30]</sup> umgegangen werden. Dieses Verfahren eignet sich für Neutronen- Synchrotron- und Röntgenpulverdaten. Hierbei gehen nicht die integrierten Intensitäten, sondern die einzelnen Datenpunkte der Messung in die Berechnung ein. Im ersten Schritt werden Gitterkonstanten, Profilparameter und Untergrundkoeffizienten nach der LeBail-Methode<sup>[31]</sup> bzw. Pawley-Methode<sup>[32]</sup> verfeinert. Im zweiten Schritt werden Strukturparameter durch die Methode der kleinsten Quadrate so lange variiert, bis das berechnete Profil mit dem beobachteten Pulverdiffraktogramm möglichst genau übereinstimmt. In dieser Arbeit wurden für die Rietveld-Verfeinerung der Röntgendaten die Programme TOPAS<sup>[33]</sup> und GSAS/EXPGUI<sup>[34, 35]</sup> verwendet. Zur graphischen Darstellung der erhaltenen Strukturinformationen wurde das Programm Diamond<sup>[36]</sup> eingesetzt.

## 2.2.2 Röntgenbeugung an Einkristallen

### 2.2.2.1 Präzessions-Verfahren

Bei dieser Methode wird ein auf einem Goniometerkopf befestigter Kristall auf der Präzessionskamera so einjustiert, dass eine reale Achse parallel zur Drehachse der Kamera liegt. Durch eine mechanische Kopplung wird eine konstante Stellung des Kristalls bezüglich der Filmebene während der Präzession um den Röntgenstrahl erreicht. Auf diese Weise erhält man eine unverzerrte Abbildung des reziproken Gitters. Werden mehrere Schichten aufgenommen, so ist es möglich, aus Filmaufnahmen Metrik, Gittertyp (integrale Auslöschungen) und das Beugungssymbol (seriale und zonale Auslöschungen) der Verbindung eindeutig zu bestimmen. Für die Messungen wurde MoK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ , Zirkonfilter) verwendet. Zur Datensammlung kam ein Imageplate-System zum Einsatz.

### 2.2.2.2 Vier- und Dreikreisdiffraktometer

Für die Sammlung von Einkristallintensitäten stehen ein automatisches Vierkreisdiffraktometer mit Euler-Geometrie (STADI4, Stoe), ein Dreikreisdiffraktometer mit CCD-Detektor (AXS, Bruker), sowie ein Stoe Imaging Plate (IPDSII) zur Verfügung. Eine Feinfokusröhre mit Molybdänanode ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) dient als Röntgenstrahlquelle. Die Monochromatisierung der Strahlung erfolgt mittels eines Graphitmonochromators. Die Diffraktometersteuerung sowie die Speicherung und Verarbeitung der Meßdaten erfolgt computergestützt<sup>[37]</sup>.

Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden angewandt (SHELXS-97<sup>[38]</sup>). Mit dem Programm SHELXL-97<sup>[39]</sup> erfolgte die Verfeinerung der ermittelten Strukturmodelle über das Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren.

### **2.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie**

Zur Untersuchung von Gefüge und Morphologie der Proben wurde in dieser Arbeit ein Rasterelektronenmikroskop XL 30 TMP (Philips Electron Optics, Eindhoven) mit Wolfram-Kathode verwendet. Die Beschleunigungsspannung ist stufenlos bis 30 kV regelbar. Im Normalfall wurde mit 25 kV gearbeitet. Das Gerät enthält ein integriertes EDX-System von EDAX (EDAX, Traunstein-Neuhof) mit S-UTW-Si(Li)-Detektor (Super Ultra Thin Window, Polymerfenster, aktive Detektorfläche von 10 mm<sup>2</sup>). Die Eigenabsorption dieses Detektorfensters erlaubt einen Nachweis ab der Ordnungszahl  $Z = 5$  (Bor). Die qualitative und quantitative Auswertung des Energiespektrums (Auflösung  $<135$  eV für Mn-K $_{\alpha}$  / 1000 cps bzw. 65 eV für C) erfolgt mit dem Programmsystem Phoenix (EDAX, Traunstein-Neudorf).

### **2.2.4 Thermische Analyse**

Unter dem Begriff thermische Analyse werden diejenigen Methoden zusammengefasst, bei denen physikalische und/oder chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur gemessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit kamen Thermogravimetrie (TG), Differenzthermoanalyse (DTA) und Wärmestromkalorimetrie (DSC, Differential Scanning Calorimetrie) zur Anwendung. Die gleichzeitige Aufnahme von Thermogravimetrie- und Differenzthermoanalysekurven wurden auf einem STA 429 Thermoanalysegerät (Fa. Netzsch) durchgeführt. Über eine Skimmerkopplung (Fa. Netzsch) können die flüchtigen Zersetzungsbestandteile in ein Quadrupolmassenspektrometer (QMS 421, Balzers) geleitet, und Massen bis zu 1024 m/e gemessen werden.

Ein Wärmestromkalorimeter (DSC 404, Fa. Netzsch) mit NiCr/NiCu-Thermoelement (Typ E, Trägergas Argon) wurde eingesetzt. Als Probenhalter kamen zylindrische Platin/Rhodium-Tiegel (Außendurchmesser 7 mm, Höhe 2,5 mm) mit Deckel zum Einsatz.

### **2.2.5 Messung der spezifischen Wärme**

Zur Messung der spezifischen Wärme wurden die Proben zu Preßlingen verdichtet und anschließend im Ofen bei 250 °C für 24 h gesintert. Die Messungen wurden mit einem PPMS-Gerät (Fa. Quantum Design) durchgeführt.

### 2.2.6 Infrarot-Spektroskopie

IR-Spektren wurden mit einem Fouriertransformspektrometer IFS 113v (Fa. Bruker) mit Vakuumoptik und Genzel-Interferometer aufgenommen. Als Strahlenquelle diente ein Siliciumcarbidglober und zur Detektion ein DTGS-Detektor (deuterated glycerol sulphate). Bei dieser Messanordnung entspricht die Auflösung der Spektren  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Die Proben wurden als Preßlinge (ca. 1 mg Substanz auf 500 mg KBr) präpariert.

### 2.2.7 Raman-Spektroskopie

Bei der Ramanspektroskopie wird die Probe mit monochromatischem Licht (Laser) bestrahlt. Während der größte Teil der Strahlung ohne Wechselwirkung bleibt, wird ein geringer Anteil an der Probe inelastisch gestreut. Das Streulicht weist neben der Frequenz des eingestrahnten Lichts noch weitere Frequenzen auf, die auf Schwingungen des streuenden Moleküls zurückzuführen sind. Luftempfindliche Substanzen wurden alle in Glas- bzw. Quarzglaskapillaren (0,1 – 0,5 mm Durchmesser) mit einem Ramanspektrometer Typ LabRAM von Jobin Yvon, Horiba vermessen.

### 2.2.8 Messung der elektrischen Eigenschaften

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach dem Van-der-Pauw-Verfahren<sup>[40, 41]</sup> wird die Probensubstanz fein verrieben und zu einem Preßling ( $\varnothing = 6 \text{ mm}$ ,  $d = 1\text{-}2 \text{ mm}$ ) geformt. Gemessen wird der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur (5-300 K). Die Ermittlung der Aktivierungsenergie  $E_A$  aus Widerstandsmessungen an Pulverproben ist sehr fehlerbehaftet (Einfluss der Korngröße, bei luftempfindlichen Proben Gefahr der Oberflächenoxidation). Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit nur eine qualitative Einteilung der Substanzen in Isolatoren, Halbleitern und Metallen vorgenommen.

### 2.2.9 Messung der magnetischen Eigenschaften

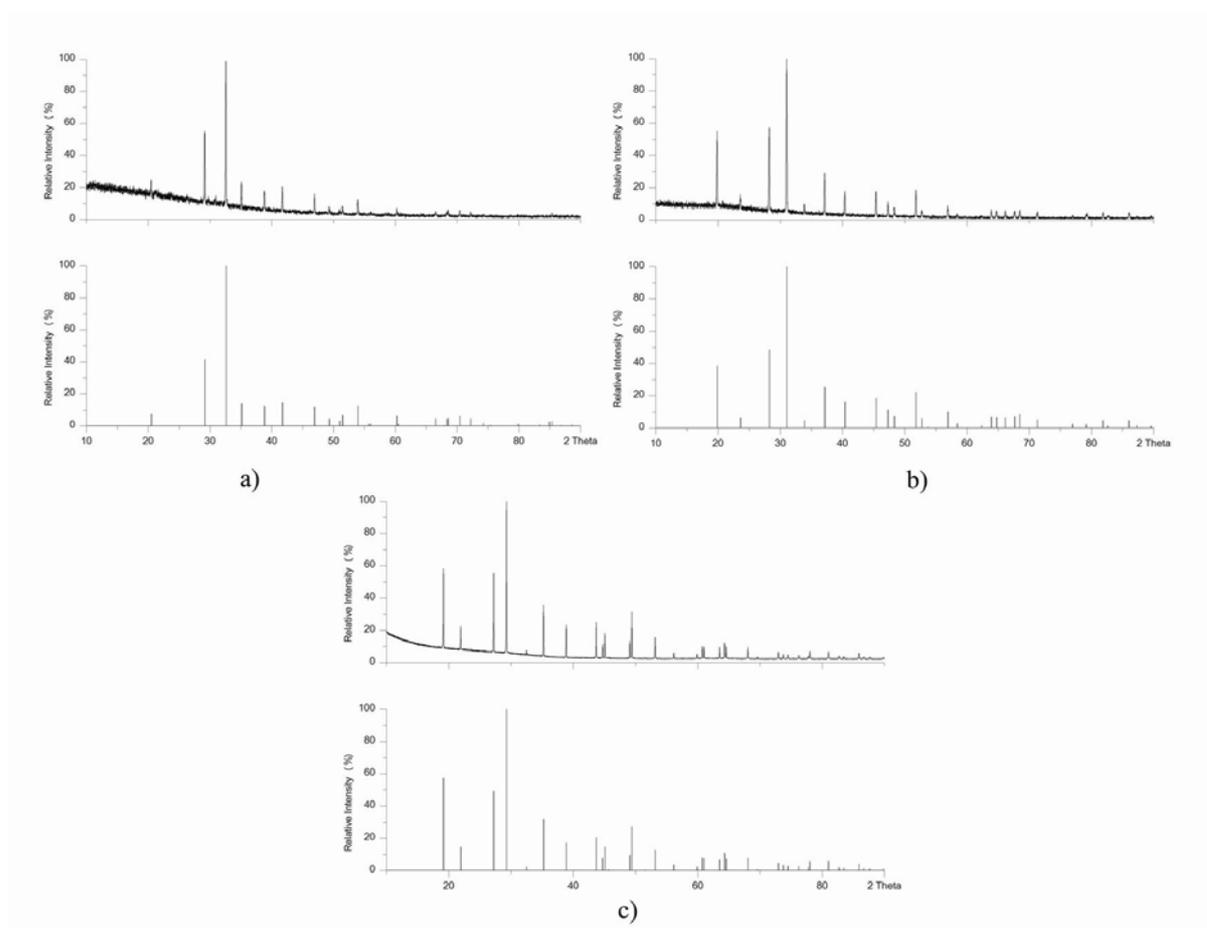
Die Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität erfolgt mit einem SQUID-Magnetometer (SQUID = Superconducting Quantum Interferometer Device, MPMS 5.5, Fa. Quantum Design). Das Gerät erlaubt Untersuchungen im Temperaturbereich 1,7 – 800 K in homogenen Magnetfeldern bis zu 7 T. Luftempfindliche Proben werden unter Helium in Ampullen aus hochreinem Quarzglas (Suprasil) eingeschmolzen. Die Magnetisierung wird um Beiträge des Probenhalters korrigiert. Die Werte für die diamagnetischen Kernkorrekturen werden aus Tabellenwerken<sup>[42]</sup> entnommen.

## 3 Spezieller Teil

### 3.1 Ausgangsverbindungen

#### 3.1.1 Kalium-, Rubidium- und Cäsiumazid

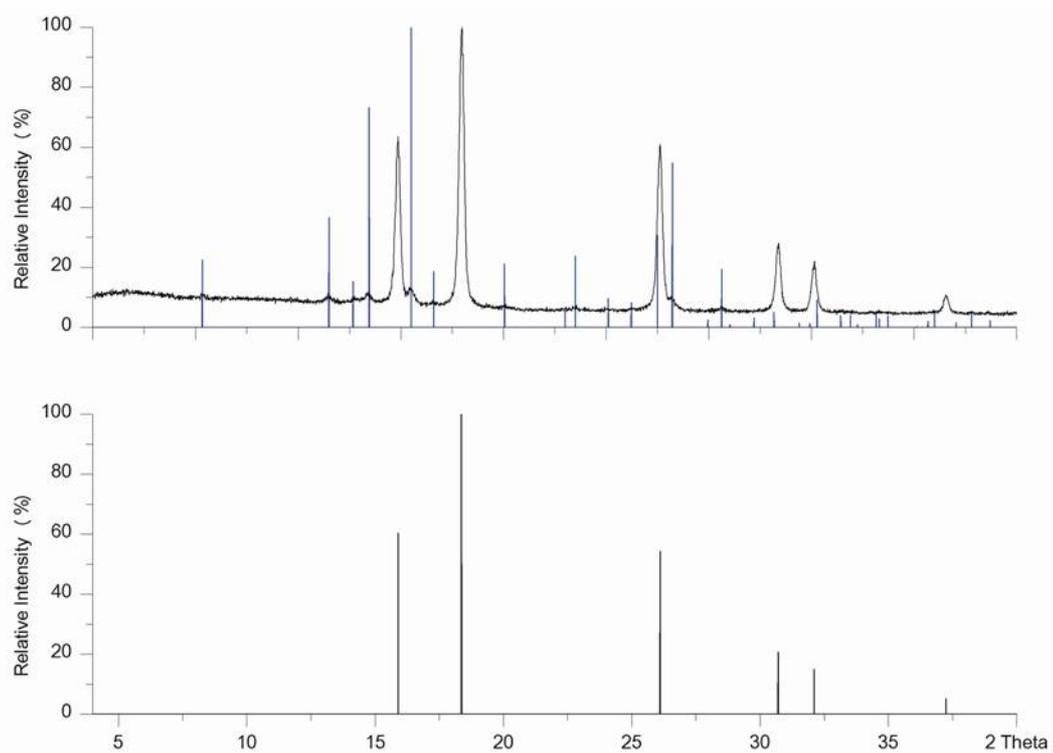
$\text{KN}_3$ ,  $\text{RbN}_3$  und  $\text{CsN}_3$  wurden aus auskondensierter  $\text{HN}_3$ , die vorsichtig in eine Lösung aus Kalium (99 %, Sigma-Aldrich) bzw. Rubidium- (99 %, Johnson Matthey) bzw. Cäsiumcarbonat (99 %, Sigma-Aldrich) zugegeben wurde dargestellt.  $\text{HN}_3$  wurde aus einer Lösung von  $\text{NaN}_3$  (99,5 %, Fa. Johnson Matthey) in die unter vorsichtigem Heizen tropfenweise 20%-ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (99,9 %, Fa. Merk) zugegeben wird abdestilliert<sup>[43]</sup>. Nach Ablauf der Reaktion (neutraler pH-Wert) wird die Lösung von  $\text{MN}_3$  (M = K, Rb oder Cs) eingedampft. Das jeweilige Produkt wird anschließend unter Vakuum bei 150 °C über Nacht getrocknet. Zur Reinheitskontrolle der Azide wurden Pulverdiffraktogramme (siehe Abbildung 3.1) aufgenommen.



**Abbildung 3.1: Gemessene Pulverdiffraktogramme (oben) und aus Literaturdaten berechnete Strichdiagramme (unten) von  $\text{KN}_3$ <sup>[44]</sup> (a),  $\text{RbN}_3$ <sup>[44]</sup> (b) und  $\text{CsN}_3$ <sup>[45]</sup> (c).**

### 3.1.2 Mangan(II)-oxid, MnO

Mangan(II)oxid MnO wurde durch Zersetzung von Mangancarbonat (99,9 +%, Fa. Chempur) im Vakuum bei 400 °C (20 h) dargestellt. Die Phasenreinheit wurde röntgenographisch überprüft. Bei allen Proben wurde Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in kleinen Mengen als Nebenprodukt beobachtet. Anhand von quantitativen Rietveld-Verfeinerungen wurde ein Gehalt an Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bis zu 10 % bestimmt. Dies wurde bei der späteren Verwendung der Proben berücksichtigt.



**Abbildung 3.2: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Strichdiagramm (unten) von MnO<sup>[46]</sup> (Reflexe von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[47]</sup> sind als blaue Striche gekennzeichnet).**

### 3.1.3 Natriumoxid, Na<sub>2</sub>O

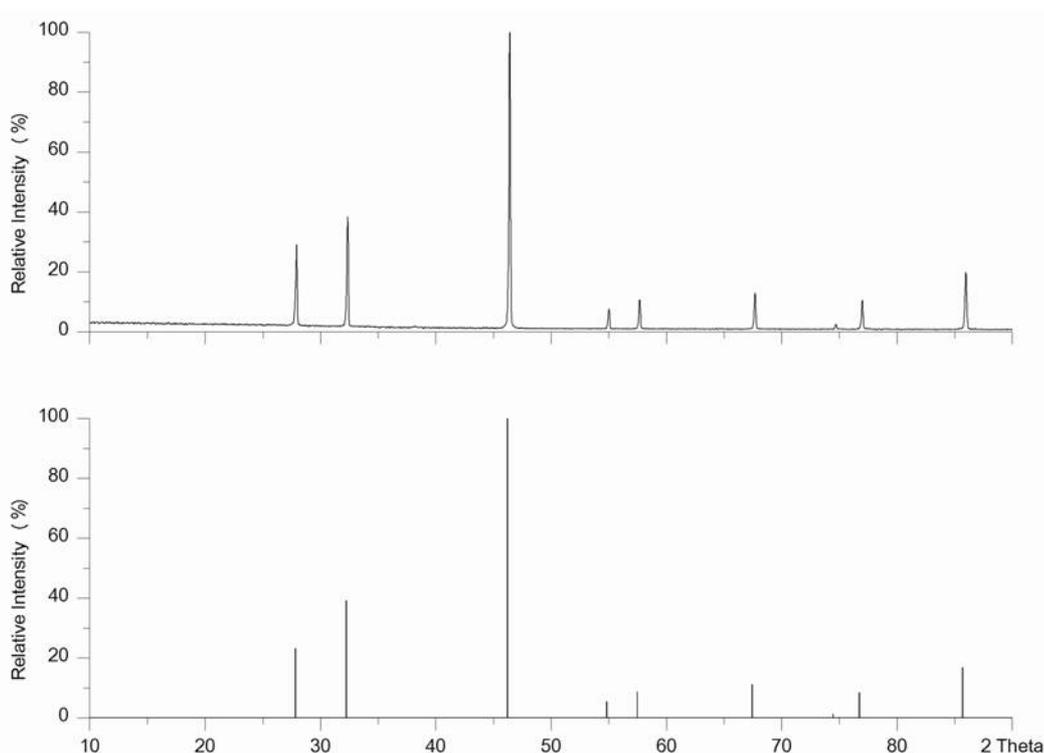
Na<sub>2</sub>O wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen dargestellt. Zum einen über die von *Zintl* und *Baumbach*<sup>[48]</sup> erstmals beschriebene Umsetzung von Natriumazid (Sigma-Aldrich, 99,5 %) mit Natriumnitrat (Aldrich, 99 %) gemäß folgender Gleichung:



Um unvorhersehbare Explosionen auszuschließen, wurde die Reaktion in den in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Stahltiegeln mit Silberauskleidung durchgeführt.

Die zweite Methode zur Herstellung von Na<sub>2</sub>O basiert auf der Arbeitsvorschrift von *Klemenc et al.*<sup>[49]</sup>. In ein einseitig geschlossenes, stehendes Rohr aus Pyrexglas, das an einer Vakuum-

anlage angeschlossen ist, gibt man einen Nickeltiegel. Dieser wird mit einer Mischung aus NaOH (Alfa Aesar, 98 %) und Na-Stückchen (Alfa Aesar, 99,95 %) gefüllt. Da NaOH im Allgemeinen einige Prozent Wasser enthält, wird ein Überschuss an Na zugegeben. Mit einem Ofen wird die Mischung unter ständigem Vakuum auf 300-320 °C aufgeheizt. Der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff wird so ständig entfernt. Zum Schluss wird der geringe Überschuss an Natrium im Hochvakuum abdestilliert. Als Reaktionsprodukt erhält man ein weißes Pulver. Die Phasenreinheit der Natriumoxide wurde röntgenographisch überprüft.



**Abbildung 3.3: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Na}_2\text{O}$  nach der Methode von Zintl dargestellt (oben) und Strichdiagramm von  $\text{Na}_2\text{O}$ <sup>[48]</sup> (unten).**

## 3.2 Alkalioxomanganate über die Azid/Nitrat-Route

### 3.2.1 Einleitung

Mangan ist das fünfte Element in der ersten Übergangsmetallreihe und gehört zur siebten Gruppe des Periodensystems. Es kommt in zehn verschiedenen Oxidationsstufen von -3 (Mangan-Trinitrosyl-Carbonyl) bis +7 (Kaliumpermanganat) vor, wobei +2, +3, +4 und +7 die wichtigsten sind. Gebunden im Festkörper zeigt Mangan eine große Vielfalt an möglichen Koordinationszahlen. So sind z. B. vom Mangan(II) Verbindungen mit Koordinationszahlen zwischen vier und acht bekannt, während bei Mangan(III) u. a. Koordinationszahlen von fünf bis sieben auftreten. Die häufigste Koordinationszahl bei Mangan(IV, I, 0) ist sechs

(oktaedrisch), bei allen restlichen Mangan(V,VI,VII,-I,-II,-III)verbindungen überwiegt die Koordinationszahl vier (tetraedrisch oder quadratisch-planar). Auch bei den binären Oxiden zeichnet sich Mangan durch einen großen Phasenreichtum aus. So sind die Oxide  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  bekannt. Die intensive Untersuchung von Alkalimetalloxomanganaten begann vor ziemlich genau vierzig Jahren, und hält bis heute an. Das aktuelle Interesse ist vor allem den vielseitigen Ladungs, Spin und Orbitalordnungs- und Unordnungsphänomenen geschuldet, wie sie z. B. in gemischtvalenten Mangan(III,IV)-Oxiden auftreten<sup>[50, 51]</sup>. Unter den Alkalimetalloxomanganaten erlangte dabei vor allem die Verbindung  $\text{LiMnO}_2$ <sup>[52-54]</sup> besondere Bedeutung, als Elektrodenmaterial in Lithiumionenbatterien. Das derzeitige Interesse an Oxiden der Übergangsmetalle richtet sich vor allem auf solche mit niederdimensionalen Baueinheiten in den Kristallstrukturen. Diese Verbindungen eignen sich hervorragend als Modells substanzen zum Studium der faszinierenden Phänomene kollektiven Magnetismus.

Die Azid/Nitrat-Route hat sich als besonders leistungsfähig bei der Synthese von Alkalimetalloxometallaten mit einem hohen Alkalimetall/Übergangsmetall Verhältnis und starker Reduktion des Übergangsmetalls, sowie bei der Synthese von gemischtvalenten Verbindungen erwiesen<sup>[2, 3, 5, 55]</sup>. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden in der vorliegenden Arbeit Versuche zur Synthese von niedrigvalenten bzw. gemischtvalenten Oxomanganaten unternommen.

### 3.2.2 Zweiwertige Oxomanganate der Alkalimetalle

Die Zahl an bekannten ternären Oxomanganaten(II) ist erstaunlich niedrig, wenn man bedenkt, dass  $\text{Mn}^{2+}$  das in Lösung beständigste Manganion ist. Dies ist kaum nachvollziehbar, zeichnet sich doch die Halbbesetzung der fünf d-Orbitale, wie  $\text{Mn}^{2+}$  sie aufweist, durch besondere Stabilität aus. Bis zum heutigen Tag sind in der Literatur nur vier Alkalioxomanganate(II) beschrieben. Es handelt sich dabei um die Verbindungen  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ <sup>[56]</sup>,  $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ <sup>[57]</sup>,  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ <sup>[58]</sup> und das erst kürzlich beschriebene  $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$ <sup>[59]</sup>. Bis auf  $\text{Li}_2\text{MnO}_2$  das Mangan in oktaedrischer Koordination enthält, weisen alle anderen Verbindungen vierfach koordiniertes Mangan in Form eines Tetraeders auf. Diese liegen entweder isoliert vor, wie bei  $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ , oder sind über Ecken und Kanten verknüpft wie bei  $\text{K}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ .  $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$  ist das erste bekannte Oxomanganat welches neben  $\text{MnO}_4$ -Tetraedern auch trigonal planar koordiniertes zweiwertiges Mangan enthält. In dieser Arbeit ist es gelungen drei weitere Oxomanganate(II) zu synthetisieren. Zwei davon über die Azid/Nitrat-Route und ein weiteres mittels der Hochdruck-Hochtemperatursynthese.

### 3.2.3 Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>

Die Oxomanganate(II) weisen eine gewisse strukturchemische Ähnlichkeit mit Oxozinkaten bzw. Oxocadmaten auf. So sind die Verbindungen Na<sub>10</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub> und Na<sub>10</sub>Zn<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>[60]</sup> isotyp. Desweiteren die Verbindungen Na<sub>14</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>9</sub> und K<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit den jeweiligen Cadmaten Na<sub>14</sub>Cd<sub>2</sub>O<sub>9</sub><sup>[61]</sup> und K<sub>2</sub>Cd<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[62]</sup>. Sowohl von den Oxozinkaten als auch von den Oxocadmaten ist die Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung Na<sub>2</sub>MO<sub>2</sub> (mit M = Zn, Cd)<sup>[63, 64]</sup> bekannt. In der vorliegenden Arbeit wurden daher Versuche unternommen das äquivalente Manganat zu synthetisieren. Erstaunlicherweise stellte sich Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> weder als isotyp zum Zinkat noch zum Cadmat heraus, sondern kristallisiert in einem zu einer Siliciumdioxidmodifikation verwandten Strukturtyp.

#### 3.2.3.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

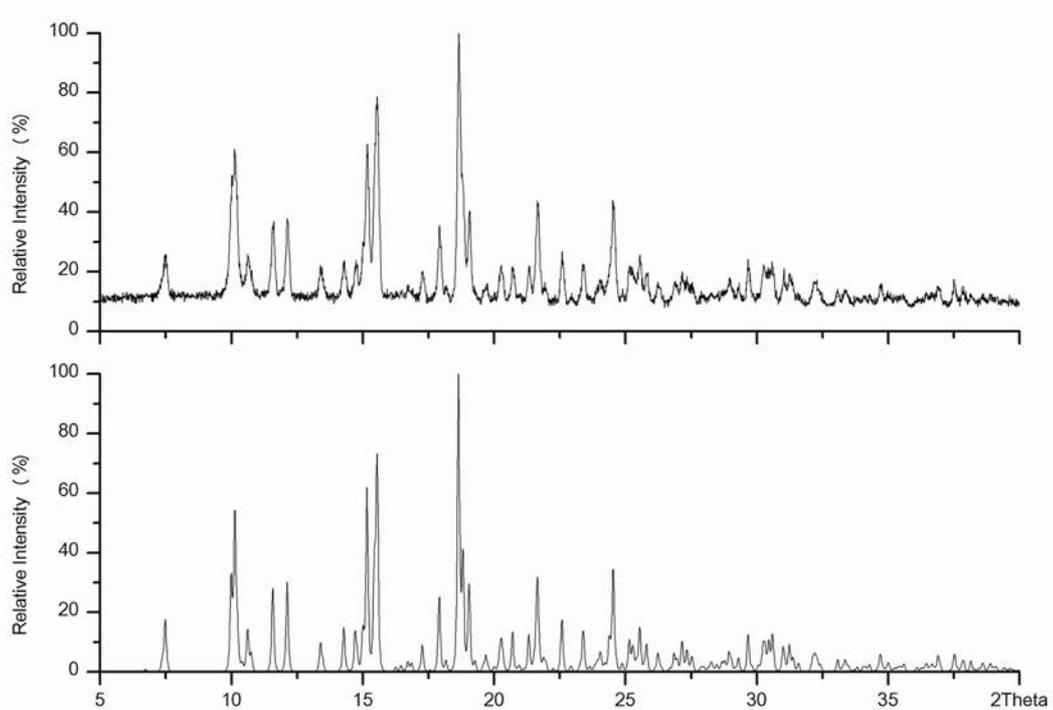
Die Darstellung von Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> erfolgte aus NaN<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99,5 %), NaNO<sub>3</sub> (Aldrich, 99 %) und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chempur, 99,9 %) über die Azid/Nitrat-Route nach dieser Reaktionsgleichung.



Das folgende Temperaturprofil wurde angewendet: 25 → 260 °C (100 K/h); 260 → 380 °C (5 K/h); 380 → 390 °C (20 K/h). Dann wurde 20 h bei 390 °C getempert. Während der gesamten Reaktionsdauer befand sich die Probe im Ofen unter strömendem Argon in einem Stahlautoklaven mit Silberauskleidung. Am Ende des Experiments wurde der Ofen mit 100 K/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Als Reaktionsprodukt wurde ein rotes, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver erhalten. Die Substanz ließ sich nicht in reiner Form darstellen. Als Nebenphase trat immer Na<sub>10</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>[59]</sup> auf. In einer Charge der dargestellten Proben fanden sich leuchtend rote Kristalle, die leicht mechanisch separiert werden konnten. Dadurch konnte auch genügend Material für die magnetische Charakterisierung der Verbindung gewonnen werden.

Die DTA/TG-Messungen zeigen, dass die Substanz bis 700 °C stabil ist. Oberhalb 700 °C tritt Zersetzung zu NaMnO<sub>2</sub> und MnO, sowie einer weiteren Phase ein, die bislang noch nicht identifiziert werden konnte.

Die Gitterparameter wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Mo-K<sub>α1</sub>-Strahlung, Si externer Standard) bestimmt und verfeinert (Tabelle 3.1). Abbildung 3.4 zeigt das gemessene und aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>.



**Abbildung 3.4:** Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> (Mo-K $\alpha$  Strahlung).

### 3.2.3.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Kristallographische Daten, Parameter der Datensammlung (293 K) und Einzelheiten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3.2 bzw. Tabelle 3.3 angegeben. Nach der Einkristallstrukturanalyse von Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> gibt es in der Struktur zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen für Mangan. Während es sich beim Koordinationspolyeder um Mn1 um ein nahezu ideales Tetraeder mit Bindungslängen Mn1-O im Bereich zwischen 2.041-2.095 Å und Winkeln O-Mn1-O zwischen 107,25°-112,18° handelt, ist das Tetraeder um Mn2 deutlich verzerrt. Zwar liegen die Bindungslängen Mn2-O um den Mittelwert 2,061 Å, aber die Bindungswinkel variieren von 101,82° bis 131,08° (siehe Tabelle 3.4). Die MnO<sub>4</sub>-Tetraeder sind jeweils untereinander eckenverknüpft, und bilden eine dreidimensionale Gerüststruktur aus. Im Detail, wird das [MnO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Gerüst durch eckenverknüpfte „Vierer-Einfach-Ketten“<sup>[65]</sup> von Mn1O<sub>4</sub>-Tetraedern entlang [001] aufgebaut (siehe Abbildung 3.5, oben), die untereinander über Mn2O<sub>4</sub>-Tetraeder verknüpft werden (Abbildung 3.5, unten). Nach einer Topologiesuche mit dem Programm TOPOS<sup>[66]</sup>, ergab sich für die [MnO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>-Teilstruktur eine strukturelle Verwandtschaft mit Moganit<sup>[67, 68]</sup>, einer seltenen SiO<sub>2</sub> Modifikation. Das charakteristische Merkmal der Moganitstruktur sind Vierer-, Sechser- und Achterringe von eckenverknüpften SiO<sub>4</sub>-Tetraedern.

**Tabelle 3.1: Kristallographische Daten und Messparameter der Datensammlung für Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> (Standardabweichungen in Klammern).**

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	C2/c (Nr. 15), 12
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å und °	a = 12,5026(9) b = 12,1006(9) c = 6,0939(4) β = 117,94(0)
Molares Volumen, (cm <sup>3</sup> /mol <sup>-1</sup> )	67,87
Molmasse, (g/mol)	132,87
Röntgenographische Dichte, (g/cm <sup>3</sup> )	3,25
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rot
Kristallgröße, (mm)	0,15 x 0,10 x 0,05
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F <sup>2</sup>
Anzahl der freien Parameter	70
R1 (F <sub>o</sub> > 4sigF <sub>o</sub> <sup>2</sup> / alle Daten)	0,0279 / 0,0383
wR2	0,0710
Wichtungsfaktor w	w = 1/(σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0190·P) <sup>2</sup> + 0,5·P), P = (max(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> , 0) + 2·F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Δρ <sub>min</sub> / ρ <sub>max</sub> , (e <sup>-</sup> /Å <sup>-3</sup> )	0,903 / -0,673
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ, (Å)	Mo-Kα, 0,71073
Messbereich	2,50 < Θ < 33,05 -19 < h < 19, -18 < k < 18, -9 < l < 9
Absorptionskorrektur	SADABS <sup>[69]</sup>
Anzahl der gemessenen Reflexe	8448
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1556
Absorptionskoeffizient μ, (mm <sup>-1</sup> )	4,887
F(000)	756

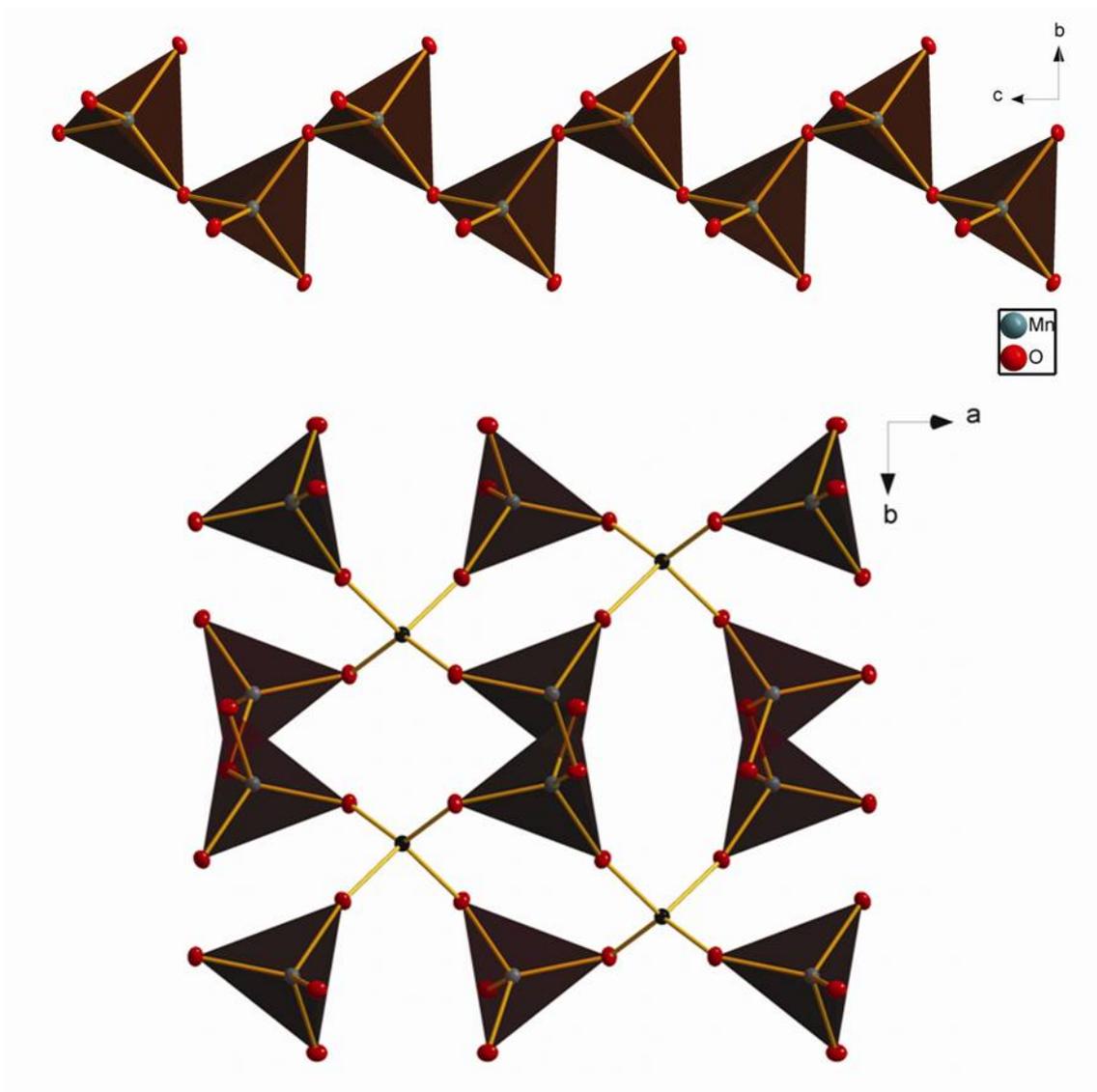
**Tabelle 3.2: Atomkoordinaten mit Wyckoffpositionen für Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	Position	x	y	z
Na1	8f	0,10277(9)	0,42709(8)	-0,27228(2)
Na2	8f	0,29968(8)	0,29743(8)	0,73811(2)
Na3	4e	0,0000	-0,06033(1)	0,7500
Na4	4e	0,0000	0,19639(1)	0,7500
Mn1	8f	0,21232(3)	0,07983(3)	0,74368(5)
Mn2	4e	0,0000	0,31481(4)	0,2500
O1	8f	0,10211(13)	0,38537(13)	0,1020(3)
O2	8f	0,11430(13)	0,21335(12)	0,5352(3)
O3	8f	0,16435(15)	0,05601(13)	1,0183(3)

**Tabelle 3.3: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na1	0,0193(4)	0,0266(5)	0,0134(4)	0,0006(3)	0,0072(3)	-0,0038(4)
Na2	0,0196(4)	0,0198(4)	0,0205(4)	-0,0061(3)	0,0111(4)	-0,0020(3)
Na3	0,0230(7)	0,0161(6)	0,0238(7)	0,000	-0,0041(6)	0,000
Na4	0,0240(7)	0,0274(7)	0,0259(7)	0,000	0,0177(6)	0,000
Mn1	0,01234(2)	0,01351(1)	0,00922(1)	0,00098(10)	0,00434(11)	0,00065(10)
Mn2	0,01152(2)	0,01281(2)	0,00802(2)	0,000	0,00440(15)	0,000
O1	0,0121(6)	0,0195(7)	0,0128(6)	0,0033(5)	0,0060(5)	-0,0007(5)
O2	0,0135(6)	0,0166(6)	0,0113(6)	0,0045(5)	0,0050(5)	0,0027(5)
O3	0,0217(7)	0,0158(7)	0,0096(6)	0,0010(5)	0,0076(6)	-0,0005(5)

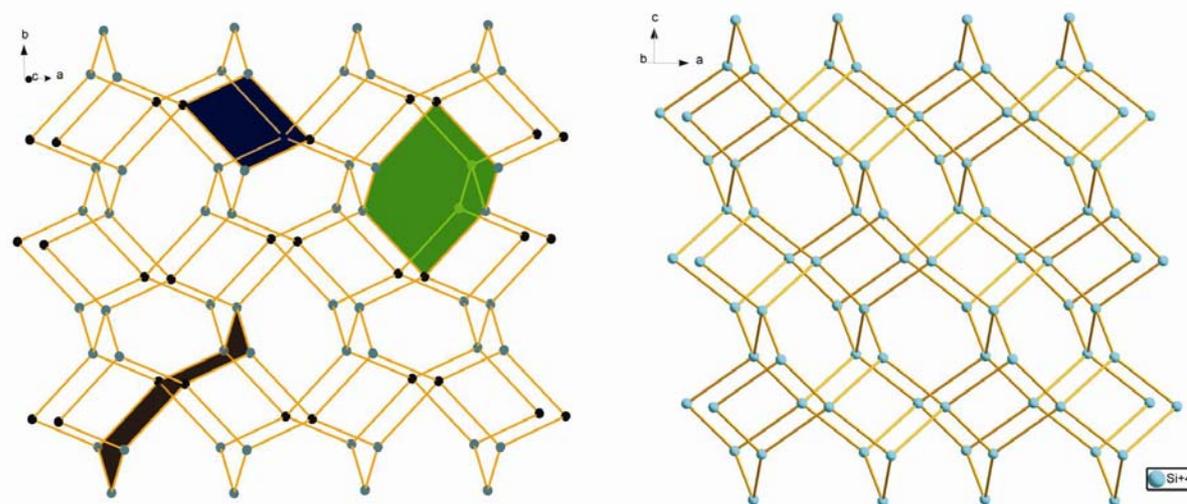
Abbildung 3.6 zeigt die Manganteilstruktur von Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> im Vergleich mit der Si Teilstruktur von Moganit. Deutlich sind auch hier die Vierer-, Sechser- und Achterringe zu erkennen. Der Ladungsausgleich in Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> erfolgt über die Natriumionen. Na1 ist fünffach in Form einer quadratischen Pyramide von Sauerstoff umgeben. Die Bindungslängen liegen zwischen 2,337-2,868 Å. Das Koordinationspolyeder um Na2 entspricht einem verzerrten Tetraeder mit Bindungslängen zwischen 2,217-2,493 Å. Na3 und Na4 sind beide sechsfach von Sauerstoff koordiniert, wobei es sich um einen verzerrten Oktaeder als Koordinationspolyeder handelt. Innerhalb der Oktaeder liegen die Bindungslängen zwischen 2,353-2,986 Å. Außer dem relativ kurzen Abstand von Na2-O3 von 2,217 Å liegen alle weiteren Abstände im erwarteten Bereich. Ähnlich kurze Abstände trifft man jedoch auch in einigen Natriumcobaltaten an (z. B. in Na<sub>4</sub>CoO<sub>3</sub><sup>[70-72]</sup>, Na<sub>10</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>[73]</sup>, Na<sub>5</sub>CoO<sub>4</sub><sup>[74]</sup> und Na<sub>4</sub>CoO<sub>4</sub><sup>[75]</sup>).



**Abbildung 3.5:** Zwei „Vierer-Einfach-Ketten“ von eckenverknüpften Mn<sub>1</sub>O<sub>4</sub>-Tetraedern entlang [001] (oben). Untereinander nicht verbundene Vierer-Einfach-Ketten von Mn<sub>1</sub>O<sub>4</sub>-Tetraedern, verbrückt über Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Tetraeder zu einer 3D Gerüststruktur. Die Tetraeder um Mn<sub>1</sub> sind ausgefüllt die Tetraeder um Mn<sub>2</sub> nicht (unten).

**Tabelle 3.4: Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å]<sup>176</sup> für Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>.**

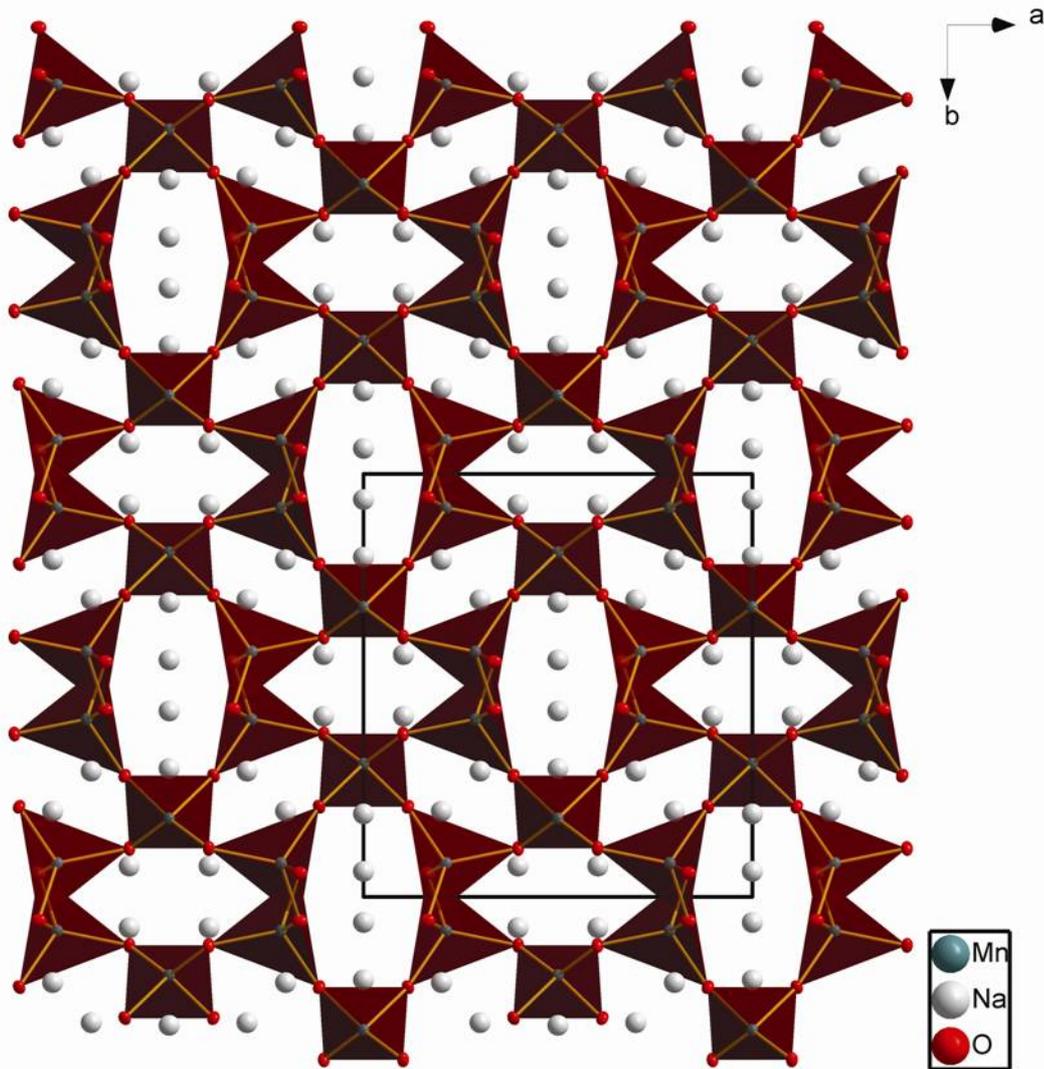
Atom	O1	O2	O3	CN	ECoN	MEFIR
Na1	2,3396 2,3940 2,4557	2,8715	2,5870	5	4,2	0,98
Na2	2,4958	2,2914 2,3718	2,2194	4	3,8	0,86
Na3		2,4826 2,4826	2,3935 2,3935 2,9897 2,9897	6	4,4	1,02
Na4	2,9822 2,9822	2,3561 2,3561	2,5754 2,5754	6	4,3	1,00
Mn1	2,0976	2,0659	2,0436 2,0453	4	4,0	0,65
Mn2	2,0620 2,0620	2,0596 2,0596		4	4,0	0,66
CN	7	7	7			
ECoN	5,9	6,2	5,9			
MEFIR	1,44	1,44	1,43			



**Abbildung 3.6: Teilstruktur von Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> (links) im Vergleich mit der Moganitstruktur (rechts). Dargestellt sind nur die Tetraederzentren. Die Vierer-, Sechser- und Achterringe sind farblich hervorgehoben. Die unterschiedlichen Manganlagen sind ebenfalls farblich unterschieden (Mn1 grün, Mn2 schwarz).**

Abbildung 3.7 zeigt eine Projektion der Kristallstruktur von Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> entlang [001]. Deutlich sind die Vierer- und Sechser-Ringe aus MnO<sub>4</sub>-Tetraedern zu erkennen. Bei dem „Sechsring“ mit dem Ursprung der Einheitszelle in der Mitte handelt es sich allerdings um eine Helix mit Fortpflanzungsrichtung entlang [001]. Die Sechser-Ringe, die in der Mitte durch die Kanten der Einheitszelle geteilt werden, sind dagegen geschlossen. Ein vergrößerter Ausschnitt eines solchen Rings ist in Abbildung 3.8 gezeigt. Zwei der ebenfalls eingezeichneten Na1 Atome

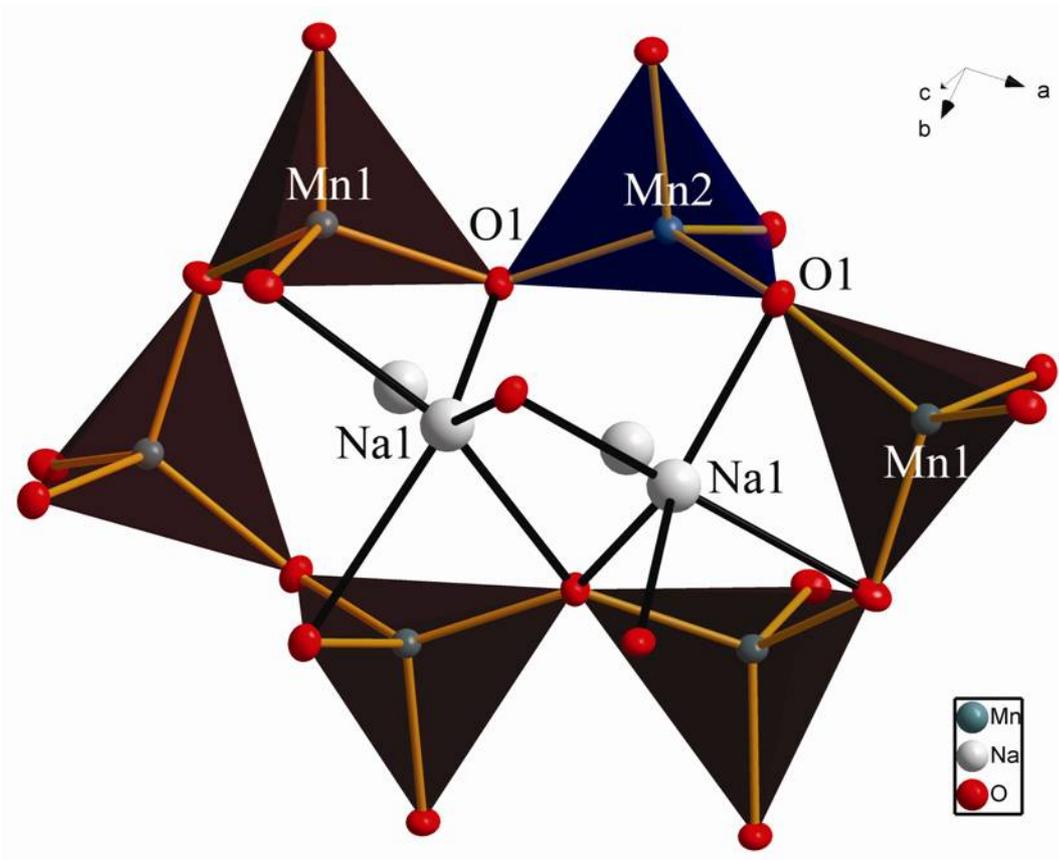
liegen oberhalb der Ebene, die durch O1 und O3 Atome gebildet wird und zwei darunter. Zusätzlich eingezeichnet ist die fünffach Koordination von Sauerstoff der zwei Na1 oberhalb der Ebene. Der Abstand der Na1 Atome voneinander beträgt nur 2,71 Å, der kürzeste Na-Na Abstand in der Struktur. Der Platzbedarf dieser vier Na1 Atome in diesen Kanälen bedingt vermutlich den großen Winkel O1-Mn2-O1 von 131°, sowie den relativ langen Abstand von 2.095 Å zwischen O1 und Mn1. Die Na3 und Na4 Ionen besetzen Lücken in der Helix, Na2 besetzt Lücken in den Vierer-Ringen, die die Sechser-Ringe mit der Helix verbinden.



**Abbildung 3.7: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Na}_2\text{MnO}_2$  entlang  $[001]$ .**

Die doch zum Teil beträchtlichen Verzerrungen in Teilen der  $[\text{MnO}_2]^{2-}$ -Struktur scheinen sich gegenseitig zu kompensieren, wie aus den ausgeglichenen Valenzsummen nach dem „bond-length-bond-strength“-Konzept<sup>[77]</sup> und den partiellen MAPLE (Madelung Part of Lattice Energy)<sup>[76]</sup> Werten in den Tabelle 3.5 und Tabelle 3.6 hervorgeht. Der Madelunganteil der Gitterenergie von  $\text{Na}_2\text{MnO}_2$  ist in guter Übereinstimmung mit der Summe der binären Ver-

bindungen  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{MnO}$ . Die Atomlage von Na1 spiegelt sich in einem relativ niedrigen partiellen MAPLE Wert wieder, wie bereits weiter oben diskutiert wurde.



**Abbildung 3.8:** Vergrößerter Ausschnitt eines Tetraeder Sechser-Rings. Die fünffach Koordination zweier Na1 Ionen sowie die Positionen von Mn1, Mn2 und O1 sind ebenfalls gezeigt.

**Tabelle 3.5: Valenzsummen in  $\text{Na}_2\text{MnO}_2$  nach dem „bond-length-bond-strength“-Konzept.**

	O1	O2	O3	Valenz (Kation)
Mn1	0,435	0,474	0,504 0,502	1,915
Mn2	0,479 0,479	0,483 0,483		1,924
Na1	0,233 0,201 0,170	0,055	0,119	0,778
Na2	0,153	0,265 0,213	0,322	0,953
Na3		0,158 0,158	0,201 0,201 0,040 0,040	0,798
Na4	0,041 0,041	0,222 0,222	0,123 0,123	0,772
Valenz (Anion)	1,712	1,87	1,811	

**Tabelle 3.6: Der Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE) [kcal/mol] für  $\text{Na}_2\text{MnO}_2$ . Die Werte für Mangan und Natrium sind gewichtet nach der Multiplizität der Wyckoff Position.**

Atom	binär	ternär	$\sum\Delta^{\text{a)}}$
Mn	521,9 <sup>b)</sup>	524,3	+2,4
Na	121,7 <sup>c)</sup>	123,5	+1,8
O1	521,9 <sup>b)</sup>	494,8	-27,1
O2	452,3 <sup>c)</sup>	490,6	+38,3
O3	487,1	491,2	+4,1
$\Sigma$	2104,9	2124,4	$\Delta = +19,5 (+0,92 \%)$

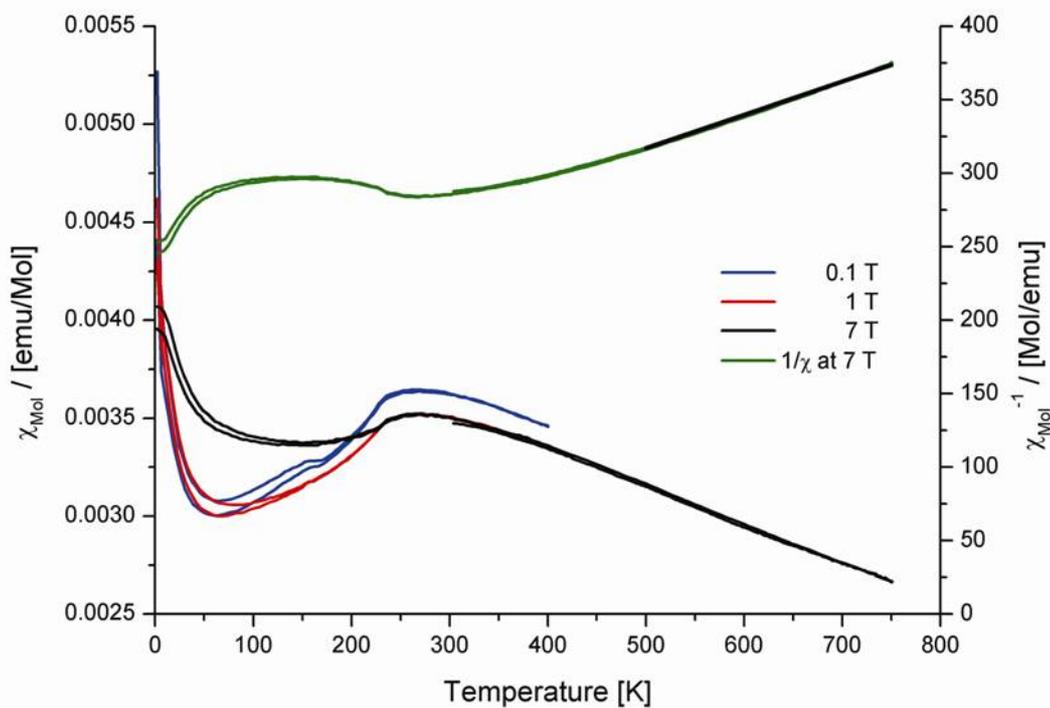
<sup>a)</sup> ternär-binär:  $\text{MAPLE}(\text{Na}_2\text{MnO}_2) - \text{MAPLE}(\text{Na}_2\text{O}) - \text{MAPLE}(\text{MnO})$ ;

<sup>b)</sup> aus  $\text{MnO}$ ;

<sup>c)</sup> aus  $\text{Na}_2\text{O}$ .

### 3.2.3.3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Na}_2\text{MnO}_2$  wurde im Temperaturbereich von 2 bis 400 K bei Feldstärken von 0,1, 1 und 7 T gemessen. Abbildung 3.9 zeigt die gemessenen Suszeptibilitäten gegen die Temperatur. Deutlich ist ein flaches Maximum in den Suszeptibilitätskurven bei Temperaturen zwischen 225-270 K zu erkennen.



**Abbildung 3.9:** Magnetische Suszeptibilität von  $\text{Na}_2\text{MnO}_2$  bei verschiedenen Feldstärken. Die unteren Zweige der Suszeptibilitätskurven entsprechen den *zero field cooled* (zfc) Daten, die oberen den *field cooled* (fc) Daten. Die grüne Kurve zeigt die reziproke Suszeptibilität bei 7 T mit einer Anpassung nach dem Curie-Weiss Gesetz im Temperaturbereich von 500-750 K.

Dies deutet auf eine einsetzende antiferromagnetische Ordnung innerhalb des Manganteilgitters hin. Um zu prüfen, ob die Verbindung oberhalb 400 K paramagnetisches Verhalten zeigt, wurde eine Hochtemperatur-Suszeptibilitätsmessung bei 7 T durchgeführt. Die reziproke Suszeptibilität gegen die Temperatur ist ebenfalls in Abbildung 3.9 dargestellt. Im Bereich zwischen 500 und 750 K kann der Verlauf der Suszeptibilität durch das Curie-Weiss Gesetz beschrieben werden. Die erhaltenen Parameter sind:  $C = 4,40 \text{ emuK mol}^{-1}$  aus dem sich ein  $\mu_{\text{eff}}$  von  $5,93 \mu_{\text{B}}$  ergibt, in praktisch perfekter Übereinstimmung mit  $5,92 \mu_{\text{B}}^{[42]}$ , dem Erwartungswert für ein freies  $d^5$  high-spin Ion. Die Weiss Konstante ergibt sich zu  $-894 \text{ K}$ , was auf sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Manganionen hinweist. Die geringen Unterschiede in den gemessenen Suszeptibilitätskurven bei 0,1, 1 und 7 T unterhalb  $\approx 225 \text{ K}$  können auf spin flop Verhalten in einem antiferromagnetisch geordneten System zurückgeführt werden. Der Wiederanstieg der Suszeptibilitäten bei sehr niedrigen Temperaturen ist vermutlich auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen. Ihr Anteil wurde auf weniger als 0,3 mol % berechnet, unter der Annahme, dass es sich bei der Verunreinigung um ein spin  $s = \frac{1}{2}$  System handelt. Zur Klärung des exakten Verhaltens der Verbindung unterhalb 225 K sind Neutronenstreuexperimente erforderlich. Diese sind in Vorbereitung.

### 3.2.4 Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Die in der Einführung zum Kapitel 3.2.3 angestellten Überlegungen zu den kristallchemischen Parallelen zwischen Manganaten und Zinkaten bzw. Cadmaten waren auch für die Synthese von Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von Relevanz. In der Literatur sind zwei verschiedene Phasen von Na<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschrieben. Die eine Phase ist monoklin und wurde von *Hoppe et al.* bereits 1965 publiziert<sup>[78]</sup>. Bei der anderen Phase, die über die Azid/Nitrat-Route dargestellt wurde, scheint es sich um eine tetragonale Hochdruckmodifikation von Na<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu handeln<sup>[79]</sup>, die unter Normaldruck metastabil ist, und deren Dichte um ca. 0,2 % höher als die der monoklinen Modifikation ist. In dieser Arbeit wurden Versuche zur Synthese von Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unternommen. Dabei konnte eine zur tetragonalen Modifikation isotype Phase dargestellt werden. Hinweise auf eine ebenfalls existente monokline Variatnte von Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden nicht gefunden.

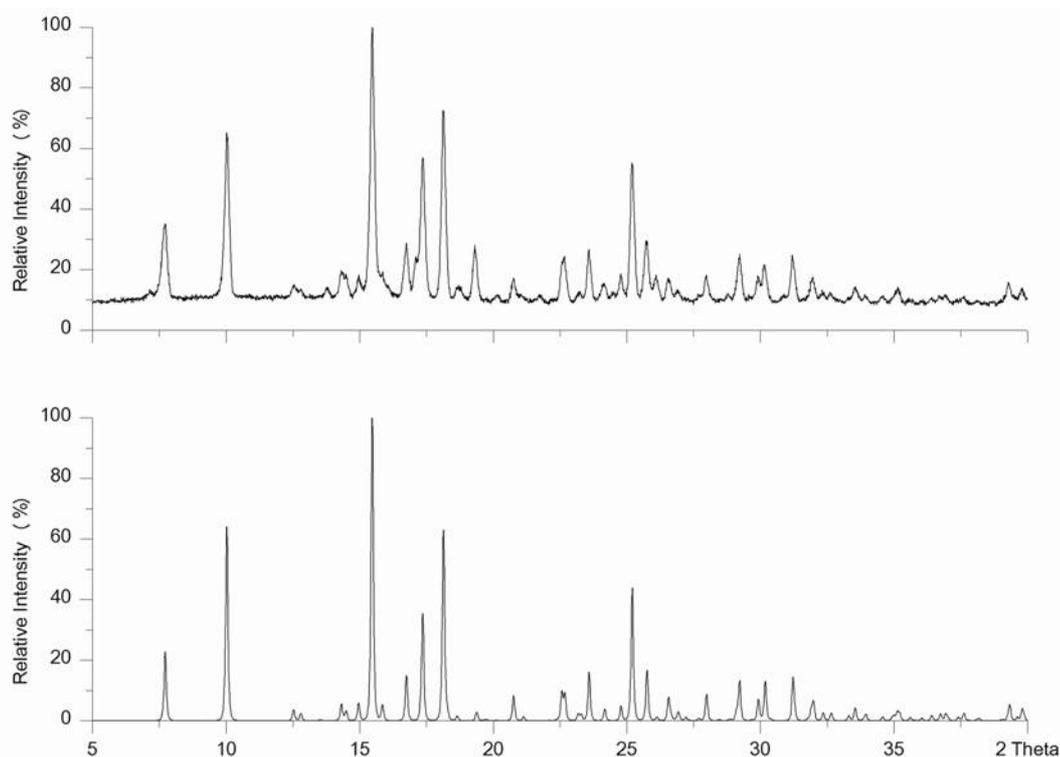
#### 3.2.4.1 Darstellung

Für die Darstellung von Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über die Azid/Nitrat-Route wurden NaN<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99,5 %), NaNO<sub>2</sub> (Riedel-de Haën, reinst) und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Alfa Aesar, 97+ %) eingesetzt. Die getrockneten Edukte wurden in Stoffmengen entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung umgesetzt.



Die Reaktion wurde in einem Stahlautoklaven mit Kupferauskleidung durchgeführt. Folgendes Temperaturprofil wurde unter strömendem Argon angewendet: 25 → 260 °C (100 K/h); 260 → 380 °C (5 K/h); 380 → 500 °C (20 K/h). Dann wurde 30 h bei 500 °C getempert. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte mit 100 K/h.

Das leuchtend rote Reaktionsprodukt ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Es verfärbt sich an Luft augenblicklich schwarz zu nicht näher charakterisierten Produkten. Nach der Röntgenpulveruntersuchung enthielten die Proben von Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> immer Na<sub>26</sub>Mn<sub>39</sub>O<sub>55</sub><sup>[80]</sup> sowie MnO<sup>[46]</sup> in unterschiedlichen Mengenverhältnissen als Verunreinigungen. Sowohl die Verwendung von Nickeltiegeln als auch der Versuch der Synthese aus den binären Oxiden (Na<sub>2</sub>O und MnO) führten nicht zu phasenreinen Produkten. Einkristalle von Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden durch Tempern (1000 h bei 500 °C in Silbertiegel) eines Gemisches aus vier Teilen NaN<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99,5 %) und jeweils einem Teil NaNO<sub>3</sub> (Aldrich, 99 %) und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chemipur, 99,9 %) erhalten. Das Pulverdiffraktogramm dieser Probe nach dem Tempern ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Die Probe enthielt leuchtend rote Kristalle, deren Größe für eine Strukturlösung ausreichte.



**Abbildung 3.10: Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mo-K $\alpha$  Strahlung).**

### 3.2.4.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Die kristallographischen Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung (293 K) sind in Tabelle 3.7 zusammengefasst. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3.8 bzw. Tabelle 3.9 angegeben. Nach der Röntgenstrukturanalyse ist Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> isotyp mit Na<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[79]</sup>. Mangan ist verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Drei Ecken der Koordinationspolyeder sind mit O1 besetzt, die vierte mit O2. Die Mn-O Abstände liegen im Bereich zwischen 1,995 und 2,136 Å (siehe Tabelle 3.10), die O-Mn-O Winkel zwischen 92,9 und 123,3 °. Jeweils zwei MnO<sub>4</sub>-Tetraeder sind miteinander über Kanten zu einem Doppeltetraeder verknüpft. Über alle Ecken erfolgt die Verknüpfung mit weiteren Doppeltetraedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk (siehe Abbildung 3.11). Der Ladungsausgleich erfolgt über die Natriumionen, die ebenfalls von je vier Sauerstoffatomen umgeben sind. In der Anionenpackung findet sich keine einfache Regelmäßigkeit zur Beschreibung der Struktur. O'Keefe und Hyde<sup>[81]</sup> schlugen ein Modell vor, nach dem die Beschreibung vieler Oxide, für die oben genanntes gilt, durch eine Umkehrung der traditionellen Sichtweise erfolgt. Statt der Anionenpackung wird die Packung der Kationen zu einer Systematisierung herangezogen.

**Tabelle 3.7: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Standardabweichung in Klammern).**

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe, Z	$P4_32_12$ (Nr. 96), 4
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å und °	a = 6,3690(5) c = 9,4100(7)
Molares Volumen, ( $\text{cm}^3/\text{mol}^{-1}$ )	95,43
Molmasse, (g/mol)	203,79
Röntgenographische Dichte, ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3,47
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rot
Kristallgröße, (mm)	0,20 x 0,10 x 0,05
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über $F^2$
Anzahl der freien Parameter	35
R1 ( $F_o > 4\text{sig}F_o^2$ / alle Daten)	0,0247 / 0,0376
wR2	0,0581
Wichtungsfaktor w	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,0312 \cdot P)^2 + 0,00 \cdot P)$ , $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\min} / \rho_{\max}$ , ( $\text{e}^-/\text{Å}^{-3}$ )	0,826 / -1,146
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Stoe IPDS II
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung $\lambda$ , (Å)	Mo- $K\alpha$ , 0,71073
Messbereich	$3,83 < \Theta < 35,02$ $-6 < h < 7$ , $0 < k < 10$ , $0 < l < 15$
Absorptionskorrektur	Gauss <sup>[82]</sup>
Anzahl der gemessenen Reflexe	865
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	865
Absorptionskoeffizient $\mu$ , ( $\text{mm}^{-1}$ )	6,522
F(000)	384

**Tabelle 3.8: Atomkoordinaten mit Wyckhoffpositionen für  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	Position	x	y	z
Na1	$8b$	0,4755(2)	0,2601(3)	0,8618(1)
Mn1	$8b$	0,7535(1)	0,5423(1)	0,1139(1)
O1	$8b$	0,00004(3)	0,2572(7)	0,6461(2)
O2	$4a$	0,1844(4)	0,1844(4)	0,0000

**Tabelle 3.9: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Na1	0,01129(1)	0,01731(1)	0,01288(1)	0,00018(1)	0,00110(1)	-0,0019(1)
Mn1	0,0088(1)	0,00877(1)	0,00852(1)	0,00091(1)	-0,00046(1)	-0,0006(1)
O1	0,01005(1)	0,00968(1)	0,00883(1)	0,00155(2)	0,00142(1)	-0,00145(1)
O2	0,01506(1)	0,01506(1)	0,01191(1)	0,00306(1)	-0,00306(1)	-0,00118(1)

**Tabelle 3.10: Interatomare Abstände [ $\text{\AA}$ ], CN, ECoN und MEFIR [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ .**

Atom	O1	O2	CN	ECoN	MEFIR
Na1	2,3965 2,3972 2,4516	2,3331	4	4,0	0,99
Mn1	2,0631 2,0815 2,1355	1,9951	4	3,9	0,66
CN	6	4			
ECoN	6,0	4,1			
MEFIR	1,42	1,36			

Die Anionen sind dann in den Lücken dieser Packung angeordnet. Auf diese Weise ist die Struktur von  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$  relativ einfach zu beschreiben. Die Kationen sind zu angenähert kubisch dicht gepackten Schichten gestapelt, die die gleiche relative Anordnung von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen aufweisen (siehe Abbildung 3.12). Die Besetzung der Lücken in der kationischen Teilstruktur geschieht auf folgende Weise: Es liegen abwechselnd zwei Schichtpakete vor; in einer sind  $\frac{3}{4}$  der Oktaederplätze, in der zweiten  $\frac{1}{4}$  der Oktaeder- und  $\frac{1}{4}$  der Tetraederplätze von Sauerstoff besetzt. Die besetzten Polyeder sind untereinander ausschließlich ecken- und kantenverknüpft. Die Struktur stellt somit einen Anti-Typ zur Spinellstruktur dar: Die Sauerstoffpositionen des Spinells sind durch Natrium- und Manganatome, die Aluminium- und Magnesiumatome durch Sauerstoffatome besetzt.

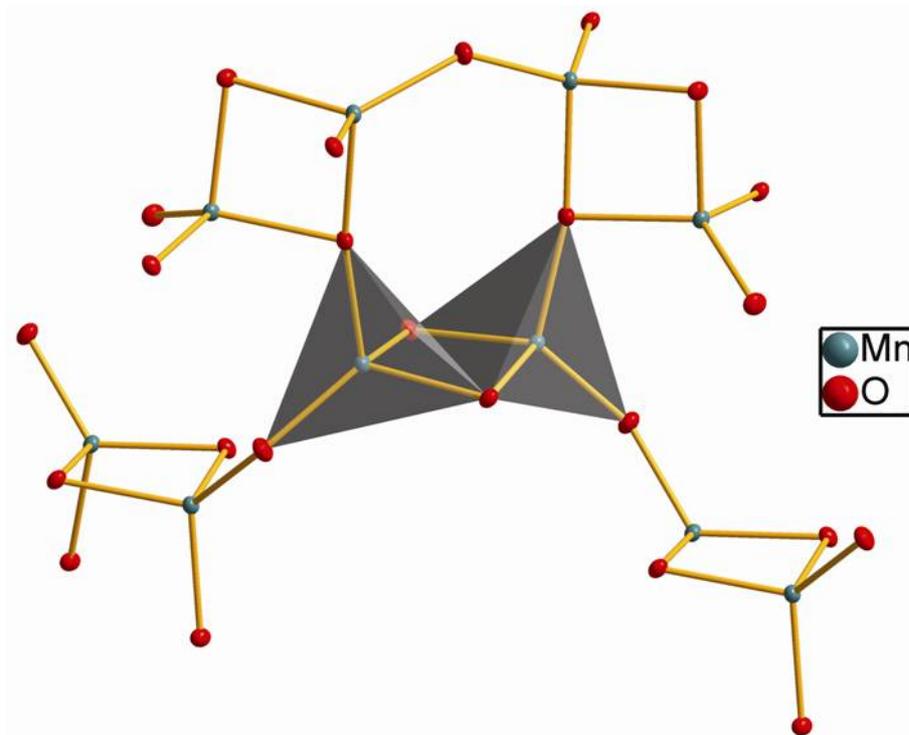


Abbildung 3.11: Darstellung der MnO-Teilstruktur in Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

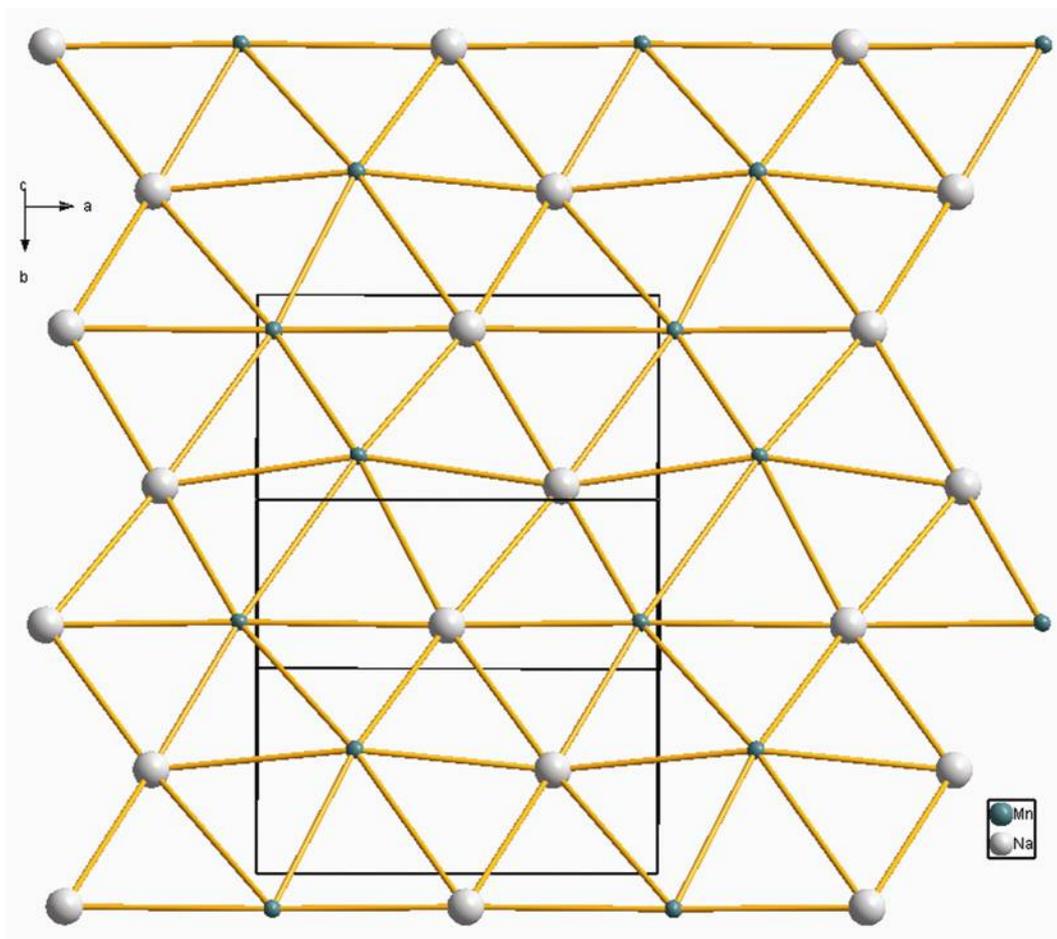


Abbildung 3.12: Darstellung der Kationenschicht in Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2.5 Dreiwertige Oxomanganate der Alkalimetalle

Alkalioxomanganate(III) sind seit 1956 bekannt. Zu dieser Zeit wurde erstmals über die Synthese von  $\text{LiMnO}_2$ <sup>[83]</sup> berichtet. Die Struktur der Verbindung wurde aber erst 1969 anhand von Pulverdaten abgeleitet. Später kamen weitere Vertreter dieses allgemeinen Typs  $AMnO_2$  (mit  $A = \text{Na}, \text{K}$ ) hinzu<sup>[54, 84-86]</sup>. In der Folgezeit wurde die Gruppe von dreiwertigen Manganaten um die folgenden Verbindungen erweitert:  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ <sup>[53]</sup>,  $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ <sup>[87, 88]</sup>,  $\text{Na}_5\text{MnO}_4$ <sup>[89]</sup> und  $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$ <sup>[90, 91]</sup>. Die Koordinationszahlen von  $\text{Mn}^{3+}$  in diesen Verbindungen liegen zwischen sechs ( $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{NaMnO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) und vier ( $\text{Na}_5\text{MnO}_4$  und  $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$ ). Die restlichen Manganate(III) ( $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  und  $\text{KMnO}_2$ ) weisen die eher ungewöhnliche fünffach Koordination in Form einer elongierten tetragonalen Pyramide auf. Dies ist auf den Einfluß des Jahn-Teller Effektes zurückzuführen, wie er für ein  $d^4$ -Ion in high-spin Konfiguration typisch ist. Aufgrund desselben Effektes ist das Oktaeder um  $\text{Mn}^{3+}$  in  $\text{LiMnO}_2$  und  $\text{NaMnO}_2$  ebenfalls verzerrt. Bei  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  handelt es sich um eine mit dem Spinell verwandte Phase mit Mangan in den oktaedrischen Lücken der kubisch dichtesten Sauerstoffpackung. Die stark verzerrte tetragonale Sauerstoffpyramide um Mangan in  $\text{Na}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$  kann auch als stark gestauchtes Bisphenoid beschrieben werden. Dies entspricht einem tetragonalen Quader mit einem Verhältnis von  $c/a = 0,63$ . Im Gegensatz dazu liegen bei  $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  zwei nahezu ideale, über eine gemeinsame Kante verknüpfte Doppeltetraeder gemäß  $[\text{Mn}_2\text{O}_6]^{6-}$  vor. Die Verbindung ist isotyp mit  $\text{K}_6\text{Fe}_2\text{O}_6$ <sup>[92, 93]</sup> und zeigt keinen ausgeprägten Jahn-Teller Effekt. Von Rubidium und Cäsium sind bisher keine Oxomanganate(III) bekannt. In dieser Arbeit dargestellt und charakterisiert wurden  $\text{RbMnO}_2$  und  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$ .

### 3.2.6 $\text{RbMnO}_2$

Drei Manganate des Typs  $AMnO_2$  mit  $A = \text{Li}, \text{Na}$  und  $\text{K}$  sind bekannt und wurden strukturell charakterisiert.  $\text{LiMnO}_2$ <sup>[52, 54]</sup> kristallisiert orthorhombisch, und die Struktur leitet sich von der Steinsalzstruktur ab. Isotyp mit dieser ist  $\beta\text{-NaMnO}_2$ <sup>[54]</sup>. Das monokline  $\alpha\text{-NaMnO}_2$ <sup>[85, 94]</sup> leitet sich von der  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ <sup>[95]</sup> Struktur ab, und kann durch Kationenaustausch in ein entsprechendes Lithiummanganat<sup>[96]</sup> überführt werden. In diesen beiden Verbindungen sind die Kationen so angeordnet, dass sich eine schichtweise Verteilung Li-O-Mn bzw. Na-O-Mn ergibt.  $\text{KMnO}_2$  enthält eine eindimensional unedliche Kette aus verknüpften quadratischen  $[\text{MnO}_5]$  Pyramiden. Weitere Charakterisierungen wurden an dieser Verbindung nicht vorgenommen. Um die Familie der  $AMnO_2$  Manganate zu komplettieren wurde in dieser Arbeit  $\text{RbMnO}_2$  dargestellt und charakterisiert.

### 3.2.6.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

Das Rubidiumoxomanganat  $\text{RbMnO}_2$  wurde aus  $\text{RbN}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$  (Johnson Matthey, 99 %) und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Chempur, 99,9 %) entsprechend der Reaktionsgleichung (4) erhalten.

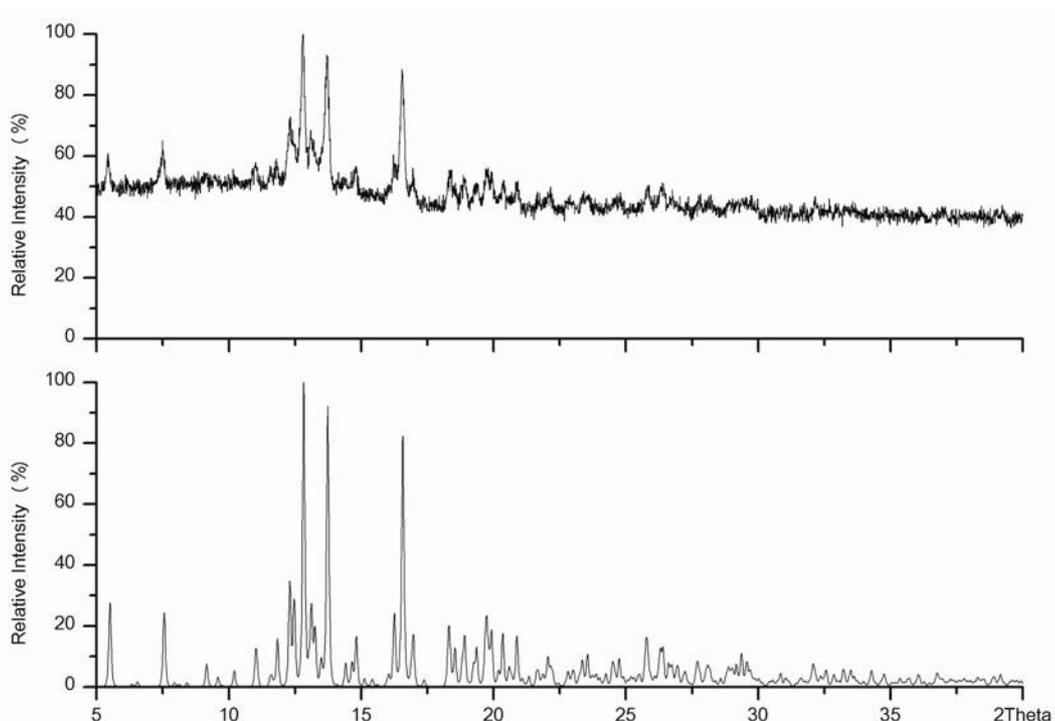


Innig verriebene Gemenge der Edukte wurden in einem Stahlautoklaven mit Silberinlay folgendem Temperaturprogramm unterzogen:  $25 \rightarrow 260 \text{ }^\circ\text{C}$  (100 K/h);  $260 \rightarrow 380 \text{ }^\circ\text{C}$  (5 K/h);  $380 \rightarrow 600 \text{ }^\circ\text{C}$  (20 K/h). Anschließend wurde 30 h bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  getempert. Man erhält ein braunes, mikrokristallines, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver.

Einkristalle wurden durch Tempern ( $585 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1200 h) einer 1:1 Mischung von  $\text{Rb}_2\text{O}$  und aktivem  $\text{MnO}_x$  ( $X \sim 1,1$ ) in einem Silbertiegel gewonnen. Es wurde ein Überschuss von 10 % an Alkalimetall eingewogen, um dem Alkalimetallverlust während der langen Temperzeit entgegenzuwirken.

Nach DTA/TG-Messungen beginnt die thermische Zersetzung der Substanz bei ca.  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Als Rückstände konnten  $\text{Rb}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{MnO}$  nachgewiesen werden.

Die Gitterparameter wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $3\text{-}40^\circ 2\theta$ , Si Standard) bestimmt und verfeinert (Tabelle 3.11). Abbildung 3.13 zeigt das gemessene und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von  $\text{RbMnO}_2$ .



**Abbildung 3.13: Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von  $\text{RbMnO}_2$  (Mo- $\text{K}_{\alpha}$  Strahlung).**

### 3.2.6.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Struktur von  $\text{RbMnO}_2$  wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Ein geeigneter Kristall wurde im Handschuhkasten ausgesucht, und in eine Glaskapillare ( $\varnothing$ : 0,3 mm) überführt, und auf einem 3-Kreis-Diffraktometer vermessen. Messparameter der Datensammlung (293 K), Einzelheiten zur Strukturaufklärung und kristallographische Daten sind in Tabelle 3.11 angegeben. Die enthaltenen Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3.12 bzw. Tabelle 3.13 angegeben.

**Tabelle 3.11: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\text{RbMnO}_2$  (Standardabweichung in Klammern).**

#### *Kristalldaten*

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe, Z	$P-1$ (Nr. 2), 6
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å und °	a = 6,543(1) b = 7,704(1) c = 8,453(1) $\alpha = 77,52(3)$ $\beta = 88,72(3)$ $\gamma = 78,92(3)$
Molares Volumen, ( $\text{cm}^3/\text{mol}^{-1}$ )	40,82(1)
Molmasse, (g/mol)	172,37
Röntgenographische Dichte, ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4,21
Kristallform, -farbe	Stäbchen, braun
Kristallgröße, (mm)	30 x 0,05 x 0,05

#### *Strukturaufklärung*

Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über $F^2$
Anzahl der freien Parameter	110
R1 ( $F_o > 4\text{sig}F_o^2$ / alle Daten)	0,0254 / 0,0382
wR2	0,0490
Wichtungsfaktor w	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,0190 \cdot P)^2 + 0,5 \cdot P)$ , $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\min} / \rho_{\max}$ , ( $\text{e}^-/\text{Å}^{-3}$ )	-1,026 / 1,155

#### *Datensammlung*

Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung $\lambda$ , (Å)	Mo- $K\alpha$ , 0,71073
Messbereich	$2,47 < \Theta < 37,52$ $-11 < h < 11$ , $-13 < k < 12$ , $-14 < l < 14$
Absorptionskorrektur	SADABS <sup>[69]</sup>
Anzahl der gemessenen Reflexe	11377
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	4088
Absorptionskoeffizient $\mu$ , ( $\text{mm}^{-1}$ )	0,0049(3)
F(000)	468

**Tabelle 3.12: Atomkoordinaten mit Wyckhoffpositionen für RbMnO<sub>2</sub> (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	Position	x	y	z
Rb1	2i	0,48192(3)	0,54203(3)	0,23380(3)
Rb2	2i	0,34670(3)	0,88763(3)	-0,11822(3)
Rb3	2i	0,32792(3)	0,87158(3)	0,47019(3)
Mn1	2i	0,09535(4)	0,32424(4)	0,11676(4)
Mn2	2i	0,08330(4)	0,32288(4)	-0,2160(4)
Mn3	2i	0,09754(4)	0,32783(4)	0,44955(4)
O1	2i	0,2865(2)	0,2375(2)	0,29792(18)
O2	2i	-0,1122(2)	0,38222(19)	-0,39375(2)
O3	2i	-0,1128(2)	0,38041(19)	-0,05501(2)
O4	2i	-0,1046(2)	0,3712(2)	0,27843(18)
O5	2i	0,2715(2)	0,2310(2)	-0,03766(2)
O6	2i	0,2696(2)	0,2217(2)	-0,36348(2)

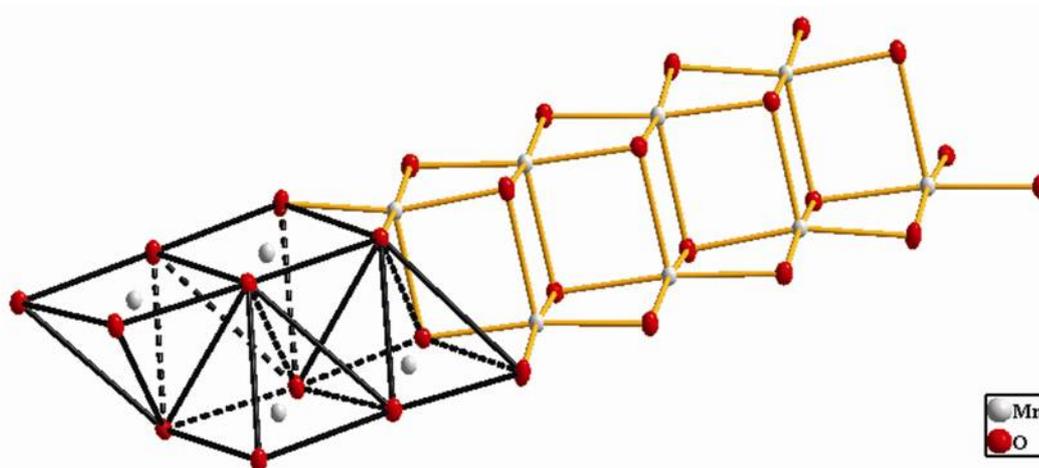
**Tabelle 3.13: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für RbMnO<sub>2</sub> (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Rb1	0,01130(8)	0,01780(1)	0,02365(1)	-0,00224(8)	0,00028(7)	-0,00352(7)
Rb2	0,01665(9)	0,01536(9)	0,01840(1)	-0,00186(7)	-0,00143(7)	-0,00103(7)
Rb3	0,01688(9)	0,01644(9)	0,02484(1)	-0,00521(8)	0,00213(8)	-0,00529(7)
Mn1	0,00858(1)	0,01086(1)	0,00726(1)	-0,00216(1)	-0,00041(9)	-0,00060(9)
Mn2	0,00896(1)	0,01147(1)	0,00750(1)	-0,00220(1)	-0,00016(1)	-0,00035(9)
Mn3	0,00869(1)	0,00999(1)	0,00713(1)	-0,00194(1)	0,00003(9)	-0,00042(9)
O1	0,0105(6)	0,0157(7)	0,0092(7)	-0,0032(5)	0,0005(5)	0,0013(5)
O2	0,0093(6)	0,0133(6)	0,0087(7)	-0,0029(5)	0,0005(5)	-0,0011(5)
O3	0,0093(6)	0,0140(6)	0,0097(7)	-0,0027(5)	-0,0002(5)	-0,0019(5)
O4	0,0090(6)	0,0189(7)	0,0084(7)	-0,0040(5)	0,0004(5)	-0,0006(5)
O5	0,0109(6)	0,0176(7)	0,0099(7)	-0,0036(5)	-0,0012(5)	0,0019(5)
O6	0,0135(6)	0,0193(7)	0,0086(7)	-0,0031(6)	-0,0016(5)	0,0046(5)

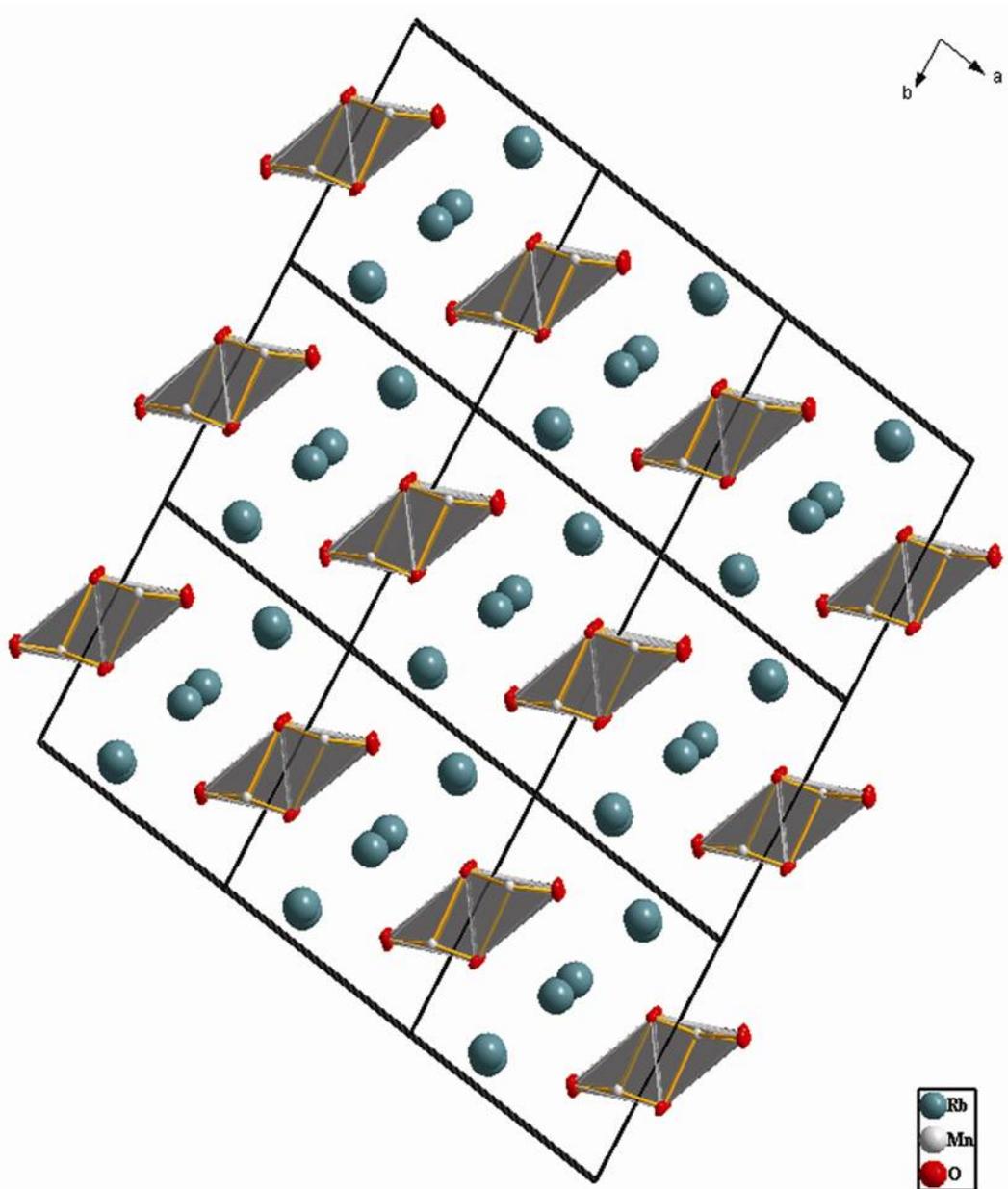
In der Kristallstruktur besetzen Rubidium und Mangan jeweils drei unterschiedliche kristallographische Positionen, Sauerstoff sechs. Die Struktur weist eine große Ähnlichkeit mit  $\text{KMnO}_2$ <sup>[84]</sup> auf, aber die beiden Verbindungen sind nicht isotyp. Das charakteristische Merkmal der Struktur sind elongierte quadratische  $[\text{MnO}_5]$  Pyramiden, mit Bindungslängen zwischen 1,89 und 1,93 Å an der Basis der Pyramiden, und Abstände zwischen 2,20 und 2,33 Å zu dem Sauerstoffatom an der Spitze der Pyramiden (siehe Tabelle 3.14). Die  $[\text{MnO}_5]$  Pyramiden teilen sich eine Basiskante, und formen Ketten entlang der kristallographischen c-Richtung, wobei alle Pyramidenspitzen in dieselbe Richtung zeigen. Eine zweite Kette der quadratischen-Pyramiden wird durch ein kristallographisches Inversionszentrum in 0,1/2,0 gebildet, und ist mit der ersten Kette durch zwei gemeinsame Kanten so verknüpft, dass das Sauerstoffatom an der Spitze der ersten Pyramide gleichzeitig als Basisatom zweier gegenüberliegender Pyramiden dient (siehe Abbildung 3.14).

**Tabelle 3.14: Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å] für RbMnO<sub>2</sub>.**

Atom	O1	O2	O3	O4	O5	O6	CN	ECoN	MEFIR
Rb1	2,830	2,770	2,773	2,767	2,850	3,039	6	5,8	1,39
Rb2	2,929		2,925	3,286	2,750	2,901	6	5,4	1,41
					2,823				
Rb3	2,844	2,807		3,056		2,777	6	5,3	1,44
	3,100					3,259			
Mn1	1,918		1,934	1,913	1,889		5	4,4	0,50
			2,246						
Mn2		1,915	1,913	2,332	1,891	1,906	5	4,2	0,50
Mn3	1,908	1,937		1,913		1,898	5	4,5	0,51
		2,201							
CN	6	5	5	6	5	6			
ECoN	5,8	4,6	4,5	4,7	5,0	5,4			
MEFIR	1,45	1,43	1,45	1,45	1,41	1,45			

**Abbildung 3.14: Doppelketten kantenverknüpfter [MnO<sub>5</sub>]-Pyramiden.**

Die voneinander isoliert vorliegenden [MnO<sub>5</sub>]-Doppelketten sind in etwa nach dem Motiv einer tetragonalen Stabpackung angeordnet (siehe Abbildung 3.15). Das Verhältnis der Diagonalen durch die Elementarzelle in Abbildung 3.15 beträgt ca. 1,24.

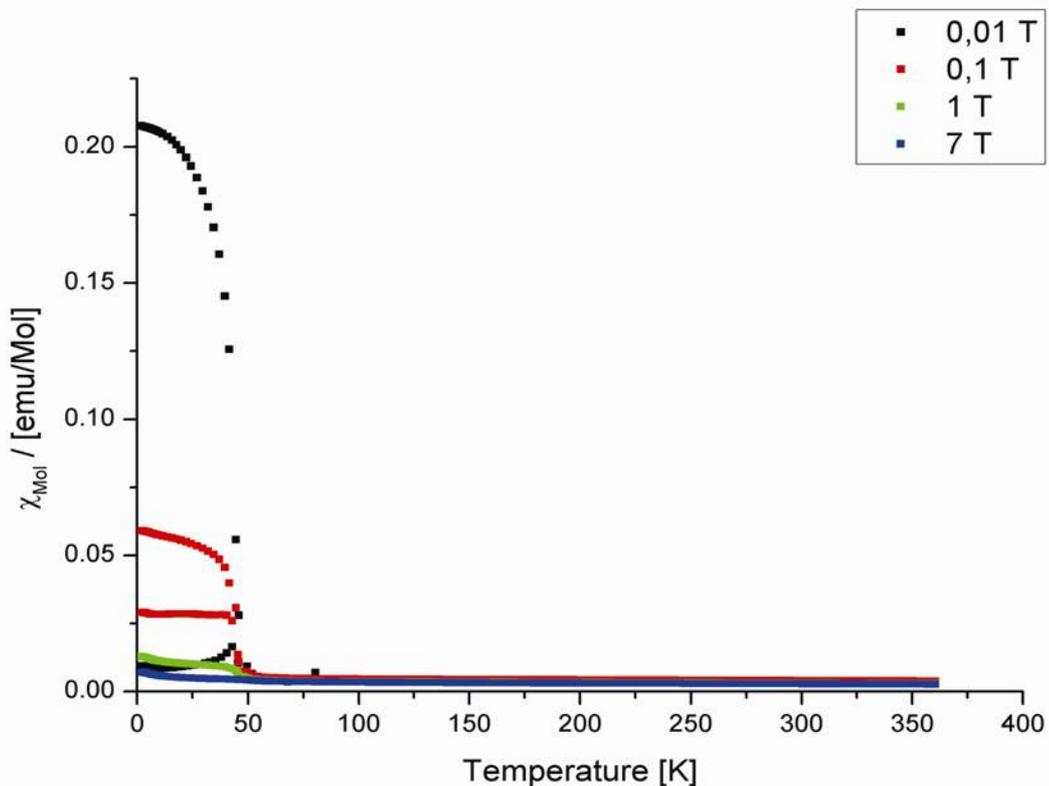


**Abbildung 3.15: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{RbMnO}_2$  entlang (001). Deutlich ist die annähernd tetragonale Packung der  $[\text{MnO}_5]$ -Doppelketten zu sehen.**

Die  $[\text{MnO}_5]$ -Doppelketten werden durch Rubidiumatome zu einem 3D Netzwerk verbunden, dabei sind die Rubidiumatome sechsfach von Sauerstoff koordiniert. Das Koordinationspolyeder entspricht in allen drei Fällen einem verzerrten trigonalen Prisma. Rb1 verbindet über zwei Dreiecksflächen des trigonalen Prismas zwei  $[\text{MnO}_5]$ -Doppelketten. Rb2 und Rb3 verbinden jeweils drei  $[\text{MnO}_5]$ -Doppelketten über die drei Ecken der jeweiligen Prismen mit Basis Sauerstoffatomen der quadratischen-Pyramiden.

### 3.2.6.3 Magnetische Eigenschaften

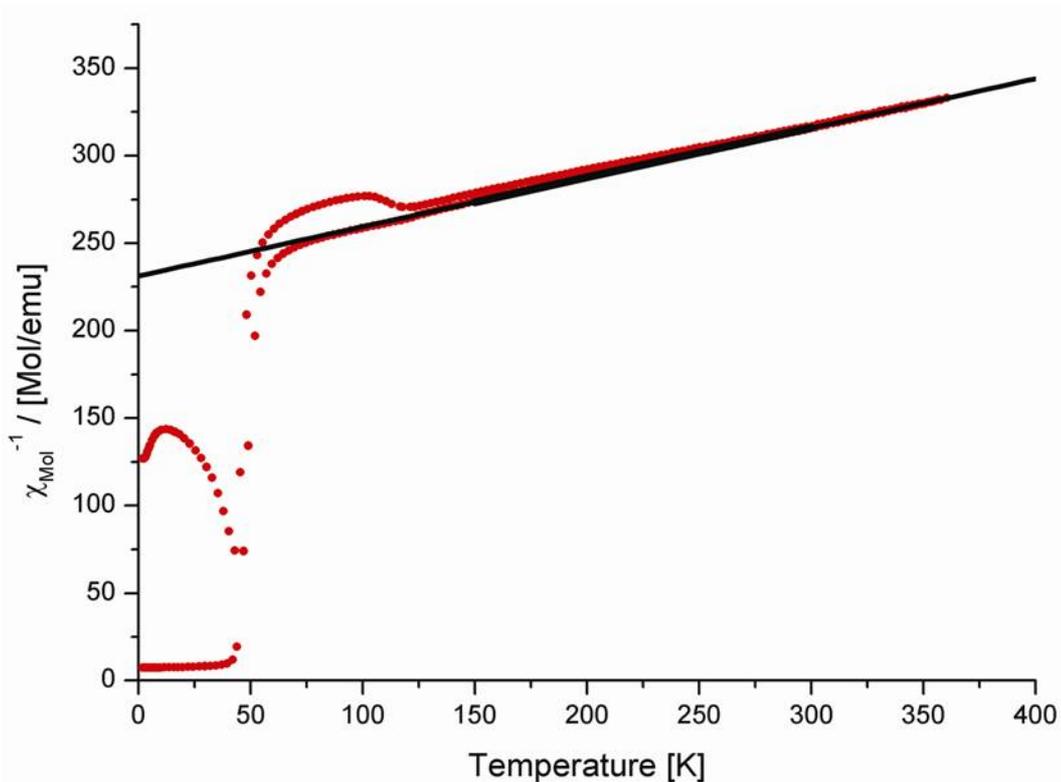
Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{RbMnO}_2$  (Probenmasse: 48,8 mg) wurde im Temperaturbereich 2-360 K bei verschiedenen Magnetfeldern bis 7 T gemessen (siehe Abbildung 3.16). Wie aus Abbildung 3.16 hervorgeht, ist die Suszeptibilität unterhalb 50 K abhängig von der Feldstärke. Darüber hinaus wird eine Spaltung der Suszeptibilitätskurven für *zero field cooled* (zfc) und *field cooled* (fc) Daten im ferromagnetischen Bereich (unter 50 K) nur bei Feldstärken unter 1 T beobachtet. Oberhalb von 50 K zeigt die Suszeptibilität einen nahezu temperaturunabhängigen Verlauf. Um sicherzustellen, dass es sich bei diesem Verlauf nicht um Pauli-Paramagnetismus handelt, wurde der elektrische Widerstand der Probe gemessen. Dabei stellte sich  $\text{RbMnO}_2$  im gesamten Temperaturbereich als Isolator heraus, was zeigt, dass alle Elektronen lokalisiert sind.



**Abbildung 3.16: Magnetische Suszeptibilität von  $\text{RbMnO}_2$  bei verschiedenen Feldstärken. Die unteren Zweige der Suszeptibilitäten bei 0,01 und 0,1 T entsprechen den zfc-Daten, bei höheren Feldstärken sind die zfc- und fc-Daten identisch.**

In Abbildung 3.17 ist die inverse Suszeptibilität von  $\text{RbMnO}_2$  bei 0,01 T dargestellt, mit einer Anpassung durch das Curie-Weiss Gesetz im Temperaturbereich von 150-360 K. Aus der Anpassung ergibt sich die Curie-Konstante zu  $C = 3,55 \text{ emuK mol}^{-1}$ , aus der sich ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 5,33 \mu_{\text{B}}$  (Bohr'sche Magnetonen) errechnet. Dieser Wert ist geringfügig höher als  $4,90\text{-}5,0 \mu_{\text{B}}$ , als er normalerweise für ein  $d^4$  high-spin System erwartet wird<sup>[42]</sup>. Des Weiteren ergibt sich eine sehr stark negative paramagnetische Curie-

Temperatur von  $\theta_p = -820$  K, was einer starken antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den  $\text{Mn}^{3+}$  Ionen entspricht. Die ferromagnetische Ordnung unterhalb von 50 K kann, wie Greedan et. al. für  $\text{LiMnO}_2$ <sup>[97]</sup> vorgeschlagen hat, durch *spin canting* zustande kommen. Dieses Szenario muss allerdings noch durch Neutronenbeugungsexperimente verifiziert werden.



**Abbildung 3.17:** Inverse magnetische Suszeptibilität von  $\text{RbMnO}_2$  bei 0,01 T und Anpassung mit dem Curie-Weiss Gesetz im Temperaturbereich zwischen 150-360 K.

### 3.2.7 $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$

Neben den Verbindungen  $A\text{MnO}_2$  als ein weiteres Oxomanganat(III) ist  $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  bekannt. Von diesem Verbindungstyp mit der nominellen Zusammensetzung  $A_6[M_2O_6]$  mit  $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  und  $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Fe}, \text{Mn}$ <sup>[93, 98-104]</sup> sind zahlreiche Vertreter bekannt. Das strukturbestimmende Merkmal in allen diesen Verbindungen ist das  $[M_2O_6]^{6-}$  Anion, bestehend aus kantenverknüpften Doppeltetraedern. Die einzige Ausnahme in dieser Familie stellt die Verbindung  $\text{Na}_3\text{TlO}_3$ <sup>[105]</sup> dar, die doppel-einfach Tetraederketten enthält. In der vorliegenden Arbeit wurde  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  dargestellt und charakterisiert.

### 3.2.7.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

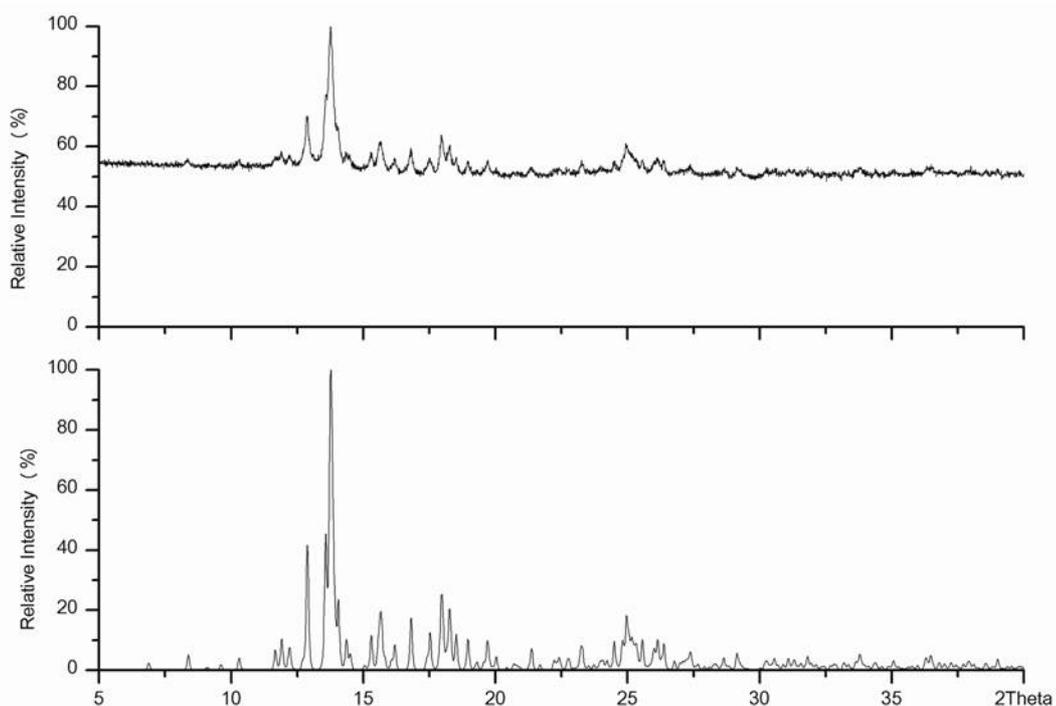
Das Rubidiummanganat  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  wurde über die Azid/Nitrat-Route entsprechend der nachfolgenden Reaktionsgleichung erhalten.



Als Ausgangsverbindungen wurden  $\text{RbN}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$  (Johnson Matthey, 99 %) und  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Johnson Matthey, 97+ %) eingesetzt. Die homogenisierten und zu einer Tablette ( $\varnothing$  13 mm,  $10^5$  N) gepressten Edukte wurden in einem Stahllautoklaven mit Silberinlay folgendem Temperaturprogramm unterzogen:  $25 \rightarrow 260$  °C (100 K/h);  $260 \rightarrow 380$  °C (5 K/h);  $380 \rightarrow 500$  °C (20 K/h). Anschließend wurde 75 h bei 500 °C getempert. Man erhält ein dunkelbraunes mikrokristallines, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver. Einkristalle wurden durch nachfolgendes Tempern des gepressten Pulvers bei 450 °C für 500 h gewonnen. Um den Alkalimetallverlust während des Temperns auszugleichen, wurde ein Überschuss von  $\text{Rb}_2\text{O}$  von 10 % eingewogen.

Differential thermoanalytische und thermogravimetrische Messungen zeigen, dass sich die Substanz bei etwa 680 °C zu zersetzen beginnt. Als Rückstände konnten nur  $\text{Rb}_2\text{MnO}_4$  und  $\text{MnO}$  nachgewiesen werden.

Die Gitterparameter wurden mittels Pulverdiffraktometrie bestimmt und verfeinert (Tabelle 3.15, Si Standard). In Abbildung 3.18 ist ein Vergleich des gemessenen und aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramms von  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  dargestellt. Der hohe Untergrund kommt durch Fluoreszenzstrahlung von Rubidium mit Mo-Strahlung zustande.



**Abbildung 3.18: Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  (Mo- $K\alpha$  Strahlung).**

### 3.2.7.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Struktur von  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  wurde anhand eines Einkristalls aufgeklärt. Dazu wurde ein geeigneter Einkristall im Handschuhkasten ausgesucht und in eine Glaskapillare ( $\varnothing$ : 0,3 mm) präpariert. Die kristallographischen Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung (293 K) sind in Tabelle 3.15 zusammengefasst. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3.16 bzw. Tabelle 3.17 angegeben.

**Tabelle 3.15: Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  (Standardabweichung in Klammern).**

#### *Kristalldaten*

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	$P2_1/c$ (Nr. 14), 2
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å und °	a = 6,923(1) b = 11,764(2) c = 7,065(1) $\beta = 99,21(3)$
Molares Volumen, ( $\text{cm}^3/\text{mol}^{-1}$ )	284,05
Molmasse, (g/mol)	718,56
Röntgenographische Dichte, ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4,201
Kristallform, -farbe	unregelmäßig, rot-braun
Kristallgröße, (mm)	0,15 x 0,12 x 0,10

#### *Strukturaufklärung*

Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über $F^2$
Anzahl der freien Parameter	64
R1 ( $F_o > 4\text{sig}F_o^2$ / alle Daten)	0,0349/ 0,0523
wR2	0,0728
Wichtungsfaktor w	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,0332 \cdot P)^2 + 0,3 \cdot P)$ , $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\min} / \rho_{\max}$ , ( $e^-/\text{Å}^{-3}$ )	1,333 / -0.900

#### *Datensammlung*

Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung $\lambda$ , (Å)	Mo- $K\alpha$ , 0,71073
Messbereich	$2,98 < \Theta < 34,11$ $-10 < h < 10$ , $-17 < k < 18$ , $-10 < l < 11$
Absorptionskorrektur	SADABS <sup>[69]</sup>
Anzahl der gemessenen Reflexe	8694
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2296
Absorptionskoeffizient $\mu$ , ( $\text{mm}^{-1}$ )	27,753
F(000)	640

**Tabelle 3.16: Atomkoordinaten mit Wyckhoffpositionen für  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	Position	x	y	z
Rb1	4e	0,46653(6)	0,20808(3)	-0,00225(5)
Rb2	4e	0,34311(6)	0,51332(3)	0,14218(6)
Rb3	4e	0,00516(6)	0,27378(3)	0,06667(6)
Mn1	4e	0,15493(8)	-0,00441(4)	0,15455(8)
O1	4e	0,2660(4)	0,1160(1)	0,30207(4)
O2	4e	-0,10802(4)	-0,06789(2)	0,09708(4)
O3	4e	0,29739(4)	-0,12777(2)	0,26617(4)

**Tabelle 3.17: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  (Standardabweichung in Klammern).**

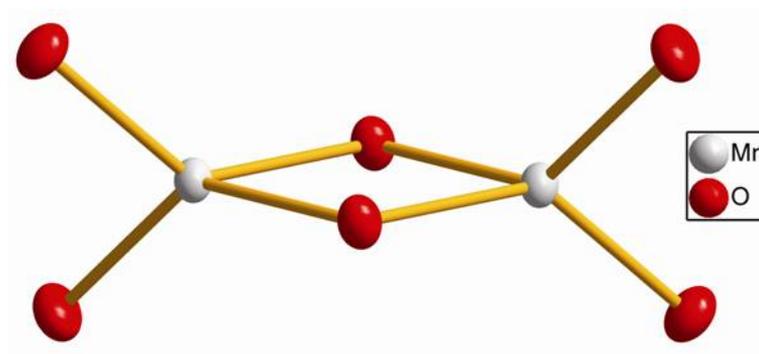
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Rb1	0,01937(2)	0,01871(2)	0,01945(2)	0,00143(1)	0,00254(1)	0,00016(1)
Rb2	0,02066(2)	0,02573(2)	0,01835(2)	-0,00038(1)	0,00257(1)	-0,00293(1)
Rb3	0,02291(2)	0,02078(2)	0,02586(2)	-0,00081(1)	0,00449(2)	0,00477(1)
Mn1	0,01232(2)	0,01198(2)	0,01279(2)	0,00007(2)	-0,00060(2)	-0,00075(2)
O1	0,02585(2)	0,0167(1)	0,01975(1)	-0,00308(1)	-0,00319(1)	-0,00255(1)
O2	0,01536(1)	0,01789(1)	0,01445(1)	0,00221(1)	0,00133(9)	-0,00378(1)
O3	0,01738(1)	0,01719(1)	0,02517(1)	0,00524(1)	0,0013(1)	0,00343(1)

Nach der Einkristallanalyse ist Mangan in Form eines Tetraeders von Sauerstoff umgeben (siehe Tabelle 3.18). Das strukturbestimmende Merkmal sind zwei kantenverknüpfte  $\text{MnO}_4$ -Tetraeder (siehe Abbildung 3.19), wobei die Bindungslängen für die verbrückenden Sauerstoffatome um ca. 0.1  $\text{\AA}$  größer sind, bedingt durch die Abstoßung der beiden Zentralatome ( $\text{Mn}^{3+}$ ). Die Abstände  $\text{Mn}^{3+}$ -O1 und  $\text{Mn}^{3+}$ -O3 zu den terminalen Sauerstoffatomen sind verkürzt. Die zwischen 87,9 ° und 102,4 ° variierenden Winkel stehen damit im Einklang. Die  $\text{Mn}_2\text{O}_6$ -Einheiten sind in alternierender Folge parallel zur a-Achse gestapelt (siehe Abbildung 3.20). Ferner gibt es in der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  drei kristallographisch unabhängige Rb-Lagen. Rb1 ist von fünf Sauerstoffatomen in Form eines bekappten Tetraeders umgeben, welches mit seinesgleichen über Kantenverknüpfung Zickzack-Ketten entlang [001] ausbildet. Das Koordinationspolyeder um Rb2 entspricht einer verzerrten tetragonalen Pyramide. Aus diesen ergeben sich über eine gemeinsame Vierecksfläche Polyeder-Doppel, die nicht weiter mit ihresgleichen verbunden sind. Rb3 ist in Form eines verzerrten trigonalen Prismas von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Die Prismen sind über gemeinsame Dreiecksflächen zu Strängen entlang [001] verknüpft. Die Polyeder-Doppel um Rb2 verknüpfen die Tetraeder-Doppel um Mn zu gewellten Schichten parallel (010). Dazwischen befinden sich die Koordinationspolyeder um Rb1 und Rb3, welche mit ihresgleichen Stränge längs [001] bilden. Diese Stränge sind abwechselnd übereinander in [100] verknüpft, wodurch ebenfalls gewellte Schichten parallel (010) entstehen. Somit ergibt sich eine Stapelung von zwei Arten von Schichten längs [010]. Die eine Schicht wird aus den Koordinationspolyedern um Rb2

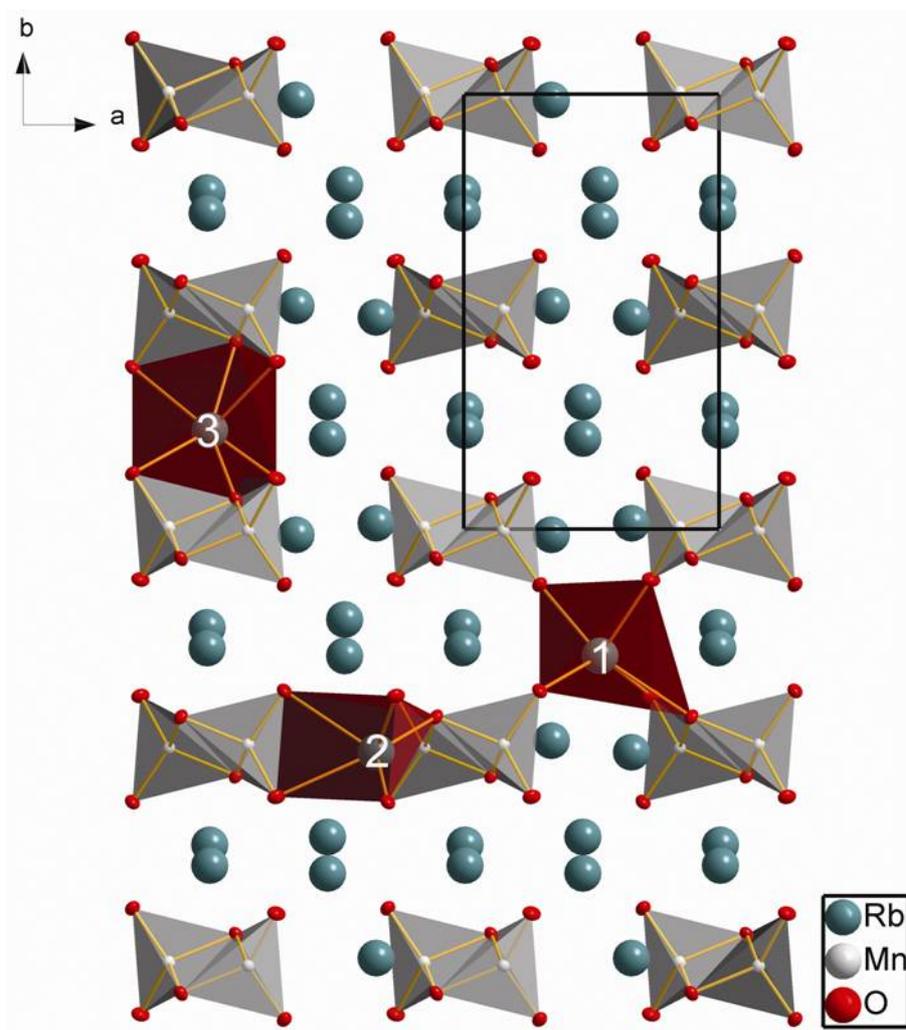
und Mn aufgebaut, die andere aus den Koordinationspolyedern um Rb1 und Rb3. Ein analoger Aufbau liegt bei  $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$ <sup>[90, 91]</sup> vor.

**Tabelle 3.18: Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å] für  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$ .**

Atom	O1	O2	O3	CN	ECoN	MEFIR
Rb1	2,7399	2,9662	2,8316	5	4,9	1,40
	2,946		2,8828			
Rb2	2,8221	2,8136	2,9499	5	4,9	1,45
	2,932		2,9756			
Rb3	2,9176	2,8243	2,8137	6	5,3	1,47
	3,0854	3,0133	3,3605			
Mn1	1,8516	1,9495	1,858	4	3,9	0,46
		1,9507				
CN	7	6	7			
ECoN	6,7	5,8	6,4			
MEFIR	1,44	1,45	1,45			



**Abbildung 3.19: Struktur des  $\text{Mn}_2\text{O}_6^{6-}$ -Anions.**



**Abbildung 3.20:** Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  entlang (001). Gezeigt sind sowohl die  $[\text{Mn}_2\text{O}_6]^{6-}$  Anionen, als auch die Koordinationspolyeder um die Rubidium Atome beginnend mit Rb1 auf der rechten Seite im Uhrzeigersinn zum Rb3.

### 3.2.7.3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  wurde im Temperaturbereich von 2-600 K bei verschiedenen Feldstärken bis zu 7 T gemessen (siehe Abbildung 3.21). Dazu wurden 54 mg Probe in ein Suprasilglasröhrchen ( $\varnothing$ : 3 mm) unter Helium eingeschmolzen. Die Suszeptibilität erwies sich als feldstärkenunabhängig im gesamten Temperaturbereich. Die Kurve bei 7 T zeigt den typischen Verlauf von Dimeren mit sehr starker Wechselwirkung. Das effektive magnetische Moment pro Manganatom bei Raumtemperatur liegt bei ca.  $\mu_{\text{eff}} = 1,87 \mu_{\text{B}}$ , und damit deutlich unter dem für ein  $S = 2$  freies Ion erwarteten Wert von ca.  $4,9\text{-}5,0 \mu_{\text{B}}^{[42]}$ . Dies zeigt eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung innerhalb der Dimere bis über 600 K an, ganz im Gegensatz zu der Goodenough-Kanamori-Regel<sup>[106, 107]</sup>, nach der die Kopplung ferromagnetisch sein müsste. Zu noch höheren Temperaturen konnte nicht gemessen werden, da eine Reaktion des Alkalimetalls mit dem Glas des Probenhalters eintrat. Der Wiederanstieg

der Messkurve unterhalb 30 K ist möglicherweise auf geringe Mengen von paramagnetischen Verunreinigungen zurückzuführen.

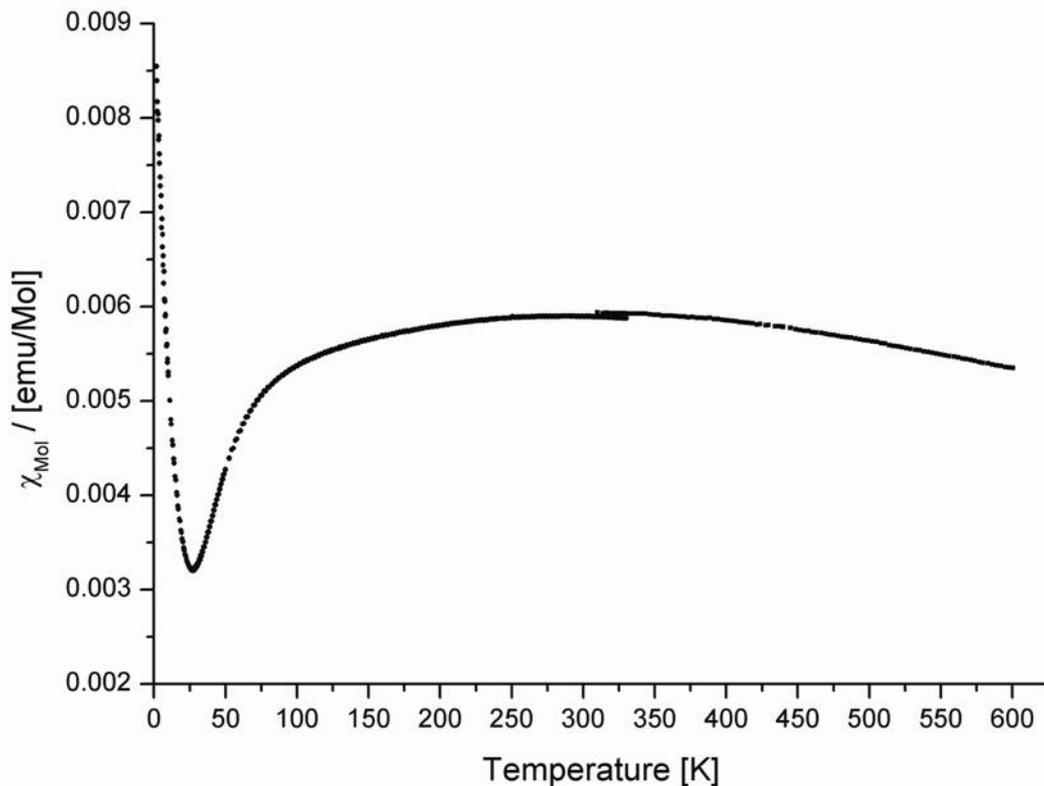


Abbildung 3.21: Magnetische Suszeptibilität von  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  bei 7 T.

### 3.2.8 Gemischtvalente Oxomanganate(II,III) der Alkalimetalle

Das Mangan(II,III)oxid  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , auch „Hausmannit“ genannt, entsteht beim Erhitzen von  $\text{MnO}$  an Luft bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Es ist das beständigste bekannte binäre Manganoxid und enthält Mangan in den Oxidationsstufen +2 und +3. Dennoch ist die Zahl von in der Literatur beschriebenen gemischtvalenten Alkalioxomanganaten mit Mangan in diesen Oxidationsstufen sehr gering. *Thackeray et al.* berichten im Rahmen von elektrochemischen Versuchen an  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  über die Interkalation von Lithium in  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zu  $\text{Li}_x\text{Mn}_3\text{O}_4$ <sup>[53, 108]</sup>. Durch die Einlagerung von  $x = 1$  Lithium wird  $\text{Mn}^{3+}$  zu  $\text{Mn}^{2+}$  reduziert, was aufgrund der Aufhebung der Jahn-Teller Verzerrung zu einer Verkleinerung des  $c/a$  Verhältnisses im tetragonalen  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  von 1,157 auf 1,054 führt. Bei der einzig weiter bekannten gemischtvalenten Mangan(II,III)verbindung handelt es sich um  $\text{Na}_{26}\text{Mn}_{39}\text{O}_{55}$ <sup>[80]</sup>. Das charakteristische Merkmal dieser Verbindung ist ein T5-Supertetraeder aufgebaut aus einzelnen  $\text{MnO}_4$ -Tetraedern gemäß  $[\text{Mn}^{\text{II}}_{29}\text{Mn}^{\text{III}}_6\text{O}_{52+4/4}]$ . In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen über die Azid/Nitrat-Route eine Reihe neuer gemischtvalenter Oxomanganate(II,III) darzustellen. Sie alle sind vom allgemeinen Formeltyp  $A_{2-x}\text{MnO}_2$  (mit  $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) und  $x$  zwischen 0,294 und 0,666.

### 3.2.9 $K_{29}Mn_{17}O_{34}$ ( $K_{1,706}MnO_2$ )

#### 3.2.9.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

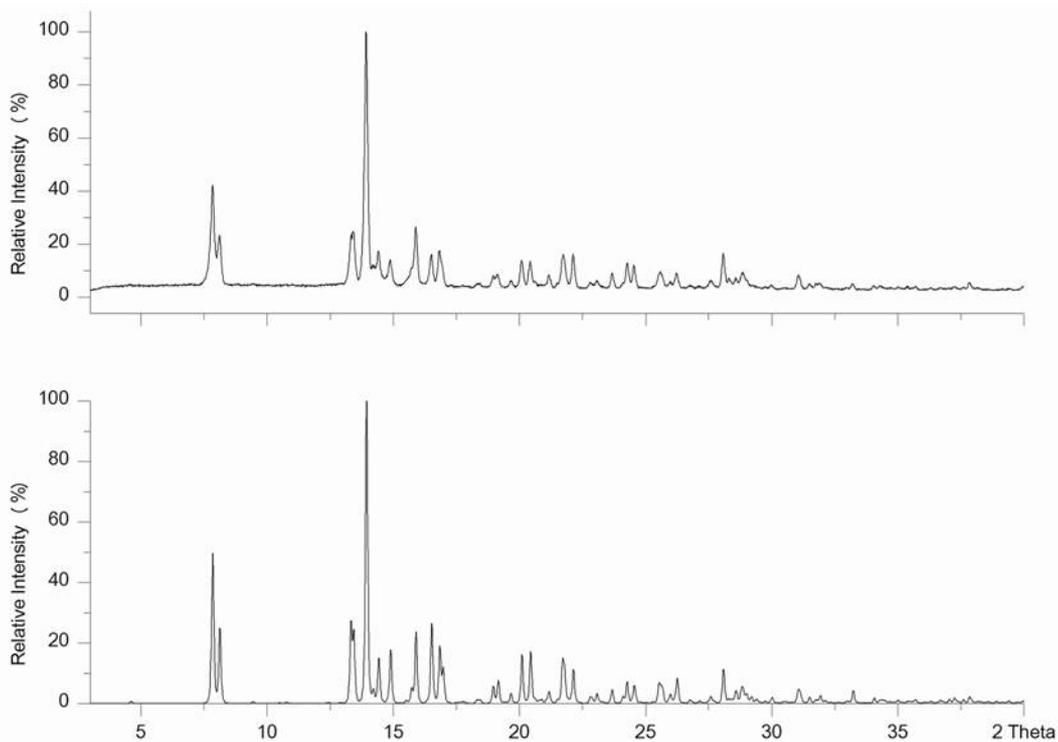
Für die Darstellung von  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$  über die Azid/Nitrat-Route wurden  $KN_3$ ,  $KNO_3$  (Riedel-de Haën, 99,5 %) und  $Mn_2O_3$  (Chempur, 99,9 %) eingesetzt. Die Edukte wurden in Stoffmengen entsprechend Gleichung Nr. 6 umgesetzt.



Die getrockneten, gründlich homogenisierten und zu einer Tablette ( $\varnothing$  13 mm,  $10^5$  N) gepressten Edukte wurden in einem Stahlautoklaven mit Silberinlay folgendem Temperaturprogramm unterzogen:  $25 \rightarrow 260$  °C (100 K/h);  $260 \rightarrow 380$  °C (5 K/h);  $380 \rightarrow 600$  °C (20 K/h). Anschließend wurde 100 h bei 600 °C getempert. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte mit 100 K/h. Als Produkt wurde ein schwarzes, kristallines, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver erhalten. Unter dem Mikroskop waren deutlich längliche Nadeln erkennbar. Insgesamt wurde die Probe nur einmal phasenrein erhalten. Von dieser Probe wurde sowohl ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen, als auch eine SQUID-Messung durchgeführt. Ansonsten wurde diese Verbindung nur in geringen Mengen als Nebenprodukt erhalten, wobei als Hauptprodukt  $K_6Mn_2O_6$ <sup>[90, 91]</sup> erhalten wurde. Die Größe der Kristallnadeln erwies sich als ausreichend für eine Einkristalluntersuchung.

Wie DTA/TG-Messungen zeigen, beginnt die thermische Zersetzung der Probe zu Produkten unbekannter Zusammensetzung bei ca. 640 °C.

Die Gitterparameter wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $3-40^\circ$   $2\theta$ , Si Standard) bestimmt und verfeinert (Tabelle 3.19). Eine erste Indizierung gelang in der orthorhombischen Raumgruppe *Ima2* (Nr. 46) mit  $a = 16,50$  Å,  $b = 10,09$  Å, und  $c = 6,08$  Å. Allerdings wurden bei Annahme dieser „kleinen Zelle“ nicht alle beobachteten Reflexe erfaßt. Eine vollständige Indizierung in derselben Raumgruppe war aber unter Annahme einer Überstruktur mit einer stark vergrößerten a-Achse oder eines Kompositkristalls mit den in Tabelle 3.19 angegebenen Gitterparametern möglich. Abbildung 3.22 zeigt das gemessene und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$ .



**Abbildung 3.22: Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$ .**

### 3.2.9.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Struktur von  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$  wurde anhand von Einkristalldaten aufgeklärt. Ein geeigneter Einkristall wurde dazu im Handschuhkasten ausgesucht und in eine Glaskapillare mit 0,3 mm Durchmesser überführt. Vor der Messung auf dem Einkristalldiffraktometer wurde die Güte des Kristalls mittels Präzessionsaufnahmen getestet. Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten sind in Tabelle 3.19 zu entnehmen. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3.20 bzw. Tabelle 3.21 zusammengestellt. Eine erste Strukturlösung und Verfeinerung derselben mit der „kleinen orthorhombischen Zelle“ lieferte für die Sauerstoffatome nur unsinnige, vor allem viel zu große thermische Auslenkungsparameter. Dieses Modell erwies sich als gemittelte Struktur der wahren Kristallstruktur. Daher wurde diese Lösung verworfen und nochmals eine Verfeinerung unter Berücksichtigung der Überstruktur durchgeführt. Gleichzeitig kann das Pulverdiffraktogramm der Probe auf eine weitere, unterschiedliche Art indiziert werden. Neben der sehr großen orthorhombischen Zelle ist auch eine Indizierung mit zwei kleinen Subzellen ( $hk10$ ,  $hk0m$ ) mit je zwei gleich großen Achsen möglich. Für die Berücksichtigung der Satellitenreflexe muss ein zusätzlicher Index ( $hklm$ ) eingeführt werden. Aufgrund dieser Tatsache lässt sich die Struktur auch als ein sog. Kompositkristall bestehend aus zwei unterschiedlichen Subsystemen beschreiben. Die erste Subzelle wird von Kalium gebildet, die zweite aus Mangan und Sauerstoff. Beide Zellen haben eine gemeinsame  $bc$ -Ebene, während die  $a$ -Richtung eine Modulation aufweist. Die  $a$

Gitterparameter stehen im rationalen Verhältnis 29:34 zueinander, und daher kann die Struktur in a-Richtung als kommensurabel modulierte Struktur beschrieben werden. Durch Kombination beider Subzellen ergibt sich die gemittelte Überstruktur mit einer a-Achse von 93 Å.

**Tabelle 3.19: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung für  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$  (Standardabweichung in Klammern).**

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	<i>Ima2</i> (Nr. 46), 4
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å	a = 93,149(3) b = 10,0063(3) c = 6,0621(2)
Subsystem 1 (Kalium)	a = 3,2120(1) b = 10,0063(3) c = 6,0621(2)
Subsystem 2 (Mn-O)	a = 2,7397(1) b = 10,0063(3) c = 6,0621(2)
Molares Volumen, (cm <sup>3</sup> /mol <sup>-1</sup> )	1412,59
Molmasse, (g/mol)	2611,75
Röntgenographische Dichte, (g/cm <sup>3</sup> )	3,07
Kristallform, -farbe	Nadeln, schwarz
Kristallgröße, (mm)	0,27 x 0,06 x 0,04
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F <sup>2</sup>
Anzahl der freien Parameter	367
R1 (F <sub>o</sub> > 4sigF <sub>o</sub> <sup>2</sup> / alle Daten)	0,0534 / 0,0837
wR2	0,1434
Wichtungsfaktor w	w = 1/(σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,000·P) <sup>2</sup> + 76,75·P), P = (max(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> , 0) + 2·F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Δρ <sub>min</sub> / ρ <sub>max</sub> , (e <sup>-</sup> /Å <sup>-3</sup> )	1,080 / -1,044
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ, (Å)	Mo-Kα, 0,71073
Messbereich	0,87 < Θ < 28,29 -118 < h < 120, -13 < k < 13, -8 < l < 8
Absorptionskorrektur	SADABS <sup>[69]</sup>
Anzahl der gemessenen Reflexe	25185
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	6585
Absorptionskoeffizient μ, (mm <sup>-1</sup> )	5,868
F(000)	4992

**Tabelle 3.20: Atomkoordinaten für  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$  (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	Position	x	y	z
K1	8c	0,0435(1)	0,3384(2)	0,1206(5)
K2	8c	0,1301(1)	0,6591(3)	0,0898(6)
K3	8c	0,2161(1)	0,3399(3)	0,0475(6)
K4	8c	0,1980(1)	0,6641(3)	0,0360(6)
K5	8c	0,1121(1)	0,3367(3)	0,0475(6)
K6	8c	0,1821(1)	0,1630(3)	0,3962(6)
K7	8c	0,0954(1)	0,6656(2)	0,9040(6)
K8	8c	0,2326(1)	0,6619(4)	0,9213(7)
K9	8c	0,0253(1)	0,6619(3)	0,0527(6)
K10	8c	0,0091(1)	0,3370(2)	0,9110(5)
K11	8c	0,1477(1)	0,3386(3)	0,9765(8)
K12	8c	0,0607(1)	0,8409(3)	0,5111(6)
K13	8c	0,0771(1)	0,3404(2)	-0,1159(5)
K14	8c	0,1636(1)	0,6600(3)	-0,1506(5)
K15	4b	0,25	0,3393(4)	0,8303(8)
Mn1	8c	0,0293(1)	0,5099(1)	0,5309(3)
Mn2	8c	0,1764(1)	0,4925(2)	0,4222(3)
Mn3	8c	0,2058(1)	0,5012(2)	0,4961(3)
Mn4	8c	0,1174(1)	0,4940(1)	0,5204(3)
Mn5	8c	0,1469(1)	0,4867(1)	0,4670(4)
Mn6	8c	0,0590(1)	0,5126(1)	0,5063(3)
Mn7	4a	0	0,5	0,4561(4)
Mn8	8c	0,2353(1)	0,5115(2)	0,4309(3)
Mn9	8c	0,0883(1)	0,5031(1)	0,4418(3)
O1	8c	0,1885(1)	0,5908(8)	0,6495(14)
O2	8c	0,1009(1)	0,4008(8)	0,6698(15)
O3	8c	0,0173(1)	0,4148(6)	0,3102(13)
O4	8c	0,1050(1)	0,5918(7)	0,2996(13)
O5	8c	0,2234(1)	0,4080(10)	0,6394(19)
O6	8c	0,0709(1)	0,4137(8)	0,2960(16)
O7	8c	0,0449(1)	0,4349(9)	0,7125(19)
O8	8c	0,1928(1)	0,3987(9)	0,2882(17)
O9	8c	0,0440(1)	0,6150(8)	0,3620(20)
O10	8c	0,0133(1)	0,5999(8)	0,6788(16)
O11	8c	0,1350(1)	0,5751(10)	0,6736(18)
O12	8c	0,1594(1)	0,5834(9)	0,2697(19)
O13	4b	0,25	0,6089(14)	0,5910(30)
O14	8c	0,1624(1)	0,3965(10)	0,6120(20)
O15s	8c	0,2464(7)	0,4217(16)	0,2520(30)
O16	8c	0,0745(1)	0,6135(9)	0,6430(20)
O17	8c	0,1318(1)	0,3826(10)	0,3480(20)
O18	8c	0,2193(1)	0,6117(11)	0,3110(20)

**Tabelle 3.21: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{K}_{29}\text{Mn}_{17}\text{O}_{34}$  (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
K1	0,035(1)	0,026(1)	0,032(1)	-0,008(1)	0,008(1)	-0,006(1)
K2	0,038(1)	0,046(2)	0,045(2)	0,004(1)	0,017(1)	-0,001(1)
K3	0,073(2)	0,058(2)	0,053(2)	0,012(2)	0,040(2)	0,017(1)
K4	0,070(2)	0,055(2)	0,042(2)	-0,006(2)	-0,026(2)	0,026(1)
K5	0,082(2)	0,031(1)	0,047(2)	-0,010(1)	-0,028(2)	0,002(1)
K6	0,080(2)	0,057(2)	0,040(2)	0,010(2)	-0,030(2)	-0,005(2)
K7	0,081(2)	0,029(1)	0,031(1)	0,013(1)	-0,027(1)	-0,015(1)
K8	0,084(2)	0,074(2)	0,063(2)	0,008(2)	0,045(2)	-0,017(2)
K9	0,081(2)	0,039(1)	0,047(2)	0,015(2)	-0,029(2)	-0,024(1)
K10	0,072(2)	0,032(1)	0,039(2)	-0,016(1)	-0,028(2)	0,022(1)
K11	0,055(1)	0,071(2)	0,050(1)	-0,021(2)	0,026(1)	-0,016(1)
K12	0,054(1)	0,053(2)	0,036(1)	-0,004(1)	0,023(1)	-0,012(1)
K13	0,064(2)	0,023(1)	0,043(2)	0,007(1)	0,030(1)	-0,002(1)
K14	0,045(2)	0,045(1)	0,039(2)	-0,010(1)	0,014(1)	-0,008(1)
K15	0,040(2)	0,048(2)	0,042(2)	0,004(2)	0	0
Mn1	0,012(1)	0,014(1)	0,025(1)	-0,001(1)	0,002(1)	-0,001(1)
Mn2	0,021(1)	0,030(1)	0,024(1)	-0,004(1)	0,001(1)	-0,001(1)
Mn3	0,032(1)	0,034(1)	0,021(1)	0,002(1)	-0,004(1)	-0,005(1)
Mn4	0,021(1)	0,023(1)	0,020(1)	-0,002(1)	0,002(1)	0,003(1)
Mn5	0,017(1)	0,033(1)	0,032(1)	0,000(1)	-0,004(1)	0,003(1)
Mn6	0,017(1)	0,014(1)	0,033(1)	-0,005(1)	-0,002(1)	0,001(1)
Mn7	0,013(1)	0,012(1)	0,021(1)	0	0	-0,002(1)
Mn8	0,025(1)	0,041(1)	0,037(1)	0,007(1)	-0,011(1)	-0,004(1)
Mn9	0,015(1)	0,017(1)	0,021(1)	0,002(1)	0,001(1)	0,000(1)
O1	0,016(3)	0,061(5)	0,034(5)	-0,012(4)	-0,001(3)	0,001(3)
O2	0,005(3)	0,071(5)	0,048(5)	0,035(5)	0,008(3)	0,002(3)
O3	0,026(3)	0,029(3)	0,027(4)	-0,023(3)	0,007(3)	-0,007(2)
O4	0,043(4)	0,028(4)	0,025(4)	0,017(3)	0,000(3)	-0,002(3)
O5	0,043(5)	0,085(7)	0,057(7)	0,022(6)	0,002(5)	0,017(4)
O6	0,033(4)	0,042(4)	0,061(6)	-0,049(4)	-0,013(4)	0,013(3)
O7	0,067(5)	0,064(5)	0,041(6)	0,018(5)	-0,025(4)	-0,016(5)
O8	0,060(5)	0,055(5)	0,048(6)	-0,040(5)	-0,001(4)	0,011(4)
O9	0,013(3)	0,067(5)	0,076(8)	0,057(6)	0,003(3)	0,006(3)
O10	-0,005(2)	0,069(5)	0,053(5)	-0,030(4)	0,001(2)	-0,008(2)
O11	0,016(4)	0,103(7)	0,068(7)	-0,039(6)	-0,007(4)	0,000(4)
O12	0,066(5)	0,051(5)	0,071(7)	0,051(5)	-0,038(5)	-0,028(4)
O13	0,035(6)	0,082(9)	0,057(9)	-0,027(8)	0	0
O14	0,037(4)	0,070(6)	0,073(7)	0,040(6)	0,007(4)	0,013(4)
O15	0,157(15)	0,061(9)	0,081(13)	-0,054(10)	0	0
O16	0,013(3)	0,080(6)	0,092(8)	-0,050(7)	0,014(4)	-0,008(3)
O17	0,021(4)	0,079(6)	0,083(7)	-0,067(6)	-0,006(4)	0,003(3)
O18	0,041(5)	0,100(8)	0,066(7)	0,062(7)	-0,011(4)	-0,013(4)

In der Elementarzelle besetzen 116 Kaliumatome 15 kristallographisch unterschiedliche Positionen. Weiter besetzen 68 Manganatome 9 und 136 Sauerstoffatome 18 kristallographisch unterschiedliche Lagen. Alle Lagen sind vollbesetzt. Daraus ergibt sich die Zusammensetzung  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$ . Es handelt sich daher um eine gemischtvalente Verbindung mit  $K_{29}Mn^{II}_{12}Mn^{III}_5O_{34}$ . Das charakteristische Merkmal der Struktur ist ein dreidimensionales Netzwerk von bienenwabenartig angeordneten hexagonalen Kanälen von Kaliumatomen entlang der a-Achse. In die hexagonalen Kanäle sind Endlosketten von kantenverknüpften, verzerrten  $MnO_4$ -Tetraedern eingelagert (siehe Abbildung 3.23 und Abbildung 3.24). Die Mangan-Sauerstoff Abstände liegen zwischen 1,78 und 2,07 Å, je nachdem ob das Mangan drei- oder zweiwertig ist. Eine genaue Zuordnung der Oxidationszahlen ist aber schwierig. In Tabelle 3.22 sind die interatomaren Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektive Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere fiktive Ionenradien (MEFIR) für  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$  angegeben. Der mittlere Mn-O Abstand für tetraedrisch koordiniertes zweiwertiges Mn liegt bei 2,06 Å (1,995-2,136 Å), wohingegen er für dreiwertiges Mn bei 1,90 Å (1,852-1,951 Å) liegt. Laut Tabelle haben Mn5, Mn6 und Mn8 die kürzesten Mn-O-Abstände und sollten daher dreiwertig sein, die restlichen Manganionen zweiwertig. Bezogen auf die Summenformel ergibt dies aber eine Zusammensetzung von  $K_{29}Mn^{II}_{11}Mn^{III}_6O_{34}$  und damit einen Überschuss von vier positiven Ladungen pro Elementarzelle. Nach Tabelle 3.22 sollte das Mn7 auf der speziellen vierzähligen Lage dreiwertig sein, damit die Ladungsneutralität gewahrt bleibt. Dem widersprechen aber die Mn7-O Abstände. Weiter ist außerdem der relativ kurze Abstand von Mn8 zu O15 von 1,775 Å recht unwahrscheinlich. Hierbei dürfte es sich allerdings um ein Artefakt handeln, da in der Verfeinerung der Überstruktur O15 als Splittlage beschrieben wird. Gleichzeitig wird auch der Temperaturfaktor von O10 negativ. Auffällig in Tabelle 3.22 ist außerdem, dass die Atome O15 und O13 nur ein Manganatom als nächste Nachbarn haben, die Atome O3 und O10 dagegen drei. Alle weiteren Sauerstoffatome haben sonst jeweils zwei Manganatome als nächste Nachbarn. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass Abstände für symmetrieäquivalente Atome in MAPLE Tabellen nur einmal angegeben werden. Die O-Mn-O Winkel variieren zwischen 86 ° und 130 °. Durch die noch mit gewissen Fehlern behaftete Strukturlösung kann eine genaue Zuordnung der Ladungszahlen nicht eindeutig erfolgen. Die Kaliumatome sind unregelmäßig von 4-7 Sauerstoffatomen umgeben. Innerhalb der Ketten liegen die Mn-Mn Abstände bei ca. 2,74 Å. Die kürzesten K-K Abstände liegen im Bereich von 3,21 Å. Die K-O Abstände liegen im gewöhnlichen Bereich (2,55-3,44 Å).

**Tabelle 3.22: Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å] für  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$  (nächste Seite).**

Atom	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	O18	CN	ECoN	MEFIR
K1			2,769			2,846	2,748 2,772		3,100										5	4,8	1,41
K2				2,737							2,671 2,746	3,011					3,109		5	4,5	1,39
K3					2,642 2,689			2,687							3,149			3,112	5	4,1	1,33
K4	2,661 2,709							3,065										2,640 3,272	5	3,9	1,32
K5		2,627 2,730		3,062													2,555 3,121		5	3,9	1,28
K6	2,997							2,681 2,688						2,635 3,280					5	4,0	1,32
K7		3,047		2,603 2,636													2,619 3,339		5	3,7	1,26
K8					3,156								2,651 3,056		3,437			2,694 2,761	6	4,4	1,37
K9			3,021						2,606 3,021	2,575 2,749									5	4,3	1,30
K10			2,638 2,730							2,590 3,075									4	3,6	1,28
K11											3,220	3,238		2,623 2,835			2,782 2,840		6	4,9	1,39
K12						3,154	3,271		2,669 2,898								2,597 2,755		6	4,6	1,34
K13		2,662				2,625 2,693											3,126		4	3,6	1,30
K14	2,748										3,050	2,671 2,684		3,073					5	4,4	1,37
K15					2,916 2,916								3,014		2,647 2,647 2,667 2,667				7	6,4	1,33
Mn1			1,982				1,926		2,009	1,966									4	4,0	0,57
Mn2	1,977							1,973				2,045		2,000					4	4,0	0,60
Mn3	2,019				1,993			2,021										1,992	4	4,0	0,61
Mn4		1,969		2,061							2,039							2,001	4	4,0	0,61
Mn5											1,851	1,930		1,853				1,941	4	3,9	0,49
Mn6						1,967	1,922		1,974								1,896		4	4,0	0,54
Mn7			2,043 2,043							2,054 2,054									4	4,0	0,65
Mn8					1,967								1,891 (*2)		1,775 (*2)			1,935	4	4,2	0,48
Mn9		2,032		2,024		2,051											2,065		4	4,0	0,64
CN	6	6	6	6	6	6	5	6	7	6	6	6	7	7	5	6	7	7			
ECoN	5,7	5,5	5,6	5,5	5,4	5,5	4,5	5,6	6,4	5,4	5,2	5,3	6,1	5,6	3,8	5,5	6,1	5,8			
MEFIR	1,40	1,40	1,41	1,40	1,42	1,41	1,39	1,40	1,43	1,40	1,41	1,42	1,42	1,39	1,38	1,39	1,42	1,41			

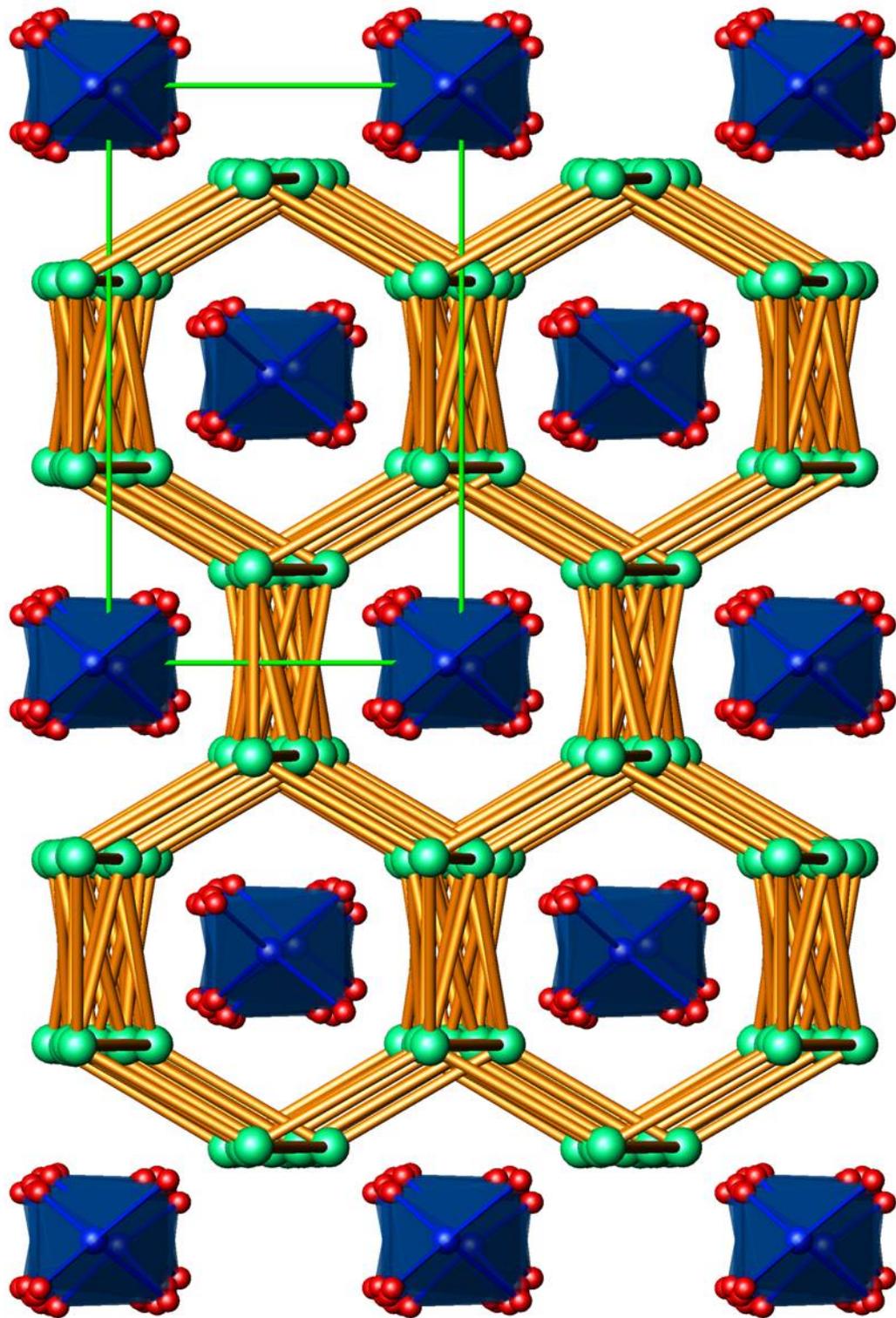


Abbildung 3.23: Projektion der Kristallstruktur von  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$  entlang (100).

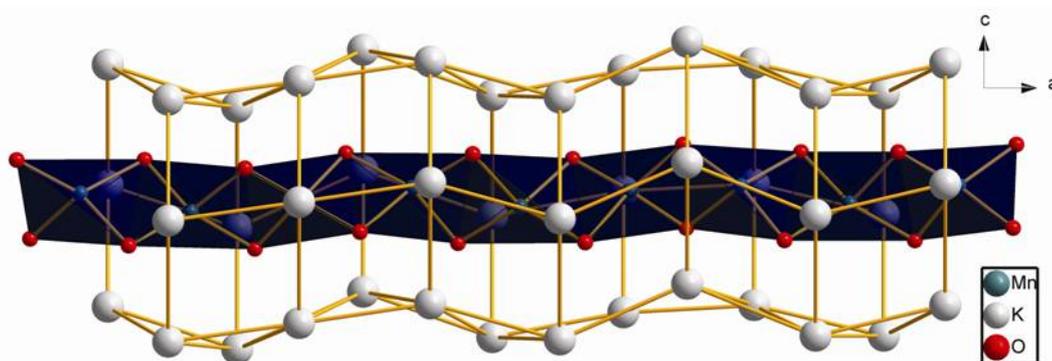


Abbildung 3.24:  $\text{MnO}_4$ -Tetraederkette (blau) entlang (010) mit umgebenden Ketten von Kaliumionen (grau).

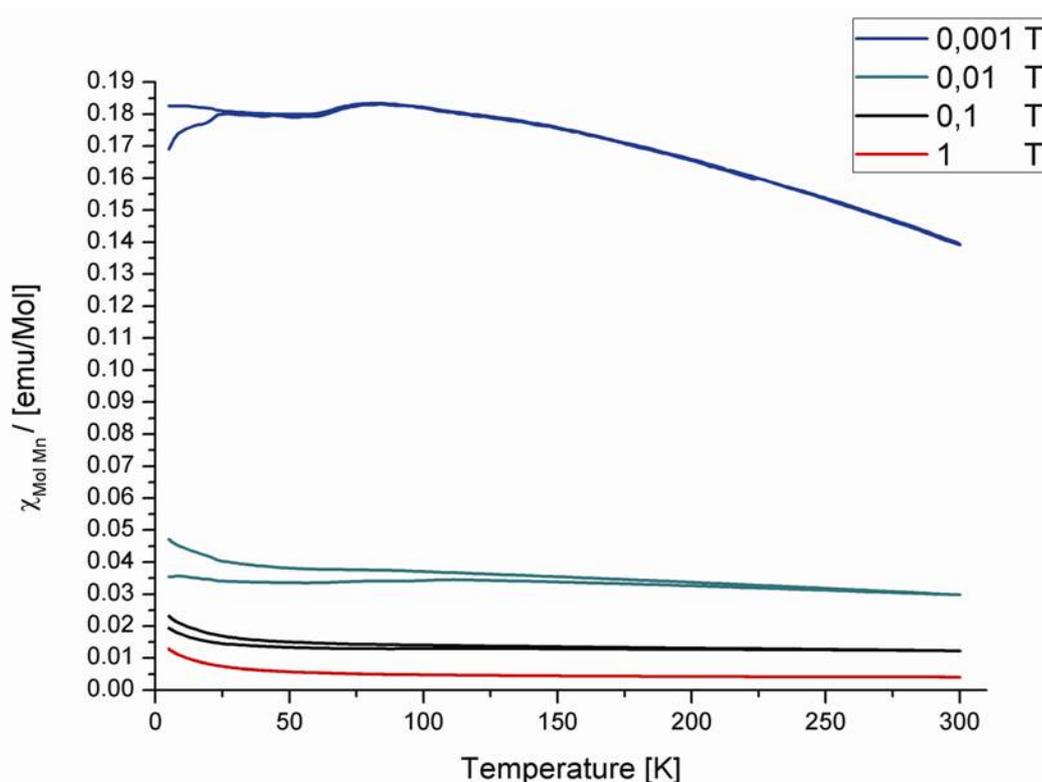


Abbildung 3.25: Magnetische Suszeptibilitäten von  $\text{K}_{29}\text{Mn}_{17}\text{O}_{34}$  bei verschiedenen Feldstärken.

### 3.2.9.3 Magnetische Eigenschaften

Zur Messung der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{K}_{29}\text{Mn}_{17}\text{O}_{34}$  wurden 50 mg der Probe in ein Suprasilglasröhrchen unter Helium eingeschmolzen. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 5-300 K bei verschiedenen Feldstärken bis zu 1 T durchgeführt (siehe Abbildung 3.25). Wie die Messungen zeigen, ist die magnetische Suszeptibilität feldstärkenabhängig. Röntgenographisch konnten in der Probe keine Verunreinigungen nachgewiesen werden. Die Suszeptibilitätskurve bei 1 T zeigt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem Suszepti-

bilitätsverlauf von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ <sup>[109]</sup>. Der Magnetismus von  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  ist gekennzeichnet durch ferri-magnetische Wechselwirkungen zwischen zwei- und dreiwertigen Manganionen. Eine exakte Beschreibung des magnetischen Verhaltens von  $\text{K}_{29}\text{Mn}_{17}\text{O}_{34}$  erfordert eine widerspruchsfreie Lösung der Kristallstruktur. Diese konnte aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht zweifelsfrei aufgeklärt werden. Da an dieser Stelle auf Spekulationen verzichtet werden soll, kann das magnetische Verhalten von  $\text{K}_{29}\text{Mn}_{17}\text{O}_{34}$  nicht ausreichend beschrieben werden.

### 3.2.10 $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ( $\text{Rb}_{1,375}\text{MnO}_2$ )

#### 3.2.10.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

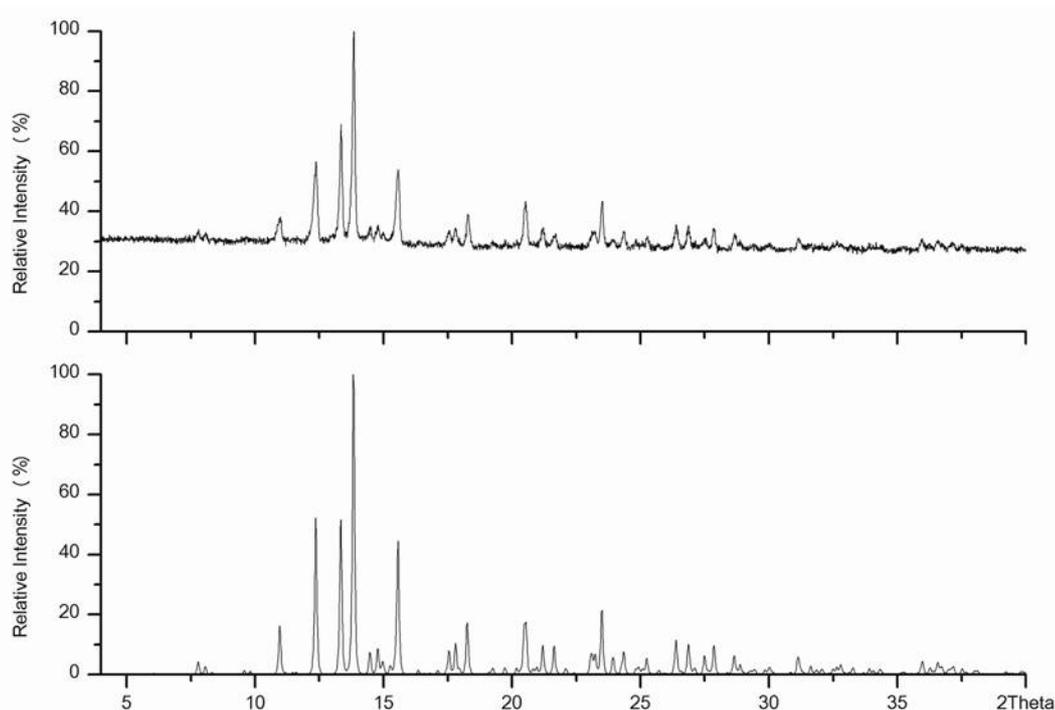
Das Rubidiummanganat wurde aus  $\text{RbN}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$  (Johnson Matthey, 99 %) und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Chempur, 99,9 %) gemäß folgender Reaktionsgleichung erhalten.



Im Ar-Strom wurde die folgende Temperaturführung gewählt:  $25 \rightarrow 260 \text{ °C}$  (100 K/h);  $260 \rightarrow 380 \text{ °C}$  (5 K/h);  $380 \rightarrow 500 \text{ °C}$  (20 K/h). Anschließend wurde 30 h bei  $500 \text{ °C}$  getempert. Man erhält ein schwarzes sehr luftempfindliches Pulver. Einkristalle wurden durch Tempern eines gepressten Pulvers ( $450 \text{ °C}$ , 500 h) mit einem Überschuss an Rubidium von  $\text{Rb} : \text{Mn} = 2 : 1$  erhalten.

Messungen der DTA/TG zeigen, dass sich die Substanz bei ca.  $670 \text{ °C}$  zu zersetzen beginnt. Als Rückstände konnten nur  $\text{Rb}_2\text{MnO}_4$  und  $\text{MnO}$  nachgewiesen werden.

Die Gitterparameter wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $3\text{-}40^\circ 2\Theta$ , Si Standard) bestimmt und verfeinert. Abbildung 3.26 zeigt das gemessene und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ .



**Abbildung 3.26: Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ .**

### 3.2.10.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. Ein nadelförmiger Einkristall wurde im Handschuhkasten unter dem Mikroskop ausgesucht und in eine Glaskapillare mit 0,3 mm Durchmesser überführt. Anschließend wurde die Qualität des Kristalls mit einer Präzessionkammera getestet. Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 3.24 bzw. in Tabelle 3.25.

Wie schon für  $\text{K}_{29}\text{Mn}_{17}\text{O}_{34}$  berichtet wurde, kann das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  auf zwei unterschiedliche Arten indiziert werden. Wie aus Tabelle 3.23 zu entnehmen, gelingt die Indizierung einmal mit einer großen orthorhombischen Zelle, und zum anderen auch mit zwei jeweils kleineren orthorhombischen Zellen als Kompositkristall. Zwischen diesen Zellen gibt es wie schon bei der Kaliumverbindung einen rationalen Zusammenhang, so dass es sich auch bei  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  um einen kommensurablen Kompositkristall handelt. Unter Berücksichtigung des Verhältnisses 11:16 ergibt sich eine lange c-Achse von 44 Å. Die Strukturlösung und anschließende Verfeinerung wurde in der großen Zelle durchgeführt. In der Elementarzelle befinden sich 176 Rb Atome auf 12 verschiedenen kristallographischen Lagen. 128 Manganatome verteilen sich auf 17 verschiedene Lagen und 256 Sauerstoffatome besetzen ebenfalls 17 unterschiedliche Lagen. Alle Lagen sind vollbesetzt, was zu einer Summenformel

von  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  führt, und damit zu einer gemischtvalenten Verbindung gemäß  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}^{\text{II}}_3\text{Mn}^{\text{III}}_5\text{O}_{16}$ .

**Tabelle 3.23: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  (Standardabweichung in Klammern).**

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	$F222$ (Nr. 22), 16
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å und °	a = 12,2096(4) b = 20,1595(7) c = 43,7122(2)
Subsystem 1 (Rubidium)	a = 12,2096(4) b = 20,1595(7) c = 3,9686(2)
Subsystem 2 (Mn-O)	a = 12,2096(4) b = 20,1595(7) c = 2,7284(2)
Molares Volumen, ( $\text{cm}^3/\text{mol}^{-1}$ )	672,46
Molmasse, (g/mol)	1635,69
Röntgenographische Dichte, ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	4,032
Kristallform, -farbe	Nadeln, schwarz
Kristallgröße, (mm)	0,25 x 0,05 x 0,05
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über $F^2$
Anzahl der freien Parameter	328
R1 ( $F_o > 4\text{sig}F_o^2$ / alle Daten)	0,0475 / 0,2203
wR2	0,1472
Wichtungsfaktor w	$w = 1/(\sigma^2(F_o^2) + (0,0434 \cdot P)^2 + 0,00 \cdot P)$ , $P = (\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{\text{min}} / \rho_{\text{max}}$ , ( $\text{e}^-/\text{Å}^{-3}$ )	0,895 / -0,812
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung $\lambda$ , (Å)	Mo- $K\alpha$ , 0,71073
Messbereich	$0,93 < \Theta < 27,50$ $-15 < h < 15$ , $-26 < k < 26$ , $-56 < l < 56$
Absorptionskorrektur	SADABS <sup>[69]</sup>
Anzahl der gemessenen Reflexe	28262
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	6209
Absorptionskoeffizient $\mu$ , ( $\text{mm}^{-1}$ )	23,421
F(000)	11760

**Tabelle 3.24: Atomkoordinaten für  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	Position	x	y	z
Rb1	<i>16k</i>	0,4946(5)	0,3394(3)	0,2284(1)
Rb2	<i>16k</i>	0,4978(5)	0,1576(2)	0,0901(2)
Rb3	<i>16k</i>	0,4934(5)	0,3352(3)	0,0444(1)
Rb4	<i>16k</i>	0,5056(5)	0,3307(3)	0,1403(1)
Rb5	<i>16k</i>	0,5032(5)	0,1740(3)	0,1771(1)
Rb6	<i>8f</i>	0,5	0,1760(5)	0
Rb7	<i>16k</i>	0,2427(5)	0,0868(3)	0,1131(1)
Rb8	<i>16k</i>	0,7558(5)	0,5781(3)	0,0178(1)
Rb9	<i>16k</i>	0,7545(5)	0,0909(3)	0,0696(1)
Rb10	<i>16k</i>	0,7529(6)	0,4255(3)	0,1619(2)
Rb11	<i>8i</i>	0,25	0,5926(4)	0,25
Rb12	<i>16k</i>	0,7569(5)	0,5829(3)	0,2019(1)
Mn1	<i>4a</i>	0,5	0,5	0
Mn2	<i>8g</i>	0,5	0,5	0,1254(2)
Mn3	<i>8g</i>	0,5	0,5	0,0629(3)
Mn4	<i>8g</i>	0,5	0,5	0,2515(3)
Mn5	<i>8g</i>	0,5	0	0,1872(2)
Mn6	<i>8h</i>	0,25	0,25	0,0921(2)
Mn7	<i>8h</i>	0,25	0,25	0,2199(2)
Mn8	<i>8h</i>	0,25	0,25	0,0317(2)
Mn9	<i>8g</i>	0,5	0	0,0619(2)
Mn10	<i>8g</i>	0,5	0	0,1248(2)
Mn11	<i>8g</i>	0,5	0,5	0,1882(2)
Mn12	<i>4b</i>	0,5	0	0
Mn13	<i>8h</i>	0,75	0,25	0,1563(3)
Mn14	<i>8h</i>	0,75	0,25	0,0959(2)
Mn15	<i>8h</i>	0,25	0,25	-0,0310(2)
Mn16	<i>8h</i>	0,75	0,25	0,2178(2)
Mn17	<i>8h</i>	0,25	0,25	0,1563(2)
O1	<i>8j</i>	0,6450(40)	0,25	0,25
O2	<i>16k</i>	0,3956(19)	-0,0078(12)	0,0944(5)
O3	<i>16k</i>	0,4671(19)	0,5686(11)	0,2804(5)
O4	<i>16k</i>	0,8560(30)	0,2542(14)	0,0627(6)
O5	<i>16k</i>	0,3380(30)	0,2892(18)	-0,0019(19)
O6	<i>16k</i>	0,4060(20)	0,0356(13)	0,1547(6)
O7	<i>16k</i>	0,4060(20)	0,4613(14)	0,1586(6)
O8	<i>16k</i>	0,8318(18)	0,2011(11)	0,1897(5)
O9	<i>16k</i>	0,3990(20)	0,5199(13)	0,2190(6)
O10	<i>16k</i>	0,1480(30)	0,2239(15)	0,1860(7)
O11	<i>16k</i>	0,6000(30)	0,4746(15)	0,0296(8)
O12	<i>16k</i>	0,1450(30)	0,2676(17)	0,1264(8)
O13	<i>16k</i>	0,5740(30)	0,0555(16)	0,0336(7)
O14	<i>16k</i>	0,6840(20)	0,1937(14)	0,1254(6)
O15	<i>8i</i>	0,25	0,3206(19)	0,25
O16	<i>16k</i>	0,5030(30)	0,5704(17)	0,0937(7)
O17	<i>16k</i>	0,2020(20)	0,3145(12)	0,0628(4)

**Tabelle 3.25: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Rb1	0,021(3)	0,026(3)	0,035(3)	-0,001(2)	-0,004(3)	-0,001(2)
Rb2	0,024(3)	0,025(3)	0,043(3)	-0,008(2)	0,012(3)	-0,002(3)
Rb3	0,024(3)	0,030(3)	0,037(3)	-0,001(2)	-0,005(3)	0,001(2)
Rb4	0,030(3)	0,031(3)	0,035(3)	0,008(2)	-0,007(3)	-0,001(3)
Rb5	0,025(3)	0,032(3)	0,047(3)	0,008(2)	-0,002(3)	0,003(2)
Rb6	0,025(5)	0,024(5)	0,125(9)	0	-0,011(6)	0
Rb7	0,025(3)	0,028(3)	0,028(3)	0,009(2)	0,004(3)	0,002(2)
Rb8	0,031(3)	0,032(3)	0,031(3)	-0,007(2)	0,006(3)	0,000(3)
Rb9	0,026(3)	0,026(3)	0,031(2)	-0,005(2)	-0,002(3)	-0,007(2)
Rb10	0,031(3)	0,021(3)	0,101(5)	-0,016(3)	0,003(4)	-0,001(3)
Rb11	0,029(5)	0,026(4)	0,035(4)	0	0,002(4)	0
Rb12	0,024(3)	0,031(3)	0,040(3)	-0,021(2)	0,007(3)	-0,003(3)
Mn1	0,007(8)	0,028(10)	0,039(10)	0	0	0
Mn2	0,021(6)	0,025(6)	0,013(5)	0	0	0,004(6)
Mn3	0,021(6)	0,027(6)	0,028(6)	0	0	-0,007(5)
Mn4	0,027(7)	0,011(6)	0,018(5)	0	0	-0,004(4)
Mn5	0,029(7)	0,014(6)	0,004(4)	0	0	0,008(5)
Mn6	0,032(7)	0,016(6)	0,012(4)	0	0	0,013(5)
Mn7	0,031(6)	0,014(5)	0,006(4)	0	0	-0,012(5)
Mn8	0,014(6)	0,018(5)	0,026(5)	0	0	0,000(5)
Mn9	0,032(6)	0,011(5)	0,006(4)	0	0	0,013(5)
Mn10	0,021(6)	0,014(6)	0,011(5)	0	0	-0,008(5)
Mn11	0,016(7)	0,021(7)	0,023(6)	0	0	0,002(5)
Mn12	0,026(9)	0,017(8)	0,001(6)	0	0	0
Mn13	0,014(5)	0,029(6)	0,030(5)	0	0	-0,008(6)
Mn14	0,019(6)	0,022(6)	0,016(5)	0	0	-0,010(5)
Mn15	0,015(6)	0,015(5)	0,009(4)	0	0	-0,008(5)
Mn16	0,009(5)	0,026(6)	0,019(5)	0	0	0,015(5)
Mn17	0,018(5)	0,017(5)	0,005(3)	0	0	0,007(5)
O1	0,026(11)	0,029(11)	0,027(11)	0,000(3)	0	0
O2	0,009(6)	0,016(6)	0,010(6)	-0,001(3)	0	0
O3	0,021(6)	0,018(6)	0,016(6)	0,001(3)	-0,002(3)	0,000(3)
O4	0,029(9)	0,034(9)	0,030(8)	0,000(3)	-0,002(3)	-0,002(3)
O5	0,042(11)	0,043(11)	0,042(11)	-0,002(3)	-0,001(3)	-0,004(3)
O6	0,027(8)	0,030(8)	0,026(8)	-0,002(3)	0,000(3)	0,004(3)
O7	0,025(8)	0,028(8)	0,025(8)	-0,002(3)	-0,002(3)	-0,005(3)
O8	0,006(5)	0,006(5)	0,003(5)	-0,004(3)	0,002(3)	0,009(3)
O9	0,018(7)	0,023(7)	0,017(6)	-0,001(3)	0,002(3)	0,004(3)
O10	0,038(9)	0,041(9)	0,038(9)	-0,001(3)	0,000(3)	-0,004(3)
O11	0,030(9)	0,034(9)	0,031(9)	0,000(3)	-0,001(3)	0,004(3)
O12	0,043(11)	0,047(11)	0,044(11)	0,000(3)	-0,003(3)	0,002(3)
O13	0,044(10)	0,043(10)	0,042(10)	0,001(3)	0,001(3)	-0,005(3)
O14	0,025(8)	0,024(7)	0,023(7)	0,001(3)	0,001(3)	-0,005(3)
O15	0,028(9)	0,025(9)	0,022(8)	0	0,000(3)	0
O16	0,063(10)	0,059(10)	0,056(10)	0,000(3)	0,001(3)	0,000(3)
O17	0,024(6)	0,021(6)	0,021(6)	0,002(3)	0,003(3)	0,003(3)

Atom	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	CN	ECoN	MEFIR
Rb1	2,728		2,969					2,840	3,116	2,855					3,161			6	5,5	1,49
Rb2		3,283 3,585		2,803								2,802	3,388	2,859			2,79	7	5,0	1,46
Rb3				2,694	2,913 2,948						3,122					2,883		5	4,8	1,47
Rb4							3,007	3,018		2,958		2,73		3,603		2,864		6	5,0	1,49
Rb5			2,871			3,201		3,332		2,746		3,107		3,195				6	5,1	1,56
Rb6				3,568 3,568	3,016 3,016								3,027 3,027				3,707 3,707	8	5,7	1,71
Rb7		2,802				2,865	2,855					3,341				3,054	3,032	6	5,4	1,52
Rb8					3,036						2,923 3,002		3,066 3,418				2,954	6	5,6	1,62
Rb9		2,706		3,431 3,512							2,822		2,778	3,301		3,253		7	4,5	1,44
Rb10		3,672	3,636			2,913	3,012	2,962	3,276					2,964				7	5,3	1,62
Rb11	3,432 3,432		2,985 2,985					3,527 3,527	2,705 2,705									8	4,7	1,45
Rb12			3,496			2,914	2,88		2,938	3,264					2,859			6	5,0	1,54
Mn1											1,84 (*4)							4	4,0	0,44
Mn2							2,023									1,973		4	4,0	0,60
Mn3											1,976					1,946		4	4,0	0,56
Mn4			1,906						1,942									4	4,0	0,52
Mn5			2,025			1,995												4	4,0	0,61
Mn6												2,002					1,923	4	4,0	0,56
Mn7										1,998					1,956 (*2)			4	4,0	0,58
Mn8				1,952													1,979	4	4,0	0,57
Mn9		1,928											1,894					4	4,0	0,51
Mn10		1,854				1,878												4	4,0	0,47
Mn11							1,897		1,862									4	4,0	0,48
Mn12													2,052 (*4)					4	4,0	0,65
Mn13								2,032						1,946				4	3,9	0,58
Mn14				1,924										1,91				4	4,0	0,52
Mn15				1,892	1,861													4	4,0	0,48
Mn16	1,912 (*2)							1,875										4	4,0	0,49
Mn17										1,883		1,879						4	4,0	0,48
CN	6	6	7	7	6	6	6	7	6	6	6	6	7	7	6	6	6			
ECoN	4,3	4,7	5,7	4,8	6,0	5,7	5,9	5,8	5,6	5,5	5,7	5,3	6,0	5,5	5,4	5,5	5,3			
MEFIR	1,38	1,39	1,43	1,40	1,40	1,40	1,40	1,42	1,41	1,40	1,40	1,40	1,41	1,42	1,40	1,42	1,40			

**Tabelle 3.26: Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å] für  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ . Die Mn-O Abstände sind jeweils doppelt vorhanden, außer bei Mn1 und Mn12 die jeweils vier gleich große Abstände zu Sauerstoffatomen haben.**

Die Struktur zeigt eine große Ähnlichkeit zu der von  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$ . Das charakteristische Merkmal sind ebenfalls hexagonal angeordnete Endlosketten von Rubidiumatomen entlang der langen Achse (hier c-Achse). Diese Ketten formen ein bienenwabenartiges Gerüst, mit Kanälen, die mit verzerrten  $MnO_4$ -Tetraederketten ausgefüllt werden (siehe Abbildung 3.27). Die Verzerrungen sind zum Teil beträchtlich und in einigen Fällen wird eine fast quadratisch-planare Geometrie erreicht (siehe Abbildung 3.28). Wie aus Abbildung 3.27 hervorgeht sind die  $MnO_4$ -Ketten gegeneinander verdreht und haben einen helikalen Verlauf. Die Mn-O Abstände liegen im Bereich von 1,84 und 2,05 Å, je nachdem welche Ladung das Manganion aufweist. In Tabelle 3.26 sind die interatomaren Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektive Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere fiktive Ionenradien (MEFIR) für  $Rb_{11}Mn_8O_{11}$  angegeben. Eine genaue Zuordnung der Ladungen ist wie bei  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$  aber nicht ohne weiteres möglich. Unter Berücksichtigung von  $Z = 16$  müssten in der Elementarzelle 48  $Mn^{2+}$  vorliegen. Bis auf Mn1 und Mn12, welche eine vierzählige Lage besetzen, liegen alle weiteren Mn auf achtzähligen Lagen. 48  $Mn^{2+}$  erhält man entweder durch Besetzung von sechs verschiedenen achtzähligen Lagen, oder durch Besetzung von fünf achtzähligen Lagen und den beiden vierzähligen Lagen. Anhand von Tabelle 3.26 ist ersichtlich, dass Mn1 den kürzesten Mn-O und Mn12 den längsten Mn-O Abstand haben. D. h. Mn1 auf der vierzähligen Lage wäre dreiwertig, Mn12 auf der anderen vierzähligen Lage dagegen zweiwertig. Weiter müssten anhand der Abstände Mn2, Mn5, Mn7 und Mn13 zweiwertig sein. Bei Mn3, Mn6 und Mn8 ist die Zuordnung der Ladung relativ schwierig der mittlere Mn-O Abstand liegt bei allen drei ungefähr bei 1,96 Å. Wie schon bei der Verfeinerung von  $K_{29}Mn_{17}O_{34}$  treten auch bei der Verfeinerung dieser Verbindung Unregelmäßigkeiten auf. So sind z. B. die Temperaturfaktoren von Rb6 und Rb10 unnatürlich groß. Weiter haben laut Tabelle 3.26 O1 und O15 nur ein Mangan als nächsten Nachbarn, alle anderen Sauerstoffatome dagegen zwei. Dies ist aber darauf zurückzuführen, dass O1 und O15 von zwei jeweils symmetrieäquivalenten Manganatomen koordiniert sind. All dies zeigt, dass die Verfeinerung in der großen Überstruktur nicht ohne Fehler ist und die Modulation der einzelnen Atome nicht genau wiedergegeben wird.

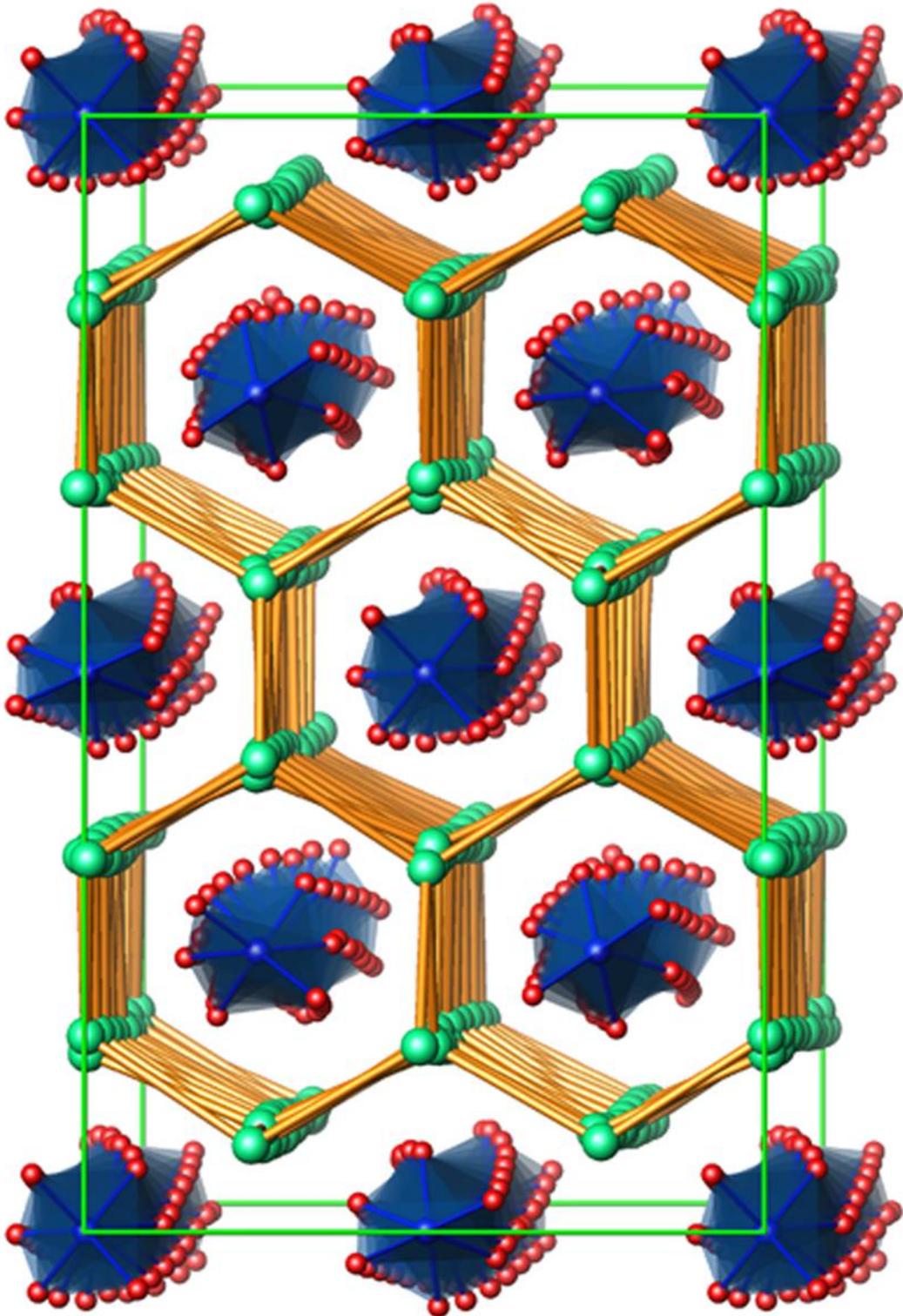
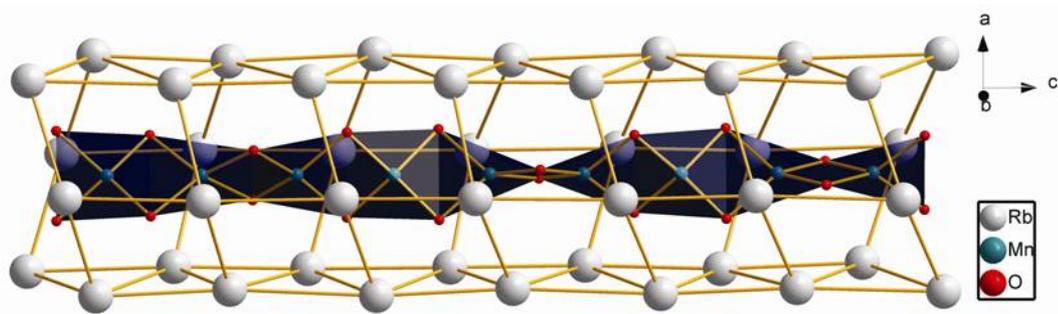


Abbildung 3.27: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  leicht verkippt in (001).



**Abbildung 3.28:**  $\text{MnO}_4$ -Tetraederkette leicht geneigt entlang (010) mit umgebenden Rb Atomen.

### 3.2.10.3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  wurde im Temperaturbereich 2-550 K bei verschiedenen Magnetfeldern gemessen. Die gemessene Suszeptibilität erwies sich (bis 5 T) als feldstärkeunabhängig. Abbildung 3.29 zeigt die gemessene Suszeptibilität bei 1 T. Unter Vernachlässigung der „interchain“-Wechselwirkungen ist der Verlauf der Suszeptibilität typisch für ein eindimensionales System mit antiferromagnetisch gekoppelten Spins. Zur Beschreibung von eindimensionalen Systemen mit isotroper Wechselwirkung wird normalerweise das sogenannte Heisenberg-Modell verwendet. Dabei wird von relativ kurzen Ketten mit wenigen magnetischen Zentren auf Systeme mit  $N \rightarrow \infty$  magnetischen Zentren extrapoliert. In der vorliegenden Arbeit war diese Vorgehensweise aufgrund der Probleme bei der exakten Strukturlösung unmöglich, da nicht abschließend geklärt werden konnte, welcherart die Ladungsordnung innerhalb der Manganketten ist. Röntgenographisch konnten keine Verunreinigungen in der Probe nachgewiesen werden. Der Wiederanstieg der Suszeptibilität unterhalb 70 K könnte auf möglicherweise in geringen Mengen vorhandenes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zurückzuführen sein.

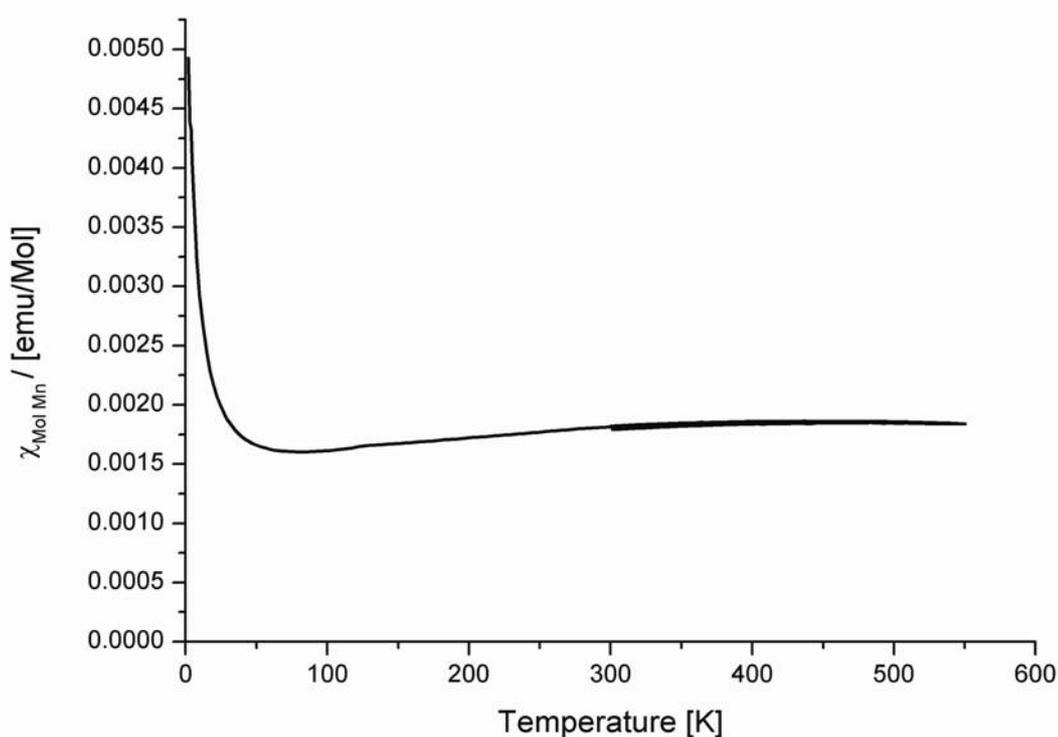


Abbildung 3.29: Magnetische Suszeptibilität von  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  bei 1 T.

### 3.2.11 $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$ ( $\text{Cs}_{1,333}\text{MnO}_2$ )

#### 3.2.11.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenpulveruntersuchung

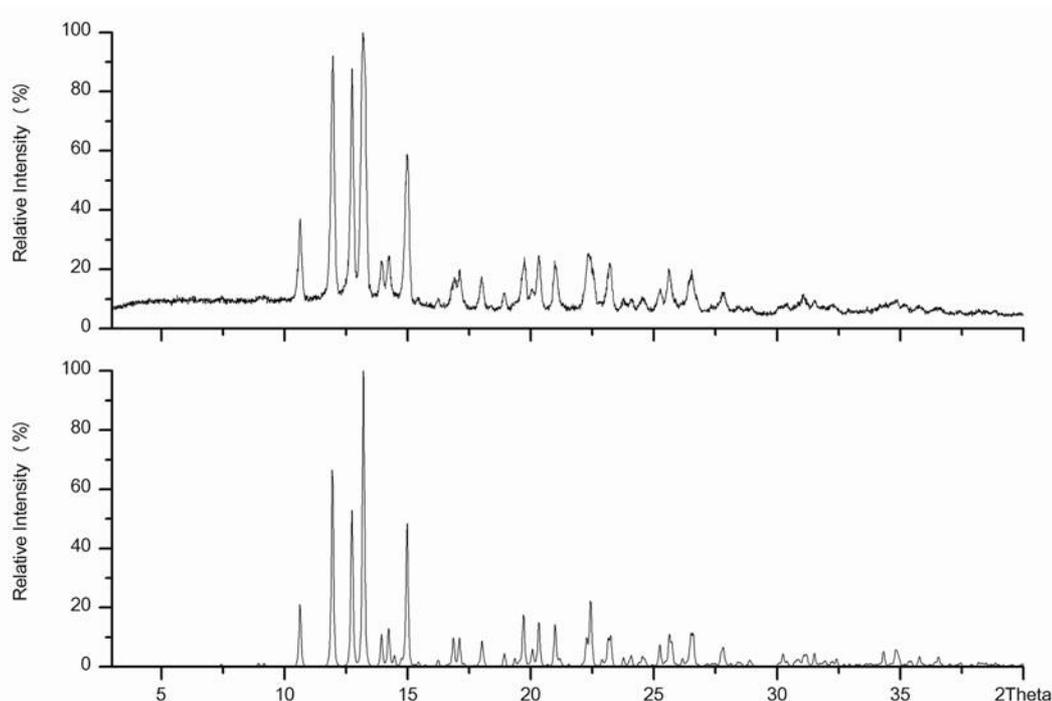
Die Darstellung von  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$  erfolgte aus  $\text{CsN}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$  (Acros Organics, 99,9 %) und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (Chempur, 99,9 %) über die Azid/Nitrat-Route nach der folgenden Reaktionsgleichung:



Das folgende Temperaturprofil wurde ausgewählt:  $25 \rightarrow 260 \text{ }^\circ\text{C}$  (100 K/h);  $260 \rightarrow 380 \text{ }^\circ\text{C}$  (5 K/h);  $380 \rightarrow 500 \text{ }^\circ\text{C}$  (20 K/h). Anschließend wurde 30 h bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  getempert. Man erhält ein schwarzes, mikrokristallines, sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver. Einkristalle wurden durch Tempern eines zur Tablette gepressten Pulvers ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , 500 h) mit einem Überschuss an Cäsium von  $\text{Cs} : \text{Mn} = 2 : 1$  erhalten.

Messungen der DTA/TG zeigen, dass sich die Substanz bei ca.  $670 \text{ }^\circ\text{C}$  zu zersetzen beginnt. Als Rückstände konnten nur  $\text{Cs}_2\text{MnO}_4$  und  $\text{MnO}$  nachgewiesen werden.

Die Gitterparameter wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $3\text{-}40^\circ 2\theta$ , Si Standard) bestimmt und verfeinert. Die Abbildung 3.30 zeigt das gemessene und aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$ .



**Abbildung 3.30: Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm (unten) von  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$ .**

### 3.2.11.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Ein zur Aufklärung der Kristallstruktur geeigneter Einkristall wurde im Handschuhkasten ausgesucht und in eine Glaskapillare mit 0,3 mm Durchmesser überführt. Vor der Messung auf dem Einkristalldiffraktometer wurde die Qualität des Kristalls mittels Präzessionsaufnahmen getestet. Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten sind in Tabelle 3.27 angegeben. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 3.28 bzw. in Tabelle 3.29. Im Wesentlichen trifft alles was zu den Strukturen von  $\text{K}_{29}\text{Mn}_{17}\text{O}_{34}$  und  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  beschrieben wurde auch auf  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$  zu. Eine Indizierung des Diffraktogramms ist sowohl in der orthorhombischen Raumgruppe  $C222$  mit den Gitterparametern  $a = 12,789(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 21,122(4) \text{ \AA}$  und  $c = 8,178(2) \text{ \AA}$  als auch mit zwei kleineren Subzellen, die von Cäsium bzw. Mn-O gebildet werden, möglich (siehe Tabelle 3.27). Wie bei den beiden vorherigen Strukturen auch beobachtet, stehen die  $c$ -Gitterparameter bei dieser Verbindung im rationalen Verhältnis von 2:3. Damit kann die Struktur als ein kommensurabler Komposit beschrieben werden. In der Elementarzelle befinden sich insgesamt 104 Atome, die sich wie folgt aufteilen: 32 Cäsiumatome besetzen fünf kristallographisch unterschiedliche Lagen. 24 Manganatome und 48 Sauerstoffatome besetzen jeweils sieben kristallographisch unterscheidbare Lagen. Alle Lagen sind vollbesetzt. Daraus ergibt sich die nominelle Zusammensetzung von  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$  als gemischtvalente Verbindung gemäß  $\text{Cs}_4\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ .

**Tabelle 3.27: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Cs<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (Standardabweichung in Klammern).**

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	C222 (Nr. 21), 8
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å und °	a = 12,789(3) b = 21,122(4) c = 8,178(2)
Subsystem 1 (Cäsium)	a = 12,789(3) b = 21,122(4) c = 4,089(1)
Subsystem 2 (Mn-O)	a = 12,789(3) b = 21,122(4) c = 2,726(1)
Molares Volumen, (cm <sup>3</sup> /mol <sup>-1</sup> )	276,20
Molmasse, (g/mol)	792,33
Röntgenographische Dichte, (g/cm <sup>3</sup> )	4,765
Kristallform, -farbe	Nadeln, schwarz
Kristallgröße, (mm)	0,30 x 0,04 x 0,03
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F <sup>2</sup>
Anzahl der freien Parameter	125
R1 (F <sub>o</sub> > 4sigF <sub>o</sub> <sup>2</sup> / alle Daten)	0,058 / 0,1123
wR2	0,1563
Wichtungsfaktor w	w = 1/(σ <sup>2</sup> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) + (0,0·P) <sup>2</sup> + 0,·P), P = (max(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> , 0) + 2·F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
Δρ <sub>min</sub> / ρ <sub>max</sub> , (e <sup>-</sup> /Å <sup>-3</sup> )	2,613 / -3,012
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung λ, (Å)	Mo-Kα, 0,71073
Messbereich	1,86 < Θ < 27,09 -16 < h < 16, -27 < k < 27, -10 < l < 10
Absorptionskorrektur	SADABS <sup>[69]</sup>
Anzahl der gemessenen Reflexe	10757
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	2446
Absorptionskoeffizient μ, (mm <sup>-1</sup> )	16,356
F(000)	2744

**Tabelle 3.28: Atomkoordinaten für Cs<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	Position	x	Y	z
Cs1	4g	0	0,3432(1)	0
Cs2	8l	0,2581(2)	0,4105(1)	0,1172(2)
Cs3	8l	0,2417(3)	0,4232(1)	-0,3965(2)
Cs4	8l	-0,0077(2)	0,1689(1)	0,2513(2)
Cs5	4h	0	0,3266(2)	-0,5
Mn1	4j	0	0,5	-0,1739(6)
Mn2	2d	0,5	0,5	0,5
Mn3	4k	0,25	0,25	-0,0206(6)
Mn4	4k	0,25	0,25	-0,3525(5)
Mn5	4k	0,25	0,25	0,3102(7)
Mn6	4i	0,5	0,5	0,1643(10)
Mn7	2c	0	0,5	-0,5
O1	4e	0,1000(20)	0,5	0
O2	8l	0,1517(18)	0,2595(14)	0,1480(20)
O3	8l	-0,0729(18)	0,4502(10)	-0,3290(20)
O4	8l	0,1598(19)	0,2134(12)	0,4640(20)
O5	8l	0,5959(18)	0,5259(11)	0,3400(30)
O6	8l	0,2000(20)	0,3054(13)	-0,1710(30)
O7	4g	0,5	0,5657(14)	0

**Tabelle 3.29: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für Cs<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Cs1	0,014(2)	0,024(2)	0,029(1)	0	-0,008(1)	0
Cs2	0,020(1)	0,030(1)	0,044(1)	-0,003(1)	0,001(1)	0,006(1)
Cs3	0,024(2)	0,030(1)	0,047(1)	0,010(1)	-0,007(1)	0,000(1)
Cs4	0,016(1)	0,028(1)	0,020(1)	-0,013(1)	0,006(1)	-0,005(1)
Cs5	0,022(2)	0,023(2)	0,072(2)	0	-0,007(2)	0
Mn1	0,020(4)	0,025(4)	-0,003(2)	0	0	0,001(4)
Mn2	0,019(5)	0,022(5)	0,019(4)	0	0	0
Mn3	0,012(3)	0,021(3)	0,014(3)	0	0	0,004(3)
Mn4	0,014(4)	0,028(4)	0,008(2)	0	0	-0,001(3)
Mn5	0,012(4)	0,026(4)	0,009(2)	0	0	-0,004(3)
Mn6	0,016(4)	0,022(4)	0,053(5)	0	0	0,002(4)
Mn7	0,012(5)	0,017(5)	0,020(4)	0	0	0
O1	0,004(13)	0,038(17)	0,009(10)	-0,017(13)	0	0
O2	0,006(12)	0,066(19)	0,027(10)	0,006(12)	0,011(7)	-0,009(11)
O3	0,032(12)	0,020(11)	0,006(8)	-0,012(7)	-0,016(8)	-0,004(9)
O4	0,034(14)	0,059(16)	0,020(11)	0,028(10)	-0,016(9)	-0,030(12)
O5	0,011(12)	0,034(14)	0,068(17)	0,016(11)	0,008(11)	0,005(9)
O6	0,067(19)	0,059(19)	0,017(11)	0,009(11)	0,032(11)	0,023(14)
O7	0,190(50)	0,008(14)	0,018(14)	0	0,000(20)	0

**Tabelle 3.30: Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å] für Cs<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub>.**

Atom	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	CN	ECoN	MEFIR
Cs1	3,552	2,889	3,637			3,021		8	5,3	1,60
	3,552	2,889	3,637			3,021				
Cs2	2,925	3,476	3,052		2,933	3,324	3,278	7	5,5	1,70
		3,781								
Cs3			3,165	3,349	3,039	3,14		6	5,8	1,79
			3,48		3,182					
Cs4		2,922		2,913	3,378		2,999	5	4,7	1,62
				3,179						
Cs5		3,753	3,106	3,16		3,735		8	5,8	1,82
		3,753	3,106	3,16		3,735				
Mn1	1,917		1,894					4	4,0	0,50
	1,917		1,894							
Mn2					1,877			4	4,0	0,48
					1,877					
					1,877					
					1,877					
Mn3		1,874				1,818		4	4,0	0,44
		1,874				1,818				
Mn4				2,048		1,995		4	4,0	0,62
				2,048		1,995				
Mn5		1,841		1,871				4	4,0	0,46
		1,841		1,871						
Mn6					1,964		1,932	4	4,0	0,55
					1,964		1,932			
Mn7			1,982					4	4,0	0,58
			1,982							
			1,982							
			1,982							
CN	6	7	7	6	6	7	6			
ECoN	4,4	5,4	6,0	5,9	5,4	5,7	5,9			
MEFIR	1,38	1,42	1,40	1,41	1,38	1,43	1,41			

Das charakteristische Merkmal der Struktur von Cs<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub> sind wie bei den beiden vorherigen Manganaten(II,III) bienenwabenartige, hexagonale Kanäle aus Ketten von Cs Atomen entlang der c-Achse. In diese Kanäle sind ebenfalls Endlosketten von kantenverknüpften, verzerrten MnO<sub>4</sub>-Tetraedern eingelagert (siehe Abbildung 3.31 und Abbildung 3.32). Die Mangan-Sauerstoff Abstände liegen zwischen 1,82 und 2,05 Å, je nach Ladung des Mangani- ons. Dieselben Schwierigkeiten, die auch schon bei der Zuordnung der Ladungen zu den einzelnen Manganionen bei K<sub>29</sub>Mn<sub>17</sub>O<sub>34</sub> aufgetreten sind, treten auch bei dieser Verbindung in Erscheinung. In Tabelle 3.30 sind die interatomaren Abstände, Koordinationszahlen (CN), effektive Koordinationszahlen (ECoN) und mittlere fiktive Ionenradien (MEFIR) für Cs<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub> angegeben. Laut dieser Tabelle sollten Mn4 und Mn7 aufgrund ihrer längeren Mn-O Abstände zweiwertig sein. Dies würde aber wiederum zu einer nicht ladungsneutralen Verbindung führen. Weiterhin auffällig sind nach der Verfeinerung auch die Temperaturfakto-

ren der Atome Mn1, O1, O2 und O7. All dies zeigt, dass die Strukturlösung noch mit kleinen Fehlern behaftet ist und man für eine exakte Lösung die Modulation unbedingt mitberücksichtigen muss.

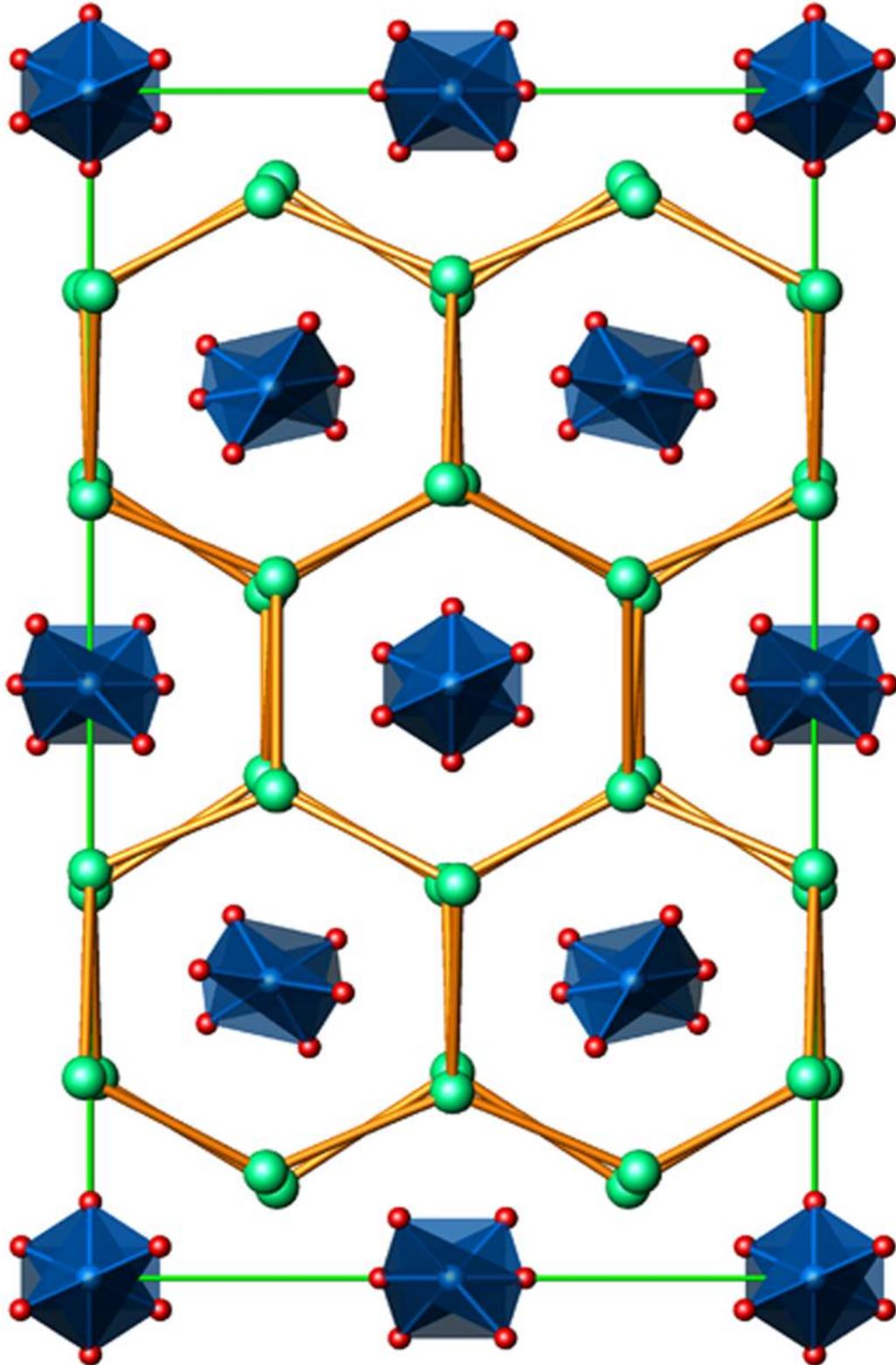


Abbildung 3.31: Projektion der Kristallstruktur von  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$  entlang (001).

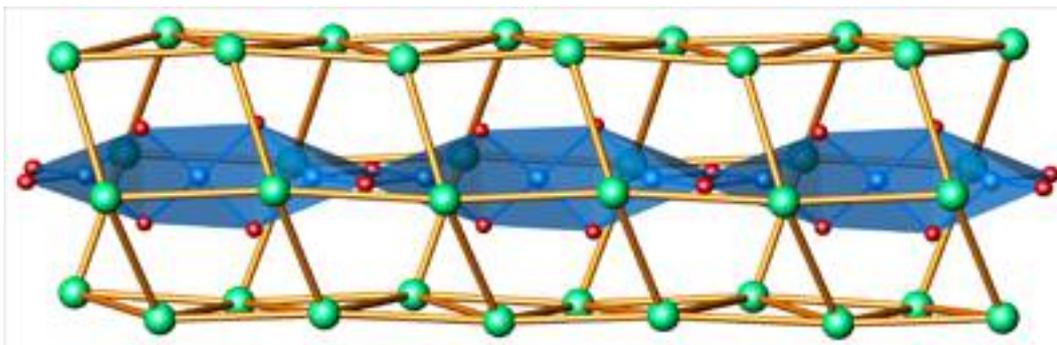
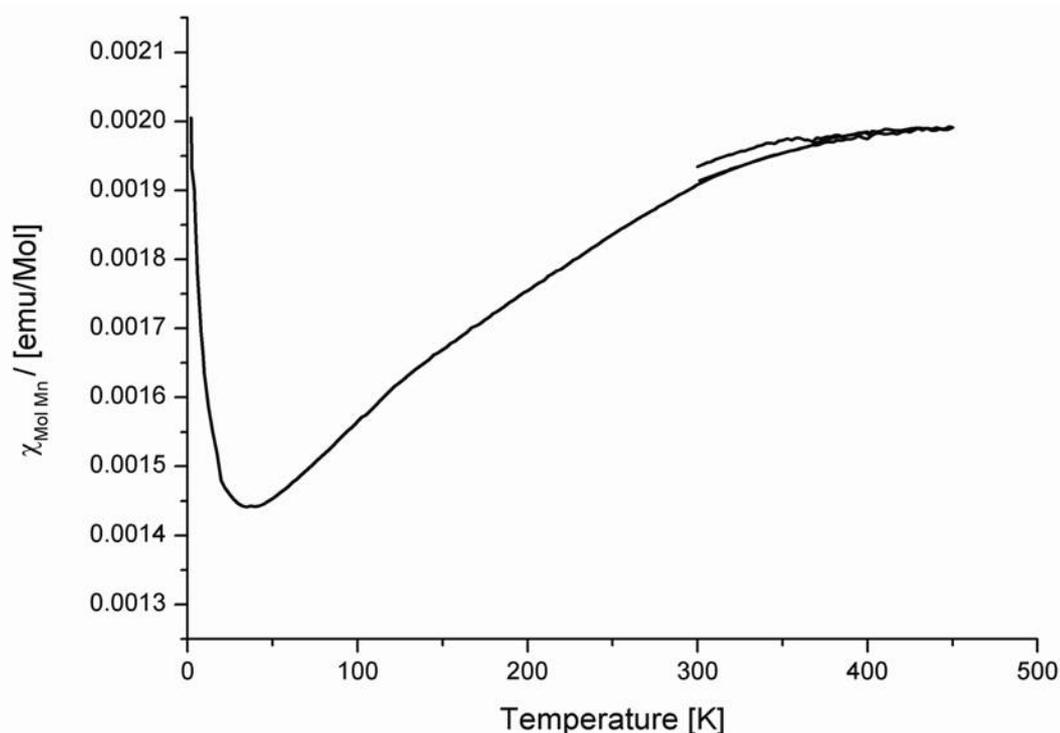


Abbildung 3.32:  $\text{MnO}_4$ -Tetraederkette umgeben von Cs Atomen entlang (100).

### 3.2.11.3 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$  wurde im Temperaturbereich von 2-450 K bei verschiedenen Feldstärken bis 5 T gemessen. Die gemessene Suszeptibilität erwies sich (bis 5 T) als feldstärkeunabhängig. Abbildung 3.33 zeigt die gemessene Suszeptibilität bei 1 T. Der Verlauf der Suszeptibilität zeigt eine große Ähnlichkeit mit der Suszeptibilität von  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  (siehe Abbildung 3.34). Wie bei  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  scheint die Suszeptibilität auch bei  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$  durch antiferromagnetisch gekoppelte Manganionen dominiert zu werden. Dafür spricht in jedem Fall der Verlauf der Suszeptibilität zwischen 450 und 50 K. Obwohl im Pulverdiffraktogramm der Probe keine Fremdreﬂexe sichtbar waren, spricht der Wiederanstieg der Suszeptibilität unterhalb von 50 K für die Präsenz von paramagnetischen Verunreinigungen. Wie schon bei den verwandten Verbindungen  $\text{K}_{29}\text{Mn}_{17}\text{O}_{34}$  und  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  verhindert auch bei  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$  die unzureichende Strukturbeschreibung eine nähere Charakterisierung des magnetischen Verhaltens.



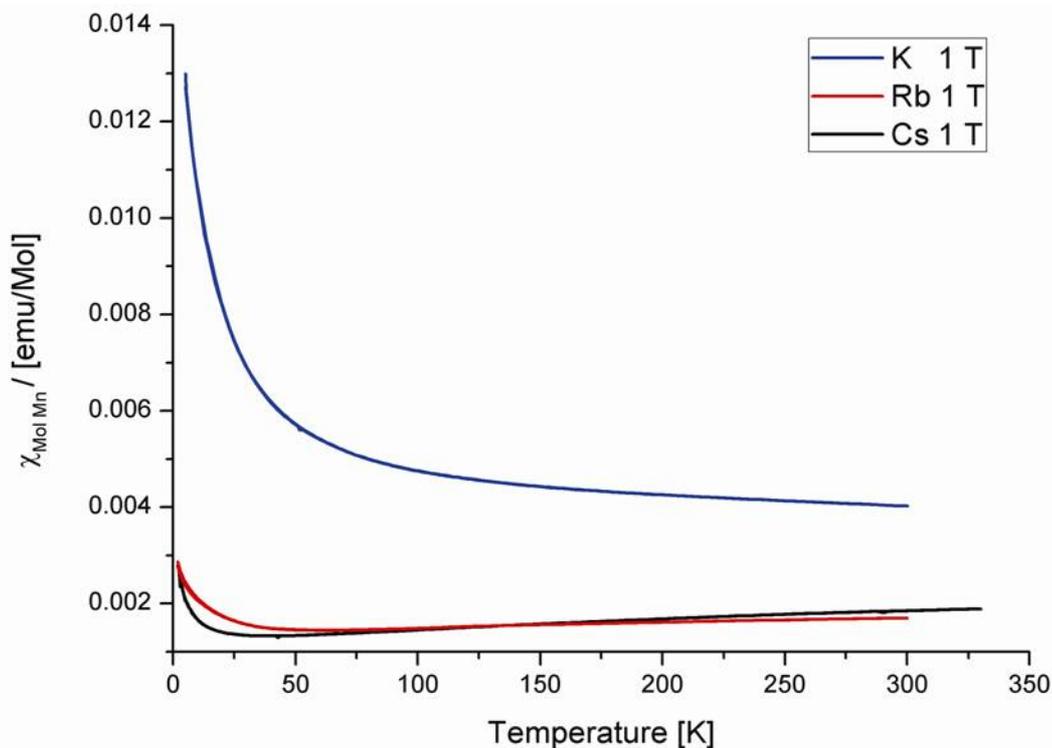
**Abbildung 3.33: Magnetische Suszeptibilität von  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$  bei 1 T.**

### 3.2.12 $\text{A}_{2-x}\text{MnO}_2$ , (A = K, Rb, Cs) – vergleichende Betrachtungen

Es wurden drei Verbindungen des allgemeinen Typs  $\text{A}_{2-x}\text{MnO}_2$  mit  $A = \text{K}, \text{Rb}$  und  $\text{Cs}$  und  $x$  zwischen 0,294 und 0,666 dargestellt. Je nach den Werten von  $x$  ergeben sich daraus kommensurable Kompositkristalle mit unterschiedlichen Verhältnissen der Gitterparameter bzw. daraus resultierenden Zusammensetzungen. Alle Verbindungen enthalten Ketten von kantenverknüpften stark verzerrten  $\text{MnO}_4$ -Tetraedern umgeben von bienenwabenartig angeordneten Ketten des jeweiligen Alkalimetalls entlang einer kristallographischen Achse. Dabei treten Unterschiede in den Periodizitäten innerhalb der Alkalimetallketten und den  $\text{MnO}_4$ -Tetraederketten auf. Auf ein rationales Verhältnis gebracht, können alle Strukturen kommensurabel als Überstruktur verfeinert werden. Dies war bei allen hier vorgestellten Verbindungen der Fall. Dabei zeigte sich in allen drei Fällen, dass damit die Modulation nur unzureichend beschrieben werden kann. Für die Verbindung  $\text{Rb}_{1,375}\text{MnO}_2$  wurde der Versuch unternommen sie in externer Kooperation als Kompositkristall mit zwei Subzellen zu verfeinern. Als 4-dimensionale Raumgruppe ergab sich  $Fddd$  (00g) ss0. Das Projekt ist aber noch nicht abgeschlossen. Ebenso sind noch keine Verfeinerungen für  $\text{K}_{1,706}\text{MnO}_2$  bzw.  $\text{Cs}_{1,333}\text{MnO}_2$  in einer Superraumgruppe durchgeführt worden. Nach den in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen kommt auch die Möglichkeit in Betracht, dass aufgrund intrinsischer Probleme eine Kristallstruktur mit einer festgelegten Abfolge von  $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Mn}^{3+}$  gar nicht existiert. Für diese Tatsache spricht z. B. dass es nur einmal gelungen ist Einkristalle von jeder der drei Verbindungen zu erhalten. Weiter ergab eine Einkristallmessung an einem „Einkristall“

von ehemals  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  ein paar Monate nach der ersten Messung eine größere Zelle und eine nominelle Zusammensetzung von  $\text{Rb}_{15}\text{Mn}_{11}\text{O}_{22}$ . Der „Einkristall“ aus dem die Struktur von  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$  aufgeklärt wurde, wies ca. ein Jahr später bei Präzessionsaufnahmen keinerlei Reflexe mehr auf. All dies zeigt, dass die Strukturen sehr instabil sind und vermutlich schon auf kleinste Veränderungen z. B. bei der Einwaage reagieren.

In Abbildung 3.34 ist ein Vergleich der gemessenen molaren Suszeptibilitäten der drei „Kettenmanganate“ bei 1 T dargestellt. Während die Rb- und Cs-Verbindungen eine nahezu gleiche Suszeptibilität aufweisen, zeigt die K-Verbindung einen deutlich unterschiedlichen Suszeptibilitätsverlauf. Dieser Unterschied ist vermutlich auf den deutlich höheren Gehalt an  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{K}_{1,706}\text{MnO}_2$  gegenüber  $\text{Rb}_{1,364}\text{MnO}_2$  bzw.  $\text{Cs}_{1,333}\text{MnO}_2$  zurückzuführen. Bedingt durch den im Vergleich mit  $\text{Mn}^{3+}$  etwas größeren Abstand von  $\text{Mn}^{2+}$ -O überlappen sich die  $d_{x^2-y^2}$  Orbitale der Mn Atome in  $\text{K}_{1,706}\text{MnO}_2$  nicht so stark wie in der Rb- oder Cs-Verbindung. Bei einem großen Überlapp kommt es zu einer starken antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den Spins. Ist der Überlapp kleiner, so dominiert die ferromagnetische Wechselwirkung. Unter diesen Umständen sind die unterschiedlichen magnetischen Suszeptibilitäten der Verbindungen leicht zu verstehen. Bei  $\text{Rb}_{1,364}\text{MnO}_2$  und  $\text{Cs}_{1,333}\text{MnO}_2$  mit deutlich mehr  $\text{Mn}^{3+}$  dominiert die antiferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Manganatomen, während bei  $\text{K}_{1,706}\text{MnO}_2$  ferromagnetische bzw. ferrimagnetische Wechselwirkungen vorherrschen. Die Wiederanstiege der Suszeptibilitätskurven der Rb- und Cs-Verbindung sind auf evtl. in kleinen Mengen vorhandenes  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  zurückzuführen.



**Abbildung 3.34:** Magnetische Suszeptibilitäten der Verbindungen  $A_x\text{MnO}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ,  $x = 1,706; 1,364; 1,333$ ) bei 1 T im Vergleich.

### 3.3 Hochdruck- Hochtemperatursynthese von $\text{Na}_6\text{MnO}_4$

#### 3.3.1 Einleitung

Im Kapitel 3.2.3 wurde die strukturelle Ähnlichkeit zwischen Alkalioxomanganaten(II) mit Oxozinkaten bzw. Oxocadmäten diskutiert. Als eine logische Konsequenz erschien es aussichtsreich zu den bekannten Zinkaten (wie z. B.  $\text{Na}_6\text{ZnO}_4$ <sup>[110, 111]</sup>) analoge Oxomanganate(II) darzustellen. Daher wurde versucht  $\text{Na}_6\text{MnO}_4$  über die Azid/Nitrat-Route zu synthetisieren. Jedoch schlugen alle Versuche fehl. Als Reaktionsprodukt wurde stets das bereits bekannte  $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ <sup>[57]</sup> erhalten. Dies ist ein weiterer experimenteller Beleg dafür, dass Verbindungen mit einem hohen Alkalimetall zu Übergangsmetallverhältnis bevorzugt über die Azid/Nitrat-Route zugänglich sind, und man demzufolge  $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$  leichter erhält als  $\text{Na}_6\text{MnO}_4$ . Die Idee zum Versuch  $\text{Na}_6\text{MnO}_4$  über die Hochdruck-Hochtemperatursynthese darzustellen, stammt aus einem Vergleich der gemessenen Dichten von Oxomanganaten mit Oxozinkaten. Die gemessene Dichte von  $\text{Na}_{10}\text{Zn}_4\text{O}_9$ <sup>[60]</sup> ist um ca. 11 % größer als die Dichte von  $\text{Na}_{10}\text{Mn}_4\text{O}_9$ <sup>[59]</sup>. Betrachtet man die Dichte von  $\text{Na}_6\text{ZnO}_4$ <sup>[110, 111]</sup> und zieht 11 % davon ab, ist der Wert noch geringfügig höher als die gemessene Dichte von  $\text{Na}_{14}\text{Mn}_2\text{O}_9$ . Verbindungen mit einer höheren Dichte lassen sich durch Druck stabilisieren. Daher wurden Versuche unternommen,  $\text{Na}_6\text{MnO}_4$  mittels Hochdruck-Hochtemperatursynthese darzustellen.

#### 3.3.2 Darstellung von $\text{Na}_6\text{MnO}_4$

Für die Synthese von  $\text{Na}_6\text{MnO}_4$  mittels der BELT-Pressen wurden die Ausgangsstoffe  $\text{Na}_2\text{O}$  und „aktives“  $\text{MnO}$  (s. Kapitel 3.1.2) im molaren Verhältnis 3,1:1 in einem Handschuhkasten eingewogen und sorgfältig vermengt. Die gut homogenisierte Ausgangsmischung wurde in einen Goldtiegel (Ø: 4 mm) gefüllt und mit einem Stopfen verdichtet. Mit einer kleinen Handpresse wurde der Deckel vorsichtig in den Tiegel hineingepresst. Der so verschlossene Tiegel wurde in der BELT-Pressen unter einem Druck von 4 GPa folgendem Temperaturprogramm unterzogen: 25 → 500 °C (1 h); 500 °C (24 h); 500 → 25 °C (63 h). Als Reaktionsprodukt wurde ein rotes, mikrokristallines Pulver erhalten, welches sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, und daher nur unter Schutzgas gehandhabt werden konnte.

#### 3.3.3 Röntgenographische Untersuchung und Strukturaufklärung

Nach Beendigung der Versuche in der Presse wurden die Goldtiegel in den Handschuhkasten überführt und geöffnet. Für die röntgenographische Untersuchung wurden die pulverförmigen Proben in Glaskapillaren (Lindemannglas Nr. 14) gefüllt. Die Messungen wurden an einem STOE Diffraktometer mit Mo-Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Alle Proben enthielten

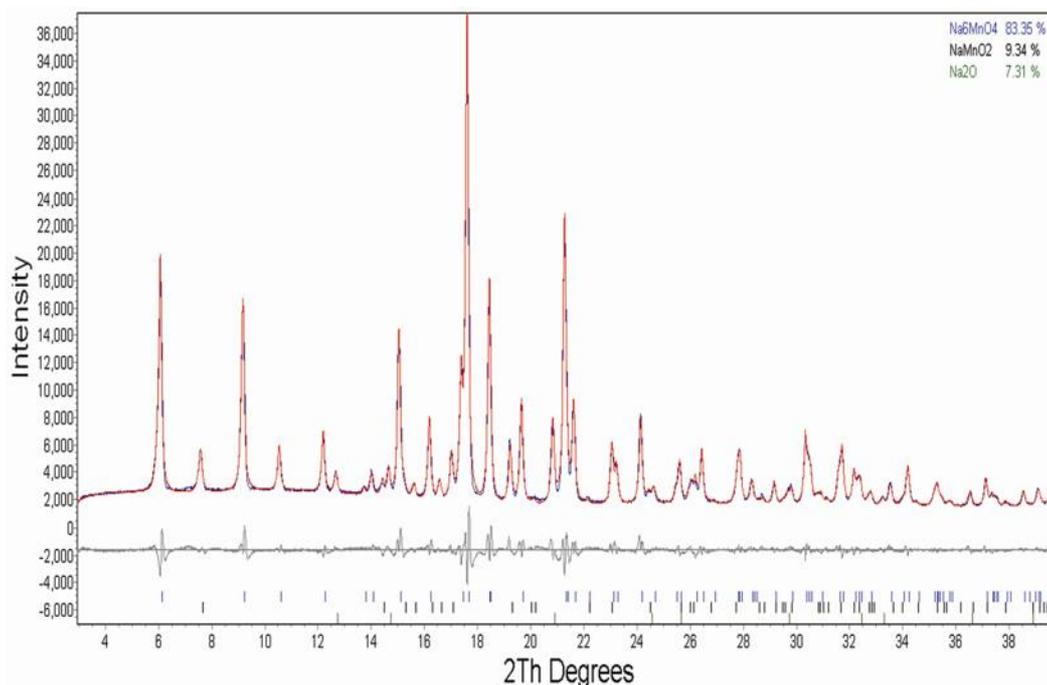
stets jeweils bis zu 10 Gew.-% NaMnO<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>O als Verunreinigungen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache konnten die verbliebenen Reflexe in den Diffraktogrammen hexagonal, isotyp zu Na<sub>6</sub>ZnO<sub>4</sub>, in der Raumgruppe *P6<sub>3</sub>mc* mit  $a = 7,6631 \text{ \AA}$  und  $c = 5,9013 \text{ \AA}$  indiziert werden. Als Strukturmodell für eine anschließende Rietveld-Verfeinerung wurden die Atompositionen des Natriumzinkats gewählt. Abbildung 3.35 zeigt das verfeinerte Pulverdiffraktogramm des Phasengemisches aus Na<sub>6</sub>MnO<sub>4</sub>, NaMnO<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>O. Die kristallographischen Daten der Verfeinerung sind in Tabelle 3.31 angegeben. Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren finden sich in Tabelle 3.32.

**Tabelle 3.31: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Na<sub>6</sub>MnO<sub>4</sub> (Standardabweichung in Klammern).**

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe, Z	<i>P6<sub>3</sub>mc</i> (Nr. 186), 2
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å	$a = 7,6631(2)$ $c = 5,9013(2)$
Molares Volumen, (cm <sup>3</sup> /mol <sup>-1</sup> )	150,06
Molmasse, (g/mol)	513,75
Röntgenographische Dichte, (g/cm <sup>3</sup> )	2,84
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	STOE Stadi-P
Monochromator	Ge (111)
Röntgenstrahlung $\lambda$ , (Å)	Mo- <i>K</i> $\alpha$ , 0,7093
Messbereich; Schrittweite	$3^\circ < 2\theta < 40^\circ$ ;
<i>Strukturverfeinerung</i>	
Verwendetes Programm	TOPAS
Kristallitgröße (Lorentz), nm	43
Strain	0,06(1)
R <sub>Bragg</sub>	1,146
R <sub>p</sub>	4,45
R <sub>wp</sub>	6,17
Gew. % (Na <sub>6</sub> MnO <sub>4</sub> )	83,35
Gew. % (NaMnO <sub>2</sub> )	9,34
Gew. % (Na <sub>2</sub> O)	7,31

**Tabelle 3.32: Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter für Na<sub>6</sub>MnO<sub>4</sub> (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	Position	x	y	z	$B_{\text{iso}}$ [pm <sup>2</sup> ]
Na1	<i>6c</i>	0,1386(2)	-0,1386(2)	-0,0274(5)	1,14(5)
Na2	<i>6c</i>	0,5373(2)	-0,5373(2)	0,1462(6)	1,14(5)
Mn1	<i>2b</i>	0,33333	0,66667	0,25000	0,67(6)
O1	<i>2b</i>	0,33333	0,66667	0,9048(2)	0,99(9)
O2	<i>6c</i>	0,8125(2)	-0,8125(2)	-0,1386(1)	0,99(9)



**Abbildung 3.35:** Gemessenes (blau) und berechnetes (rot) Röntgenpulverdiffraktogramm, sowie der Differenzplot nach der Rietveld-Verfeinerung des Phasengemisches aus  $\text{Na}_6\text{MnO}_4$ ,  $\text{NaMnO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O}$ . Dargestellt sind außerdem die Reflexlagen von  $\text{Na}_6\text{MnO}_4$  in blau, von  $\text{NaMnO}_2$  in schwarz und von  $\text{Na}_2\text{O}$  in grün.

### 3.3.4 Strukturbeschreibung

$\text{Na}_6\text{MnO}_4$  ist isotyp zu  $\text{Na}_6\text{ZnO}_4$ <sup>[110, 111]</sup>. Das charakteristische Merkmal der Struktur sind isolierte  $\text{MnO}_4$ -Tetraeder (siehe Tabelle 3.33), deren Spitze parallel (001) ausgerichtet ist (siehe Abbildung 3.36 bzw. Abbildung 3.37). In der Struktur gibt es zwei kristallographisch unterscheidbare Sauerstoffpositionen. O1 bildet immer die Spitze des Tetraeders, O2 die Basis. Die Abstände Mn-O1 und Mn-O2 betragen 2.0571 Å bzw. 2.0623 Å, die Bindungswinkel liegen zwischen 109,40° und 109,54°. Es handelt sich somit um einen leicht gestauchten Tetraeder. Je zwei in [001] aufeinanderfolgende Tetraeder spannen mit der Basis des einen und der Spitze des anderen eine trigonale Pyramide auf, die wiederum einem stark elongierten Tetraeder entspricht. Etwas oberhalb der Seitenflächen dieser trigonalen Pyramide sitzen drei  $\text{Na}_2$ , die die trigonale Pyramide aufspannenden beiden  $\text{MnO}_4$  Tetraeder derart verknüpfen, dass ein  $\text{Na}_2$  jeweils zwei Basis O2 des einen und ein O1 des anderen Tetraeders als nächste Nachbarn erhält. Zur Koordinationssphäre von  $\text{Na}_2$  gehören außerdem, in etwas größerem Abstand, zwei weitere O2 eines dritten  $\text{MnO}_4$ -Tetraeders. Über den Kanten der  $\text{MnO}_4$ -Tetraeder sitzen drei O1, die außer den beiden zum gleichen  $\text{MnO}_4$ -Tetraeder gehörenden Sauerstoff-Atomen, O1 und O2, noch je ein O2 zweier weiterer  $\text{MnO}_4$ -Tetraeder als Nachbarn bekommt. Die Umgebung von  $\text{Na}_1$  ist somit annähernd tetraedrisch.

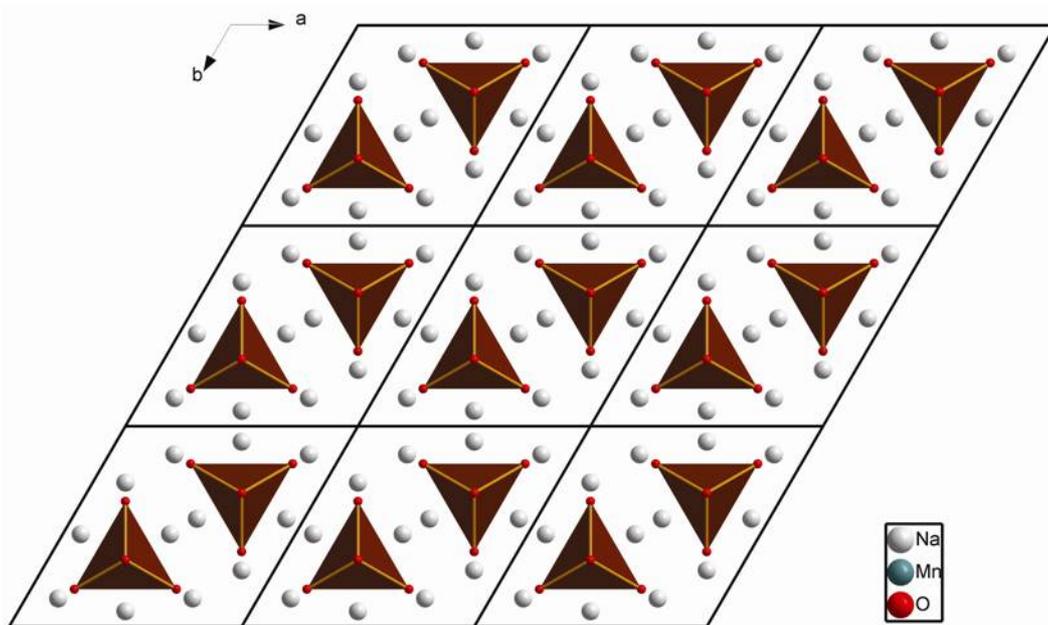


Abbildung 3.36: Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Na}_6\text{MnO}_4$  entlang (001).

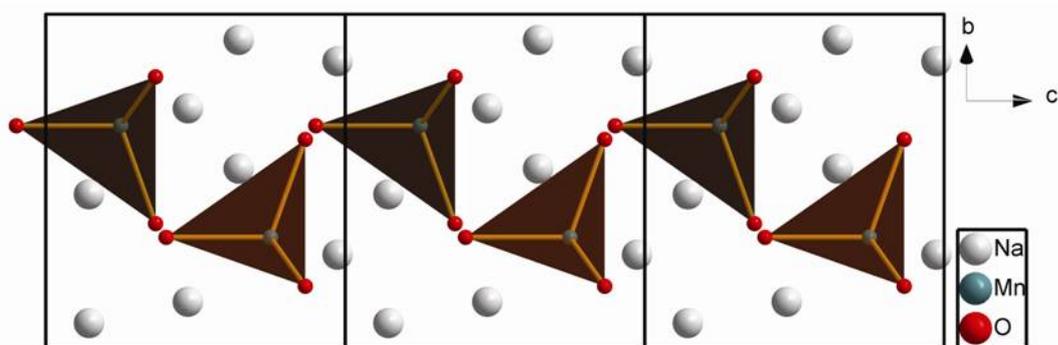


Abbildung 3.37: Darstellung der Kristallstruktur von  $\text{Na}_6\text{MnO}_4$  entlang (100).

Tabelle 3.33: Interatomare Abstände [ $\text{\AA}$ ], CN, ECoN und MEFIR [ $\text{\AA}$ ] für  $\text{Na}_6\text{MnO}_4$ .

Atom	O1	O2	CN	ECoN	MEFIR
Na1	2,589	2,334	4	3,77	0,98
		2,334			
		2,376			
Na2	2,286	2,487	5	4,4	1,05
		2,487			
		2,740			
		2,740			
Mn1	2,037	2,049	4	4,0	0,65
		2,049			
		2,049			
		2,049			
CN	7	8			
ECoN	6,2	7,3			
MEFIR	1,38	1,42			

## 3.4 Hochdruck/Hochtemperatur Untersuchungen an Verbindungen mit freiem Elektronenpaar

### 3.4.1 Einleitung

Die Untersuchung von Feststoffen unter erhöhten Drücken und Temperaturen hat in den vergangenen Jahrzehnten eine rasante Entwicklung erlebt. Die Gründe dafür sind vor allem in der Entwicklung neuer theoretischer Berechnungsmethoden zur ab-initio Strukturvorhersage, als auch bei den großen Fortschritten in der experimentellen Realisierung hoher Drücke im Labor zu sehen. Eine der vielen zu bewältigenden Schwierigkeiten in diesem Forschungszweig stellen die relativ kleinen Probenvolumina dar, wenn es um die Untersuchung von Substanzen bei extremen Drücken geht.

Zu der vollständigen strukturellen Charakterisierung der Elemente gehören neben ihren Strukturen unter Standardbedingungen auch die der allotropen Formen die unter Anwendung von Druck oder erhöhten Temperaturen auftreten. Dabei stellt neben seiner bevorzugten Koordinationszahl die höchste mögliche Koordinationszahl eines Elementes ein wichtiges Merkmal dar, z. B. bei der Charakterisierung der strukturellen Flexibilität. Weiter hat die Veränderung der Koordinationszahl einen großen Einfluss auf die beteiligten chemischen Bindungen, d. h. auf die Hybridisierung oder den ionischen Charakter und sie beeinflusst auch die elektronischen Strukturen und mechanischen Eigenschaften des jeweiligen Materials.

Besonders vielversprechend sind Hochdruckuntersuchungen an solchen Verbindungen, die neben Liganden noch ein freies Elektronenpaar am zentralen Metallatom aufweisen. Die Rolle des freien Elektronenpaares in der Strukturchemie wurde erstmals vor 30 Jahren erkannt<sup>[112, 113]</sup>. Später wurde in einer detaillierten Diskussion die Geometrie der Koordinationspolyeder einschließlich des freien Elektronenpaares beschrieben<sup>[114]</sup>. Dabei wurde dem Elektronenpaar ein Volumen zugewiesen, welches etwa dem eines Sauerstoffatoms entspricht. Ein häufiges Merkmal von Verbindungen mit freiem Elektronenpaar ist das Auftreten von „einseitigen“ Koordinationspolyedern, wobei die offene Seite jeweils von dem freien Elektronenpaar besetzt wird. Dies führt oftmals zur Entstehung offener Gerüststrukturen, was diese Verbindungen geradezu zu einer Untersuchung unter hohem Druck prädestiniert. In der Literatur ist das Verhalten von binären Sulfiden und Seleniden von Elementen der 14. und 15. Gruppe bei hohen Drücken und hohen Temperaturen nur unzureichend beschrieben. In der vorliegenden Arbeit wurden einige ausgewählte Systeme mittels Hochdruck- Hochtemperaturversuchen näher untersucht, mit dem Ziel strukturelle Phasenübergänge zu finden, und ihre physikalischen und strukturellen Eigenschaften zu charakterisieren. Die Auswahl der Systeme basiert auf den Berechnungen der Anionenpackungsdichte nach *Liebau et al.*<sup>[115]</sup>, wie in Tabelle 3.34 für Sulfide und in Tabelle 3.35 für Selenide gezeigt.

**Tabelle 3.34: Anionenvolumenpackungsdichten ( $d_{AP}$ ) und allgemeine Netzwerkichten  $V(S)$  zusammen mit kristallographischen Daten zur Berechnung der beiden.**

	$V_{UC} [\text{\AA}^3]$ (ICSD)	Z	n (S)	$V_S = V_{UC}/n (S)$	$r_A (S) [\text{\AA}^3]$	$d_{AP}$	$V(S)$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
GeS (ortho)	163,81	4	4	40,95	1,84	0,637	24,66
GeS <sub>2</sub> (mono)	910,01	12	24	37,92	1,84	0,688	22,84
SnS (ortho)	191,86	4	1	47,97	1,84	0,544	28,89
SnS <sub>2</sub> (trigon)	67,40	1	2	33,7	1,84	0,774	20,30
Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ortho)	466,89	4	12	38,91	1,84	0,671	23,44
PbS (kub)	206,88	4	4	51,72	1,84	0,505	31,15
PbS (ortho)	159,57	4	4	39,89	1,84	0,654	24,03
PbS (kub)	35,58	1	1	35,58	1,84	0,733	21,43
AsS (mono)	786,65	16	16	49,17	1,84	0,531	29,62
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (mono)	467,72	4	12	38,98	1,84	0,669	23,48
As <sub>4</sub> S <sub>3</sub> (ortho)	730,24	4	12	60,85	1,84	0,429	36,65
As <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (mono)	806,82	4	16	50,43	1,84	0,517	30,37
As <sub>4</sub> S <sub>5</sub> (mono)	453,04	2	10	45,30	1,84	0,576	27,84
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ortho)	487,69	4	12	40,64	1,84	0,642	24,48
BiS (ortho)	2037,95	20	20	101,90	1,84	0,256	61,37
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ortho)	498,32	4	12	41,53	1,84	0,628	25,01
SeS (kub)	227,58	4	4	56,90	1,84	0,459	34,27
SeS <sub>7</sub>	852,43	4	28	30,44	1,84	0,857	18,33
Se <sub>2</sub> S <sub>6</sub> (mono)	892,18	4	24	37,17	1,84	0,702	22,39
Se <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (mono)	908,29	4	16	56,77	1,84	0,460	34,19
Se <sub>4</sub> S <sub>5</sub> (hexa)	246,55	1	5	49,31	1,84	0,529	29,70
Se <sub>5</sub> S <sub>3</sub> (mono)	945,63	4	12	78,80	1,84	0,331	47,46
TeS (kub)	268,85	4	4	67,21	1,84	0,388	40,48
TeS <sub>7</sub> (mono)	843,70	4	28	30,13	1,84	0,866	18,15

**Tabelle 3.35: Anionenvolumenpackungsdichten ( $d_{AP}$ ) und allgemeine Netzwerkichten  $V(\text{Se})$  zusammen mit kristallographischen Daten zur Berechnung der beiden.**

	$V_{UC} [\text{\AA}^3]$ (ICSD)	Z	n (Se)	$V_{Se} = V_{UC}/n$ (Se)	$r_A(\text{Se}) [\text{\AA}^3]$	$d_{AP}$	$V(\text{Se})$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
GeSe (kub)	188,13	4	4	47,03	1,98	0,691	28,33
GeSe (ortho)	182,07	4	4	45,52	1,98	0,714	27,42
GeSe <sub>2</sub> (tetra)	301,40	4	8	37,68	1,98	0,863	22,69
Ge <sub>4</sub> Se <sub>9</sub> (ortho)	1508,19	4	36	41,89	1,98	0,776	25,23
SnSe (ortho)	212,57	4	4	53,14	1,98	0,612	32,01
SnSe (kub)	214,92	4	4	53,73	1,98	0,605	32,36
SnSe <sub>2</sub> (trigon)	77,19	1	2	38,60	1,98	0,842	23,25
PbSe (kub)	227,58	4	4	56,90	1,98	0,571	34,27
PbSe <sub>2</sub> (tetra)	309,39	4	8	38,67	1,98	0,841	23,29
As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (mono)	512,34	4	12	42,70	1,98	0,762	25,72
As <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> (mono)	849,53	4	16	53,10	1,98	0,612	31,98
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (ortho)	538,23	4	12	44,85	1,98	0,725	27,01
BiSe (hexa)	348,28	6	6	58,05	1,98	0,560	34,96
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (rhomb)	425,67	3	9	47,23	1,98	0,687	28,45
Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (ortho)	562,23	4	12	46,85	1,98	0,694	28,22
Bi <sub>3</sub> Se <sub>2</sub> (hexa)	921,13	6	12	76,76	1,98	0,424	46,23
Bi <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> (rhomb)	627,58	3	12	52,30	1,98	0,622	31,50
Bi <sub>4</sub> Se <sub>3</sub> (trigon)	631,61	3	9	70,18	1,98	0,463	42,27
Bi <sub>8</sub> Se <sub>7</sub> (trigon)	1320,94	3	21	62,90	1,98	0,517	37,88
Bi <sub>8</sub> Se <sub>9</sub> (trigon)	1455,25	3	27	53,90	1,98	0,603	32,46

### 3.4.2 Zinn(II)-sulfid, SnS

Im System Zinn-Schwefel sind drei verschiedene Verbindungen bekannt, die bei Normalbedingungen existieren. Dabei handelt es sich um SnS, SnS<sub>2</sub> und Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Nachfolgend wird nur auf SnS eingegangen.

Von SnS sind zwei Modifikationen beschrieben. Die bei Standardbedingungen stabile Phase, die auch als Mineral „Herzenbergit“ vorkommt, kristallisiert orthorhombisch (*Pbnm*, Nr. 62) mit  $a = 4,334 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,200 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,987 \text{ \AA}$ ,  $V = 193,53 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ <sup>[116, 117]</sup>. Sie wird fortan als  $\alpha$ -SnS bezeichnet. Eine weitere Phase,  $\beta$ -SnS, kristallisiert ebenfalls orthorhombisch in Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) mit  $a = 4,148 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,480 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,177 \text{ \AA}$ ,  $V = 198,9 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ <sup>[116, 118, 119]</sup>. Es handelt sich dabei um eine Hochtemperaturphase.

Nach den Daten aus der Literatur liegt der Umwandlungsbereich von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ - Modifikation bei ca.  $605 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[120]</sup>. Die Struktur der  $\beta$ - Modifikation wird bis zum Schmelzpunkt, der bei ca.  $890 \text{ }^\circ\text{C}$  liegt, beibehalten. In der Literatur wurden keine Angaben zum Hochdruck-, Hochtemperaturverhalten von SnS gefunden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte das Verhalten von SnS bei höheren Drücken und Temperaturen untersucht werden.

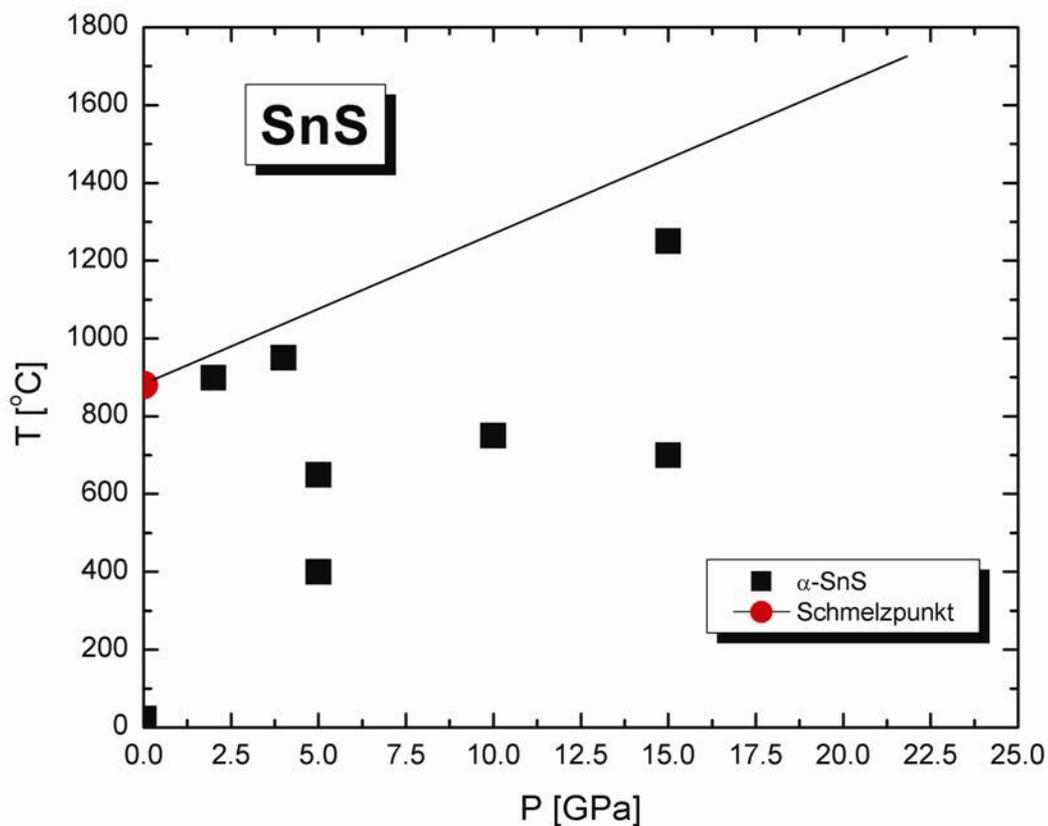
#### 3.4.2.1 Durchführung der Hochdruckexperimente

Für die Versuche wurde reines SnS (Alfa Aesar, 99,5 %) verwendet, welches im Vakuum bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet wurde. Die Phasenreinheit wurde röntgenographisch kontrolliert. Das Befüllen der BN Probenziegel wurde im Handschuhkasten ausgeführt, um Kontakt mit Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit auszuschließen. Anschließend wurden die Proben dann in die Piston-Zylinder-Pressen für Experimente bis 2 GPa Druck, in die BELT-Pressen für Versuche bis 6 GPa oder in die Multianvil-Pressen für Versuche bis 15 GPa Druck eingebaut. Die Versuche wurden maximal bis zu Drücken von 15 GPa und Temperaturen bis  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Beim Herausnehmen der Tiegel am Ende der Experimente ließ sich der Kontakt mit Luft nicht vermeiden, da die BN Tiegel aufgrund ihrer Sprödigkeit brachen. Diese Tatsache hatte aber keinen Einfluss auf die Proben, da sie bei Raumtemperatur nicht luft- oder feuchtigkeitsempfindlich sind. Zur Vorbereitung der Röntgenuntersuchung der Proben wurden diese in einem Achatmörser fein zerrieben und mit etwas Siliconfett (Fa. Wacker) zwischen zwei Folien eingeklebt. Die Proben wurden dann auf einem STOE StadiP Diffraktometer mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) geröntgt.

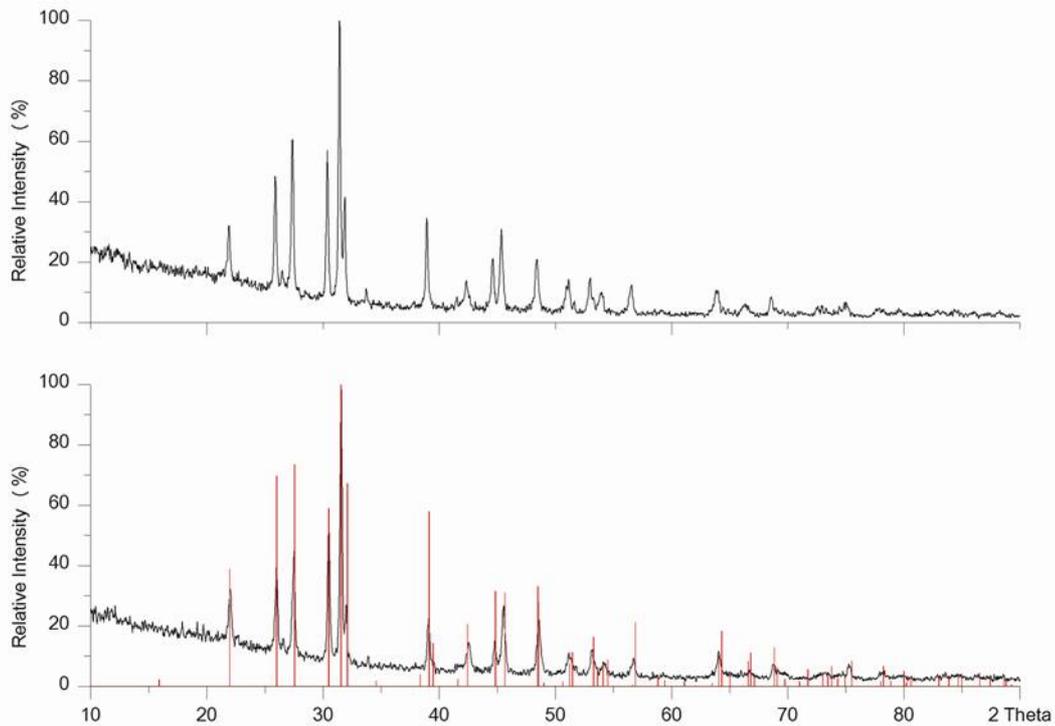
#### 3.4.2.2 Ergebnisse der Hochdruckversuche

Die Ergebnisse der Hochdruckexperimente sind in Abbildung 3.38 dargestellt. Im gesamten untersuchten Druck- und Temperaturbereich wurde nach den Experimenten nur das  $\alpha$ -SnS

mittels Röntgenbeugung nachgewiesen. Es konnten keinerlei Hinweise auf eine metastabile Hochdruckmodifikation von SnS gefunden werden. Im oberen Teil von Abbildung 3.39 ist das gemessene Pulverdiffraktogramm des Experiments bei 5 GPa und 400 °C für 16 h gezeigt. Wie aus der Abbildung hervorgeht stimmt das Profil mit der Ausgangsverbindung überein. Es wurde lediglich ein Versuch unternommen das Diffraktogramm der Phase nach dem Hochdruckexperiment zu indizieren. Die Gitterparameter ergaben sich dabei zu:  $a = 4,3459 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,2198 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,9946 \text{ \AA}$ . Diese Werte stimmen relativ gut mit den für  $\alpha$ -SnS veröffentlichten überein (siehe Einleitung).



**Abbildung 3.38:** Darstellung des p-T-Phasendiagramms von SnS aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei Drücken bis 15 GPa und Temperaturen bis 1200 °C.



**Abbildung 3.39: Unten: Gemessenes Pulverdiffraktogramm der Ausgangsverbindung mit eingezeichnetem Strichdiagramm aus Einkristalldaten (rot)<sup>[116, 117]</sup>. Oben: Gemessenes Pulverdiffraktogramm des Hochdruckexperiments bei  $P = 5 \text{ GPa}$  und  $T = 400 \text{ °C}$  für 16 h.**

### 3.4.3 Arsen(III)-sulfid, $\text{As}_2\text{S}_3$

In der Literatur sind zahlreiche binäre Verbindungen aus Arsen und Schwefel beschrieben. Dabei handelt es sich um  $\text{AsS}$ <sup>[121]</sup> bzw.  $\text{As}_4\text{S}_4$ <sup>[122]</sup>,  $\text{As}_2\text{S}_3$ <sup>[123]</sup>,  $\text{As}_4\text{S}_3$ <sup>[124]</sup>,  $\text{As}_4\text{S}_5$ <sup>[125]</sup>,  $\text{As}_8\text{S}_9$ <sup>[126]</sup> und  $\text{As}_4\text{S}$ <sup>[127]</sup>. Nachfolgend wird nur auf  $\text{As}_2\text{S}_3$  näher eingegangen.

$\text{As}_2\text{S}_3$  tritt in der Natur als Mineral Auripigment auf. Es kristallisiert in  $P2_1/n$  (Nr. 14) mit  $a = 11,46 \text{ Å}$ ,  $b = 9,57 \text{ Å}$ ,  $c = 4,22 \text{ Å}$ ,  $\beta = 90,5^\circ$ ,  $V = 462,8 \text{ Å}^3$  und  $Z = 4$ <sup>[123]</sup>. Die Verbindung wurde unter Hochdruck bereits untersucht. So wurde die Schmelzkurve von Atmosphärendruck bis zu einem Druck von 2,2 GPa bestimmt. In diesem Intervall steigt die Schmelztemperatur von anfänglich 310 °C auf 465 °C an<sup>[128]</sup>. Die Autoren berichten ebenfalls über das Auftreten von zwei Hochdruckphasen, welche durch Abschreckung erhalten wurden. Die sog. Phase II wurde nach einem Versuch bei 6 GPa und 800 °C erhalten, die Phase III nach 6 GPa und 650 °C. Von keiner dieser Modifikationen wurde die Struktur aufgeklärt. *Struzhkin et al.* berichten von einem Isolator – Metallübergang von  $\text{As}_2\text{S}_3$  bei 21 GPa und Raumtemperatur<sup>[129]</sup>. Die Kristallisation von amorphem  $\text{As}_2\text{S}_3$  wird von *Timofeeva et al.* bei Drücken zwischen 3-7 GPa und einer Temperatur von  $>250 \text{ °C}$  beschrieben. Es bildet sich Auripigment.

Bei Drücken zwischen 4-7 GPa und einer Temperatur von 400 °C wird das Auftreten einer neuen Phase beschrieben, nachfolgend als  $\beta$ -As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> bezeichnet, deren Struktur nicht bestimmt wurde<sup>[130]</sup>. Weiter untersuchten die Autoren das Verhalten von amorphem As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> unter Druck. Zwischen 5-7 GPa und Temperaturen von 250 °C trat eine kristalline Phase auf, die orthorhombisch mit den Gitterkonstanten  $a = 10,37 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,90 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,66 \text{ \AA}$ ,  $V = 889,06 \text{ \AA}^3$  indiziert werden konnte. Eine Strukturaufklärung gelang nicht.

### 3.4.3.1 Durchführung der Hochdruckexperimente

Mit As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> wurden Hochdruckversuche mit Drücken bis 20 GPa und Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 850 °C durchgeführt. Für die Versuche wurde gelbes, pulverförmiges, amorphes Arsen(III)-sulfid (Alfa Aesar, 99,9 %) eingesetzt (siehe Abbildung 3.40). Dieses wurde vor Verwendung über Nacht bei 150 °C unter Vakuum getrocknet. Nach der Trocknung wurde das As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in einem mit trockenem Argon gefüllten Handschuhkasten aufbewahrt. Für die Experimente wurde die Substanz in BN-Tiegel verschiedener Größe gefüllt, und je nach Versuchsbedingungen in die entsprechende Presse eingebaut. Es wurden dazu für Drücke bis 2 GPa eine Piston-Zylinder-Presse, für Drücke bis 6 GPa eine BELT-Presse benutzt. Die Versuche mit noch höheren Drücken wurden allesamt in einer Multianvil-Presse ausgeführt. Am Ende der Versuche wurden die Proben von der jeweiligen Versuchstemperatur auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Druckreduzierung in der Piston-Zylinder und BELT-Presse erfolgte schnell (innerhalb weniger Minuten), während der Druck in der Multianvil-Presse langsam heruntergefahren wurde (innerhalb mehrerer Stunden). Nach Beendigung der Experimente wurden die Tiegel an Luft geöffnet und für die Röntgenbeugungsexperimente vorbereitet. Dazu wurden die Proben fein gemörsert und mit Ethanol auf einem Siliziumeinkristallprobenträger homogen verteilt. Die Röntgenmessungen wurden mit einem BRUKER D8 Diffraktometer mit Kupferstrahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) in Reflexionsgeometrie durchgeführt.

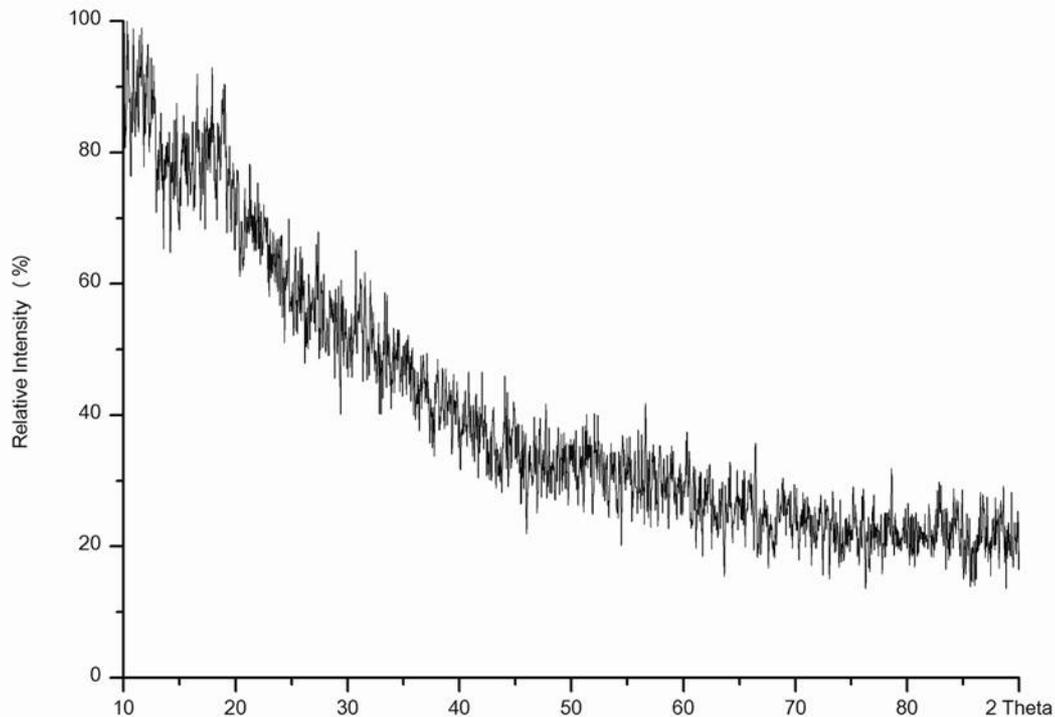
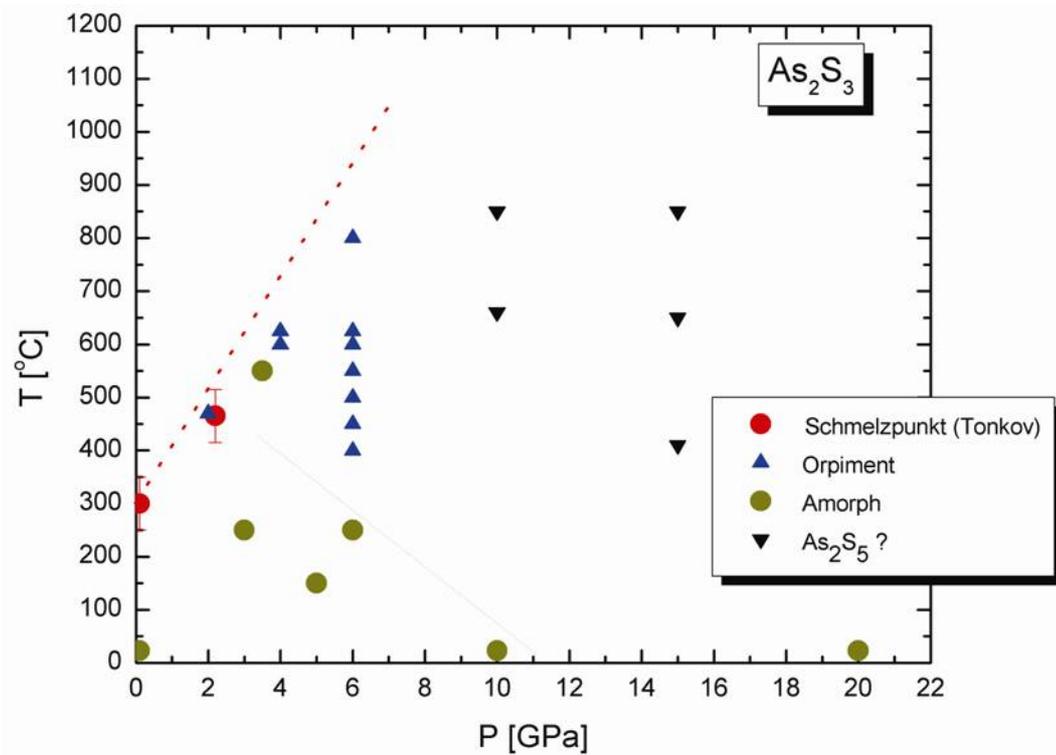


Abbildung 3.40: Pulveraufnahme der amorphen Ausgangsverbindung.

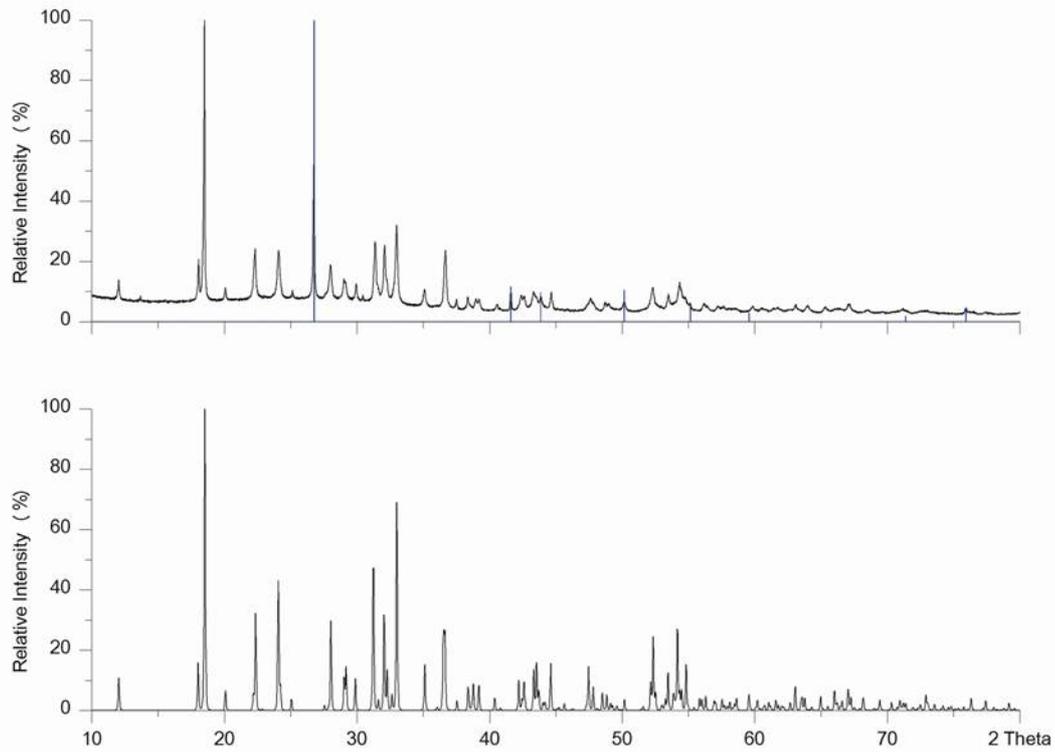
### 3.4.3.2 Ergebnisse der Hochdruckexperimente

Die Ergebnisse der Hochdruckversuche bis 20 GPa und 850 °C sind in Abbildung 3.41 dargestellt. Im Bereich niedriger Temperaturen (150-250 °C) wurde stets die amorphe Ausgangssubstanz erhalten. Versuche bei Raumtemperatur und 10 bzw. 20 GPa führten ebenfalls nicht zur Kristallisation der Proben. Bei 6 GPa begann das  $\text{As}_2\text{S}_3$  ab Temperaturen von 400 °C in der monoklinen Modifikation (Auripigment) auszukristallisieren, und war bis mindestens 800 °C stabil (siehe Abbildung 3.42). Die Unterschiede in den Intensitäten zwischen berechnetem und gemessenem Diffraktogramm sind auf Textureffekte zurückzuführen. Das in der Probe vorhandene BN stammt vom Probenziegel. Es wurden keine Hinweise auf  $\beta\text{-As}_2\text{S}_3$  gefunden. Bei 10 und 15 GPa und Temperaturen ab 410 °C trat eine neue kristalline Phase auf. Das Pulverdiffraktogramm dieser neuen Modifikation ist in Abbildung 3.40 dargestellt. Wie aus der Abbildung hervorgeht, stimmen die gemessenen Reflexlagen und Intensitäten weitgehend mit den Daten überein, die von *Timofeeva et al.* für  $\text{As}_2\text{S}_5$  angegeben wurden<sup>[130]</sup>. Es treten lediglich einige wenige intensitätsschwache Zusatzreflexe auf. Ausgehend von den Daten aus der Literatur wurde ein LeBail-Fit erstellt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.44 dargestellt. Die ermittelten Gitterparameter sind:  $a = 10,5228(24) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,0452(20) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,5916(18) \text{ \AA}$ ,  $V = 908,16 \text{ \AA}^3$ . Weil *Timofeeva et al.* nur das Kristallsystem und keine Raumgruppe vorschlugen, und bei der Indizierung keine Systematik, die auf eine höhersymmetrische Raumgruppe schließen lässt gefunden wurde, wurde in  $P222$  gerechnet<sup>[130]</sup>. Aufgrund der relativ schlechten Qualität des Diffraktogramms war eine korrekte Indizierung bzw. Strukturlösung nicht erfolgr-

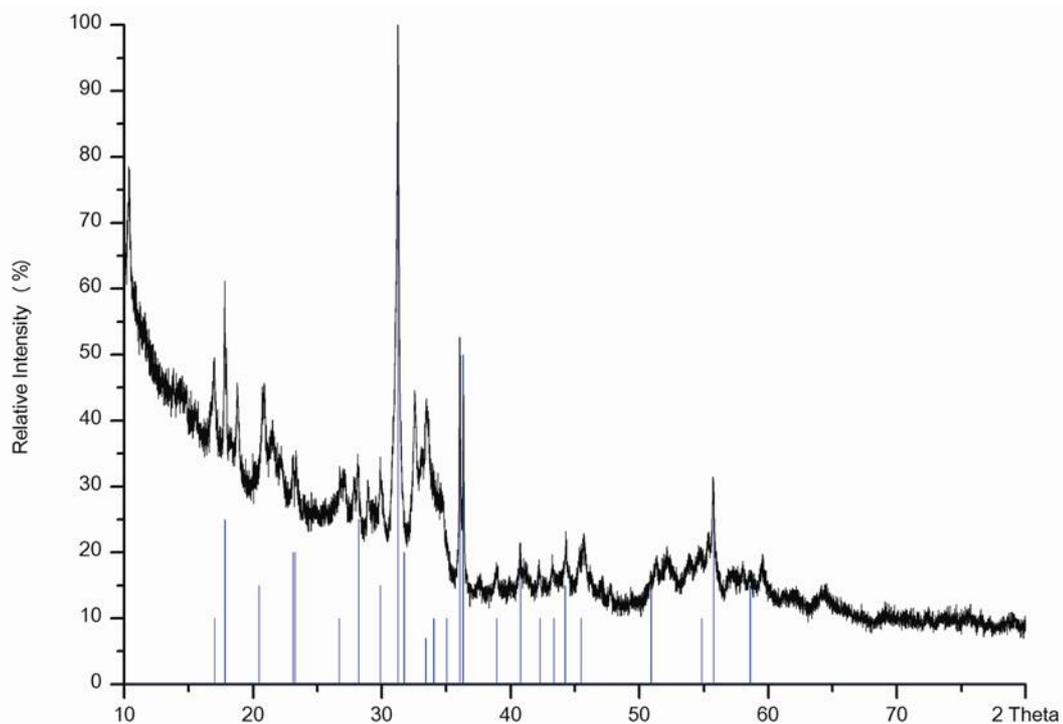
reich. Wie im nächsten Kapitel beschrieben ist, besteht die Vermutung, dass es sich bei dieser Phase nicht um  $\text{As}_2\text{S}_5$  sondern um eine Modifikation von  $\text{As}_2\text{S}_3$  handelt.



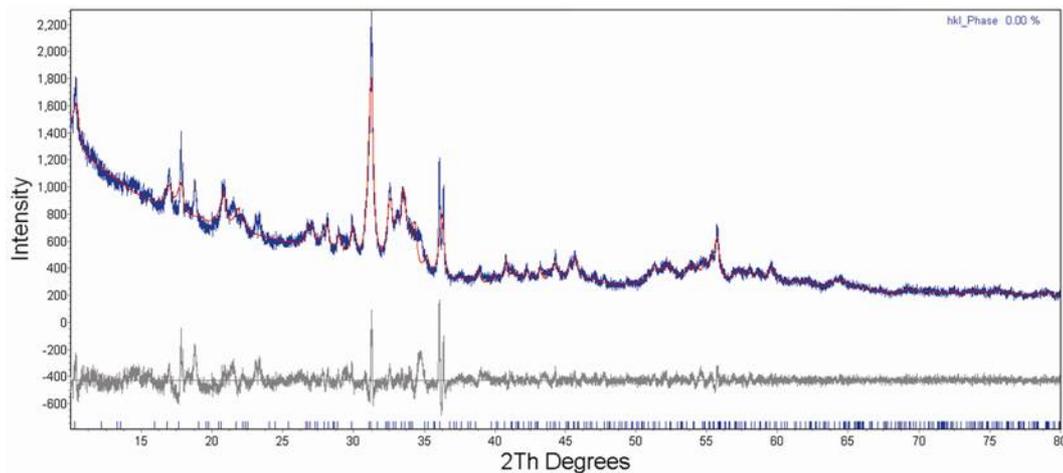
**Abbildung 3.41:** Darstellung des p-T-Phasendiagramms von  $\text{As}_2\text{S}_3$  aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei Drücken bis 20 GPa und Temperaturen bis 850  $^{\circ}\text{C}$ .



**Abbildung 3.42:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\text{As}_2\text{S}_3$  nach dem Experiment bei 4 GPa und 600 °C für 75 h und Strichdiagramm von  $\text{BN}^{[131]}$  (blau) (oben), und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von  $\text{As}_2\text{S}_3$  (unten)<sup>[123]</sup>.



**Abbildung 3.43:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm des Produktes aus dem Hochdruckexperiment bei  $P = 15 \text{ GPa}$  und  $T = 650 \text{ °C}$  für 4 h. Reflexe von orthorhombischem  $\text{As}_2\text{S}_5^{[130]}$  sind als blaue Striche eingezeichnet.



**Abbildung 3.44: LeBail-Fit der Hochdruckphase von  $\text{As}_2\text{S}_3$  nach Versuch bei 15 GPa und  $650\text{ }^\circ\text{C}$  für 4 h. Aufgetragen ist das gemessene Profil (blau), das berechnete Profil (rot), die Reflexlagen (blaue Striche) sowie die Differenzkurve (grau) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.**

#### 3.4.4 Arsen(V)-sulfid, $\text{As}_2\text{S}_5$

Die erste Reindarstellung von Arsen(V)sulfid geht auf R. Bunsen aus dem Jahr 1878 zurück<sup>[132]</sup>. Dazu wird Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur in raschem Strom in eine stark salzsaure Lösung von Arsensäure geleitet.

Bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  zerfällt  $\text{As}_2\text{S}_5$  in  $\text{As}_2\text{S}_3$  und Schwefel. Trotz intensiver Bemühungen ist es bis heute noch nicht gelungen  $\text{As}_2\text{S}_5$  in kristalliner Form zu erhalten. Im Zuge dieser Arbeit wurden Versuche aufgegriffen, eine kristalline Modifikation von  $\text{As}_2\text{S}_5$  mittels Hochdruckexperimenten zu synthetisieren.

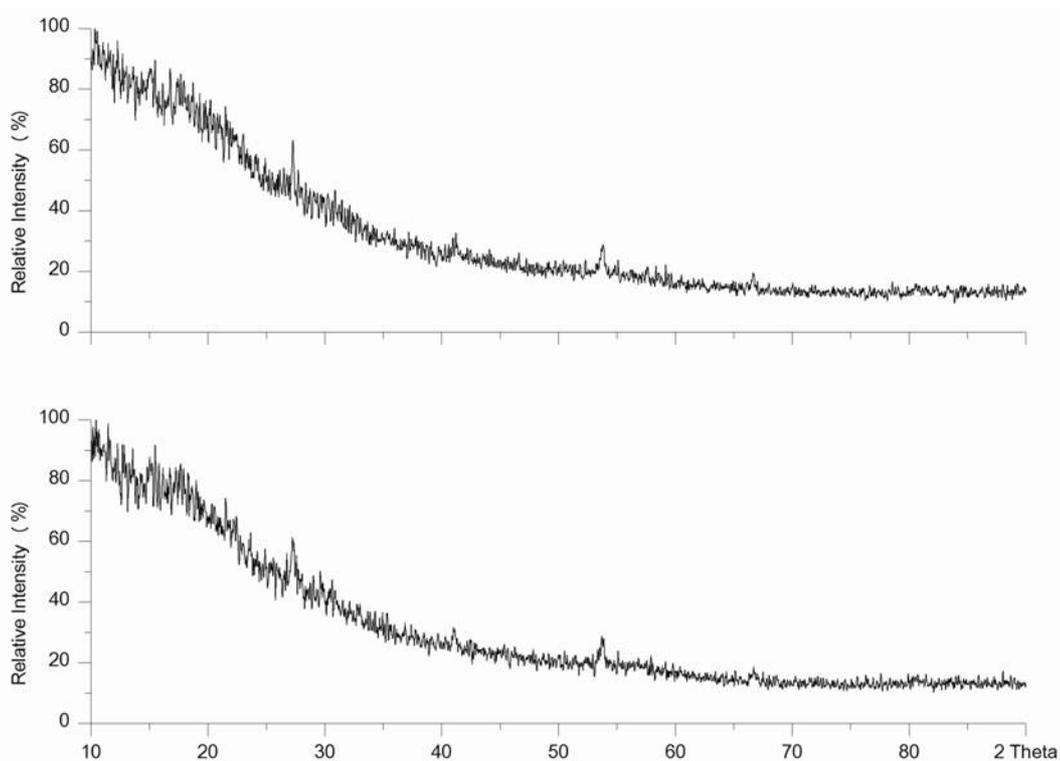
##### 3.4.4.1 Durchführung der Hochdruckversuche

Für die Hochdruckexperimente wurde gelbes, grobkörniges  $\text{As}_2\text{S}_5$  (Aldrich, 99,99+ %) eingesetzt. Dieses wurde zunächst bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  unter Vakuum für 12 Stunden getrocknet, und danach nur noch im Handschuhkasten aufbewahrt und weiterverarbeitet. Röntgenbeugungsexperimente an der Verbindung zeigten keinerlei Reflexe, das Ausgangsmaterial ist amorph (siehe Abbildung 3.45). Für die Hochdruckexperimente bei Raumtemperatur und erhöhter Temperatur mit der BELT- und Multianvilpresse wurde das  $\text{As}_2\text{S}_5$  in dicht schließende BN-Tiegel gefüllt. Die Versuche wurden durch Abschreckung der Temperatur auf Raumtemperatur und anschließende langsame Druckentlastung beendet. Nach den Experimenten wurden die Proben an Luft geöffnet und für die Röntgenmessungen vorbereitet. Dazu wurde das Pulver in einem Achatmörser fein zerrieben und mit etwas Siliconfett (Fa. Wacker) zwischen zwei

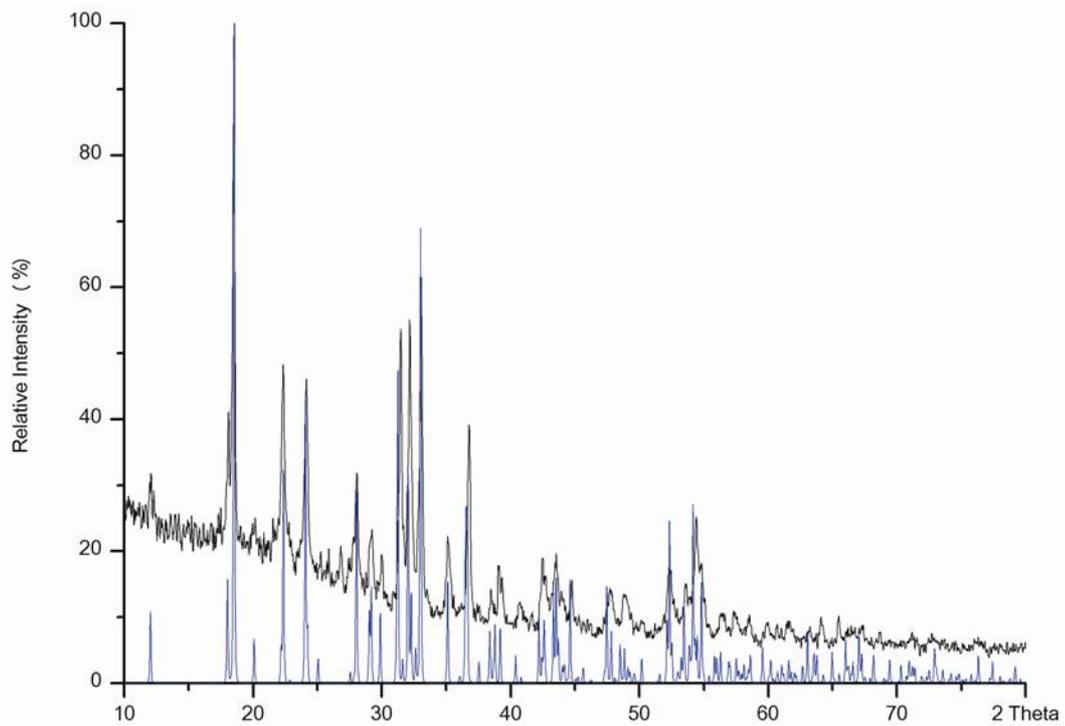
Folien eingeklebt. Die Proben wurden dann in Transmission mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) mit einem STOE StadiP Diffraktometer geröntgt.

### 3.4.4.2 Ergebnisse der Hochdruckexperimente

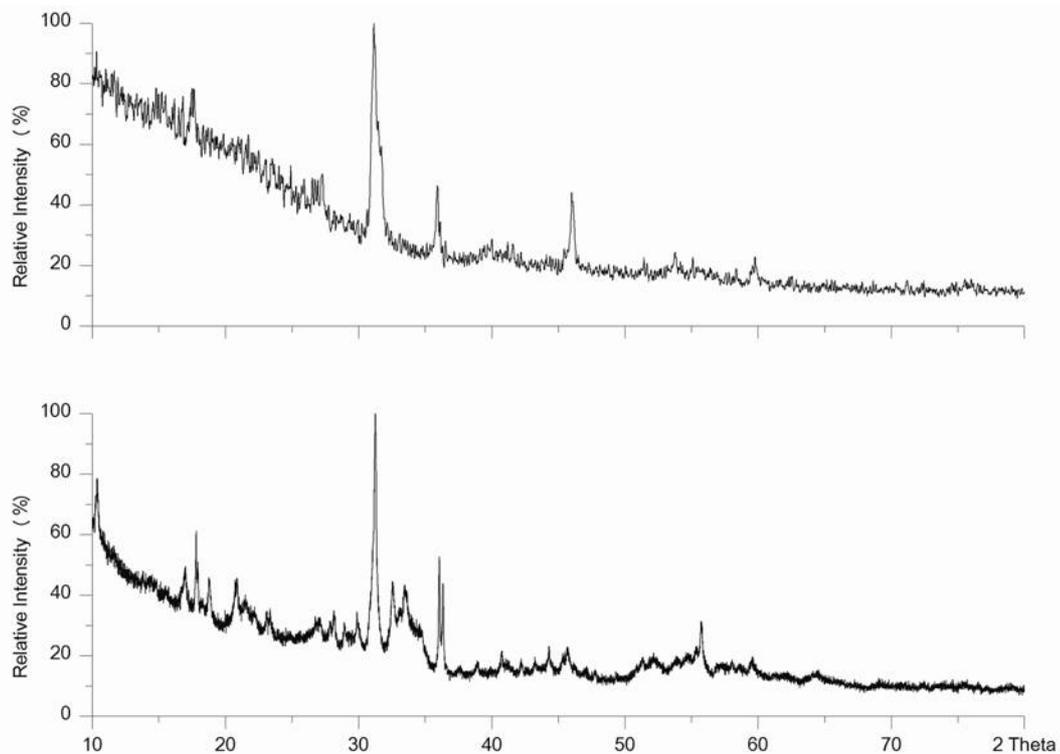
Die Ergebnisse der Hochdruckversuche sind in Abbildung 3.48 dargestellt. Die anfänglich amorphe Substanz behielt ihren Zustand bei Versuchen bei Raumtemperatur bis 20 GPa bei. Ebenso bei Versuchen bis 6 GPa und 275 °C (siehe Abbildung 3.45). Ab Temperaturen von 400 °C lagen nach den Experimenten auskristallisierte Proben vor. Es handelt sich dabei um die monokline Phase von As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Auripigment), wie Abbildung 3.46 zeigt. Bei 10 GPa und 500 °C tritt eine weitere neue Phase auf, die sich auch bei 15 GPa und 1000 °C bildet. Die Kristallinität der Proben ist allerdings relativ schlecht. Vergleiche der Diffraktogramme (Abbildung 3.47) zwischen dieser neuen Phase und der Hochdruckphase im System As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> lassen die Vermutung zu, dass es sich bei diesen Phasen um ein und dieselbe handelt, und die von *Timofeeva et al.* als As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> beschrieben wird<sup>[130]</sup>. Nach den Erkenntnissen aus der vorliegenden Arbeit scheint es sich bei dem von *Timofeeva et al.* beschriebenen As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> daher eher um eine Mischung aus As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und elementarem Schwefel zu handeln.



**Abbildung 3.45: Gemessene Pulverdiffraktogramme der Ausgangsverbindung (unten) und von As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> nach dem Experiment bei 6 GPa und 275 °C für 4 h (oben).**



**Abbildung 3.46: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) von „As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>“ nach dem Experiment bei 6 GPa und 400 °C für 6 h und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von As<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>[123]</sup> (blau).**



**Abbildung 3.47: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von „As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>“ nach dem Experiment bei 15 GPa und 1000 °C für 65 h (oben) im Vergleich mit dem Diffraktogramm von As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nach dem Experiment bei 15 GPa und 650 °C für 4 h.**

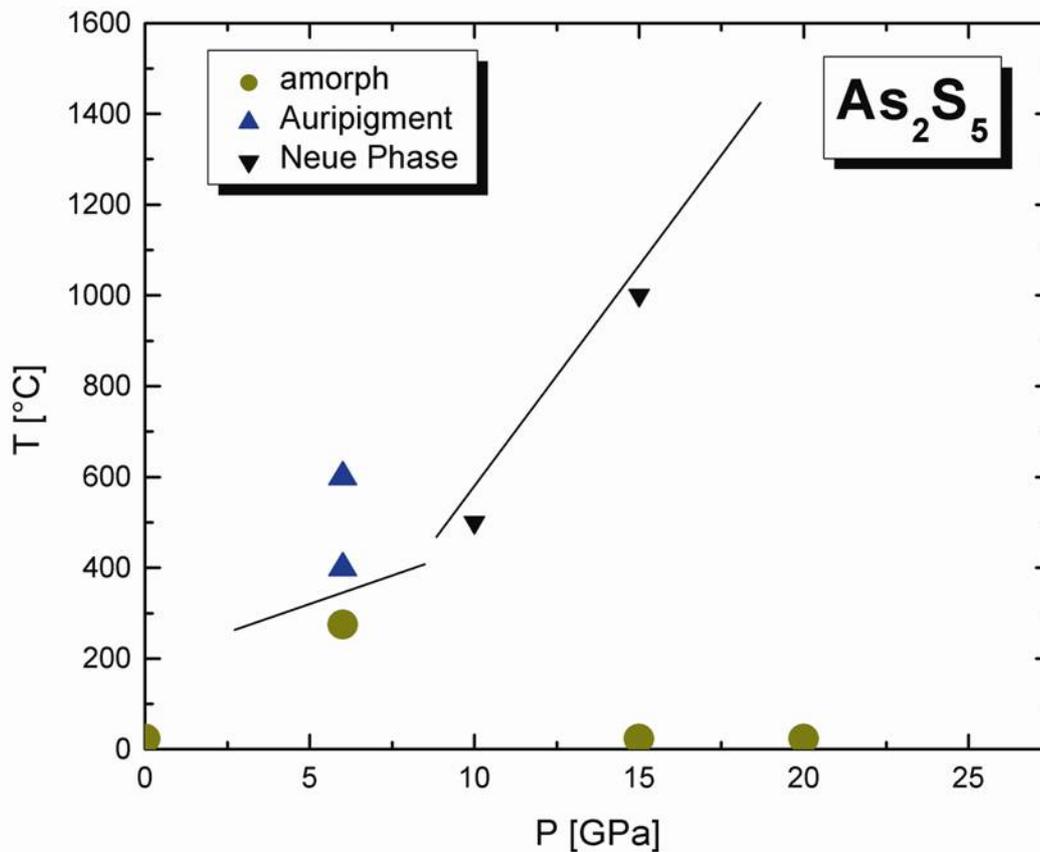
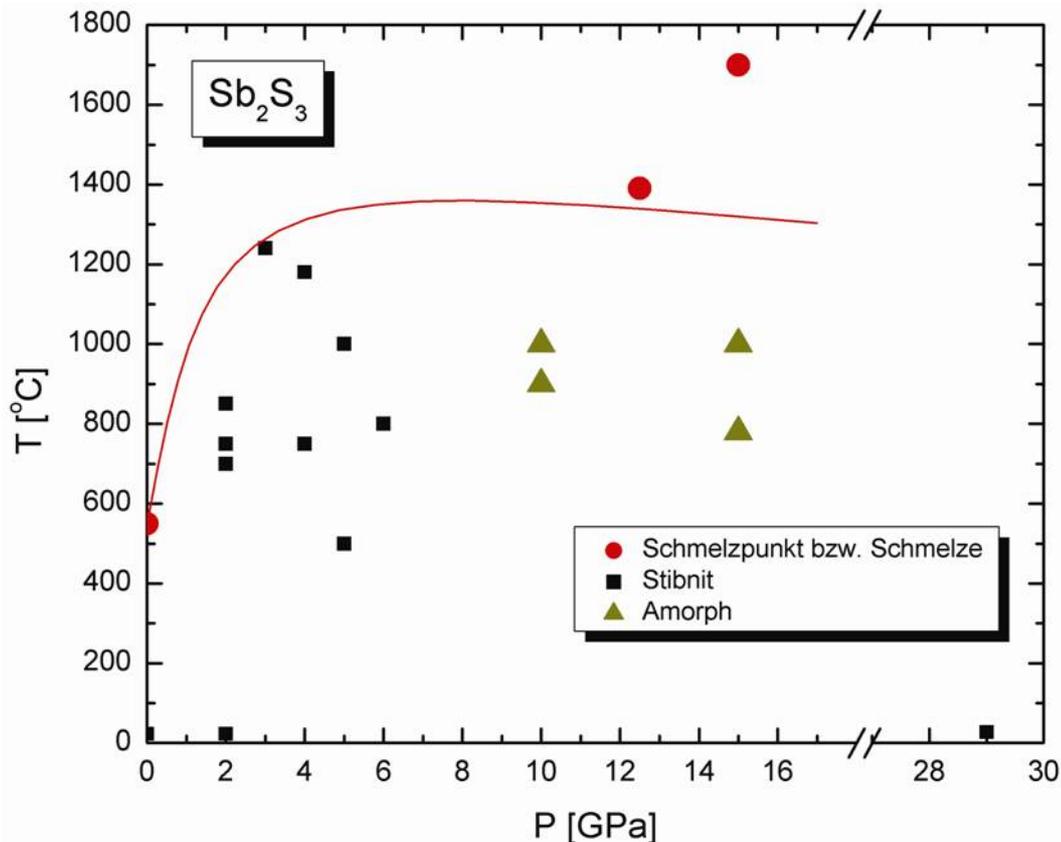


Abbildung 3.48: Darstellung des p-T-Phasendiagramms von  $\text{As}_2\text{S}_5$  aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei Drücken bis 20 GPa und Temperaturen bis 1000 °C.

### 3.4.5 Antimon(III)-sulfid, $\text{Sb}_2\text{S}_3$

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  kommt in der Natur als Mineral mit dem Namen Stibnit vor. Im binären System Sb-S ist dies die einzige bekannte Verbindung mit dreiwertigem Antimon. Es kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbnm$  (Nr. 62) mit den folgenden Gitterparametern:  $a = 11,20 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,28 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,83 \text{ \AA}$ ,  $V = 483,87 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ <sup>[133]</sup>. Bei Normaldruck bleibt die Phase stabil bis zum Schmelzpunkt, der bei 550 °C liegt. In Hochdruckexperimenten wurde die Schmelzkurve von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bis 1,3 GPa und 760 °C von *Kirkinskii et al.* mittels DTA bestimmt<sup>[134]</sup>. Die Schmelzkurve hat in diesem p-T Intervall eine konstante Steigung von 160 K / 1 GPa. In der gleichen Studie berichten die Autoren vom Erhalt einer neuen Hochdruckphase bei Drücken von 6 GPa und Temperaturen von 1500 °C durch Abschrecken. Die Struktur dieser Phase konnte nicht aufgeklärt werden, es gelang lediglich die Dichte von  $4,5 \text{ g/cm}^3$  zu bestimmen. *Lundegaard et al.* ermittelten für  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  aus Hochdruckversuchen in einer Diamantstempelzelle zwischen 0 – 10 GPa bei Raumtemperatur ein Kompressionsmodul von 26,91 GPa mit einem  $K'$  von 7,9<sup>[135]</sup>. Eine Phasenumwandlung in eine Hochdruckmodifikation

on tritt in diesem Intervall nicht auf. Im Zuge dieser Arbeit wurde  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bei hohen Drücken und hohen Temperaturen untersucht.



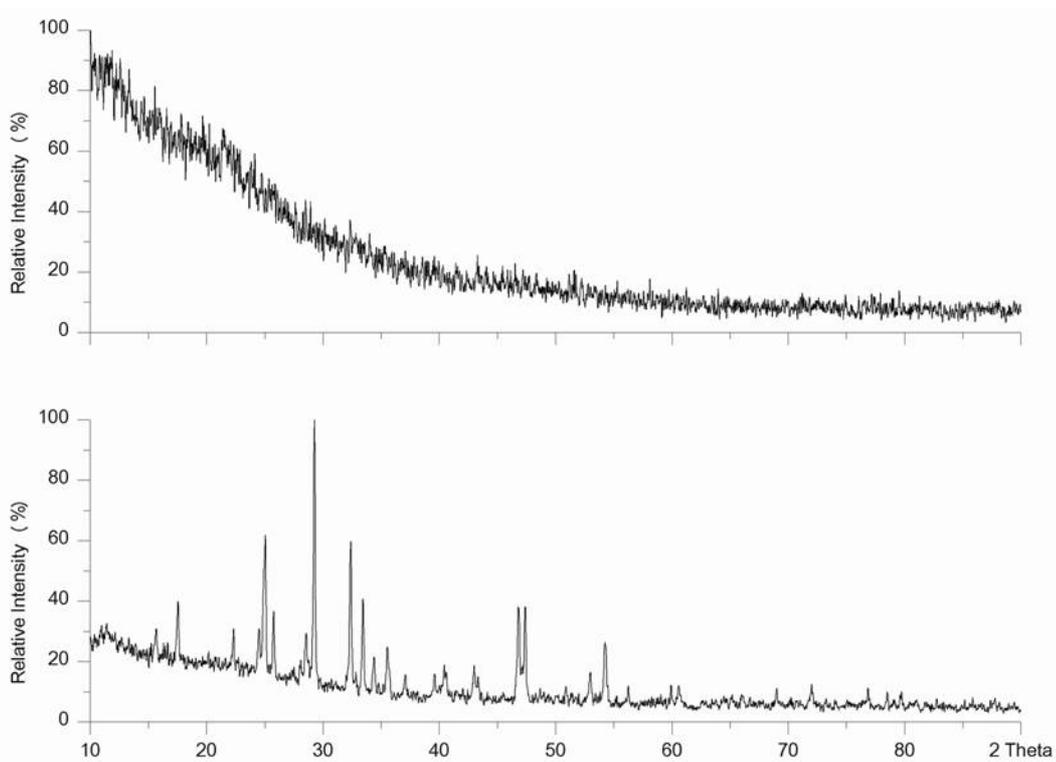
**Abbildung 3.49:** Darstellung des p-T-Phasendiagramms von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei Drücken bis 29 GPa und Temperaturen bis 1700  $^{\circ}\text{C}$ .

### 3.4.5.1 Durchführung der Hochdruckexperimente

Für die Experimente wurde graues, kristallines pulverförmiges  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (Alfa Products, 98 %) eingesetzt, welches im Vakuum bei 150  $^{\circ}\text{C}$  für 12 Stunden getrocknet wurde. Danach wurde das Pulver in den Handschuhkasten überführt und dort aufbewahrt. Alle BN-Tiegel für die einzelnen Experimente wurden im Handschuhkasten befüllt und verschlossen. Die Versuchsdauer in den jeweiligen Pressen variierte zwischen 15 Minuten und 23 Stunden. Am Ende der Versuche wurde die Temperatur auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Druckentlastung erfolgte schnell innerhalb weniger Minuten. Nach den Experimenten wurden die Tiegel an Luft geöffnet, und das Pulver in einem Achatmörser fein zerrieben. Die Proben wurden sowohl in Kapillaren gefüllt, als auch als Flachpräparate mittels Pulverdiffraktometrie mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) untersucht. Die Flachpräparate wurden hergestellt, indem die Proben mit etwas Siliconfett (Fa. Wacker) zwischen zwei Folien eingeklebt wurden.

### 3.4.5.2 Ergebnisse der Hochdruckexperimente

Die Ergebnisse der Hochdruckexperimente sind in Abbildung 3.49 dargestellt. Bei Drücken bis 6 GPa und Temperaturen bis zu 1240 °C wurde nach den Experimenten immer die Ausgangsphase erhalten. Bei Raumtemperatur erwies sie sich bis 29 GPa als stabil. Die Proben nach Versuchen zwischen 10 und 15 GPa und Temperaturen im Bereich von 780 bis 1000 °C waren ausnahmslos amorph. Es erfolgt somit eine druckinduzierte Amorphisierung. Die Proben bei 12,5 GPa und 1390 °C und bei 15 GPa und 1700 °C waren aufgeschmolzen. Im oberen Teil von Abbildung 3.50 ist das Pulverdiffraktogramm der Probe nach dem Experiment bei 15 GPa und 780 °C für 5 h zu sehen. Im Vergleich dazu ist im unteren Teil derselben Abbildung das Pulverdiffraktogramm der Ausgangsverbindung gezeigt.



**Abbildung 3.50: Gemessenes Pulverdiffraktogramm des orthorhombischen Stibnits (unten), und gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nach dem Experiment bei 15 GPa und 780 °C für 5 h (oben).**

### 3.4.6 Antimon(V)-sulfid, $\text{Sb}_2\text{S}_5$

Die Darstellung von  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  erfolgt aus der Zersetzung von Natriumthioantimonat (Schlippesches Salz)<sup>[136]</sup>.

Allerdings ist weder die Kristallstruktur noch die wahre Identität von  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  bis heute geklärt. *Kravchenko et al.*<sup>[137]</sup> berichten über die Kristallisation von  $\text{Sb}_2\text{S}_4$  aus amorphem  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  bei Drücken zwischen 4-7 GPa und Temperaturen von 700 °C. Die Struktur von  $\text{Sb}_2\text{S}_4$  ist gleichwohl unbekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche aufgenommen um eine kristalline Modifikation von  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  zu erhalten.

#### 3.4.6.1 Durchführung der Hochdruckexperimente

Für die Hochdruckversuche kam oranges, pulverförmiges Antimon(V)-sulfid (Acros Organics, 98 %) zum Einsatz. Das Pulverdiffratogramm der Ausgangsverbindung wies keinerlei Reflexe auf, was den amorphen Zustand der Probe anzeigt. Die Proben für die Hochdruckversuche wurden in 4 mm BN-Tiegel gefüllt und in eine BELT-Pressen eingebaut. Es wurden Versuche mit Drücken bis 6 GPa und Temperaturen bis 700 °C durchgeführt. Nach dem Ende der Experimente wurden die Proben von der Versuchstemperatur auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Druckentlastung erfolgte innerhalb weniger Minuten. Die Probentiegel wurden an Luft geöffnet, und das Pulver in einem Achatmörser fein zerrieben. Anschließend wurde etwas Probenmaterial mit Siliconfett (Fa. Wacker) zwischen zwei Folien eingeklebt. Die so vorbereiteten Flachpräparate wurden an einem STOE StadiP Diffraktometer mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) geröntgt.

#### 3.4.6.2 Ergebnisse der Hochdruckexperimente

Die Ergebnisse der Hochdruckexperimente sind in Abbildung 3.51 dargestellt. Im gesamten untersuchten Druck- und Temperaturbereich wurde nach den Experimenten stets die amorphe Ausgangssubstanz erhalten. Auch der Versuch, die Ergebnisse von *Kravchenko et al.*<sup>[137]</sup> zu reproduzieren, schlug fehl und lieferte nur die amorphe Ausgangsverbindung. Gemessene Pulverdiffraktogramme sowohl der Ausgangsverbindung, als auch der Probe nach dem Experiment bei 6 GPa und 200 °C für 15 min sind in Abbildung 3.52 gezeigt.

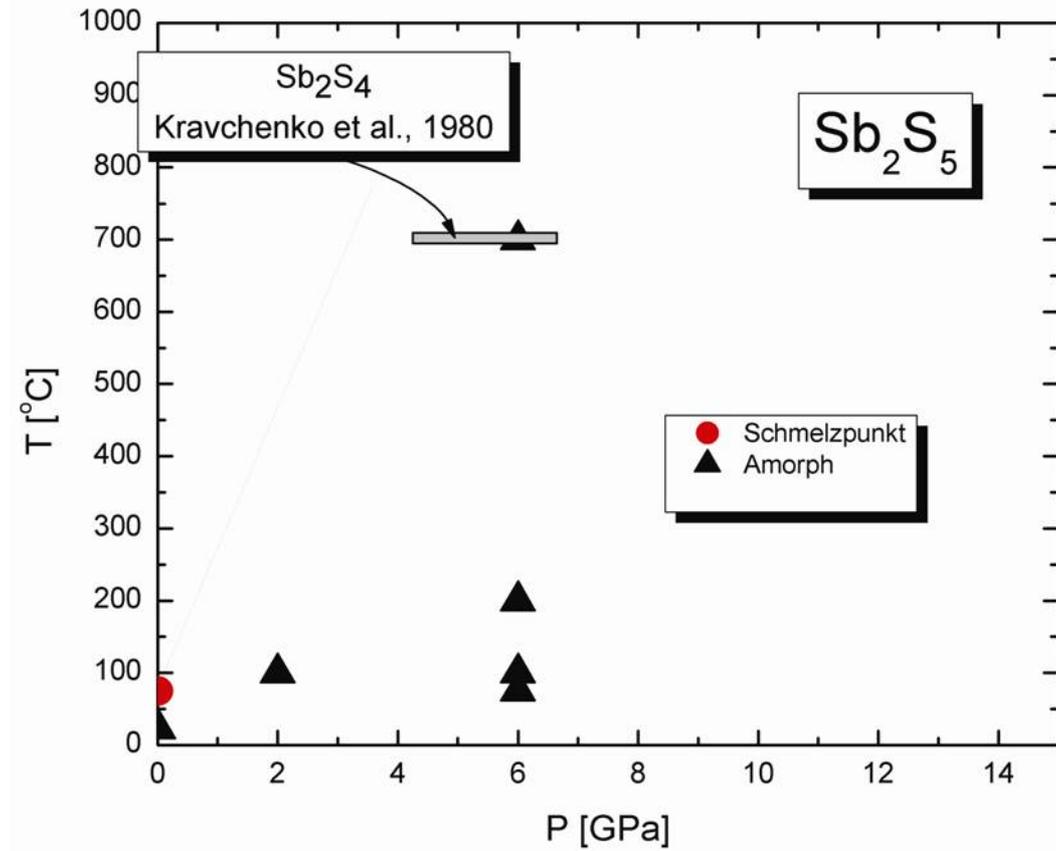
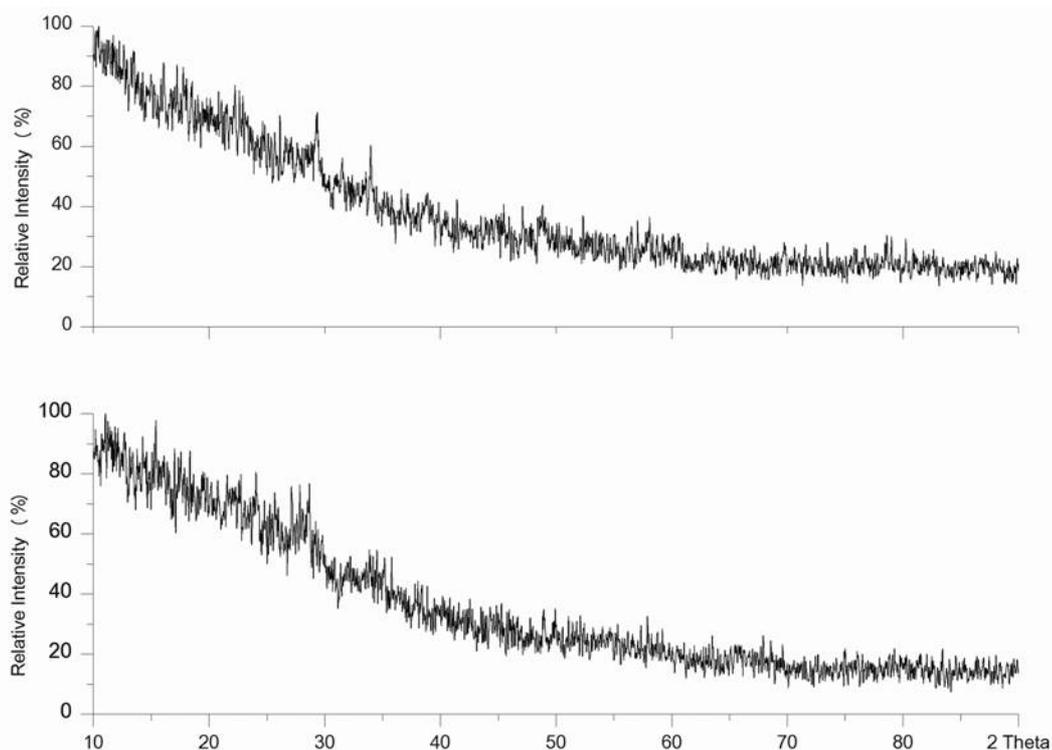


Abbildung 3.51: Darstellung des p-T-Phasendiagramms von  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei Drücken bis 6 GPa und Temperaturen bis 700 °C.



**Abbildung 3.52: Gemessenes Pulverdiffraktogramm der amorphen Ausgangsverbindung (unten), und gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  nach dem Experiment bei 6 GPa und 200 °C für 15 min (oben).**

### 3.4.7 Bismut(III)-sulfid, $\text{Bi}_2\text{S}_3$

Die bei Standardbedingungen stabile Modifikation von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ist der Bismuthinit. Dieser ist isotyp zum Stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbnm$  (Nr. 62) mit den Gitterparametern:  $a = 11,115 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,97 \text{ \AA}$ ,  $V = 496,42 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ <sup>[138]</sup>. Die Phase ist bei Normaldruck stabil bis zum Schmelzpunkt von 750 °C. In der Literatur gibt es zwei Untersuchungen zum Hochdruckverhalten von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . *Kirkinskii et al.* haben die Schmelzkurve anhand von DTA-Aufnahmen bis 2 GPa und 840 °C bestimmt. In diesem Intervall hat die Schmelzkurve eine konstante Steigung von 70 K / 1 GPa<sup>[139]</sup>. Aus Hochdruckversuchen in einer Diamantstempelzelle zwischen 0 – 10 GPa bei Raumtemperatur ergibt sich nach *Lundegaard et al.* für  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ein Kompressionsmodul von 36,6 mit einem  $K'$  von 6,4<sup>[140]</sup>. Beide oben genannten Autoren berichten nichts über die Existenz einer Hochdruckphase. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte das Verhalten von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bei hohen Drücken und Temperaturen untersucht werden.

### 3.4.7.1 Durchführung der Hochdruckexperimente

Mit  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sind Hochdruckversuche mit Drücken bis zu 29 GPa und Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 1200 °C durchgeführt worden. Für die Experimente wurde metallisch-glänzendes silbergraues kristallines pulverförmiges Bismut(III)sulfid (Alfa Aesar, 99,9 %) eingesetzt. Dieses wurde über Nacht bei 150 °C im Vakuum getrocknet. Nach der Trocknung wurde das  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nur noch in einem mit trockenem Argon gefüllten Handschuhkasten gehandhabt und aufbewahrt. Für die Experimente wurde das Bismut(III)sulfid in Bornitridtiegel verschiedener Größen gefüllt, welche je nach Versuchsbedingungen in die jeweilige Presse eingebaut wurden. Für Drücke bis 2 GPa wurde eine Piston-Zylinder-Pressen, für Drücke bis 6,5 GPa eine BELT-Pressen und für Drücke ab 7 GPa eine Multianvil-Pressen eingesetzt. Am Ende der Versuche wurden die Proben von der Versuchstemperatur auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die Druckentlastung in der Piston-Zylinder- und BELT-Pressen erfolgte schnell (innerhalb von 5 bis 15 Minuten), während der Druck bei der Multianvil-Pressen langsam verringert wurde (innerhalb mehrerer Stunden). Nach Beendigung der Experimente wurden die Proben an Luft geöffnet, das Pulver gemörsert, und auf einem Siliziumeinkristallprobenträger mit Ethanol fein dispergiert. Pulverdiffraktogramme wurden an einem BRUKER D8 Gerät mit Cu-Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) in Reflexionsgeometrie aufgenommen.

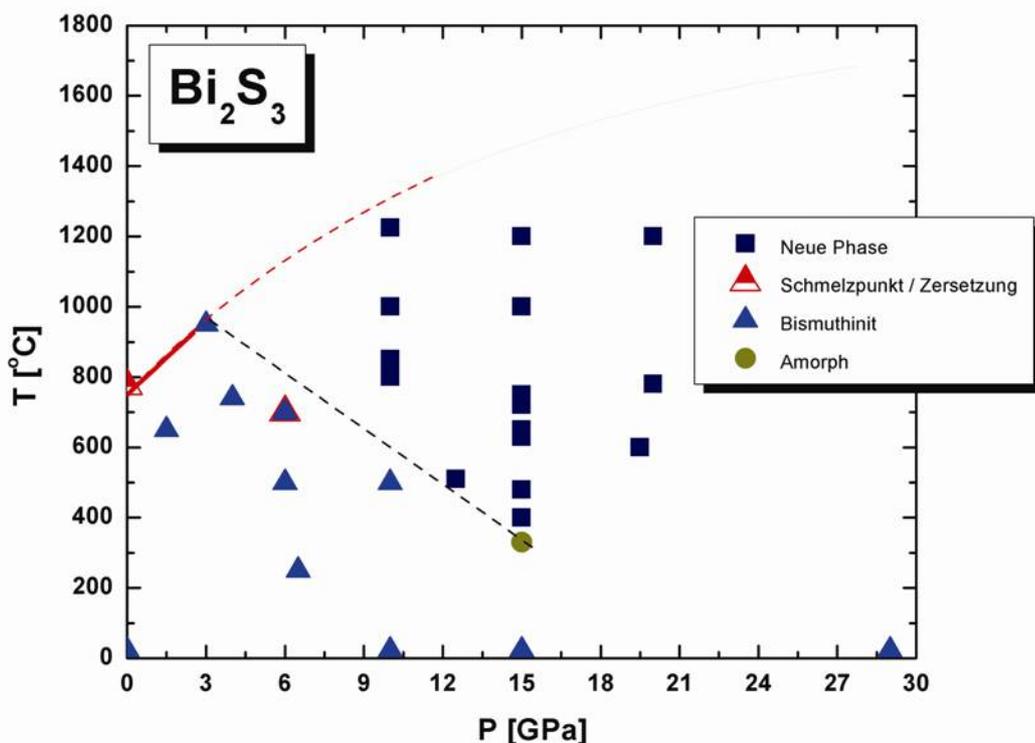
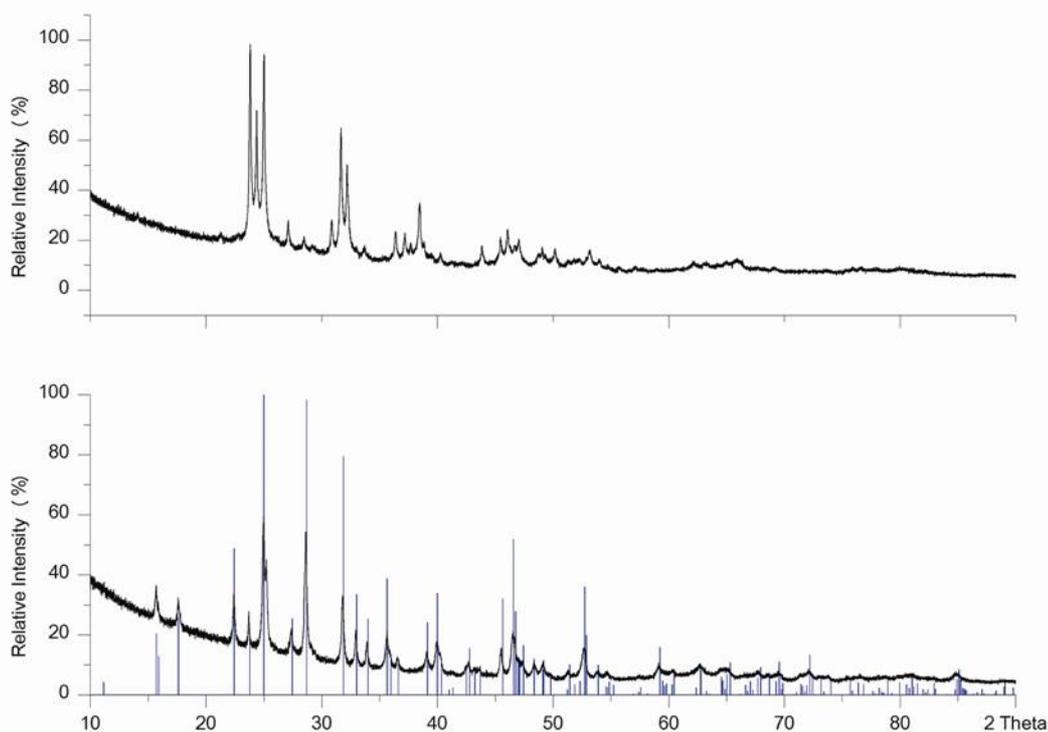


Abbildung 3.53: Darstellung des p-T-Phasendiagramms von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  auf Basis der durchgeführten Experimente.

### 3.4.7.2 Ergebnisse der Hochdruckexperimente

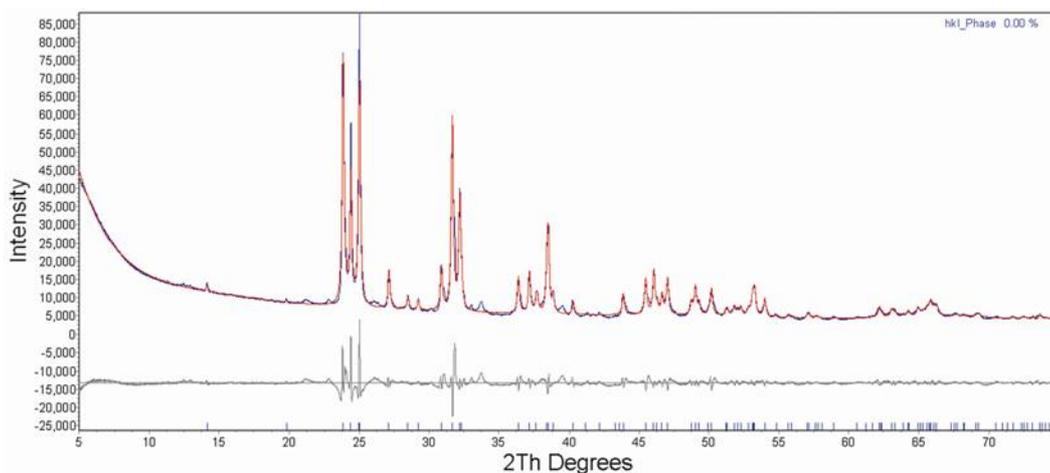
Die Ergebnisse der Hochdruckexperimente bis 29 GPa und 1200 °C sind in Abbildung 3.53 dargestellt. Versuche bis 29 GPa bei Raumtemperatur zeigten keine Umwandlung in eine Hochdruckphase. Betrachtet man die Experimente bei 10 GPa so ist Bismuthinit stabil bis zu einer Temperatur von 500 °C. Ab Temperaturen von 800 °C tritt dann eine neue Hochdruckphase auf, nachfolgend als  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$  bezeichnet. Diese ist stabil im gesamten weiter untersuchten Hochdruck-, Hochtemperaturbereich. In Abbildung 3.54 ist im oberen Teil das Pulverdiffraktogramm von  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nach dem Versuch bei 10 GPa und 800 °C für 16 h abgebildet. Zur Überprüfung, ob es sich dabei um eine reine Phase handelt, wurde die Probe über Nacht auf 200 °C erhitzt und erneut röntgenographisch untersucht. Im unteren Pulverdiffraktogramm der Abbildung 3.54 ist die Probe nach dem Erhitzen auf 200 °C für mehrere Stunden dargestellt. Man erkennt nur noch die Reflexe des Bismuthinits, die Reflexe von  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$  sind verschwunden. Somit hat eine temperaturinduzierte Rückumwandlung der Hochdruckphase zum Bismuthinit stattgefunden.



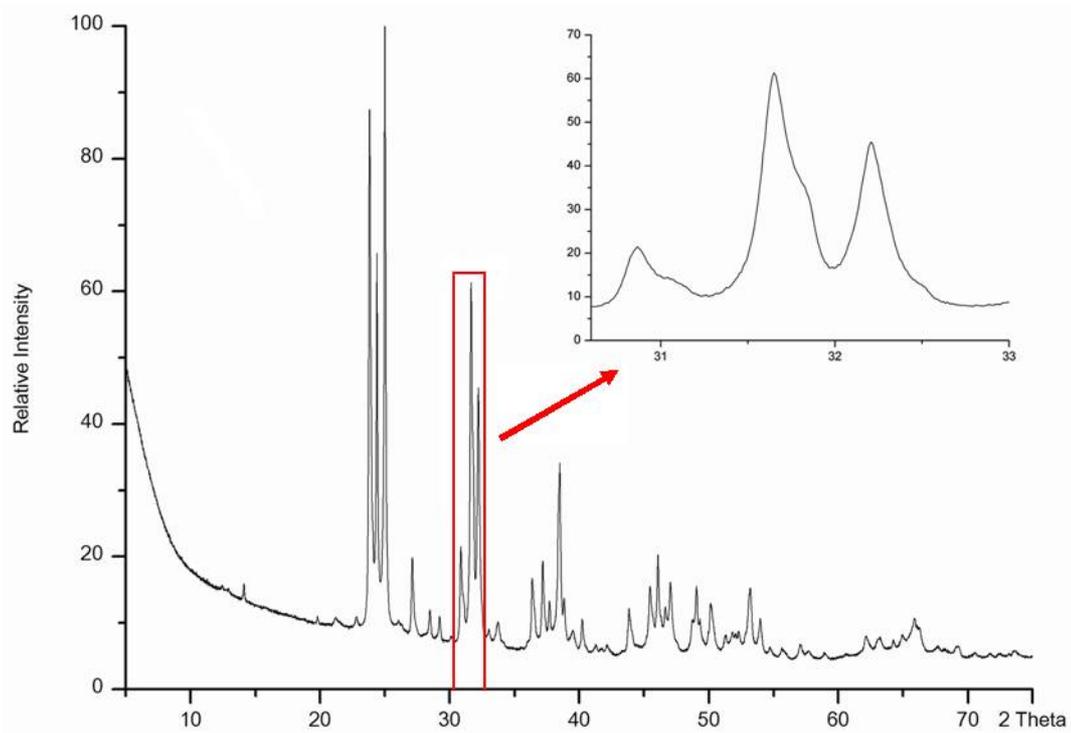
**Abbildung 3.54:** Pulverdiffraktogramm von  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nach dem Hochdruckexperiment bei  $P = 10$  GPa und  $T = 800$  °C für 16 h (oben). Das untere Pulverdiffraktogramm zeigt dieselbe Probe nach dem Erhitzen auf 200 °C. Die Reflexe von Bismuthinit sind als blaue Striche eingezeichnet.

### 3.4.7.3 Strukturbestimmung

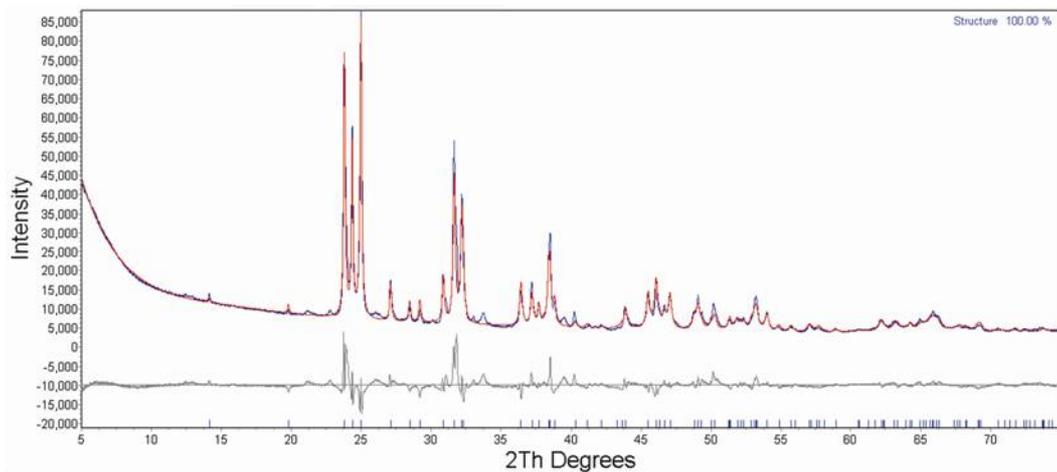
Anhand des Pulverdiffraktogramms von  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nach dem Experiment bei 15 GPa und 1200 °C für 14 h wurde eine Indizierung durchgeführt. Als beste Lösung wurde eine orthorhombische Zelle erhalten. Unter Berücksichtigung der Auslöschungsbedingungen ergab sich als Raumgruppe für diese Phase  $Fdd2$  (Nr. 43) mit  $a = 13,132 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,215 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,767 \text{ \AA}$ ,  $V = 1406,24 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 12$ . Ein LeBail-Fit mit diesen Daten ist in Abbildung 3.55 dargestellt. Nicht alle Reflexe lassen sich so indizieren, vor allem sind die intensivsten von Schultern begleitet, die sich mit der oben genannten Zelle nicht in Einklang bringen lassen. Versuche diese Reflexe bei der Indizierung mitzuberücksichtigen lieferten nur Ergebnisse mit Achsenlängen  $> 20 \text{ \AA}$ , oder aber es ergaben sich Zellen mit niedrigerer Symmetrie und einer weit größeren Anzahl an Reflexen, als tatsächlich beobachtet wurden. Ein weiterer Grund für die Schwierigkeiten bei der Indizierung ist in dem vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 3.56 dargestellt. Viele der Reflexe überlagern sich, was eine exakte Zuordnung der Reflexpositionen unmöglich macht. Auch durch eine hochaufgelöste Synchrotonaufnahme ließen sich die einzelnen Reflexe nicht auflösen. Zur Strukturlösung wurde ein Strukturvorschlag mit den oben genannten Gitterparametern mit dem Programm ENDEAVER<sup>[141]</sup> ermittelt. Der erhaltene Datensatz wurde für die endgültige Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm TOPAS eingesetzt. Die Parameter, die verfeinert wurden, waren der Skalierungsfaktor, die Gitterparameter, die Profildfunktion nach dem Fundamental Parameter Ansatz, die Atompositionen und die isotropen Temperaturfaktoren. Das Pulverdiffraktogramm mit der Rietveld-Anpassung ist in Abbildung 3.57 dargestellt. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.36, die Atompositionen in Tabelle 3.37 dargestellt.



**Abbildung 3.55: LeBail-Fit der Hochdruckphase von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nach Versuch bei 15 GPa und 1200 °C für 14 h. Aufgetragen ist das gemessene Profil (blau), das berechnete Profil (rot), die Reflexlagen (blaue Striche) sowie die Differenzkurve (grau) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.**



**Abbildung 3.56:** Pulverdiffraktogramm von  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{S}_3$  nach dem Hochdruckexperiment bei  $P = 15 \text{ GPa}$  und  $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  für 14 h. Das kleine Bild rechts oben zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des rot umrahmten Bereichs.



**Abbildung 3.57:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für die Hochdruckphase von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Aufgetragen ist das gemessene Profil (blau), das berechnete Profil (rot), die Reflexlagen (blaue Striche) sowie die Differenzkurve (grau) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

**Tabelle 3.36: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Standardabweichung in Klammern).**

*Kristalldaten*

Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe, Z	<i>Fdd2</i> (Nr. 43), 12
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å	a = 13,1325(8) b = 12,2146(8) c = 8,7669(6)
Molares Volumen, (cm <sup>3</sup> /mol <sup>-1</sup> )	117,19
Molmasse, (g/mol)	514,16
Röntgenographische Dichte, (g/cm <sup>3</sup> )	7,13

*Datensammlung*

Diffraktometer	BRUKER D8
Monochromator	Ge (111)
Röntgenstrahlung $\lambda$ , (Å)	Cu- <i>K</i> $\alpha$ , 1,5406
Messbereich; Schrittweite	5° < 2 $\theta$ < 75°;

*Strukturverfeinerung*

Verwendetes Programm	TOPAS
Kristallitgröße (Lorentz), nm	4000(1900)
Strain	0,623(16)
R <sub>Bragg</sub>	6,147
R <sub>p</sub> <sup>[30]</sup>	5,59
R <sub>wp</sub> <sup>[30]</sup>	8,39

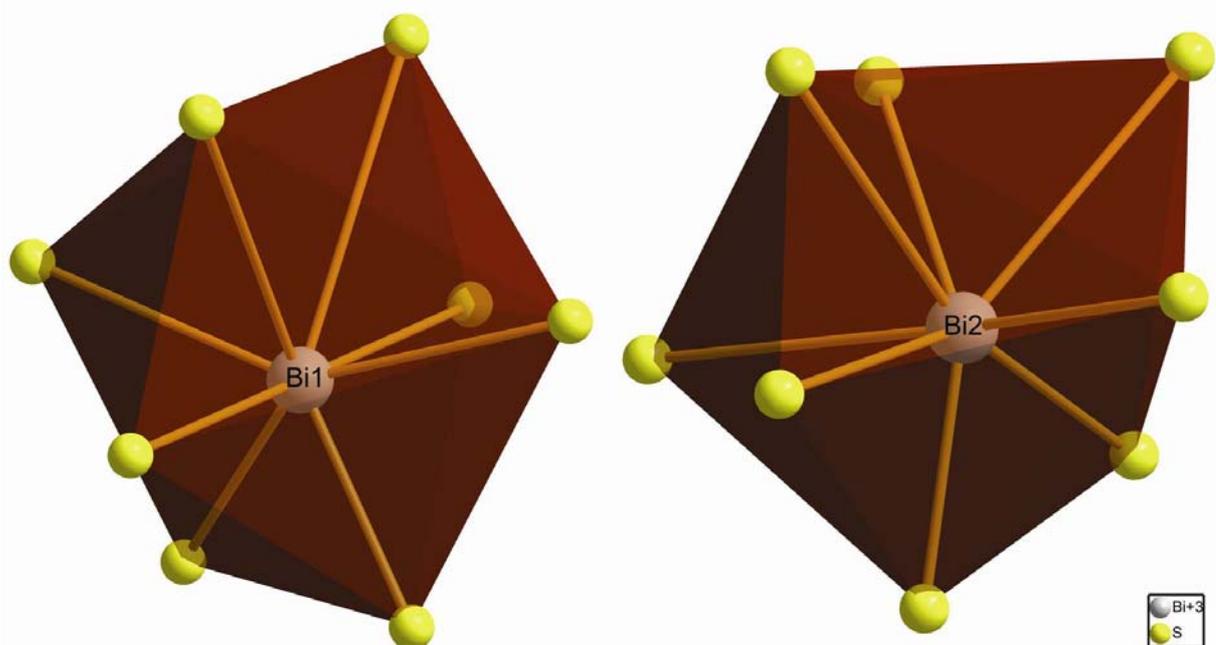
**Tabelle 3.37: Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter für  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	Position	x	y	z	$B_{\text{iso}}$ [pm <sup>2</sup> ]
Bi1	<i>8a</i>	0	0	0,5735(2)	2,232(86)
Bi2	<i>16b</i>	0,1953(2)	0,0522(3)	0,2095(1)	2,232(86)
S1	<i>16b</i>	0,119(1)	0,307(1)	0,1772(1)	3,01(32)
S2	<i>16b</i>	0,481(1)	0,136(2)	-0,1759(2)	3,01(32)

### 3.4.7.4 Strukturbeschreibung

Für die Struktur von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  kann kein widerspruchsfreier Vorschlag angegeben werden. Wie aus Tabelle 3.37 hervorgeht enthält die Elementarzelle der Hochdruckphase nur 32 Schwefelatome. Unter Berücksichtigung der Summenformel  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  und  $Z = 12$  müsste die Elementarzelle eigentlich 36 Schwefelatome enthalten, damit der Ladungsausgleich gegeben ist. Die aus der Strukturlösung ermittelte Zusammensetzung entspricht der Summenformel  $\text{Bi}_3\text{S}_4$ , was bedeutet, dass ein Bismutatome zu  $\text{Bi}^{2+}$  reduziert worden wäre. Dies hätte weiter zur Folge, dass der Bismuthinit während des Experiments etwas Schwefel abgebaut hätte. Allerdings

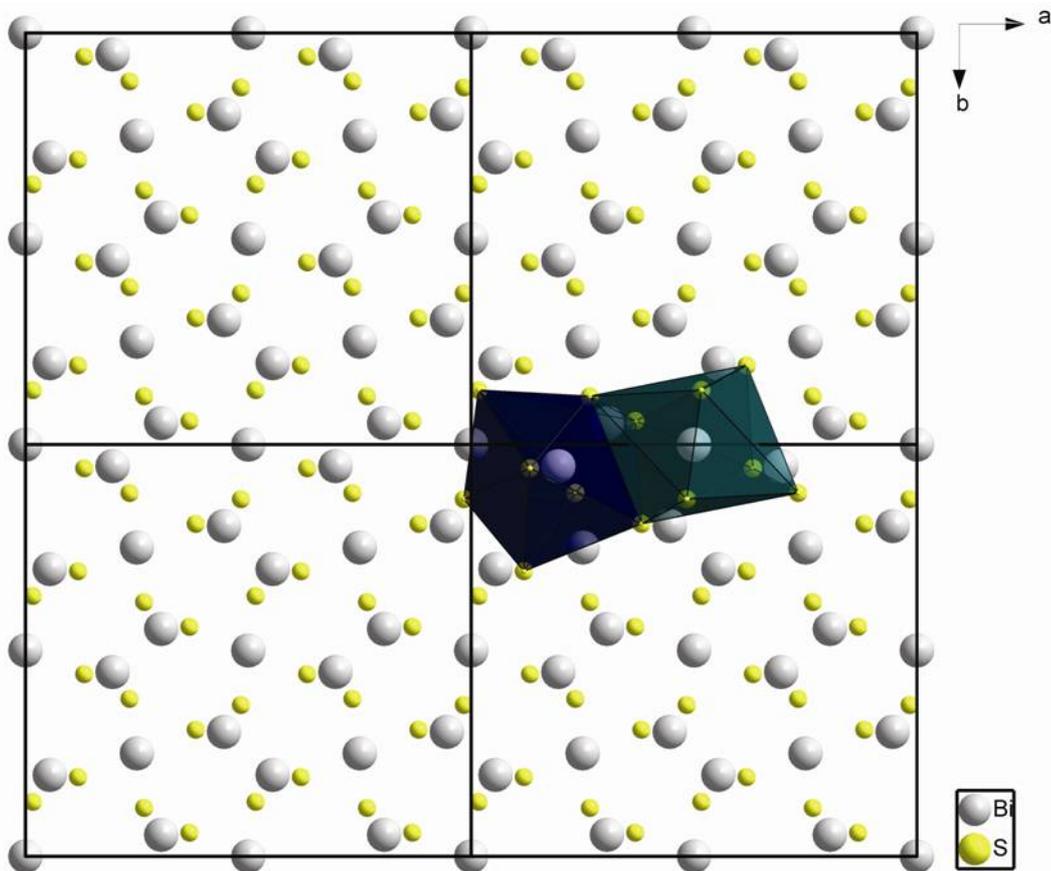
lassen sich die unindizierten Reflexe aus dem Diffraktogramm keiner bekannten Schwefelmodifikation zuordnen. Gegen eine teilweise Zersetzung der Probe spricht auch die unveränderte Farbe der Probe nach dem Experiment, genau wie Messungen der Zusammensetzung mittels EDX. Mehrere Analysen der Hochdruckphase aus unterschiedlichen Experimenten ergaben als Zusammensetzung immer  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Weiter spricht auch die vollständige Rückumwandlung der Hochdruckphase in Bismuthinit gegen eine teilweise Zersetzung. Argumente für eine Zusammensetzung  $\text{Bi}_3\text{S}_4$  ergeben sich aber aus Berechnungen der Madelungfaktoren der Gitterenergie<sup>[76]</sup>. Nach diesen Berechnungen beträgt die Raumerfüllung von  $\beta\text{-Bi}_2\text{S}_3$  70,55 %. Demnach ist die Struktur dicht gepackt und bietet keinen Platz für vier zusätzliche Schwefelatome. Im Einklang mit einer dicht gepackten Hochdruckphase steht außerdem die um  $0,3 \text{ g/cm}^3$  höhere Dichte von  $\beta\text{-Bi}_2\text{S}_3$  gegenüber Bismuthinit. Die vorläufige Struktur von  $\beta\text{-Bi}_2\text{S}_3$  enthält zwei kristallographisch unterscheidbare Bismutpositionen. Bismut1 ist von acht Schwefelatomen umgeben. Die Bindungsabstände zwischen Bismut1 und jeweils einem Paar von Schwefelatomen liegen zwischen 2,73 und 2,96 bzw. 3,39 und 3,62 Å. Das zweite Bismutatom ist von ebenfalls acht Schwefelatomen mit Abständen zwischen 2,57 bis 3,41 Å umgeben, wobei es hier keine Paare mit exakt gleichem Abstand gibt (siehe Tabelle 3.38). Die beiden Koordinationspolyeder um Bi1 und Bi2 sind in Abbildung 3.58 gezeigt. Ein vergrößerter Ausschnitt der Kristallstruktur entlang [001] ist in Abbildung 3.59 gezeigt. Insgesamt sind vier Elementarzellen abgebildet. Zwei über eine gemeinsame Dreiecksfläche verknüpfte Polyeder um Bi1 bzw. Bi2 sind farblich hervorgehoben. Für die Verknüpfung der Polyeder untereinander wurde kein einfacher Zusammenhang gefunden. Im Vergleich dazu ist eine Betrachtung der Bindungsabstände in der Raumtemperaturphase von  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  interessant.



**Abbildung 3.58: Koordinationspolyeder um Bi1 und Bi2.**

**Tabelle 3.38: Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å] für  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.**

Atom	S1	S2	CN	ECoN	MEFIR
Bi1	2,9588	2,7309	8	4,8	1,02
	2,9588	2,7309			
	3,6178	3,3872			
	3,6178	3,3872			
Bi2	2,6163	2,5671	8	4,5	0,88
	3,0025	3,1145			
	3,2501	3,3286			
	3,2913	3,4088			
CN	6	6			
ECoN	4,0	2,9			
MEFIR	1,95	1,83			



**Abbildung 3.59: Kristallstruktur von  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> entlang [001] mit Koordinationspolyedern um Bi1 (grün) und Bi2 (blau) die über eine Dreiecksfläche verknüpft sind.**

Bismuthinit enthält ebenfalls zwei kristallographisch unterscheidbare Bi Atome. Beide sind unregelmäßig von je sieben Schwefelatomen umgeben. Die Bindungsabstände variieren zwischen 2,56 und 3,37 Å. Die etwas längeren Bindungsabstände in der Hochdruckphase können durch die Erhöhung der Koordinationszahlen erklärt werden. Eine Beschreibung der Kristallstruktur als dichte Packung von Schwefel mit Bismut in den Lücken kann nicht angegeben werden, da es keine Systematik in der Schwefelpackung gibt.

### 3.4.8 Zinn(II)-selenid, SnSe

Von Zinn(II)-selenid sind drei Modifikationen bekannt. Die  $\alpha$ -Phase stellt die bei Raumtemperatur und Normaldruck stabile Modifikation dar. Sie kristallisiert orthorhombisch in *Pcmm* (Nr. 62) mit  $a = 4,46 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,19 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,57 \text{ \AA}$ ,  $V = 216,21 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ <sup>[142]</sup>. Bei Temperaturen um  $534 \text{ }^\circ\text{C}$  wandelt sie sich in eine ebenfalls orthorhombische Hochtemperaturmodifikation, die  $\beta$ -Phase um. Die kristallographischen Parameter lauten: *Cmcm* (Nr. 63) mit  $a = 4,310 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,705 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,318 \text{ \AA}$ ,  $V = 217,84 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ <sup>[119]</sup>. Diese Phase geht bei  $860 \text{ }^\circ\text{C}$  in die Schmelze über.

Eine kubische Modifikation von SnSe wird in Form von dünnen Filmen durch epitaxiales Aufwachsen auf frisch geschliffenen NaCl-Flächen hergestellt<sup>[143]</sup>. Sie kristallisiert im NaCl-Typ mit  $a = 5,99 \text{ \AA}$ .

Eine weitere Phase im System Sn-Se ist das Zinn(IV)selenid SnSe<sub>2</sub>. Dieses kristallisiert in *P-3m1* (Nr. 164) mit  $a = 3,811 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,137 \text{ \AA}$ ,  $V = 77,19 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 1$ <sup>[144]</sup>. Da über das Verhalten von SnSe unter hohem Druck bisher nichts bekannt ist, wurden im folgendem das Verhalten von SnSe unter hohem Druck und hohen Temperaturen untersucht.

#### 3.4.8.1 Durchführung der Hochdruckexperimente

Die Hochdruckexperimente wurden mit hochreinem, kristallinem SnSe (Alfa Aesar, 99,999 %) durchgeführt. Dazu wurde das Pulver über Nacht bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet, und anschließend in einem Handschuhkasten aufbewahrt. Das Befüllen der BN-Tiegel wurde ebenfalls im Handschuhkasten durchgeführt. Je nach Versuchsbedingungen wurden die Tiegel in verschiedene Pressen eingebaut. Für Drücke bis 2 GPa kam die Piston-Zylinder-Pressen zum Einsatz. Experimente bis 5 GPa Druck wurden in der BELT-Pressen durchgeführt, und für noch höhere Drücke wurden die Tiegel in die Multianvil-Pressen eingebaut. Nach Beendigung der Experimente durch Abschreckung der Temperatur und langsame Druckentlastung, wurden die Proben-Tiegel ausgebaut und an Luft geöffnet. Das Pulver wurde in einem Achatmörser gesammelt und vorsichtig zerrieben. Mit etwas Ethanol wurde das Pulver dann auf einem Siliziumeinkristallprobenträger verteilt und in ein BRUKER D8 Röntgendiffraktometer eingebaut, welches mit einer Kupferröntgenröhre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) ausgestattet ist.

#### 3.4.8.2 Ergebnisse der Hochdruckexperimente

Die Ergebnisse aller Hochdruck- und Hochtemperaturrexperimente an SnSe sind in Abbildung 3.60 dargestellt. Die stabile Phase im Niederdruckbereich bis Temperaturen von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  ist das  $\alpha$ -SnSe. Ab 10 GPa und Temperaturen von  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  traten neben den Reflexen von  $\alpha$ -SnSe zusätzliche Reflexe in den Diffraktogrammen der Proben auf. Nur bei einem

Versuch bei 20 GPa und 800 °C für 20 h wurde eine reine neue Phase erhalten. Diese wird nachfolgend als  $\gamma$ -SnSe bezeichnet. Bemerkenswert sind die Versuche bei 20 GPa und Raumtemperatur. Während man nach 6 Stunden unter diesem Druck nur  $\alpha$ -SnSe erhält, zeigte eine Probe nach 15 Stunden Reflexe sowohl des  $\alpha$ -SnSe, als auch der neuen Hochdruckmodifikation. Bei dieser Phasenumwandlung scheint also die Kinetik einen wesentlichen Einfluß zu spielen. Neben der Zeit trägt auch die Erhöhung der Temperatur zur schnelleren Phasenumwandlung von der  $\alpha$ - in die  $\gamma$ -Phase bei, denn die Versuchsdauer des Experiments bei 10 GPa und 800 °C betrug nur 4 Stunden. Die Zeitdauer bei allen weiteren Experimenten bei denen eine Mischung aus  $\alpha$ - und  $\gamma$ -SnSe erhalten wurde, variierte zwischen 4 und 51,5 Stunden. Eine vollständige Phasenumwandlung wird daher durch relativ hohe Temperaturen und lange Haltezeiten begünstigt.

### 3.4.8.3 Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung

Von der Probe bei 20 GPa und 800 °C für 20 h wurden unter dem Mikroskop Kristalle mit regelmäßigen Kanten und Flächen aussortiert und mit etwas Vakuumpfett auf die Spitze von Galskapillaren aufgeklebt und sowohl am Einkristalldiffraktometer (STOE IPDS) mit Image-Plate System als auch mit dem Dreikreisdiffraktometer BRUKER AXS mit CCD Kamera vermessen. Es konnte eine triklinische Zelle mit  $a = 8,1394 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,1469 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,5408 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89,54^\circ$ ,  $\beta = 90,43^\circ$ ,  $\gamma = 90,18^\circ$ ,  $V = 566,3 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 8$  indiziert werden. Mit dem Programm SHELX-97<sup>[38]</sup> wurde mittels direkter Methoden ein Strukturvorschlag in  $P1$  (Nr. 1) erhalten. Die kristallographischen Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung (293 K) sind in Tabelle 3.39 angegeben. Die enthaltenen Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3.40 bzw. Tabelle 3.41 angegeben. Das aus den Einkristalldaten berechnete und das gemessene Pulverdiffraktogramm sind in Abbildung 3.61 dargestellt.

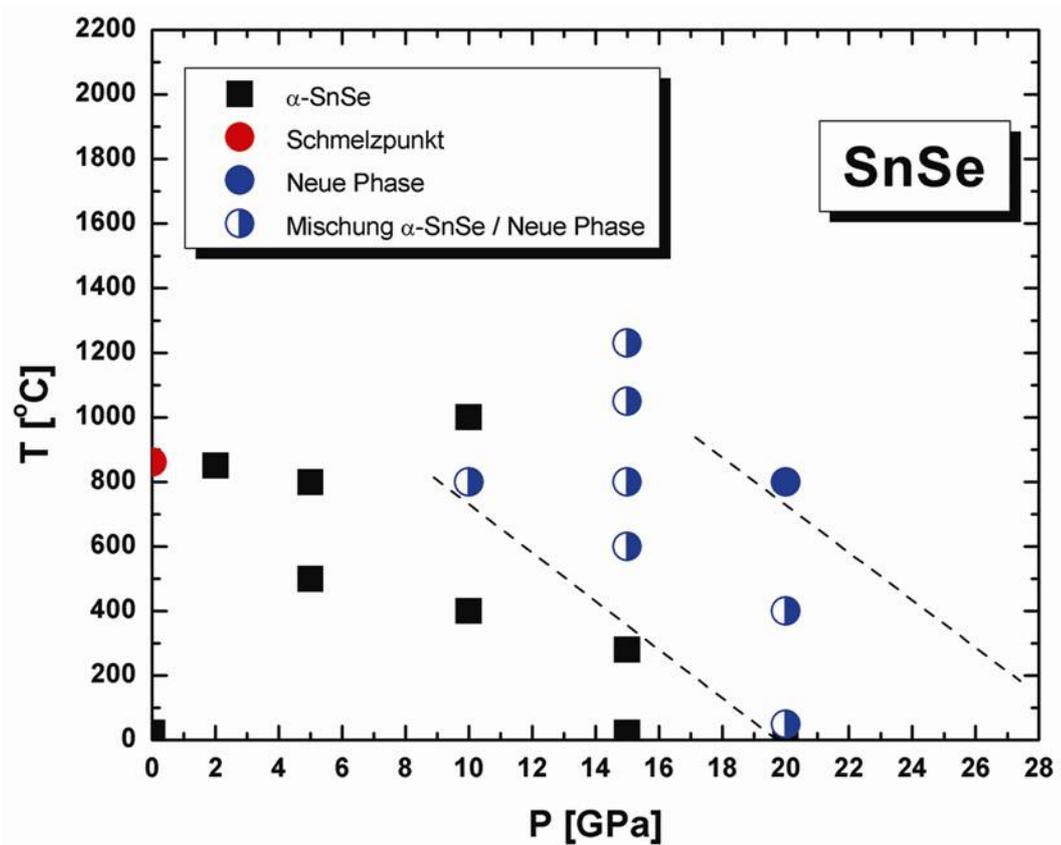


Abbildung 3.60: Darstellung des p-T-Phasendiagramms von SnSe anhand der Daten der durchgeführten Experimente.

**Tabelle 3.39: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $\gamma$ -SnSe (Standardabweichung in Klammern).**

---

*Kristalldaten*

Kristallsystem	triklin
Raumgruppe, Z	<i>P1</i> (Nr. 1), 8
Gitterparameter (Einkristall), Å und °	a = 8,139(2) b = 8,146(2) c = 8,540(2) $\alpha$ = 89,54(3) $\beta$ = 90,43(3) $\gamma$ = 90,18(3)
Molares Volumen, (cm <sup>3</sup> /mol <sup>-1</sup> )	70,79
Molmasse, (g/mol)	197,67
Röntgenographische Dichte, (g/cm <sup>3</sup> )	6,26
Kristallform, -farbe	regelmäßig, silbergrau
Kristallgröße, (mm)	0,13 x 0,13 x 0,10

*Strukturaufklärung*

Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F <sup>2</sup>
Anzahl der freien Parameter	201
R1 (F <sub>o</sub> > 4sigF <sub>o</sub> <sup>2</sup> / alle Daten)	0,0597/ 0,0685
wR2	0,1698
Wichtungsfaktor w	w = 1/( $\sigma^2(F_o^2) + (0,1261 \cdot P)^2$ ), P = (max(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> , 0) + 2 · F <sub>c</sub> <sup>2</sup> )/3
$\Delta\rho_{\min} / \rho_{\max}$ , (e <sup>-</sup> /Å <sup>-3</sup> )	1,346 / -1,257

*Datensammlung*

Diffraktometer	Stoe IPDS II
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung $\lambda$ , (Å)	Mo-K $\alpha$ , 0,71073
Messbereich	2,38 < $\Theta$ < 19,50 -7 < h < 7, -7 < k < 7, -8 < l < 8
Absorptionskorrektur	Gauss <sup>[82]</sup>
Anzahl der gemessenen Reflexe	1896
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1896
Absorptionskoeffizient $\mu$ , (mm <sup>-1</sup> )	21,501
F(000)	672

---

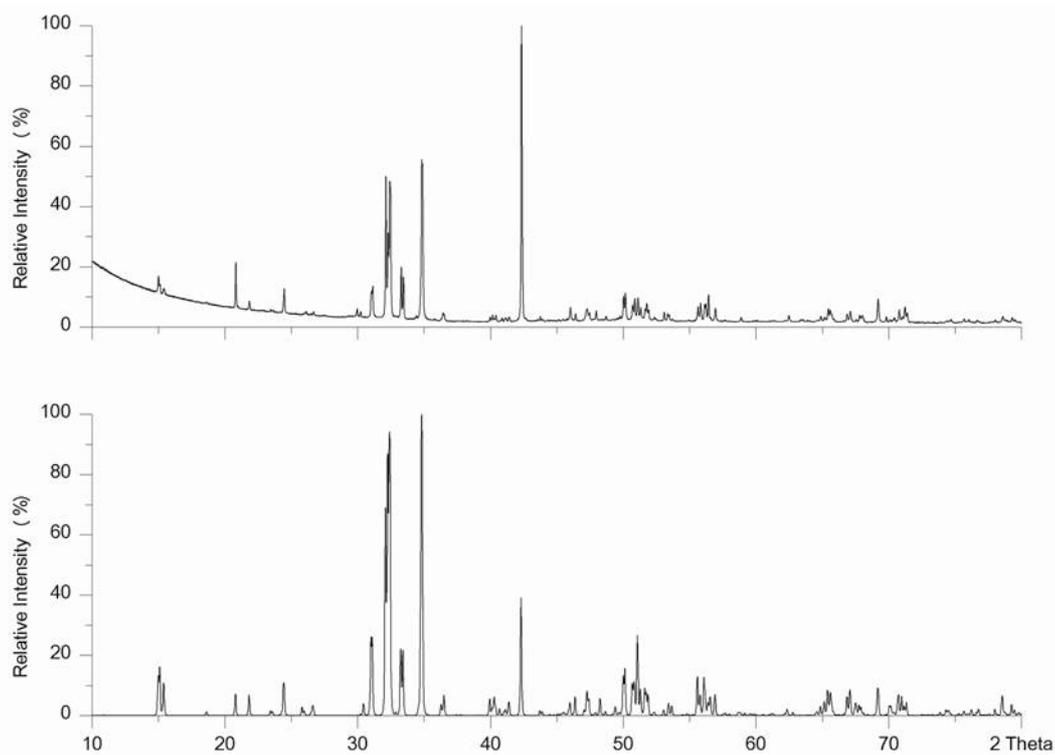
**Tabelle 3.40: Atomkoordinaten für  $\gamma$ -SnSe (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	Position	x	y	z
Sn1	<i>1a</i>	0,7442(12)	0,8534(11)	0,0503(9)
Sn2	<i>1a</i>	0,5977(10)	0,5328(11)	0,3260(11)
Sn3	<i>1a</i>	0,2489(11)	0,3645(10)	0,5534(9)
Sn4	<i>1a</i>	0,4158(9)	1,0237(9)	0,3047(8)
Sn5	<i>1a</i>	0,5634(11)	0,5037(12)	0,8282(12)
Sn6	<i>1a</i>	0,0875(11)	0,6928(11)	0,2939(9)
Sn7	<i>1a</i>	0,3920(13)	1,0202(12)	-0,1869(12)
Sn8	<i>1a</i>	-0,1084(10)	0,1840(10)	0,7848(8)
Sn9	<i>1a</i>	0,0694(12)	0,6969(12)	0,7892(9)
Sn10	<i>1a</i>	-0,0791(9)	0,2018(9)	0,2871(7)
Se1	<i>1a</i>	0,0886(13)	0,0497(10)	0,5478(8)
Se2	<i>1a</i>	0,7483(14)	0,8582(13)	0,3546(8)
Se3	<i>1a</i>	0,7451(11)	0,8575(13)	-0,2566(10)
Se4	<i>1a</i>	0,3870(15)	0,6643(14)	0,5525(11)
Se5	<i>1a</i>	0,2432(13)	0,3533(13)	0,2464(11)
Se6	<i>1a</i>	0,2426(13)	0,3536(11)	0,8555(9)
Se7	<i>1a</i>	0,9052(12)	0,5503(16)	0,0518(9)
Se8	<i>1a</i>	0,4409(11)	0,7008(14)	0,0529(10)
Se9	<i>1a</i>	1,0585(13)	0,9981(12)	0,0476(8)
Se10	<i>1a</i>	0,6015(12)	1,1612(11)	0,0558(10)
Se11	<i>1a</i>	-0,0661(13)	0,5153(11)	0,5475(8)
Se12	<i>1a</i>	0,5479(12)	0,2129(12)	0,5523(10)

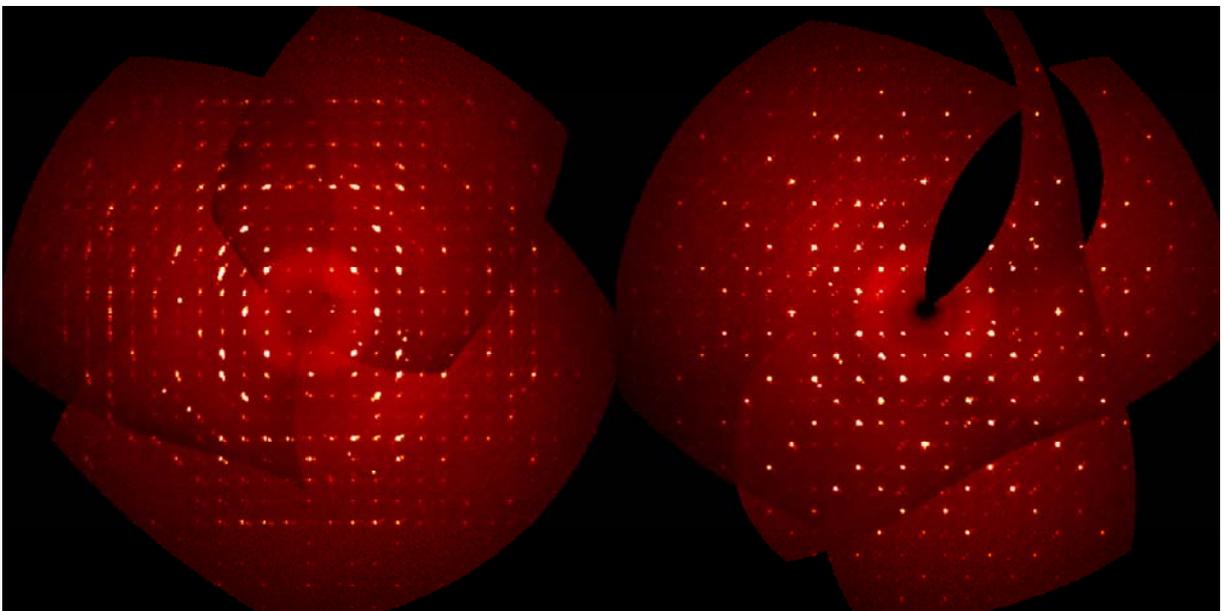
**Tabelle 3.41: Anisotrope Temperaturfaktoren [ $\text{\AA}^2$ ] für  $\gamma$ -SnSe (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn1	0,048(4)	0,041(4)	0,034(2)	-0,005(2)	0,006(2)	-0,009(4)
Sn2	0,070(7)	0,047(5)	0,129(8)	0,003(5)	0,037(5)	-0,020(4)
Sn3	0,044(4)	0,043(4)	0,031(2)	-0,004(2)	-0,005(2)	-0,008(4)
Sn4	0,057(5)	0,049(4)	0,074(6)	-0,026(4)	0,032(4)	-0,050(4)
Sn5	0,072(7)	0,082(7)	0,150(10)	-0,075(7)	-0,029(6)	0,020(5)
Sn6	0,069(6)	0,070(5)	0,091(7)	0,025(5)	-0,012(5)	-0,054(5)
Sn7	0,104(8)	0,078(6)	0,091(7)	-0,013(5)	-0,044(6)	0,007(5)
Sn8	0,093(7)	0,080(6)	0,024(4)	0,007(4)	0,024(4)	0,026(5)
Sn9	0,081(6)	0,079(6)	0,063(6)	-0,025(4)	0,012(4)	0,001(5)
Sn10	0,061(5)	0,072(5)	0,016(3)	-0,011(3)	-0,004(3)	-0,007(4)
Se1	0,063(8)	0,022(6)	0,015(5)	0,002(4)	0,011(4)	0,002(5)
Se2	0,068(7)	0,042(6)	0,000(4)	-0,004(4)	0,000(4)	-0,010(6)
Se3	0,025(6)	0,048(6)	0,059(7)	0,011(5)	0,004(5)	-0,021(5)
Se4	0,051(8)	0,061(8)	0,047(7)	-0,015(5)	-0,008(5)	-0,006(6)
Se5	0,039(7)	0,052(7)	0,064(7)	0,005(6)	0,005(5)	-0,020(6)
Se6	0,060(7)	0,029(5)	0,015(5)	-0,005(4)	-0,014(4)	-0,018(5)
Se7	0,033(6)	0,110(10)	0,005(5)	0,010(5)	-0,011(3)	-0,033(7)
Se8	0,014(6)	0,058(7)	0,043(7)	-0,001(5)	0,005(4)	-0,010(5)
Se9	0,059(8)	0,037(6)	0,011(5)	-0,005(4)	0,006(4)	-0,015(5)
Se10	0,028(6)	0,011(5)	0,062(7)	-0,008(4)	0,000(4)	0,004(4)
Se11	0,068(7)	0,035(6)	0,010(6)	0,008(3)	-0,002(4)	-0,032(5)
Se12	0,029(6)	0,023(6)	0,050(7)	-0,006(4)	-0,003(4)	0,028(4)

Wie aus Tabelle 3.41 hervorgeht weisen einige Atome sehr hohe Temperaturfaktoren auf, was wir als Anzeichen für eine signifikante, im Modell noch nicht erfasste Fehlordnung ansehen. Desweiteren beträgt die nominelle Zusammensetzung von  $\gamma$ -SnSe nach der Einkristallstrukturanalyse  $\text{Sn}_5\text{Se}_6$  und nicht mehr SnSe, welches als Ausgangspulver für die Experimente eingesetzt wurde. Die energiedispersive Röntgenanalyse des Einkristalls ergab eine Zusammensetzung von 56 (Se) zu 44 (Sn) Atomprozent. Im rechten Teil von Abbildung 3.62 ist eine aus dem Einkristelldatensatz berechnete Präzessionsaufnahme in (hk0) gezeigt. Deutlich sind Satellitenreflexe zu erkennen, die bei der Integration der Reflexe nicht mitberücksichtigt wurden. Auch war die Qualität des Einkristalls nicht sehr gut, wie aus dem linken Teil von Abbildung 3.62 hervorgeht. Die angedeuteten Ringe sprechen für eine nicht regelmäßige Anordnung von Domänen innerhalb des Kristallits. Dennoch können aus der Strukturlösung einige wichtige Schlüsse gezogen werden. Im rechten Teil von Abbildung 3.63 ist die Struktur von  $\text{Sn}_5\text{Se}_6$  entlang (001) gezeigt. Im Vergleich dazu ist im linken Teil der Abbildung die Struktur von Bi-III<sup>[145, 146]</sup> gezeigt.



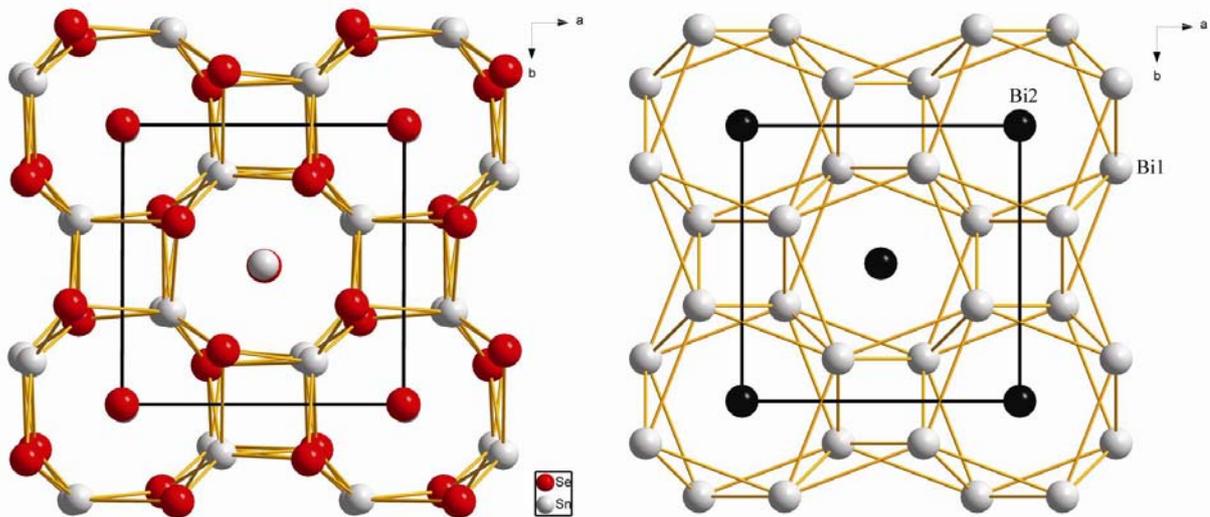
**Abbildung 3.61:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm der Probe des Hochdruckexperiments bei  $P = 20$  GPa und  $T = 800$  °C für 20 h (oben). Aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm der Hochdruckphase von SnSe (unten).



**Abbildung 3.62:** Aus den am BRUKER AXS gemessenen Daten berechnete Schichtaufnahmen von  $\text{Sn}_5\text{Se}_6$  (h1l) (links) und (hk0) (rechts).

Es handelt sich dabei um eine Hochdruckmodifikation des elementaren Bismuths, die zwischen 2,8 und 7,7 GPa stabil ist. Die Struktur lässt sich als ein Komposit aus einer sog. tetragonalen „Wirtsstruktur“ und einer ebenfalls tetragonalen „Gaststruktur“ beschreiben. Die

Gitterparameter für die beiden Strukturen stimmen in  $a$  überein und betragen  $8,5182 \text{ \AA}$ . In  $c$  jedoch unterscheiden sich die beiden Zellen und zwar beträgt  $c_{\text{host}} = 4,1642 \text{ \AA}$  und  $c_{\text{guest}} = 3,1800 \text{ \AA}$ . Da das Verhältnis der  $c$  Gitterparameter nicht rational ist, handelt es sich um eine inkommensurabel modulierte Struktur. Die „Wirtsstruktur“ wird von den Bi1 Atomen gebildet und besteht aus quadratischen Antiprismen. Die räumliche Anordnung der Antiprismen ist in Abbildung 3.64 nochmals explizit gezeigt. In den Hohlräumen dieser Struktur sitzen die Bi2 Atome der „Gaststruktur“ in Form eines tetragonal innenzentrierten Quaders. Es besteht eine sehr große Ähnlichkeit zwischen der Bi-III Struktur und der Struktur von  $\gamma$ -SnSe. Dies kann eventuell darauf zurückgeführt werden, dass sowohl elementares Bismut als auch SnSe eine Valenzelektronenkonfiguration von 5 haben. Das Vorhandensein von Satellitenreflexen deutet in jedem Fall ebenfalls auf eine Modulation in  $[001]$  hin. Zudem sind sich die  $a$  Gitterparameter beider Strukturen sehr ähnlich. Wird  $\gamma$ -SnSe analog zu Bi-III auch als Komposit beschrieben, bestehen die Basisflächen der Antiprismen abwechselnd aus Sn und Se Atomen. Die „Gueststruktur“ besteht aus Dreierketten gemäß Se-Sn-Se. Ihre Anordnung entlang  $[100]$  ist in Abbildung 3.65 gezeigt. Von Interesse ist noch ein Vergleich der atomaren Abstände und Koordinationszahlen des  $\alpha$ -SnSe und der Hochdruckphase. In SnSe ist das Zinn sechsfach von Selen koordiniert, wobei die Abstände zwischen  $2,74$  und  $3,47 \text{ \AA}$  liegen. In der Hochdruckphase ist Zinn sechs- bis achtfach von Selen umgeben. Der kürzeste Abstand findet sich dabei beim sechsfach koordinierten Sn3 mit  $2,58 \text{ \AA}$ . Den längsten Abstand Sn-Se weist das achtfach koordinierte Sn8 mit  $3,77 \text{ \AA}$  auf.



**Abbildung 3.63:** Darstellung der Kristallstrukturen von  $\text{Sn}_5\text{Se}_6$  entlang  $[001]$  (links) und von Bi-III (rechts).

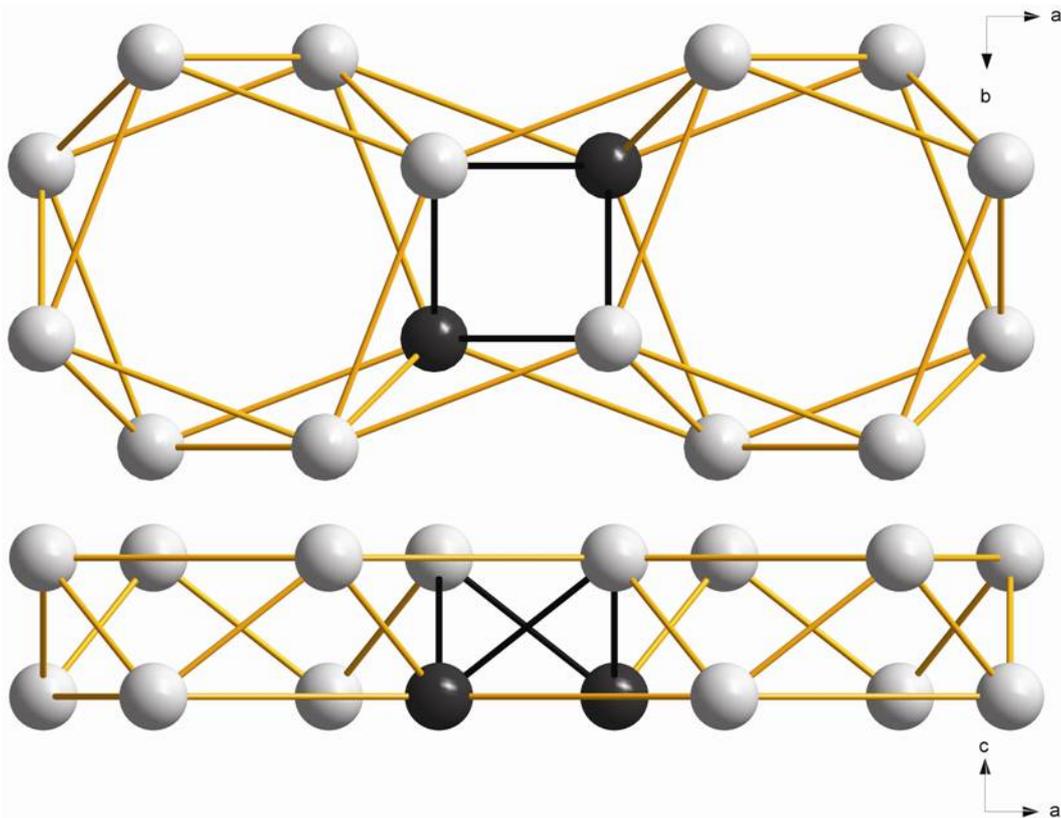


Abbildung 3.64: Zwei quadratische Antiprismen der Bi-III „Wirtsstruktur“ entlang [001] (oben) und entlang [010] (unten). Zur Verdeutlichung der räumlichen Anordnung sind die Bindungen zwischen den Bi-Viererringen und zwei Bi Atome schwarz eingefärbt.

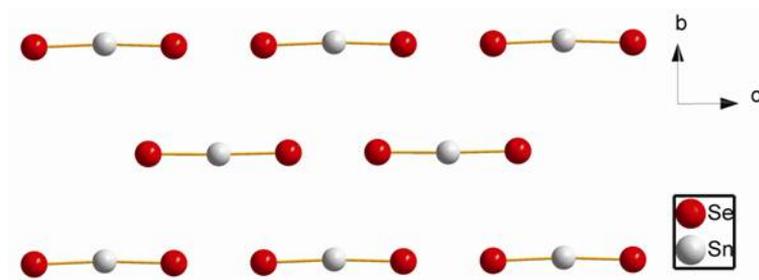


Abbildung 3.65: „Gaststruktur“ von Sn<sub>5</sub>Se<sub>6</sub> entlang [100].

### 3.4.9 Arsen(III)-selenid, As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

In dem binären System aus Arsen und Selen sind folgende Phasen bekannt: As<sub>4</sub>Se<sub>4</sub>, welches monoklin in  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Gitterparametern  $a = 6,69 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,86 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,00 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 113,2^\circ$ ,  $V = 852,25 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$  kristallisiert<sup>[147]</sup>, und As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, nachfolgend als  $\alpha$ -Phase bezeichnet, das ebenfalls monoklin in  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit  $a = 4,30 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,940 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,840 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 109,1^\circ$ ,  $V = 518,60 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$  kristallisiert<sup>[147]</sup>. Die Struktur zeigt eine enge Ver-

wandtschaft zu Auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). Eine erste Strukturaufklärung stammt von *Vaipolin*<sup>[148]</sup>, bevor *Renninger et al.* die oben genannten, korrigierten Strukturdaten veröffentlichte<sup>[147]</sup>.

$\text{As}_2\text{Se}_3$  wurde schon mehrmals unter Druck untersucht. So wurden Versuche bis 4 GPa mit Abschreckung der Temperatur durchgeführt<sup>[128, 149, 150]</sup>, Versuche bis 10 GPa und 1000 °C<sup>[151]</sup>, sowie Versuche mit amorphem Ausgangsmaterial<sup>[152-154]</sup>. *Kirkinisky et al.* berichten von einem Phasenübergang von der  $\alpha$ -Phase zur  $\beta$ -Phase bei 2,3 GPa und Raumtemperatur<sup>[150]</sup>. Der Volumenunterschied beträgt 8,1 % und die nach der Clausius-Clapeyron Gleichung berechnete Steigung im P-T-Phasendiagramm liegt bei  $dT/dP = -510$  K/GPa. Die  $\beta$ -Modifikation wurde ebenfalls monoklin indiziert mit  $a = 13,37$  Å,  $b = 3,730$  Å,  $c = 3,310$  Å,  $\beta = 95^\circ$  und  $V = 164,40$  Å<sup>3</sup>, vermutliche Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12). Die Struktur wurde aber nicht aufgeklärt. Weiter bestimmten die Autoren die Schmelzkurve der  $\alpha$ -Phase von 380 °C bei Raumtemperatur bis zum Tripelpunkt zwischen den Phasen  $\alpha$ ,  $\beta$  und Schmelze bei 538 °C und 1,23 GPa. Der Schmelzpunkt der  $\beta$ -Phase bei 1,75 GPa liegt bei 615 °C<sup>[150]</sup>. Wiederum *Kirkinisky et al.* berichten von der Existenz einer dritten  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Modifikation, die bei Drücken zwischen 3,5-4 GPa und Temperaturen  $> 700$  °C erhalten wurde<sup>[128, 155]</sup>. Die Struktur dieser Phase konnte ebenfalls nicht aufgeklärt werden. Sie wird nachfolgend als  $\gamma$ -Phase bezeichnet.

#### 3.4.9.1 Durchführung der Hochdruckexperimente

Vor der Durchführung der Hochdruck- Hochtemperaturrexperimente wurde das hochreine  $\text{As}_2\text{Se}_3$  (Alfa Aesar, 99,999 %) für 12 Stunden unter Vakuum bei 150 °C getrocknet. Danach wurde das graue, amorphe Pulver (siehe Abbildung 3.66) in einen mit Argon gefüllten Handschuhkasten überführt und verblieb dort. Alle Proben für die Hochdruckversuche wurden im Handschuhkasten vorbereitet. Das Pulver wurde dazu in BN-Tiegel verschiedener Größen gefüllt. Für Versuche bis 6 GPa wurden die Tiegel in die BELT-Pressen eingebaut, sollten Versuche bis 25 GPa durchgeführt werden, kam die Multianvil-Pressen zum Einsatz. Versuche wurden bis zu Drücken von 25 GPa und Temperaturen bis zu 1050 °C durchgeführt. Die Experimente wurden durch Temperaturabschreckung und langsame Druckentlastung beendet. Die Proben Tiegel wurden an Luft geöffnet, und das Pulver für die Röntgenuntersuchung vorbereitet. Dazu wurden die Pulver in einem Achatmörser fein zermahlen und anschließend mit etwas Ethanol auf einem Siliziumeinkristallprobenträger dispergiert. Die Röntgenbeugungsmessungen wurden an einem BRUKER D8 Gerät mit Cu-Strahlung ( $\lambda = 1,5406$  Å) in Reflexionsgeometrie durchgeführt.

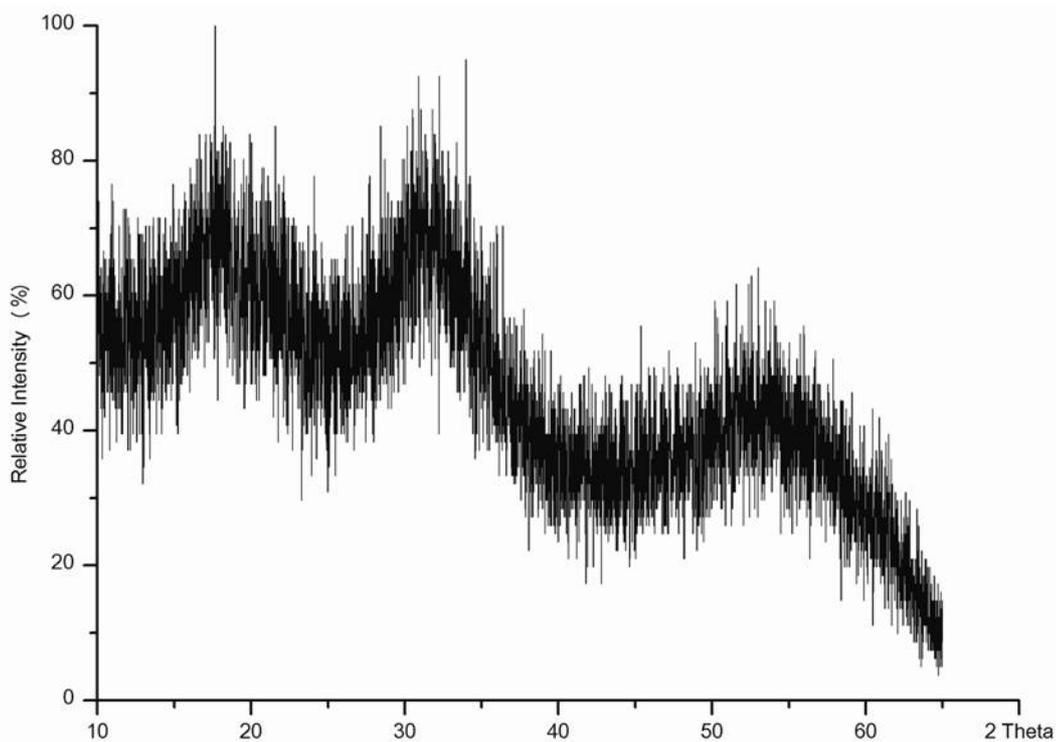


Abbildung 3.66: Gemessenes Pulverdiffraktogramm der Ausgangsverbindung  $\text{As}_2\text{Se}_3$ .

### 3.4.9.2 Ergebnisse der Hochdruckversuche

Die Ergebnisse der Hochdruckexperimente sind in Abbildung 3.68 dargestellt. Das amorphe Ausgangsmaterial konnte allein durch Druck nicht zur Kristallisation gebracht werden, wie ein Versuch bei 25 GPa und Raumtemperatur zeigte. Im Druckbereich zwischen 4-6,5 GPa und relativ niedrigen Temperaturen bis  $\approx 300$  °C wurde eine neue Phase gefunden, die eine große Ähnlichkeit mit der  $\beta$ -Phase von *Kirkinsky et al.*<sup>[150]</sup> aufweist, und deshalb auch so benannt wird. Weiter wurde in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Kirkinsky et al.*<sup>[128, 155]</sup> eine Hochdruckphase ( $\gamma$ -Phase) bei 4 GPa und Temperaturen ab 700 °C gefunden. Diese trat im gesamten Hochtemperaturbereich bis zu Drücken von 20 GPa auf. Im gesamten mittleren Temperaturbereich von ca. 300 °C bis 700 °C wurde bei Drücken zwischen 4-15 GPa entweder eine Mischung aus der  $\beta$ - und der  $\gamma$ -Phase beobachtet, oder eine schlecht kristalline  $\gamma$ -Phase. Bei 20 GPa und Temperaturen unter 800 °C scheint es zu einer Zersetzung der Proben zu kommen. In den Diffraktogrammen findet man neben sehr schwachen Reflexen der  $\gamma$ -Phase sowohl breite als auch sehr schmale Reflexe. Versuche zur Indizierung derselben, wie auch eine Zuordnung zu bekannten Phasen waren nicht erfolgreich. In Abbildung 3.67 ist das gemessene Pulverdiffraktogramm der Probe nach dem Versuch bei 20 GPa und 700 °C für 16 h gezeigt.

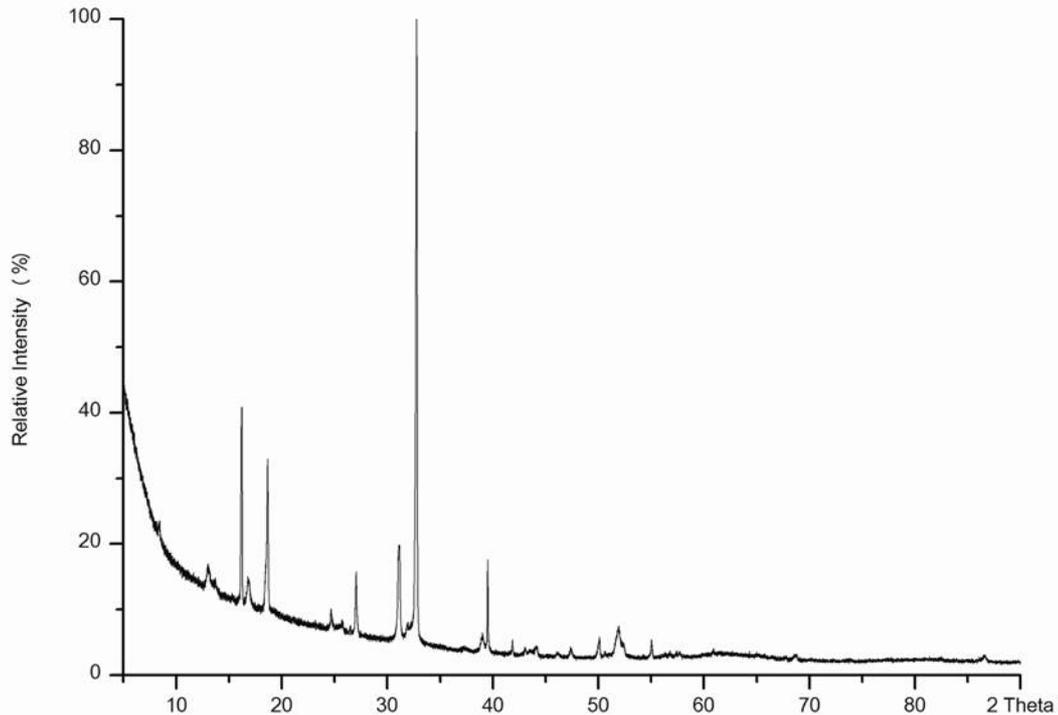


Abbildung 3.67: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\text{As}_2\text{Se}_3$  nach dem Hochdruckexperiment bei 20 GPa und 700 °C für 16 h.

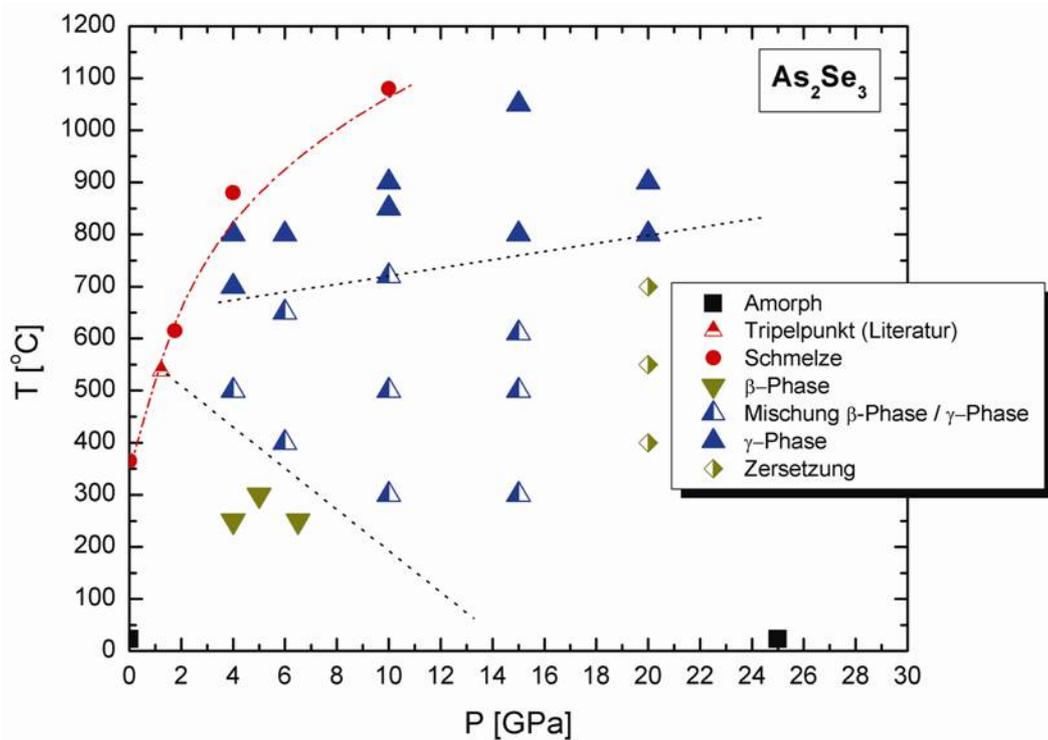
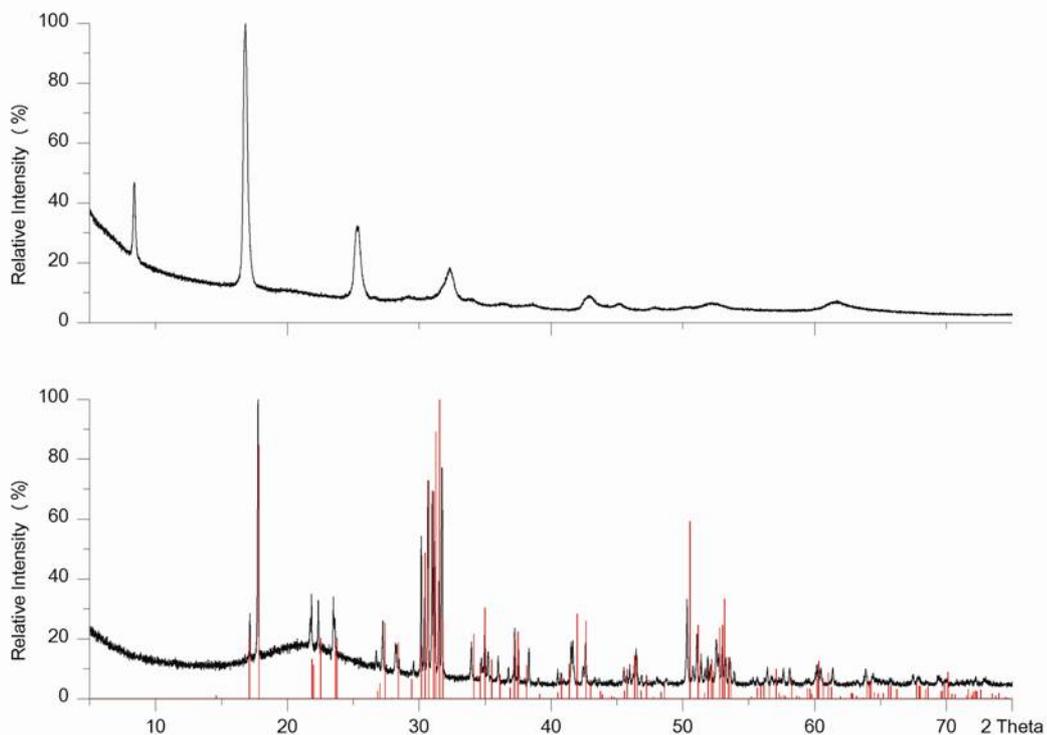


Abbildung 3.68: Darstellung des p-T-Phasendiagramms von  $\text{As}_2\text{Se}_3$  aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei Drücken bis 25 GPa und Temperaturen bis 1050 °C.

### 3.4.9.3 Röntgenbeugung an Pulvern

Nach Beendigung der Hochdruckexperimente wurden ausgewählte Proben sowohl der  $\beta$ -Phase als auch der  $\gamma$ -Phase für 12 Stunden auf 300 °C erhitzt, um sowohl zu kontrollieren ob sich die Hochdruckphasen in die  $\alpha$ -Phase zurückumwandeln, als auch ob es sich bei den Hochdruckmodifikationen um reine Phasen handelt. Wäre es bei den Versuchen zu einer teilweisen Zersetzung der Proben gekommen, würde es evtl. nicht zu einer vollständigen Rückumwandlung in die  $\alpha$ -Phase kommen. Die aufgenommenen Pulverdiffraktogramme nach Erhitzung auf 300 °C wiesen in beiden Fällen keine zusätzlichen Reflexe auf. In Abbildung 3.69 ist eine Probe der  $\gamma$ -Phase vor und nach dem Aufheizen gezeigt. Nach der Auslagerung bei 300 °C für 12 Stunden ist die Hochdruckphase verschwunden, und es sind nur noch die Reflexe der  $\alpha$ -Phase zu erkennen.

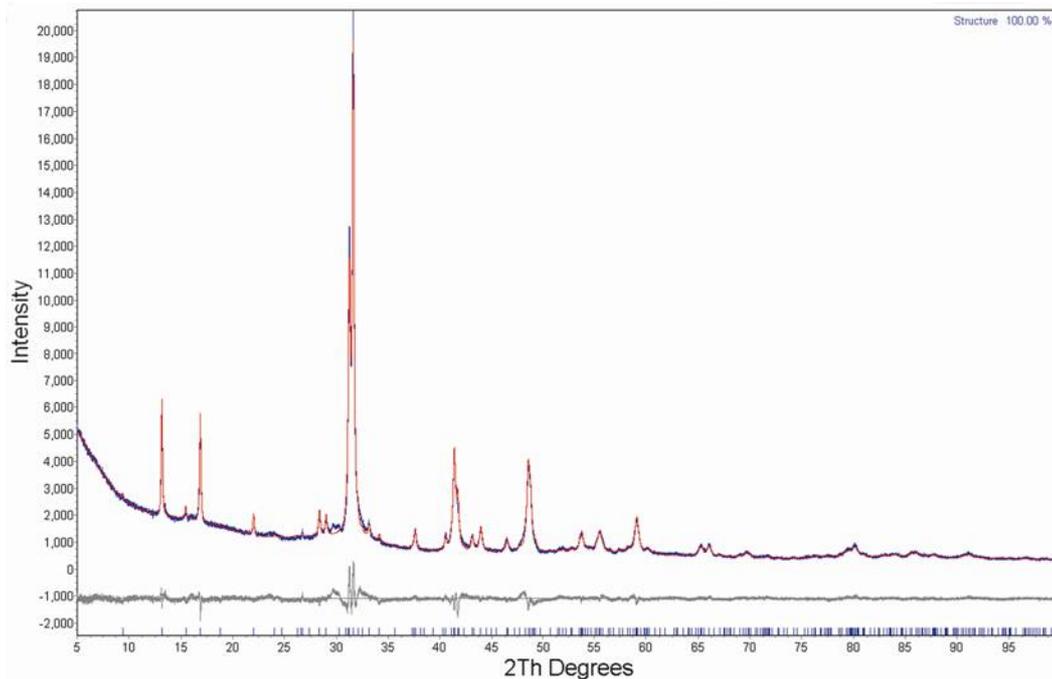


**Abbildung 3.69: Pulverdiffraktogramm von  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , erhalten bei  $P = 15 \text{ GPa}$  und  $T = 800 \text{ °C}$  (oben). Das untere Pulverdiffratogramm zeigt dieselbe Probe nach dem Erhitzen auf  $300 \text{ °C}$ . Es sind nur noch die Reflexe von  $\alpha\text{-As}_2\text{Se}_3$  zu erkennen.**

### 3.4.9.4 Strukturbestimmung und –beschreibung der $\beta$ -Phase

Die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme der  $\beta$ -Phase konnten im monoklinen System indiziert werden. Nach den Auslöschungsbedingungen ergab sich als Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) mit den folgenden Gitterparametern  $a = 13,476 \text{ Å}$ ,  $b = 3,733 \text{ Å}$ ,  $c = 9,4641 \text{ Å}$ ,  $\beta = 95,19^\circ$ ,  $V = 474,5 \text{ Å}^3$  und  $Z = 4$ . Bis auf den  $c$  Gitterparameter, der hier um ca. den Faktor drei größer

ist, stimmen diese Werte sehr gut mit denen von *Kirkinsky et al.*<sup>[150]</sup> für die  $\beta$ -Phase vorgeschlagenen überein. In einer umfassenden Literaturrecherche wurde eine Phase mit derselben Raumgruppe und sehr ähnlichen Gitterparametern gefunden. Es handelt sich dabei um die Normaldruckphase von  $\text{As}_2\text{Te}_3$ <sup>[156]</sup>. Für die nachfolgende Rietveld-Verfeinerung wurden daher die Atompositionen von  $\text{As}_2\text{Te}_3$  als Startwerte verwendet. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.42, die Atompositionen mit isotropen Temperaturfaktoren in Tabelle 3.43 angegeben. Das Pulverdiffraktogramm mit der Rietveld-Anpassung ist in Abbildung 3.70 dargestellt.



**Abbildung 3.70:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\beta\text{-As}_2\text{Se}_3$  nach Hochdruckversuch bei 5 GPa und 300 °C.

**Tabelle 3.42: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von  $\beta$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern).**

*Kristalldaten*

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe, Z	<i>C2/m</i> (Nr. 12), 4
Gitterparameter (aus Pulverdaten), Å und °	a = 13,476(5) b = 3,7330(1) c = 9,4641(3) $\beta$ = 95,198(2)
Molares Volumen, (cm <sup>3</sup> /mol <sup>-1</sup> )	118,54
Molmasse, (g/mol)	386,72
Röntgenographische Dichte, (g/cm <sup>3</sup> )	5,42

*Datensammlung*

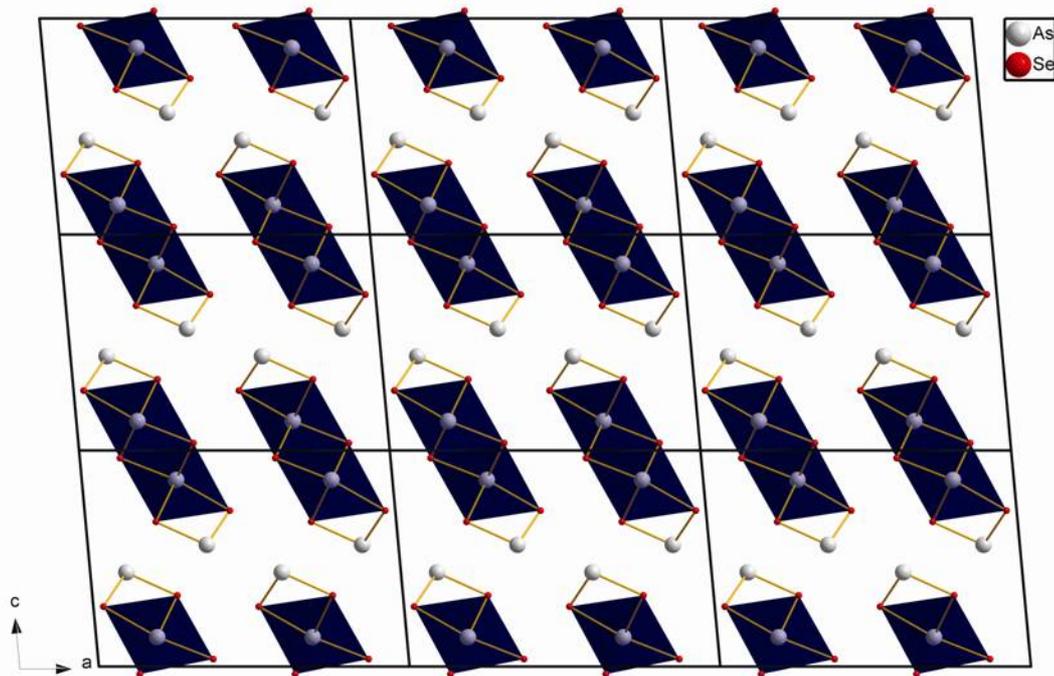
Diffraktometer	BRUKER D8
Monochromator	Ge (111)
Röntgenstrahlung $\lambda$ , (Å)	Cu- <i>K</i> $\alpha$ , 1,5406
Messbereich; Schrittweite	5° < 2 $\theta$ < 100°;

*Strukturverfeinerung*

Verwendetes Programm	TOPAS
Kristallitgröße (Lorentz), nm	320(24)
Strain	0,610(8)
R <sub>Bragg</sub>	2,564
R <sub>p</sub>	4,26
R <sub>wp</sub>	5,77

**Tabelle 3.43: Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter für  $\beta$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern).**

Atom	Position	x	y	z	$B_{\text{iso}}$ [pm <sup>2</sup> ]
As1	4 <i>i</i>	0,1166(2)	0,5	0,4386(3)	3,55(7)
As2	4 <i>i</i>	0,1941(3)	0	0,1261(4)	3,55(7)
Se1	4 <i>i</i>	0,0273(2)	0	0,2723(4)	2,92(5)
Se2	4 <i>i</i>	0,2768(2)	0,5	0,3382(4)	2,92(5)
Se3	4 <i>i</i>	0,3645(2)	0	0,0274(4)	2,92(5)



**Abbildung 3.71: Darstellung der Kristallstruktur von  $\beta$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> entlang (010).**

Die  $\beta$ -Phase des As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ist isotyp zu der bei Standardbedingungen stabilen Phase von As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. In Abbildung 3.71 ist die Kristallstruktur von  $\beta$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> entlang [010] dargestellt. In der Struktur nimmt Arsen zwei kristallographisch unterscheidbare Positionen ein, Selen besetzt drei kristallographisch unterschiedliche Lagen. Das Koordinationspolyeder um As<sub>2</sub> ist ein Oktaeder mit Bindungslängen As<sub>2</sub>-Se<sub>2</sub> von 2,75 Å, As<sub>2</sub>-Se<sub>1</sub> von 2,67 Å, As<sub>2</sub>-Se<sub>3</sub> von 2,61 Å, As<sub>2</sub> zu zwei weiteren Se<sub>3</sub> von 2,58 Å und einem weiteren Se<sub>2</sub> ebenfalls im Abstand von 2,58 Å. Die Oktaeder um As<sub>2</sub> sind entlang [010] über gemeinsame Kanten (Se<sub>3</sub>-Se<sub>2</sub>) zu endlosen Ketten verknüpft. Eine weitere solche Kette ist mit der ersten ebenfalls über gemeinsame Kanten (Se<sub>3</sub>-Se<sub>3</sub>) in etwa der [103] Richtung verknüpft, mit einem kristallographischen Inversionszentrum in 0,1/2,0. Ein Vergleich der mittleren Bindungslänge innerhalb des Oktaeders um As<sub>2</sub> von 2,63 Å mit den Bindungslängen um As<sub>1</sub> von As<sub>1</sub> zu zwei Se<sub>1</sub> mit 2,59 Å und As<sub>1</sub> zu einem Se<sub>2</sub> mit 2,43 Å zeigt deutlich die 3-fach Koordination von As<sub>1</sub> in Form einer trigonalen Pyramide. Das „electron lone-pair“ des As<sub>1</sub> ist in den Hohlraum zwischen den einzelnen Ketten orientiert, während das „lone-pair“ des As<sub>2</sub> nicht stereochemisch aktiv zu sein scheint. Der Abstand von As<sub>1</sub> zum Se<sub>2</sub> in der nächstgelegenen Kette beträgt 3,16 Å, daher ist auch die Ausbildung einer partiellen Bindung zwischen diesen Atomen möglich. Der Zusammenhalt der Ketten untereinander in der [100] Richtung ist nur durch schwache van der Waals Kräfte gewährleistet.

### 3.4.9.5 Berechnungen der Gitterenergie

Für die monokline Ausgangsverbindung ( $\alpha$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) und die monokline Hochdruckphase ( $\beta$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) wurden die Motive der gegenseitigen Zuordnung, die effektive Koordinationszahl (ECoN) und die mittleren fiktiven Ionenradien (MEFIR) berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.44 bzw. in Tabelle 3.45 dargestellt. Auffällig sind die deutlich größeren Bindungsabstände zwischen Arsen und Selen in der  $\beta$ -Phase. Dies ist jedoch nicht weiter verwunderlich, da es sich bei dieser Phase um eine Hochdruckmodifikation mit erhöhter Koordinationszahl handelt. Durch die Erhöhung der Koordinationszahlen nimmt gleichzeitig auch der Ionenradius der Zentralatome leicht zu. Die Werte für den Madelunganteil der Gitterenergie der beiden As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Modifikationen sind in Tabelle 3.46 aufgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Koordinationen gibt es beträchtliche Variationen in den Werten für die gleichen Ionen. Trotzdem liegen die Coulombanteile der Gitterenergien beider Modifikationen in derselben Größenordnung. Für  $\alpha$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> liegt der Wert bei 2794,2 kcal/mol und für  $\beta$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> praktisch beim selben Wert von 2793 kcal/mol.

**Tabelle 3.44: Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å] für  $\alpha$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.**

Atom	Se1	Se2	Se3	CN	ECoN	MEFIR
As1	2,3742	2,4408	2,5726	3	2,9	0,46
As2	2,3831	2,3714	2,4361	3	3,0	0,42
CN	2	2	2			
ECoN	2,0	2,0	2,0			
MEFIR	1,95	1,97	1,99			

**Tabelle 3.45: Interatomare Abstände [Å], CN, ECoN und MEFIR [Å] für  $\beta$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.**

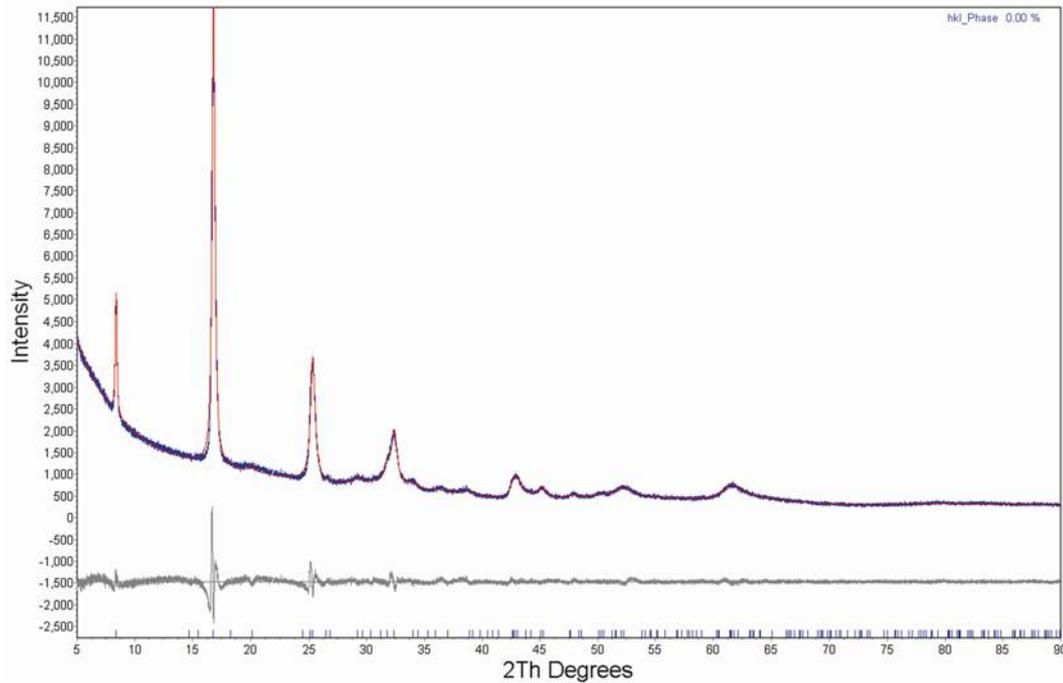
Atom	Se1	Se2	Se3	CN	ECoN	MEFIR
As1	2,6582	2,4362		5	3,6	0,60
	2,6582	3,0757				
		3,0757				
As2	2,7442	2,8896	2,4515	6	5,0	0,58
		2,8896	2,4515			
			2,5562			
CN	3	5	3			
ECoN	3,0	3,5	3,0			
MEFIR	2,07	2,10	1,92			

**Tabelle 3.46: Vergleich der Madelunganteile der Gitterenergie (MAPLE) [kcal/mol] für die beiden Modifikationen von As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.**

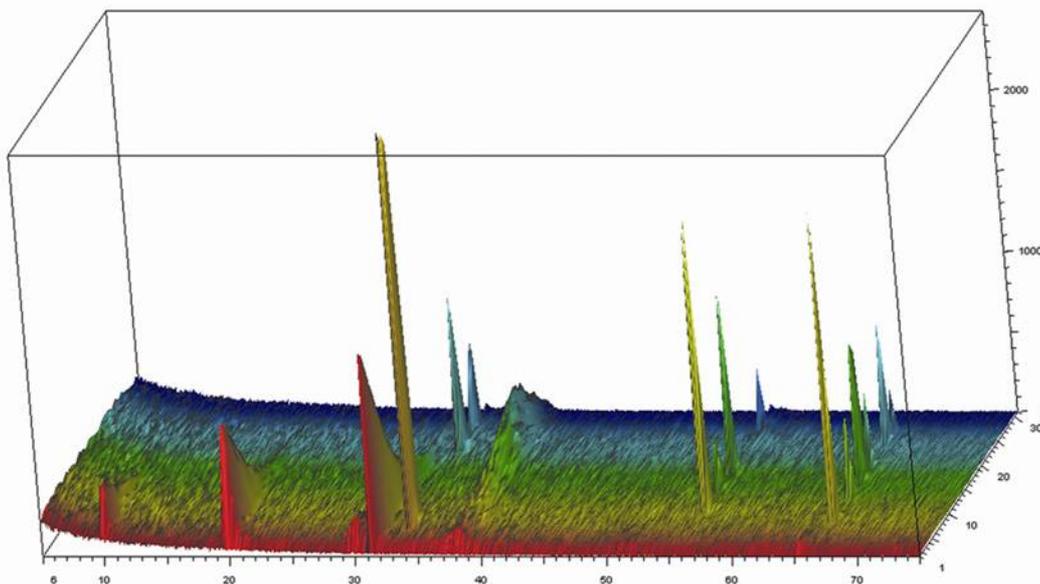
Atom	MAPLE ( $\alpha$ -As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )	MAPLE ( $\beta$ -As <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> )
As1	829,9	653,7
As2	770,9	925,4
Se1	334,6	383,5
Se2	491,8	499,9
Se3	367,0	330,5
$\Sigma$	2794,2	2793,0

### 3.4.9.6 Indizierung der $\gamma$ -Phase

In Abbildung 3.72 ist ein LeBail-Fit der  $\gamma$ -Phase dargestellt. Eine mögliche Indizierung gelang in  $R-3m$  (Nr. 166) mit  $a = 7,091 \text{ \AA}$  und  $c = 31,629 \text{ \AA}$ . Versuche zur Strukturlösung mittels Suche nach einem globalen Minimum in der Energielandschaft mit dem Program Endeavor führten zu keinem Ergebnis. In der Literatur ist ein Antimontellurid (Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) mit einer ähnlichen Zelle beschrieben. Die Raumgruppe ist ebenfalls  $R-3m$  mit  $a = 4,25 \text{ \AA}$  und  $c = 29,96 \text{ \AA}$ <sup>[157]</sup>. Rietveld-Verfeinerungen auf Grundlage dieser Strukturdaten lieferten allerdings keine vernünftigen Ergebnisse und unsinnige interatomare Abstände. Um alle Möglichkeiten auszuschöpfen, wurde dieselbe Probe nochmals in eine Kapillare gefüllt und nochmals gemessen. Dabei zeigte sich eine komplett andere Verteilung der Reflexintensitäten. Aufgrund dieser Befunde wurden Messungen an einem Diffraktometer mit einer Euler-Wiege durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.73 dargestellt. Die drei Reflexe mit der jeweils höchsten Intensität sind Störreflexe eines Siliziumeinkristalls, welcher als Proben Träger dient. Die übrigen Reflexe stammen von der Probe und deutlich ist ein Abfall bzw. Anstieg der Intensitäten, je nach Neigungswinkel erkennbar. Das Versagen des Programms Endeavor erklärt sich aufgrund dieser starken Texturierung der Proben. Für eine exakte Strukturlösung muss erst ein vollständiges Texturmodell erstellt werden. Dies war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.



**Abbildung 3.72:** Plot des LeBail-Fits von  $\gamma$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nach Hochdruckversuch bei 15 GPa und 800 °C.



**Abbildung 3.73:** Texturmessung der  $\gamma$ -Phase von As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

### 3.4.9.7 Ergebnisse

Die Existenz von zwei neuen Hochdruckphasen im System As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, wie sie schon von Kirkinsky et al. [128, 150, 155] berichtet wurden, konnte bestätigt werden. Beide Modifikationen wandeln sich beim Erhitzen auf 300 °C in die monokline, bei Standardbedingungen stabile Phase um. Die Struktur der  $\beta$ -Phase konnte unter Annahme der Isotypie mit der Raumtempe-

raturphase von  $\text{As}_2\text{Te}_3$  gelöst werden. Die Struktur weist zwei unterschiedliche Lagen für Arsen auf. As2 ist oktaedrisch von Selen koordiniert, As1 nur 3-fach, wobei das „Electron-Lone-Pair“ in den Hohlraum zwischen zwei Schichten zeigt. Im Gegensatz dazu macht sich das freie Elektronenpaar bei As2 nicht bemerkbar. Diese Tatsache, dass das freie Elektronenpaar kaum in Erscheinung tritt wurde von Shannon<sup>[158]</sup> schon für  $\text{Bi}^{3+}$  in Halogeniden und Chalkogeniden berichtet. Die Struktur der zweiten Hochdruckmodifikation konnte im Rahmen dieser Arbeit in Ermangelung eines korrekten Texturmodells leider nicht gelöst werden.

### 3.4.10 Antimon(III)-selenid, $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

Die einzige laut Literatur bekannte Phase von  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ist das Mineral Antimonselit. Sie ist isotyp zum Stibnit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) und kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbnm$  (Nr. 62) mit  $a = 11,62(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,77(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,962(7) \text{ \AA}$ ,  $V = 541,87 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ <sup>[159]</sup>.

Über das Verhalten dieser Phase unter hohem Druck ist in der Literatur wenig bekannt. Tonkov<sup>[160]</sup> berichtet in seiner Datensammlung über die Bestimmung der Schmelzkrve von  $617 \text{ }^\circ\text{C}$  bei  $0,1 \text{ MPa}$  bis  $725 \text{ }^\circ\text{C}$  bei  $0,8 \text{ GPa}$  mittels DTA-Methoden. Weiter sind keine Untersuchungen bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche aufgenommen, das Verhalten dieser Verbindung unter hohem Druck und hohen Temperaturen zu untersuchen.

#### 3.4.10.1 Durchführung der Hochdruckexperimente

Vor den Versuchen wurde das hochreine  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (Alfa Aesar, 99,999 %) über Nacht bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet, und danach in den Handschuhkasten überführt. Das graue Pulver wurde im Handschuhkasten in dicht schließende BN-Tiegel gefüllt, um eine Kontamination mit Luft und Feuchtigkeit zu verhindern. Je nach Versuchsbedingungen, wurden die Tiegel in die entsprechenden Pressen eingesetzt, und die Versuche gestartet. Die Dauer der Experimente variierte zwischen  $0,5$  und  $24$  Stunden. Die Hochdruckexperimente wurden durch Temperaturabschreckung auf Raumtemperatur und anschließender sofortiger Druckentlastung auf Normaldruck beendet. Nach Beendigung der Experimente wurden die Proben an Luft geöffnet, gemörsert und auf einem Siliziumeinkristallprobenträger mit Ethanol fein dispergiert. Alle Proben wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie mit einem BRUKER D8 Gerät mit Cu-Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) untersucht.

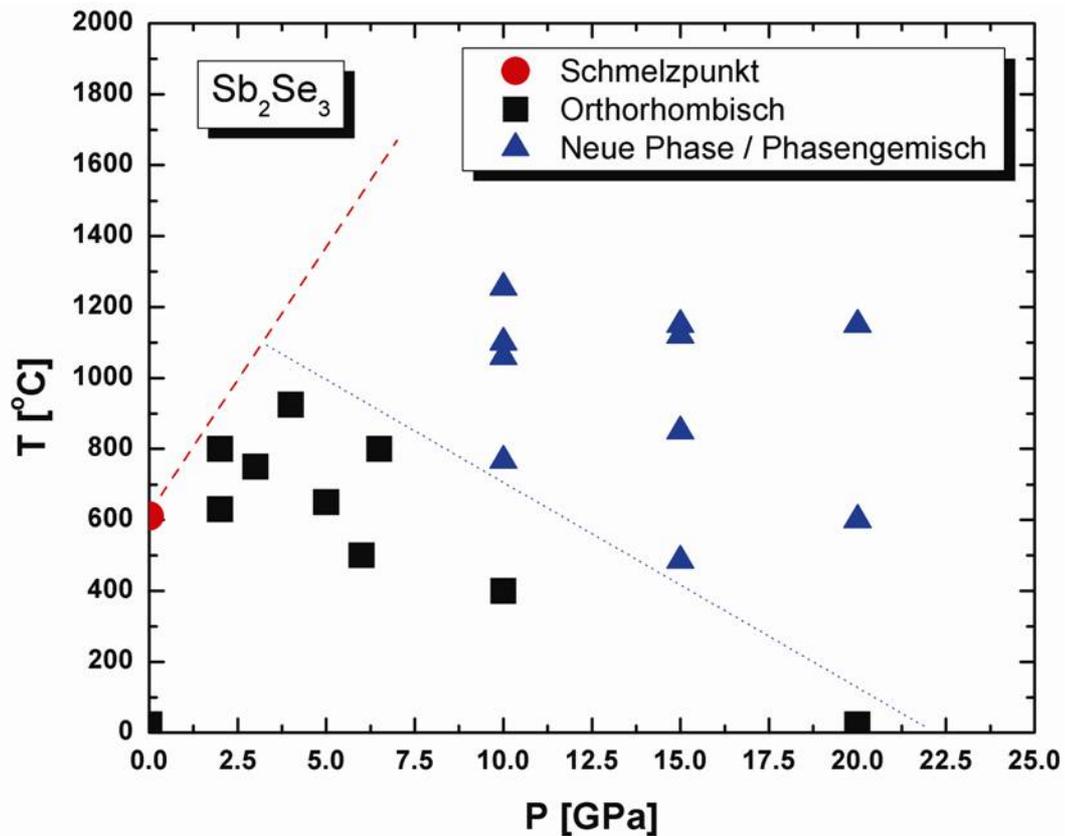
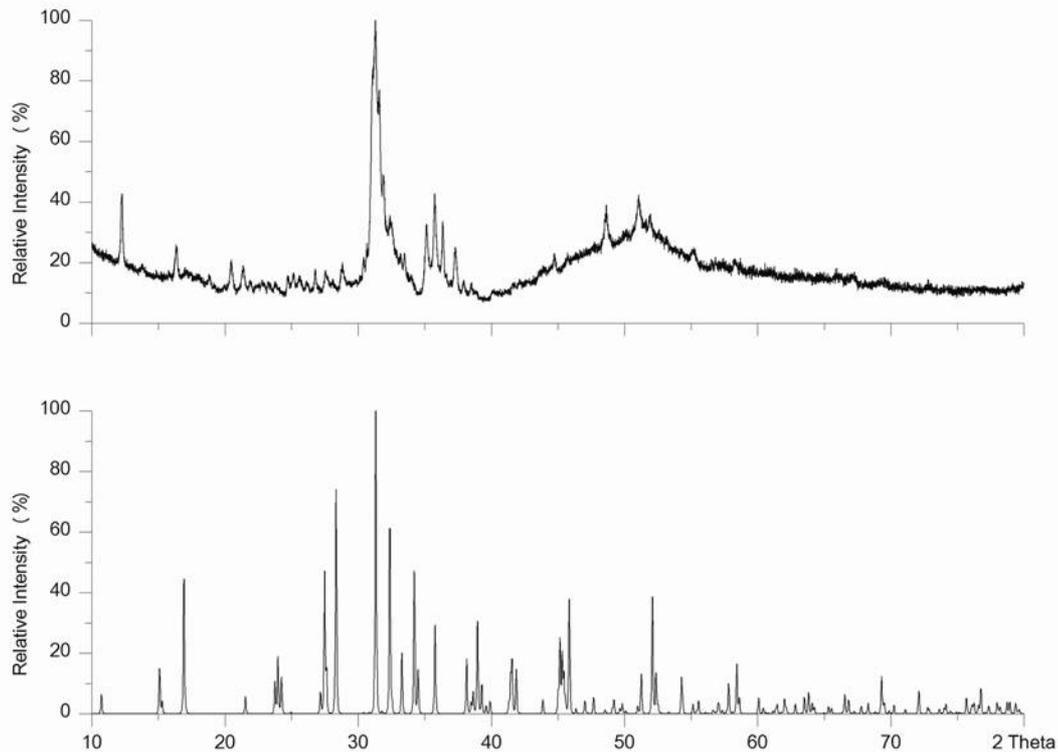


Abbildung 3.74: Darstellung des p-T-Phasendiagramms von  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei Drücken bis 20 GPa und Temperaturen bis 1250  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 3.4.10.2 Ergebnisse der Hochdruckexperimente

Die Ergebnisse der Hochdruckexperimente sind in Abbildung 3.74 dargestellt. Wie man erkennen kann, ist die orthorhombische Ausgangsverbindung bei Raumtemperatur stabil bis zu einem Druck von 20 GPa. Bei einem Druck von 10 GPa und Temperaturen von ca. 770  $^{\circ}\text{C}$  tritt eine neue Phase auf. Dieselbe Phase tritt ebenfalls bei 15 GPa ab Temperaturen von 490  $^{\circ}\text{C}$  auf. Bei tiefer liegenden Temperaturen ist im gesamten untersuchten Bereich die Ausgangsphase stabil. Die neue Phase konnte bis zu einer Temperatur von 1250  $^{\circ}\text{C}$  nachgewiesen werden.



**Abbildung 3.75: Pulverdiffraktogramm der Phase nach dem Hochdruckexperiment bei  $P = 10$  GPa und  $T = 767$  °C (oben) für 20 h im Vergleich zum berechneten Pulverdiffraktogramm der Ausgangsverbindung (unten).**

Abbildung 3.75 zeigt das Pulverdiffraktogramm der neuen Phase im Vergleich zur orthorhombischen Ausgangsverbindung. Der hohe Untergrund vor allem im  $2\theta$ -Bereich ab  $40^\circ$  lässt auf einen beträchtlichen amorphen Anteil schließen. Versuche zur Indizierung der neu auftretenden Reflexe führten zu keinem Ergebnis. Ebensovienig konnten die Reflexe bekannten Phasen, wie den reinen Elementen, oder Oxiden bzw. Hydroxiden von Antimon oder Selen zugeordnet werden.

### 3.4.11 Bismuth(III)-selenid, $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Im binären System Bi-Se sind zahlreiche Phasen bekannt. Mit Ausnahme der 1:1 Verbindung  $\text{BiSe}$ , die in dünnen Filmen kubisch ( $Fm-3m$ )<sup>[161]</sup> kristallisiert, kristallisieren alle weiteren Phasen bei Standardbedingungen entweder in trigonalen oder rhomboedrischen Schichtstrukturen<sup>[162]</sup>. Die Phasenbreite reicht von  $\text{BiSe}$ <sup>[163, 164]</sup> über  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ <sup>[161, 165]</sup>,  $\text{Bi}_3\text{Se}_4$ <sup>[161, 166]</sup>,  $\text{Bi}_6\text{Se}_7$ <sup>[167]</sup>,  $\text{Bi}_8\text{Se}_9$ <sup>[168]</sup>,  $\text{Bi}_8\text{Se}_7$ <sup>[168]</sup>,  $\text{Bi}_6\text{Se}_5$ <sup>[167]</sup>,  $\text{Bi}_4\text{Se}_3$ <sup>[169]</sup>,  $\text{Bi}_3\text{Se}_2$ <sup>[167]</sup> bis zu  $\text{Bi}_7\text{Se}_3$ <sup>[170]</sup>. Der  $a$  Gitterparameter für alle diese Verbindungen liegt in etwa der gleichen Größenordnung, während der  $c$  Parameter Werte zwischen 10 und 100 Å annimmt. Alle Strukturen lassen sich unter Zuhilfenahme des vierdimensionalen Superraumgruppen-Formalismus beschreiben. Die vierdimensionale Superraumgruppe ist  $P : R-3 : m-11$ , mit Gitterparametern  $a \approx 4,2$  Å und  $c \approx$

5,7 Å. Der q-Vektor in diesem Model bewegt sich zwischen 1,70[001]\* und 1,80[001]\* in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die unter Normalbedingungen stabile Phase von Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, der Paraguanajuitit, kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe *R*-3*m* (Nr. 166) mit den Gitterparametern  $a = 4,143 \text{ \AA}$ ,  $c = 28,636 \text{ \AA}$ ,  $V = 425,67 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 3$ <sup>[116, 161, 165]</sup>. Diese wird nachfolgend als Phase I bezeichnet. Über das Verhalten dieser Phase unter hohem Druck gibt es einige Literaturangaben<sup>[139, 171-175]</sup>. Sie wurde mittels DTA bis 2,7 GPa untersucht<sup>[139, 175]</sup>, sowie durch Messung des elektrischen Widerstands bis 11 GPa und 700 °C mit anschließender Temperaturabschreckung auf Raumtemperatur<sup>[171-174]</sup>. Dabei wurde im Druckintervall von 1,4–3 GPa ein Phasenübergang von Phase I zur Phase II beobachtet, welche aber nicht abschreckbar war<sup>[171]</sup>. Weitere Phasenübergänge wurden zwischen 2-4,3 GPa (Phase III) und zwischen 6,8-9,5 GPa (Phase IV) beobachtet<sup>[171-174]</sup>. Phase III ist isotyp zum Bismuthinit (*Pbnm*, Nr. 62) mit  $a = 11,62 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,83 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,09 \text{ \AA}$ ,  $V = 562,2 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 4$ <sup>[172]</sup>. Die abgeschreckte Phase IV kristallisiert tetragonal in *P4*<sub>2</sub>/*nmc* (Nr. 137) mit den Gitterkonstanten  $a = 9,23 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,7 \text{ \AA}$ ,  $V = 1081,9 \text{ \AA}^3$  und  $Z = 8$ <sup>[171, 172]</sup>. Unter Normalbedingungen wandelt sich Phase IV in eine intermediäre kubische Phase IVa mit  $a = 12,98 \text{ \AA}$  um. Die möglichen Raumgruppen sind *P4*<sub>2</sub>32 (Nr. 208) oder *P2*<sub>1</sub>3 (Nr. 198)<sup>[171, 172]</sup>.

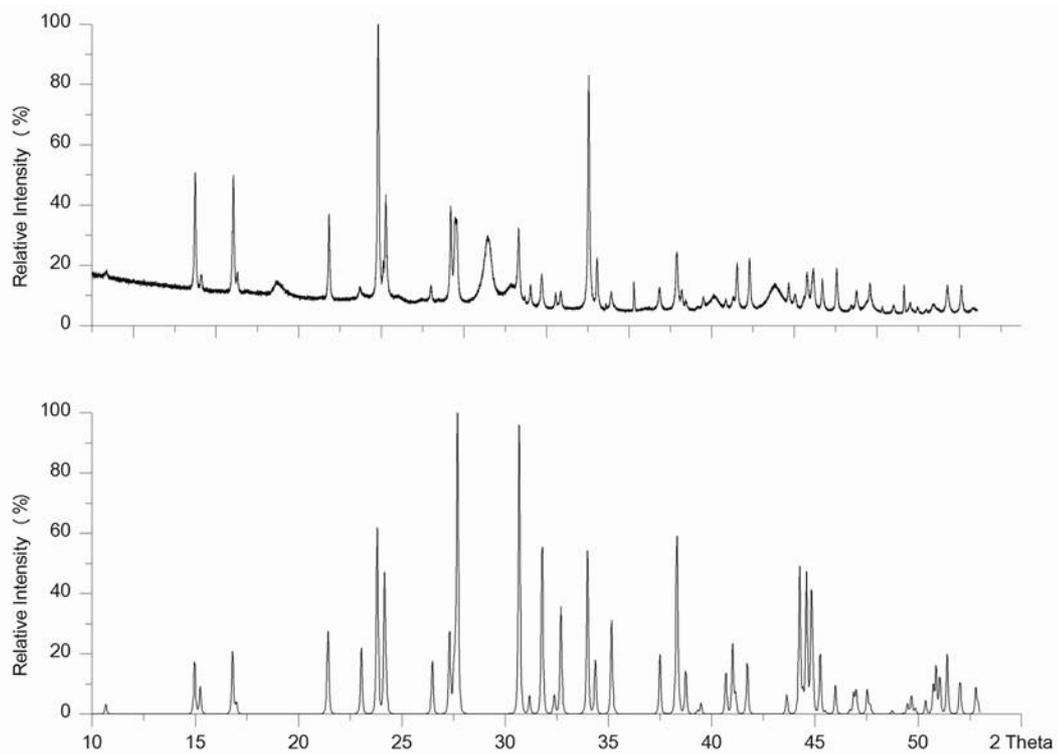
#### 3.4.11.1 Durchführung der Hochdruckexperimente

Für alle Hochdruckexperimente wurde hochreines, getrocknetes Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Alfa Aesar, 99,999 %) verwendet. Zur Trocknung wurde das mikrokristalline Pulver bei 150 °C über Nacht an die Vakuumlínie angeschlossen und danach in den Handschuhkasten überföhrt. Das Pulverdiffraktogramm zeigt nur Braggreflexe, die der rhomboedrischen Phase zugeordnet werden können. Zur Durchführung der Experimente wurde das Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Pulver in BN-Tiegel verschiedener GröÙe geföhlt. Zur Vermeidung des Kontakts mit Sauerstoff oder Wasser wurde dieser Arbeitsschritt im Handschuhkasten ausgeföhrt. Für die Versuche bis 6 GPa wurden die Tiegel in die BELT-Pressé, für die Versuche bis 20 GPa in die Multianvil-Pressé eingebaut. Die Versuche wurden bis zu Drücken von 20 GPa und Temperaturen bis 1240 °C durchgeführt. Die Temperaturerniedrigung am Ende der Experimente erfolgte durch Abschrecken. Der Druck wurde langsam abgebaut. Alle Proben Tiegel wurden an Luft geöffnet, und das jeweilige Pulver im Achatmörser fein zerrieben. Danach erfolgte die feine Dispergierung auf einem Siliziumeinkristallprobeneträger mit Ethanol. Alle Proben wurden durch Röntgenpulverdiffraktometrie mit einem BRUKER D8 Gerät mit Cu-Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) untersucht.

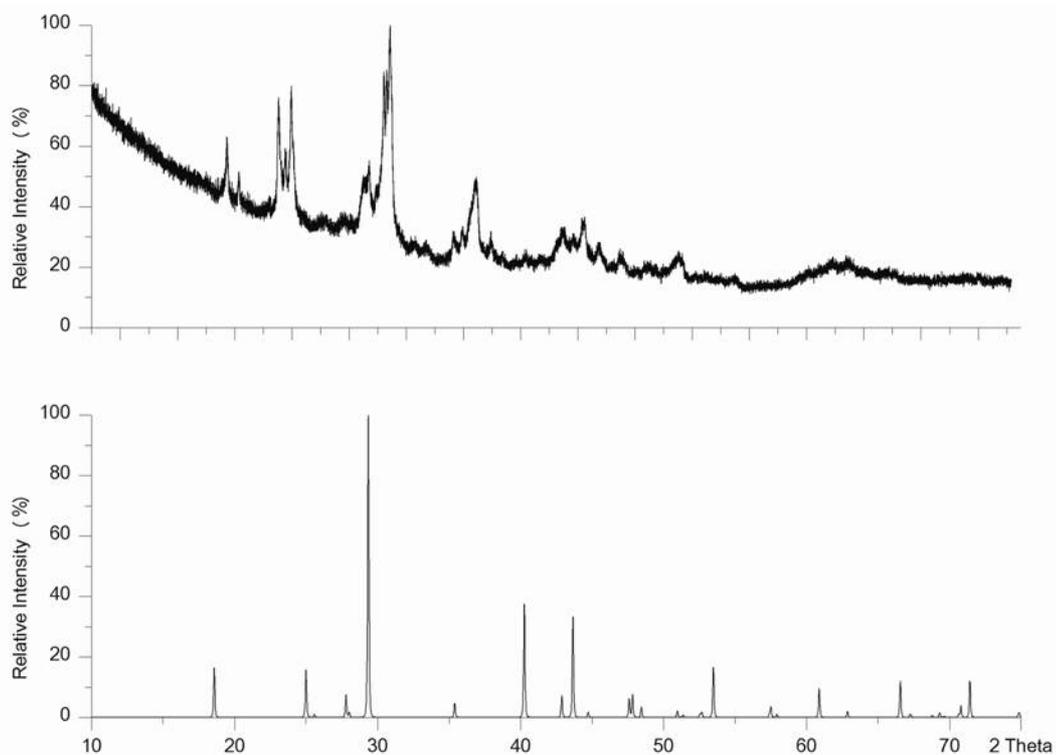
#### 3.4.11.2 Ergebnisse der Hochdruckexperimente

Die Ergebnisse der Hochdruckversuche sind in Abbildung 3.76 dargestellt. In Übereinstimmung mit der Literatur<sup>[171]</sup> wurden nach den Experimenten keinerlei Anzeichen für die Exis-





**Abbildung 3.77: Gemessenes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nach dem Experiment bei 6 GPa und 850 °C für 24 h (oben) im Vergleich zum berechneten Pulverdiffraktogramm der orthorhombischen Phase III von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (unten).**



**Abbildung 3.78: Pulverdiffraktogramm von  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nach dem Hochdruckexperiment bei  $P = 15$  GPa und  $T = 1240$  °C (oben) im Vergleich zum berechneten Pulverdiffraktogramm der Ausgangsverbindung (unten).**

In Abbildung 3.78 ist das Pulverdiffraktogramm der neuen Hochdruckphase im Vergleich zur Ausgangsverbindung gezeigt. Die Lagen der Reflexe lassen sich nicht mit der in der Literatur beschriebenen tetragonalen Phase IV<sup>[171, 172]</sup> in Einklang bringen. Auch passen die Reflexe nicht zur kubischen Phase IVa<sup>[171, 172]</sup>. Aufgrund der schlechten Kristallinität der Probe waren Versuche zur Indizierung derselben erfolglos. Allerdings weist das Diffraktogramm eine gewisse Ähnlichkeit zur Hochdruckphase von Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> auf. Möglicherweise sind beide Hochdruckphasen isotyp.

## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt acht Alkalioxomanganate über die Azid/Nitrat-Route bzw. die Hochdruck-Hochtemperatursynthese dargestellt und charakterisiert, von denen sechs vorher völlig unbekannt waren. Von allen Verbindungen wurden die Kristallstrukturen aufgeklärt (7 Strukturen durch Röntgenbeugung an Einkristallen und eine Struktur aus Röntgenpulverdaten). Die magnetischen Eigenschaften von sechs Verbindungen wurden untersucht und anhand verschiedener Modelle interpretiert. Des Weiteren wurde der thermische Abbau der dargestellten Alkalioxomanganaten untersucht.

Im zweiten Teil der Dissertation wurden verschiedene Sulfide und Selenide von Elementen der 14. und 15. Gruppe unter hohem Druck und hohen Temperaturen untersucht. Im Mittelpunkt des Interesses standen dabei Verbindungen mit einem sog. „electron lone pair“ am zentralen Metallatom. Insgesamt wurden Experimente an zehn unterschiedlichen Verbindungen durchgeführt. Dabei wurden mehrere metastabile Hochdruckphasen gefunden, von denen drei strukturell charakterisiert wurden.

### **Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>**

Das neue Natriummanganat wurde aus NaN<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *C2/c* mit den Gitterkonstanten  $a = 12,5026(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 12,1006(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,0939(4) \text{ \AA}$  und  $\beta = 117,94(0)^\circ$ . Die Kristallstruktur wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt.

Das Hauptmerkmal der Kristallstruktur sind miteinander über Ecken vernüpfte MnO<sub>4</sub>-Tetraeder, die eine dem Moganit ähnliche Teilstruktur aufbauen. In den Lücken dieser Teilstruktur sitzen die Natriumionen, die aufgrund ihres Platzbedarfs zu beträchtlichen Verzerrungen der Koordinationspolyeder um Mangan führen.

Die magnetische Suszeptibilität von Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> kann im Bereich von 500 bis 750 K durch das Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden. Die erhaltenen Werte sind:  $C = 4,40 \text{ emuK mol}^{-1}$  und  $\mu_{\text{eff}} = 5,93 \text{ \mu}_B$ . Die Weiss Konstante von  $-894 \text{ K}$ , weist auf sehr starke antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Manganionen hin.

### **Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Das neue Natriummanganat wurde aus NaN<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub> und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dargestellt. Es kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe *P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2* mit  $a = 6,3690(5) \text{ \AA}$  und  $c = 9,4100(7) \text{ \AA}$ .

Nach der Einkristallstrukturanalyse ist  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$  isotyp zu  $\beta\text{-Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ . Kanten- und Eckenverknüpfte  $\text{MnO}_4$ -Tetraeder bilden das Gerüst der Struktur. Die Struktur stellt einen Anti-Typ zur Spinellstruktur da. Die Natrium- und Manganatome besetzen die Sauerstoffpositionen des Spinells und die Sauerstoffatome von  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$  besetzen die Positionen von Magnesium und Aluminium im Spinell.

## **RbMnO<sub>2</sub>**

Das Rubidiummanganat(III) wurde aus  $\text{RbN}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dargestellt. Es kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 6,543(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,704(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,453(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 77,52(3)^\circ$ ,  $\beta = 88,72(3)^\circ$  und  $\gamma = 78,92(3)^\circ$ . Die Kristallstruktur wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt.

Das Hauptmerkmal der Struktur sind  $\text{MnO}_5$ -quadratische Pyramiden, die über gemeinsame Kanten Doppelketten bilden, die entlang (001) verlaufen. Die Struktur zeigt eine Verwandtschaft zu  $\text{KMnO}_2$ .

Das magnetische Verhalten von  $\text{RbMnO}_2$  wurde an Pulverproben untersucht. Im Bereich zwischen 150 und 360 K lässt sich die Suszeptibilität durch das Curie-Weiss-Gesetz beschreiben. Die errechneten Werte sind:  $C = 3,55 \text{ emuK mol}^{-1}$  und  $\mu_{\text{eff}} = 5,33 \mu_{\text{B}}$ . Die sehr hohe negative paramagnetische Curie-Temperatur von  $\theta_p = -820 \text{ K}$  zeigt starke antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den  $\text{Mn}^{3+}$  Ionen an. Unterhalb von 50 K wird bei niedrigen Feldstärken ferromagnetische Ordnung durch spin canting beobachtet.

## **Rb<sub>6</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**

Das Rubidiummanganat(III) wurde aus  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{RbN}_3$  und  $\text{RbNO}_3$  dargestellt. Es kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a = 6,923(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,764(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7,065(1) \text{ \AA}$  und  $\beta = 99,21(3)^\circ$ .

Nach der Einkristallanalyse ist das Hauptmerkmal der Struktur das  $\text{Mn}_2\text{O}_6^{6-}$ -Anion aus zwei kantenverknüpften  $\text{MnO}_4$ -Tetraedern.  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  ist isotyp zu  $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$ .

Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  zeigt den typischen Verlauf von Dimeren mit sehr starker Wechselwirkung. Das effektive magnetische Moment pro Manganatom bei Raumtemperatur liegt bei ca.  $\mu_{\text{eff}} = 1,87 \mu_{\text{B}}$ . Dies zeigt eine sehr starke antiferromagnetische Kopplung innerhalb der Dimere bis über 600 K an.

### **K<sub>29</sub>Mn<sub>17</sub>O<sub>34</sub>**

Das neue Kaliummanganat(II,III) wurde aus KN<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt. Es kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Ima2* mit  $a = 16,500(3)$  Å,  $b = 10,090(2)$  Å und  $c = 6,0800(12)$  Å.

Das Hauptmerkmal der Kristallstruktur sind Endlosketten von kantenverknüpften, verzerrten MnO<sub>4</sub>-Tetraedern entlang der kristallographischen *a*-Achse. Die Kaliumatome befinden sich zwischen den MnO<sub>4</sub>-Ketten und bilden hexagonal gestapelte Reihen, die auch parallel zur *a*-Achse liegen.

Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität ähnelt sehr stark dem Verlauf der Suszeptibilität von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Die Suszeptibilität von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ist gekennzeichnet durch ferrimagnetische Wechselwirkungen zwischen zwei Manganteilgittern. Eine Anpassung des Suszeptibilitätsverlaufs war aufgrund der nicht bekannten Ladungsordnung innerhalb der MnO<sub>4</sub>-Ketten nicht möglich.

### **Rb<sub>11</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>**

Das neue Rubidiummanganat(II,III) wurde aus RbN<sub>3</sub>, RbNO<sub>3</sub> und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *F222* mit  $a = 12,219(2)$  Å,  $b = 20,180(4)$  Å und  $c = 43,712(9)$  Å.

Wie bei K<sub>29</sub>Mn<sub>17</sub>O<sub>34</sub> besteht das Hauptmotiv der Kristallstruktur aus Endlosketten von verzerrten kantenverknüpften MnO<sub>4</sub>-Tetraedern entlang der kristallographischen *c*-Achse. Zwischen diesen sind die Rubidiumatome in Strängen mit Honigwabenstruktur entlang *c* angeordnet.

Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität von Rb<sub>11</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> entspricht dem einer eindimensionalen Heisenbergkette mit antiferromagnetisch gekoppelten Spins. Eine Anpassung der Suszeptibilität war in Ermangelung der Kenntnis der exakten Ladungsordnung innerhalb der MnO<sub>4</sub>-Ketten nicht möglich.

### **Cs<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub>**

Das neue Cäsiummanganat(II,III) wurde aus CsN<sub>3</sub>, CsNO<sub>3</sub> und Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt. Es kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *C222* mit  $a = 12,790(3)$  Å,  $b = 21,123(4)$  Å und  $c = 8,1787(17)$  Å.

Die Verbindung ist eng verwandt mit Rb<sub>11</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, und wie bei dieser sind Endlosketten von kantenverknüpften MnO<sub>4</sub>-Tetraedern entlang der kristallographischen *c*-Achse das Strukturbestimmende Merkmal. Die Cäsiumatome bilden ebenfalls hexagonal angeordnete Stränge entlang *c* um die Tetraederketten.

Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität von  $\text{Cs}_4\text{Mn}_3\text{O}_6$  entspricht dem von  $\text{Rb}_{11}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  und ist wie dieser typisch für eine eindimensionale Heisenbergkette mit antiferromagnetisch gekoppelten Spins. Eine Anpassung der Suszeptibilität war aufgrund der Nichtkenntnis der exakten Ladungsordnung innerhalb der  $\text{MnO}_4$ -Ketten nicht möglich.

## **$\text{Na}_6\text{MnO}_4$**

Das neue Natriummanganat wurde durch Festkörperreaktion aus  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{MnO}$  bei einem Druck von 4 GPa und einer Temperatur von 500 °C dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3mc$  mit  $a = 7,663(2)$  Å und  $c = 5,9013(2)$  Å.

$\text{Na}_6\text{MnO}_4$  ist isotyp zu  $\text{Na}_6\text{ZnO}_4$ . Das Hauptmerkmal der Struktur sind isoliert vorliegende  $\text{MnO}_4$ -Tetraeder, die alle entlang (001) leicht gestaucht sind.

## **$\text{SnS}$**

Das Hochdruckverhalten von  $\alpha$ - $\text{SnS}$  wurde bis zu einem Druck von 15 GPa und Temperaturen bis 1200 °C untersucht. Ein p-T-Phasendiagramm für den untersuchten Bereich wurde erstellt. Nach den Experimenten konnte immer nur das  $\alpha$ - $\text{SnS}$  in den Röntgendiffraktogrammen nachgewiesen werden. Es wurden keine Hinweise auf die Existenz einer metastabilen Hochdruckmodifikation oder die Zersetzung von  $\text{SnS}$  gefunden.

## **$\text{As}_2\text{S}_3$**

Es wurde das Verhalten von amorphem  $\text{As}_2\text{S}_3$  bei Drücken bis 20 GPa und Temperaturen bis 850 °C untersucht. Bei Raumtemperaturexperimenten blieb die Substanz bis zu Drücken von 20 GPa amorph. Ebenso bei Experimenten mit Temperaturen unterhalb 250 °C. Bei Drücken von 6 GPa und Temperaturen über 400 °C begann das  $\text{As}_2\text{S}_3$  in der bei Standardbedingungen stabilen monoklinen Modifikation auszukristallisieren. Bei Drücken von 10 bzw. 15 GPa trat ab Temperaturen von 410 °C eine neue Phase auf. Ein LeBail-Fit in der orthorhombischen Raumgruppe  $P222$  ergab folgende Gitterparameter:  $a = 10,522(2)$  Å,  $b = 10,045(2)$  Å und  $c = 8,591(2)$  Å. Aufgrund der schlechten Qualität des Pulverdiffraktogramms war eine Strukturlösung nicht erfolgreich.

## **$\text{As}_2\text{S}_5$**

Mit amorphem  $\text{As}_2\text{S}_5$  wurden Hochdruckexperimente bis zu einem Druck von 20 GPa und Temperaturen bis 1000 °C durchgeführt. Das Verhalten dieser Substanz ähnelt sehr stark dem Verhalten von  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Durch Raumtemperaturhochdruckexperimente bis 20 GPa konnte die

Probe nicht zur Kristallisation gebracht werden. Auch nicht bei Experimenten mit Temperaturen von bis zu 275 °C. Bei 6 GPa begann die Substanz ab 400 °C als Auripigment auszukristallisieren. Ab 10 GPa und 500 °C tritt eine neue Phase auf. Die Kristallinität dieser Phase ist sehr schlecht, sie weist aber eine deutliche Ähnlichkeit mit der As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Hochdruckphase auf.

### **Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

Das Hochdruckverhalten von Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> wurde anhand von Experimenten mit Drücken bis 29 GPa und Temperaturen bis 1700 °C untersucht. Die Ausgangsphase ist stabil bis 6 GPa und 1240 °C. Zwischen 10 und 15 GPa und Temperaturen zwischen 780 und 1000 °C wurde eine druckinduzierte Amorphisierung der Proben beobachtet. Oberhalb von 1400 °C im selben Druckbereich kommt es zu einer Aufschmelzung der Substanz.

### **Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>**

Hochdruckexperimente mit amorphem Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> wurden bis zu Drücken von 6 GPa und Temperaturen bis 700 °C durchgeführt. Im gesamten untersuchten Druck- und Temperaturbereich behielt die Phase ihren amorphen Zustand bei.

### **Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

Bei Hochdruckversuchen mit Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> im Bereich von 2-29 GPa und Temperaturen bis 1200 °C wurde eine neue metastabile Hochdruckmodifikation gefunden. Diese wandelt sich beim Aufheizen und Auslagern für mehrere Stunden bei 200 °C wieder in die Ausgangsphase um. Eine Indizierung der Hochdruckphase ist in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2* mit den folgenden Gitterparametern  $a = 13,1235(8)$  Å,  $b = 12,2147(8)$  Å und  $c = 8,7669(6)$  Å möglich.

### **SnSe**

Das Verhalten von SnSe bis zu einem Druck von 20 GPa und Temperaturen bis 1235 °C wurde untersucht. Ab 10 GPa und 800 °C trat eine neue Hochdruckphase auf. Bei 20 GPa und 800 °C wurde diese als reine Phase erhalten. Anhand eines Einkristalls wurde eine Strukturbestimmung durchgeführt. Die Phase kristallisiert triklin in *P1* mit den Gitterparametern  $a = 8,139(2)$  Å,  $b = 8,146(2)$  Å,  $c = 8,540(2)$  Å,  $\alpha = 89,54(3)^\circ$ ,  $\beta = 90,43(3)^\circ$  und  $\gamma = 90,18(3)^\circ$ . Nach der Einkristallanalyse hat sich die Zusammensetzung der Probe während des Experiments leicht zu Sn<sub>0,83</sub>Se verschoben.

Die Struktur kann als ein Komposit bestehend aus zwei Subsystemen beschrieben werden. Die sog. Wirtsstruktur besteht aus quadratischen Antiprismen. In die Hohlräume der Wirts-

struktur sind Dreierketten (Se-Sn-Se) in Form eines innenzentrierten Gitters, die sog. Gaststruktur, eingelagert.

### **As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Die Untersuchung von As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> bei Drücken bis 25 GPa und Temperaturen bis 1050 °C, ergab zwei neue metastabile Hochdruckphasen. Die  $\beta$ -Phase kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/m$  mit  $a = 13,476(5)$  Å,  $b = 3,7330(1)$  Å,  $c = 9,4641(3)$  Å und  $\beta = 95,198(2)^\circ$ .

Die Kristallstruktur besteht aus zick-zack Ketten von kantenverknüpften AsSe<sub>6</sub>-Oktaedern, an die trigonal ein weiteres As gebunden ist.  $\beta$ -As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ist isotyp zur bei Standardbedingungen stabilen Phase von As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

Für die  $\gamma$ -Phase wurde ein Indizierungsvorschlag in der Raumgruppe  $R-3m$  mit  $a = 7,091$  Å und  $c = 31,629$  Å angegeben. Aufgrund starker Texturierung war die Aufklärung der exakten Struktur unmöglich. Temperaturabhängige Röntgenbeugungsexperimente an beiden Hochdruckphasen zeigten ab 300 °C eine Rückumwandlung in die monokline bei Normalbedingungen stabile Phase an.

### **Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Mit Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> wurden Hochdruckexperimente bis zu einem Druck von 20 GPa und Temperaturen bis 1250 °C durchgeführt. Bei Raumtemperatur ist die orthorhombische Standardphase stabil bis 20 GPa. Sie bleibt dies bei einem Druck von 6 GPa auch bis zu 800 °C. Bei 10 und 15 GPa und Temperaturen von 770 bzw. 490 °C tritt eine neue Hochdruckphase auf. Bei 10 GPa konnte diese Phase bis 1250 °C nachgewiesen werden. Eine Indizierung der neu auftretenden Phase war nicht erfolgreich.

### **Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Es wurde das Verhalten von Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> bei Drücken bis 15 GPa und Temperaturen bis 1240 °C untersucht. Nach Experimenten bei Raumtemperatur und 20 GPa wurde die rhomboedrische Ausgangsverbindung erhalten. Ein Versuch bei 3,5 GPa und 350 °C lieferte eine Mischung der Ausgangsverbindung und einer orthorhombischen Phase. Diese Hochdruckphase ist isotyp zum Bismuthinit. Bei 6 GPa ist sie stabil bis zu einer Temperatur von 925 °C. Ab 10 GPa und 600 °C tritt eine neue Hochdruckphase auf, die bis 15 GPa und 1240 °C stabil ist.

## 5 Abstract

In this work, the synthesis via the azide/nitrate-route as well as high pressure-high temperature synthesis and characterization of overall 8 alkali metal oxomanganates is presented. Six of them were unknown so far. For all compounds, the crystal structures have been determined (7 from single crystal data and one from powder data). The magnetic properties of six compounds have been measured and were analyzed according to proposed models. On addition, the thermal properties of these substances have been investigated.

In the second part of this thesis several different sulfides and selenides of group 14. and 15. elements under high pressure and high temperature have been studied. In the focus of interest were such compounds with the central metal atom containing a so called electron lone pair. As a sum ten different compounds were investigated under high pressure and temperature. Several new metastable high pressure phases have been found, out of which three phases have been structurally characterized.

### **Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>**

The new sodium manganate has been synthesized via the azide/nitrate-rout from NaN<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It crystallizes in the monoclinic space group *C2/c* with the lattice parameters  $a = 12.5026(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.1006(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.0939(4) \text{ \AA}$  and  $\beta = 117.94(0)^\circ$ . The crystal structure was solved and refined from single crystal data.

The prominent structural feature is a threedimensional framework structure of corner-sharing MnO<sub>4</sub>-tetrahedra, in analogy to the SiO<sub>2</sub> modification named moganite. The voids in the framework are filled with sodium ions, which lead to considerable distortions of the MnO<sub>4</sub>-tetrahedra due to their required space.

The magnetic susceptibility of Na<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub> correspond to a Curie-Weiss behaviour in the temperature region between 500 and 750 K. The extracted values are:  $C = 4.40 \text{ emuK mol}^{-1}$  and  $\mu_{\text{eff}} = 5.93 \mu_{\text{B}}$ . The Weiss constant of  $-894 \text{ K}$  is showing a strong antiferromagnetic coupling between the manganese ions.

### **Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

This new sodium manganate has been obtained from NaN<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub> and Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. It crystallizes in the tetragonal space group *P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2* with  $a = 6.3690(5) \text{ \AA}$  and  $c = 9.4100(7) \text{ \AA}$ . The crystal structure of Na<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has been solved and refined from single crystal data.

According to the x-ray single crystal analysis,  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$  is isostructural to  $\beta\text{-Na}_2\text{Zn}_2\text{O}_3$ . Edge- and corner-sharing  $\text{MnO}_4$ -tetrahedra form a framework structure. The structure is an anti-type of the spinel structure. The sodium and manganese atoms occupy the oxygen positions of the spinel and the oxygen atoms of  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$  are occupying the sites of magnesium and aluminium in the spinel structure.

## **RbMnO<sub>2</sub>**

The rubidium manganate(III) has been obtained via the azide/nitrate-route from  $\text{RbN}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . It crystallizes triclinic in the space group  $P\bar{1}$  with the lattice constants  $a = 6.543(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.704(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.453(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 77.52(3)^\circ$ ,  $\beta = 88.72(3)^\circ$  and  $\gamma = 78.92(3)^\circ$ . The crystal structure was established from single crystal data.

The main feature of the structure are  $\text{MnO}_5$ -quadratic pyramids, which form edge-sharing double chains along (001). The structure shows a close relationship to  $\text{KMnO}_2$ .

The magnetic behaviour of  $\text{RbMnO}_2$  has been analysed on powder samples. In the temperature region between 150 and 360 K the susceptibility follows the Curie-Weiss law. The derived values of a fit are:  $C = 3,55 \text{ emuK mol}^{-1}$  and  $\mu_{\text{eff}} = 5,33 \mu_{\text{B}}$ . The very low negative paramagnetic Curie-temperature of  $\theta_p = -820 \text{ K}$  is indicating strong antiferromagnetic interactions between the  $\text{Mn}^{3+}$  ions. Below 50 K and low fields strengths ferromagnetic ordering due to spin canting is observed.

## **Rb<sub>6</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**

The rubidium manganate(III) was synthesised from  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{RbN}_3$  and  $\text{RbNO}_3$ . It crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $a = 6.923(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.764(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.065(1) \text{ \AA}$  and  $\beta = 99.21(3)^\circ$ .

The prominent structural feature is the  $\text{Mn}_2\text{O}_6^{6-}$ -ion consisting of two edge-sharing  $\text{MnO}_4$ -tetrahedra.  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  is isostructural to  $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$ .

The magnetic susceptibility of  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$  shows the typical characteristics of strongly exchange coupled dimers. The effective magnetic moment per manganese atom at room temperature is about  $\mu_{\text{eff}} = 1,87 \mu_{\text{B}}$ . This is evident for a rather strong antiferromagnetic coupling within the dimers to temperatures above 600 K.

### **K<sub>29</sub>Mn<sub>17</sub>O<sub>34</sub>**

The new potassium manganate(II;III) was prepared from KN<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It crystallizes in the orthorhombic space group *Ima2* with  $a = 16.500(3)$  Å,  $b = 10.090(2)$  Å and  $c = 6.0800(12)$  Å.

The main feature of the structure are infinite chains of corner sharing MnO<sub>4</sub>-tetrahedra along the a-axis. The potassium atoms are located between the chains and built up a honeycomb like arrangement of rows that also run along the a-axis.

The magnetic susceptibility shows the same characteristics as Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The magnetism of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> is coined by the exchange interactions of two different Mn sublattices, which leads to a ferrimagnetic ordering at low temperatures. Because the charge ordering is not exactly known in K<sub>29</sub>Mn<sub>17</sub>O<sub>34</sub> fitting of the susceptibility was not possible in this work.

### **Rb<sub>11</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>**

The rubidium manganate(II,III) was synthesized from RbN<sub>3</sub>, RbNO<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. According to the X-ray single crystal analysis it crystallizes in the orthorhombic space group *F222* with the lattice parameters  $a = 12.219(2)$  Å,  $b = 20.180(4)$  Å and  $c = 43.712(9)$  Å.

Like in K<sub>29</sub>Mn<sub>17</sub>O<sub>34</sub> the structure consists of chains of distorted corner sharing MnO<sub>4</sub>-tetrahedra along a crystallographic axis which here is the c-axis. The rubidium atoms are also forming chains in a honeycomb like arrangement along the c-axis.

The magnetic susceptibility shows the characteristics of a one-dimensional infinite Heisenberg chain with antiferromagnetic coupling. Due to the lack of an exact model for the charge ordering within the chains it was not possible to fit the susceptibility.

### **Cs<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub>**

This new mixed-valent cesium manganate(II,III) has been obtained from CsN<sub>3</sub>, CsNO<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via the azide/nitrate-route. It crystallizes orthorhombic in the space group *C222* with  $a = 12.790(3)$  Å,  $b = 21.123(4)$  Å and  $c = 8.1787(17)$  Å.

This compound shows a close relation to Rb<sub>11</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>. The structure consists of chains of corner sharing MnO<sub>4</sub>-tetrahedra along the c-axis. Around these chains the cesium atoms form a honeycomb like framework.

The magnetic susceptibility of Cs<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub> is quite similar to the susceptibility of Rb<sub>11</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> and shows the characteristics of a one-dimensional infinite Heisenberg chain with antiferromagnetic coupling. Due to the lack of an exact model for the charge ordering within the chains it was not possible to fit the susceptibility.

## **Na<sub>6</sub>MnO<sub>4</sub>**

This new sodium manganate has been synthesized by high pressure - high temperature solid state reaction from Na<sub>2</sub>O and MnO at a pressure of 4 GPa and a temperature of 500 °C. The compound crystallizes hexagonal in the space group  $P6_3mc$  with lattice parameters  $a = 7,6631(2)$  Å and  $c = 5,9013(2)$  Å.

Na<sub>6</sub>MnO<sub>4</sub> is isotypic to Na<sub>6</sub>ZnO<sub>4</sub>. The main feature of the structure are isolated MnO<sub>4</sub>-tetrahedra, which are all slightly compressed along (001).

## **SnS**

The high pressure behaviour of  $\alpha$ -SnS was investigated up to a pressure of 15 GPa and temperatures up to 1200 °C. A p-T-phase diagram for the investigated region was established. After the experiments only  $\alpha$ -SnS was detected by x-ray diffraction measurements. No evidence was found either for the existence of a high pressure phase or the decomposition of SnS.

## **As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

Experiments with amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> were carried out up to pressures of 20 GPa and temperatures up to 850 °C. At room temperature the substance stayed amorphous up to 20 GPa. The samples also kept their amorphous nature in these experiments, where the temperature did not exceed 250 °C. At pressures of 6 GPa and temperatures over 400 °C As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> began to crystallize in the monoclinic structure type (auripigment), stable under ambient conditions. Pressures between 10 and 15 GPa and temperatures higher than 410 °C lead to the formation of a new phase. A LeBail-fit in the orthorhombic space group  $P222$  led to the following lattice constants:  $a = 10.522(2)$  Å,  $b = 10.045(2)$  Å and  $c = 8.591(2)$  Å. According to pure data quality an attempt to solve the crystal structure of that phase was not successful.

## **As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>**

High pressure and high temperature experiments with amorphous As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> were done up to a pressure of 20 GPa and temperatures up to 1000 °C. The behaviour of this compound is quite similar to the behaviour of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. The sample can not be crystallized by applying pressure alone without heating. This was shown by room temperature experiments up to 20 GPa. Low temperatures (< 275 °C) also did not lead to the crystallisation of the material. At 6 GPa temperatures of 400 °C are required for the crystallisation of auripigment. At 10 GPa and 500 °C a new high pressure phase occurs. Although the crystallinity of this phase was rather bad, it showed great similarity to the high pressure phase found for As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

## **Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

High pressure experiments with orthorhombic Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> were accomplished up to pressures of 29 GPa and temperatures up to 1700 °C. The starting phase is stable up to 6 GPa and 1240 °C. Between 10 and 15 GPa and temperatures between 780 and 1000 °C pressure induced amorphisation was observed. At temperatures above 1400 °C in the same pressure region the sample is melting.

## **Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>**

High pressure experiments with amorphous Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> were carried out up to 6 GPa and temperatures of 700 °C. In the whole examined pressure and temperature range the sample kept its amorphous nature.

## **Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>**

High pressure and high temperature experiments with Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in the pressure range of 2-29 GPa and temperatures up to 1200 °C showed the existence of a metastable new high pressure modification. This phase turns back into the orthorhombic standard modification upon heating and keeping at 200 °C for several hours. A possible indexing of this new phase was found in the orthorhombic crystal system with space group *Fdd2* and lattice parameters  $a = 13.1235(8)$  Å,  $b = 12.2147(8)$  Å and  $c = 8.7669(6)$  Å.

## **SnSe**

The behaviour of SnSe under pressures up to 20 GPa and temperatures up to 1235 °C was investigated. Starting at 10 GPa and 800 °C a new high pressure modification occurred. A single phase was received after an experiment at 20 GPa and 800 °C for 20 h. The structure solution was done from single crystal data. The compound crystallizes triclinic in *P1* with the lattice constants  $a = 8.139(2)$  Å,  $b = 8.146(2)$  Å,  $c = 8.540(2)$  Å,  $\alpha = 89.54(3)^\circ$ ,  $\beta = 90.43(3)^\circ$  und  $\gamma = 90.18(3)^\circ$ . According to the structure solution the composition of the compound slightly changed to Sn<sub>0.83</sub>Se.

The structure can be described in terms of a composite consisting of two subsystems. The so called host structure is built up of quadratic antiprisms. The channels in the host structure are filled with three-membered chains (Se-Sn-Se) in the form of a body-centered lattice, the so called guest structure.

## **As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

The investigation of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> at pressures up to 25 GPa and temperatures up to 1050 °C, lead to the discovery of two new metastable high pressure phases. The β-phase crystallizes monoclinic with space group *C2/m* and  $a = 13.476(5)$  Å,  $b = 3.7330(1)$  Å,  $c = 9.4641(3)$  Å and  $\beta = 95.198(2)^\circ$ .

The crystal structure is built up from zig-zag chains of edge-sharing AsSe<sub>6</sub>-oktahedra, on which another As is connected in a trigonal coordination. β-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> is isotypic with As<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, stable under ambient conditions.

For the γ-phase a proposed indexing is provided in the space group *R-3m* with the lattice parameters  $a = 7.091$  Å and  $c = 31.629$  Å. According to strong textural effects a structure solution of this phase was prevented. Temperature dependent diffraction measurements on both high pressure phases revealed a back transition to the monoclinic phase, stable under ambient conditions at 300 °C.

## **Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

Experiments with Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> were carried out up to pressures of 20 GPa and temperatures up to 1250 °C. At room temperature the orthorhombic standard phase is stable up to 20 GPa. Further, no changes are observed at a pressure of 6 GPa up to temperatures of 800 °C. At pressures of 10 and 15 GPa and temperatures of 770 rather 490 °C a new high pressure phase emerges. This phase was detected at 10 GPa up 1250 °C. An attempt to index this new high pressure phase was not successful.

## **Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>**

The behaviour of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> was studied up to pressures of 15 GPa and temperatures up to 1240 °C. Experiments at room temperature and 20 GPa showed no phase transition to a high pressure modification. As a result of an experiment at 3.5 GPa and 350 °C one got a mixture of the starting phase and an orthorhombic high pressure phase. This high pressure phase is isotypic with bismuthinite and stable up to 6 GPa and 925 °C. Around 10 GPa and 600 °C another high pressure phase occurs, which is stable up to 15 GPa and 1240 °C.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] D. Trinschek, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 133.
- [2] M. Sofin, E. M. Peters, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3708.
- [3] M. Sofin, H. U. Guedel, R. Bircher, E. M. Peters, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 3527.
- [4] M. Sofin, E. M. Peters, M. Jansen, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 1163.
- [5] M. Sofin, E. M. Peters, A. Jansen, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 339.
- [6] M. Sofin, *Dissertation*, Univ. Stuttgart **2003**.
- [7] B. Darriet, J. Galy, *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 1489.
- [8] A. Leclaire, J. Chardon, J. Provost, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 308.
- [9] P. Millet, L. Sabadie, J. Galy, J. C. Trombe, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 49.
- [10] M. S. Wickleder, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2011.
- [11] M. Johnsson, K. W. Tornroos, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 263.
- [12] J. P. Laval, L. Guillet, B. Frit, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 549.
- [13] S. Obbade, M. Huve, E. Suard, M. Drache, P. Conflant, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 91.
- [14] V. T. Avanesyan, V. A. Bordovskii, S. A. Potachev, *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *305*, 136.
- [15] J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 1499.
- [16] L. Nistor, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, V. Kahlenberg, H. Bohm, *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 281.
- [17] J. M. Kiat, P. Garnier, G. Calvarin, M. Pinot, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 490.
- [18] J. M. Kiat, P. Garnier, M. Pinot, *J. Solid State Chem.* **1991**, *91*, 339.
- [19] T. Atou, H. Faqir, M. Kikuchi, H. Chiba, Y. Syono, *Mat. Res. Bull.* **1998**, *33*, 289.
- [20] R. E. Dinnebier, S. Carlson, M. Hanfland, M. Jansen, *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 996.
- [21] W. Schlenk, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2840.
- [22] W. Johannes, *N. Jb. Miner. MH* **1973**, *7-8*, 337.
- [23] S. Block, *Acta Crystallogr.* **1978**, *34 Supp*, 316.
- [24] T. Suzuki, T. Yagi, S. Akimoto, *22nd High Pressure Conference, Japan, Abstract*, **8 1981**.
- [25] G. J. Piermarini, S. Block, *Rev. Sci. Instru.* **1975**, *46*, 973.
- [26] F. S. Cie, Software-Paket Stoe Stadi P, Darmstadt, **1999**.
- [27] JCDPS-ICDD, USA, PCPDFWIN 1.22; [www.icdd.com](http://www.icdd.com).
- [28] A. 4.06, raytest GmbH, Straubenhardt, Deutschland, **2005**.
- [29] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151.
- [30] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- [31] A. Lebail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mat. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447.
- [32] G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 357.
- [33] A. A. Coelho, Topas, General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, Version 3.0, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany, **2006**.
- [34] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210.
- [35] R. B. Von Dreele, C. Larson, (Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748), **2000**.
- [36] Diamond, - Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1a, Crystal Impact GbR, Bonn. K. Brandenburg, **1997-2005**.
- [37] B. AXS, *Programmpaket SMART Madison*, USA, 1998.

- [38] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1997**.
- [39] G. M. Sheldrick, U. Müller, SHELXL-97, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1997**.
- [40] J. P. Suchet, *Electrical Conduction in Solid Materials in International Series of Monographs in the Science of the Solid State*, B. R. Pamplin (Ed.), Oxford: Pergamon Press, **1975**.
- [41] L. J. Van Der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, *13*, 1.
- [42] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [43] A. Petrikaln, *Z. Physik* **1926**, *37*, 610.
- [44] C. S. Choi, E. Prince, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4510.
- [45] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *392*, 159.
- [46] B. Ruhemann, *Phys. Z.* **1935**, *36*, 590.
- [47] D. Jarosch, *Mineral. Petrol.* **1987**, *37*, 15.
- [48] E. Zintl, H. H. von Baumbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *198*, 88.
- [49] A. Klemenc, G. Ofner, H. Wirth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1951**, *265*, 220.
- [50] N. Barrier, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau, *J. Materials Chemistry* **2005**, *15*, 386.
- [51] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, T. Vogt, *J. Solid State Chem.* **1996**, *126*, 337.
- [52] G. Dittrich, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *368*, 262.
- [53] J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, *Rev. Chim. Miner.* **1984**, *21*, 435.
- [54] R. Hoppe, G. Brachtel, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *417*, 1.
- [55] M. Sofin, E. M. Peters, M. Jansen, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 1163.
- [56] W. I. F. David, J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, M. Thomas, *Rev. Chim. Miner.* **1983**, *20*, 636.
- [57] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 97.
- [58] E. Seipp, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *530*, 117.
- [59] P. Amann, B. M. Sobotka, O. Fastje, A. Moller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2579.
- [60] D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 245.
- [61] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *441*, 83.
- [62] E. Vielhaber, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *382*, 270.
- [63] D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51 b*, 711.
- [64] E. Vielhaber, R. Hoppe, *Rev. Chim. Miner.* **1969**, *6*, 169.
- [65] F. Liebau, *Structural Chemistry of Silicates*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1985**.
- [66] V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, V. N. Serezhkin, *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 1193.
- [67] G. Mieke, H. Graetsch, *Eur. J. Mineral.* **1992**, *4*, 693.
- [68] G. Mieke, H. Graetsch, O. W. Florke, H. Fuess, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 183.
- [69] SADABS: G. M. Sheldrick, Bruker AXS, Inc. Madison, WI (1998).
- [70] M. G. Barker, J. Fairhall, *J. Chem. Res.(S)* **1979**, 371.
- [71] W. Burow, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, *459*, 59.
- [72] A. Möller, *Chem. Mat.* **1998**, *10*, 3196.
- [73] W. Burow, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *467*, 158.
- [74] W. Burow, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1980**, *67*, 192.
- [75] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *417*, 35.
- [76] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 95.
- [77] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. B* **1991**, *47*, 192.
- [78] E. Vielhaber, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *338*, 209.

- [79] D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51 b, 917.
- [80] A. Möller, P. Amann, V. Kataev, N. Schittner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 890.
- [81] M. O'Keefe, B. G. Hyde, *Structure and Bonding* 61, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1985**.
- [82] A. C. T. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews, *Acta Crystallogr.* **1968**, A 24, 351.
- [83] W. D. Johnston, R. R. Heikes, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3255.
- [84] M. Jansen, F. M. Chang, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 490, 101.
- [85] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 399, 163.
- [86] J. P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 1.
- [87] G. Brachtel, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1977**, 64, 272.
- [88] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 468, 130.
- [89] G. Brachtel, N. Bukovec, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 515, 101.
- [90] G. Brachtel, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1976**, 63, 339.
- [91] G. Brachtel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 446, 64.
- [92] H. Rieck, R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 673.
- [93] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 408, 151.
- [94] R. O. J. P. Parant, M. Devalette, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* **1971**, 1.
- [95] F. Bertaut, P. Blum, *Phase Transition* **1954**, 38, 127.
- [96] J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, *Rev. Chim. Miner.* **1984**, 21, 435.
- [97] J. E. Greedan, N. P. Raju, I. J. Davidson, *J. Solid State Chem.* **1997**, 128, 209.
- [98] D. Fischer, (*Dissertation* Universität Gießen), **1991**.
- [99] G. Frisch, C. Rohr, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220, 135.
- [100] P. G. Gadd, H. U. Borgstedt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 527, 187.
- [101] R. Hoppe, F. Griesfeller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 440, 74.
- [102] R. Hoppe, H.-P. Müller, *Sol. State Ion.* **1990**, 43, 23.
- [103] R. Hoppe, G. Wagner, H. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 547, 188.
- [104] M. Schläger, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 882.
- [105] J. Köhler, (*Dissertation* Universität Gießen), **1984**.
- [106] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Interscience, New York, **1963**.
- [107] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, 10, 87.
- [108] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **1983**, 18, 461.
- [109] G. Srinivasan, M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* **1983**, 28, 1.
- [110] R. Hoppe, P. Kastner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 393, 105.
- [111] P. Kastner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 69.
- [112] *Solid State Chem. Proceed of the fifth Materials Research Symposium*, Vol. 364. NBS Sec. Publ., **1972**.
- [113] Anderson. S, A. Aström, J. Galy, G. Meunier, *J. Solid State Chem.* **1973**, 6, 187.
- [114] J. Galy, G. Meunier, S. Andersson, A. Aström, *J. Solid State Chem.* **1975**, 13, 142.
- [115] F. Liebau, H. Küppers, *Acta Crystallogr. B* **2002**, 58, 457.
- [116] P. E. Tomaszewski, *Phase Transitions* **1992**, 38, 127.
- [117] H. Wiedemeier, H. G. V. Schnering, *Z. Kristallogr.* **1978**, 148, 295.
- [118] T. Chattopadhyay, J. Pannetier, H. G. Von Schnering, *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, 47, 879.
- [119] H. G. Von Schnering, H. Wiedemeier, *Z. Kristallogr.* **1981**, 156, 143.
- [120] H. Wiedemeier, F. J. Csillag, *Z. Kristallogr.* **1979**, 149, 17.
- [121] T. Ito, N. Morimoto, R. Sadanaga, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 775.
- [122] E. J. Porter, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. -Dalton Trans.* **1972**, 1347.

- [123] N. Morimoto, *Miner. Journ.* **1954**, *1*, 160.
- [124] H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A -Inorganic Physical Theoretical* **1970**, 1800.
- [125] H. J. Whitfield, *J. Chem. Soc. -Dalton Trans.* **1973**, 1740.
- [126] P. Bonazzi, L. Bindi, V. Popova, G. Pratesi, S. Menchetti, *Am. Mineral.* **2003**, *88*, 1796.
- [127] Z. Johan, C. Laforet, P. Picot, J. Feraud, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **1973**, *96*, 131.
- [128] V. A. Kirkinsky, A. P. Ryaposov, V. G. Yakushev, *Chalcogenides of As, Sb and Bi under High Pressures*, pp. 108, Novosibirsk: Nauka, **1985**.
- [129] V. V. Struzhkin, M. I. Eremets, A. M. Shirokov, *Fiz. Tekhn. Vysokikh Davleny* **1991**, *1*, 43.
- [130] N. V. Timofeeva, G. Z. Vinogradova, E. M. Feklichev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1970**, *190*, 902.
- [131] N. L. Coleburn, J. W. Forbes, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 555.
- [132] R. Bunsen, *Lieb. Ann.* **1878**, *192*, 305.
- [133] W. Hofmann, *Z. Kristallogr.* **1935**, *86*, 225.
- [134] V. A. Kirkinskii, V. G. Yakushev, A. P. Ryaposov, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1968**, *4*, 613.
- [135] L. F. Lundegaard, R. Miletich, T. Balic-Zunic, E. Makovicky, *Phys. Chem. Miner.* **2003**, *30*, 463.
- [136] A. Grund, A. Preisinger, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 363.
- [137] E. A. Kravchenko, N. V. Timofeeva, G. Z. Vinogradova, *J. Mol. Struct.* **1980**, *58*, 253.
- [138] V. Kupcik, L. Vesela-Novakova, *Tsch. Min. Petr. Mitt.* **1970**, *14*, 55.
- [139] V. A. Kirkinskii, V. G. Yakushev, *Russ. J. Phys. Chem. A* **1974**, *48*, 27.
- [140] L. F. Lundegaard, E. E. Makovicky, T. Boffa-Ballaran, T. Balic-Zunic, *Phys. Chem. Miner.* **2005**, *32*, 578.
- [141] H. Putz, K. Brandenburg, Endeavour, Version 1.4, Crystal Impact GbR, Bonn, **2000-2006**.
- [142] A. Okazaki, I. Ueda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1956**, *11*, 470.
- [143] A. N. Mariano, K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* **1967**, *10*, 282.
- [144] G. Busch, C. Froehlich, F. Hulliger, *Helv. Phys. Acta* **1961**, *34*, 359.
- [145] O. Degtyareva, M. I. McMahon, R. J. Nelmes, in *Epdic 7: European Powder Diffraction, Pts 1 And 2, Vol. 378-3*, **2001**, p. 469.
- [146] M. McMahon, R. Nelmes, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 742.
- [147] A. L. Renninger, B. L. Averbach, *Acta Crystallogr.* **1973**, *B 29*, 1583.
- [148] A. A. Vaipolin, *Sov. Phys. Crystallogr. USSR* **1966**, *10*, 509.
- [149] V. A. Kirkinskii, A. P. Ryaposov, V. G. Yakushev, *Sov. Phys. Sol. State USSR* **1970**, *11*, 1923.
- [150] V. A. Kirkinsky, V. G. Yakushev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1968**, *182*, 1083.
- [151] N. V. Timofeeva, G. Z. Vinogradova, E. M. Feklichev, T. V. Semenenk, S. A. Dembovsk, Y. A. Kalashni, *Zh. Neorgan. Khim.* **1970**, *15*, 3391.
- [152] D. N. Nichols, D. S. Rimai, R. J. Sladek, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1979**, *24*, 243.
- [153] R. Ota, O. L. Anderson, A Pressure-Induced Phase Transition in As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Glass, *High-Pres. Res. Applications in Geophys*, eds. M. H. Manghnani and S. Akimoto, pp. 173-181. N.-Y., **1977**.
- [154] R. Zallen, R. E. Drews, R. L. Emerald, M. L. Slade, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *26*, 1564.
- [155] V. A. Kirkinsky, A. P. Ryaposov, V. G. Yakushev, *Fiz. Tverd. Tela, USSR* **1970**, *11*, 1923.
- [156] G. J. Carron, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 338.
- [157] S. A. Semiletov, *Kristallografiya* **1956**, *1*, 403.
- [158] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751.

- [159] N. W. Tideswell, F. H. Kruse, J. D. McCullough, *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 99.
- [160] E. Y. Tonkov, *Compounds and Alloys under High Pressure*, Gordon and Breach Science Publishers, **1998**.
- [161] S. A. Semiletov, *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk SSSR* **1954**, *10*, 74.
- [162] H. Lind, S. Lidin, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 47.
- [163] E. Gaudin, S. Jobic, M. Evain, R. Brec, *Mat. Res. Bull.* **1995**, *30*, 549.
- [164] M. M. Stasova, *Zhurnal Strukturnoi Khimii* **1967**, *8*, 584.
- [165] S. Nakajima, *J. Phys. Chem. Solids* **1963**, *24*, 479.
- [166] S. A. Semiletov, Z. G. Pinsker, *Doklady Akademii Nauk Sssr* **1955**, *100*, 1079.
- [167] A. A. Sher, I. N. Odin, A. V. Novoselova, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1986**, *31*, 764.
- [168] P. M. Imamov, S. A. Semiletov, *Soviet Physics Crystallography, Ussr* **1971**, *15*, 845.
- [169] M. M. Stasova, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1968**, *4*, 21.
- [170] V. M. Glazov, *Inorganic Materials* **1984**, *20*, 1068.
- [171] E. Y. Atabaeva, Bendelia.Na, S. V. Popova, *Soviet Physics-Solid State* **1973**, *15*, 3508.
- [172] E. Y. Atabaeva, S. A. Mashkov, S. V. Popova, *Kristallografiya* **1973**, *18*, 173.
- [173] E. S. Itskevich, E. Y. Atabaeva, S. V. Popova, *Soviet Physics-Solid State* **1964**, *6*, 1385.
- [174] L. F. Vereshchagin, E. S. Itskevich, *Soviet Physics-Solid State* **1964**, *6*, 2223.
- [175] V. G. Yakushev, V. A. Kirkinsky, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorgan. Mater.* **1974**, *10*, 1195.

## 7 Anhang

### 7.1 Danksagung

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. M. Jansen danke ich für die interessante Themenstellung und die ständige Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich:

Herrn Prof. Dr. Th. Schleid für die Anfertigung des Mitberichtes und Herrn Prof. Dr. P. Keller für die Übernahme des Amtes des Zweitprüfers, sowie Herrn Prof. Dr. D. Gudat für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes,

Herrn Dr. D. Fischer für seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und das Korrekturlesen dieser Arbeit,

Herrn Dr. P. Balog und Herrn F. Falkenberg für die Durchführung der Hochdruckversuche,

Frau K. Schunke für die Unterstützung bei den Synthesen und Messungen aller Art,

Herrn Dr. M. Schulz-Dobrick für die Einkristallmessungen und die Einführung in Shelx,

Herrn Dr. J. Nuß für Einkristallmessungen und die Hilfe bei Problemen der Einkristallstrukturanalysen,

Herrn Prof. Dr. S. van Smaalen für die Hilfe bei der Strukturlösung und Verfeinerung von Kompositkristallen,

Frau E.-M. Peters für die Durchführung diverser Einkristallstrukturanalysen,

Dr. Christian Oberndorfer für die TGA/DTA-Messungen,

Frau M.-L. Schreiber für die Elementanalytik,

Frau E. Brücher für die Messungen magnetischer Eigenschaften,

Meinen Laborkollegen Dr. Hanne Nuß, Alexandra Müller, Vania Todorova, Franziska Gruber, Dr. M. Schulz-Dobrick, Dr. Christian Oberndorfer, Dr. Timo Sörgel, Jakob Wilfert,

Volker Dietrich und Carsten Schmidt für hilfreiche Diskussionen und die nette Arbeitsatmosphäre,

und allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die freundliche Arbeitsatmosphäre.

## 7.2 Lebenslauf

### Persönliches

Name: Steffen Pfeiffer  
Geburtstag/-ort: 31.03.76 in Tübingen  
Familienstand: ledig  
Akad. Grad: Dipl.-Min.

### Schulbildung

1983-1987 Grundschule in Öschingen  
1987-1996 Quenstedt-Gymnasium in Mössingen  
Juni 1996 Abitur

### Zivildienst

1996-1997 Zivildienst bei der Körperbehindertenförderung Neckar-Alb e.V. in Mössingen

### Studium

1997-2004 Studium der Geologie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen bis zum Vordiplom. Danach Studium der Mineralogie mit Abschluss Diplom-Mineraloge (Juli 2004)  
Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. G. Nickel: „Untersuchungen zur Haftfestigkeit auf Zirkonoxid basierender Dentalkeramiken“

### Promotion

Seit 2004 Promotion in Anorganischer Chemie am Max-Planck Institut für Festkörperforschung in Stuttgart bei Prof. Dr. Dr. h. c. M. Jansen  
Titel: „Darstellung neuer Alkalioxomanganate über die Azid/Nitrat-Route und Hochdruck- Hochtemperaturuntersuchungen an Sulfiden und Seleniden von Elementen der 14. und 15. Hauptgruppe.“

### 7.3 Liste der Publikationen

S. Pfeiffer, M. Jansen: Synthesis, Crystal Structure and Properties of  $\text{RbMnO}_2$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2558-2562.

DOI: 10.1002/zaac.200700343

S. Pfeiffer, D. Fischer, M. Jansen: Synthesis and Properties of  $\text{Rb}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1673-1676.

DOI: 10.1002/zaac.200800170

S. Pfeiffer, M. Jansen: Synthesis, Crystal Structure and Properties of  $\text{Na}_2\text{MnO}_2$ , *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 211-215.

DOI: 10.1002/zaac.200800315

S. Pfeiffer, M. Jansen: Structure of Disodium Dimanganate(II),  $\text{Na}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ , *Z. Kristallogr. NCS.* **2009**, 224, 163-164.

DOI: 10.1524/ncrs.2009.0073

S. Pfeiffer, M. Jansen: High-pressure - High-temperature Synthesis of  $\text{Na}_6\text{MnO}_4$ . *Z. Naturforsch. B.* **2009**, 64b, im Druck

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich diese Dissertation unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel selbstständig angefertigt und bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Stuttgart, den 23.04.2009

Steffen Pfeiffer