

Dissertation ETH Nr. 12210

# COLTURE

**Ein Programm zur interaktiven Visualisierung  
von Festkörperstrukturen**

**sowie**

**Synthese, Struktur und Eigenschaften von binären und  
ternären Alkali- und Erdalkalimetallgalliden**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN

HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Patrick Hofmann

Dipl. Chem. ETH,

geboren am 26. Februar 1966

Bürger von Rüeggisberg, BE

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. R. Nesper, Referent  
Prof. Dr. M. Dobler, Korreferent

Zürich 1997

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitstitelaufnahme

**Hofmann, Patrick**

Colture.

Ein Programm zur interaktiven Visualisierung von Festkörperstrukturen sowie Synthese, Struktur und Eigenschaften von binären und ternären Alkali- und Erdalkalimetallgaliniden.  
ETH Zürich, Dissertation, 1997

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsschutzgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

ISBN 3-7281-2597-0

© 1997, vdf Hochschulverlag AG an der ETH Zürich, Zürich

*Meinen Eltern*



*“Die Philosophie steht geschrieben in dem grossen Buch, das uns fortwährend offen vor Augen liegt, dem Universum, aber man kann sie nicht begreifen, wenn man nicht ihre Sprache verstehen und die Buchstaben kennen lernt, worin es geschrieben ist. Es ist geschrieben in mathematischer Sprache, und die Buchstaben sind Dreiecke, Kreise und andere geometrische Figuren; ohne diese Mittel ist es dem Menschen unmöglich, ein Wort davon zu verstehen; es ist nur ein sinnloses Herumirren in einem finsternen Labyrinth.”*

*Galileo Galilei*



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	vii
<b>Abstract</b> . . . . .	xiii
<b>Teil I Colture — Ein Programm zur interaktiven Visualisierung von Festkörperstrukturen</b>	<b>1</b>
<b>1. Motivation und Einführung</b> . . . . .	<b>3</b>
<b>2. Evaluation und Implementation</b> . . . . .	<b>11</b>
2.1 Realisation und Programmaufbau . . . . .	11
2.2 Modulübersicht . . . . .	19
2.3 Programmtext und Programmierhilfen . . . . .	32
2.4 Anwendungsbeispiele . . . . .	33
2.5 Erreichte Ziele und Ausblick . . . . .	44
2.6 Publikationsliste COLTURE . . . . .	47
<b>Teil II Synthese, Struktur und Eigenschaften von binären und ternären Alkali- und Erdalkalimetallgalliden und -Indiden</b>	<b>53</b>
<b>3. Einführung</b> . . . . .	<b>55</b>
3.1 Alkali- und Erdalkalimetallgallide . . . . .	55
3.2 Das Zintl-Klemm-Busmann-Konzept . . . . .	56
3.3 Experimentelles Vorgehen: Synthesen und Ausgangssubstanzen . .	57
3.4 Analyse und Auswertung . . . . .	59
3.5 Kristallstrukturanalyse . . . . .	62

<b>4. Bekannte Phasen in den Systemen Erdalkalimetall/Gallium . .</b>	<b>65</b>
4.1 Einführung . . . . .	65
4.2 Magnesium–Gallium . . . . .	68
4.3 Calcium–Gallium . . . . .	72
4.4 Strontium–Gallium . . . . .	81
4.5 Barium–Gallium . . . . .	82
<b>5. Synthesen von ternären Phasen . . . . .</b>	<b>87</b>
5.1 Untersuchungen in den Systemen Erdalkalimetall/Li/Ga . . . . .	87
5.1.1 Bekannte Lithium–Gallium–Phasen . . . . .	87
5.1.2 Synthesen von ternären Erdalkalimetall–Lithium– Galliden	90
5.2 Untersuchungen in den Systemen Erdalkalimetall/Na/Ga . . . . .	108
5.2.1 Bekannte Natrium–Gallium–Phasen . . . . .	108
5.2.2 Synthesen von ternären Erdalkalimetall–Natrium– Galliden	110
5.3 Untersuchungen in den Systemen Erdalkalimetall/K/Ga . . . . .	116
5.3.1 Bekannte Kalium–Gallium–Phasen . . . . .	116
5.3.2 Synthesen von ternären Erdalkalimetall–Kalium–Galliden .	118
5.4 Untersuchungen in den Systemen Erdalkalimetall/Rb/Ga . . . . .	128
5.4.1 Bekannte Rubidium–Gallium–Phasen . . . . .	128
5.4.2 Synthesen von ternären Erdalkali–Rubidium– Galliden . .	129
5.5 Untersuchungen in den Systemen Erdalkalimetall/Cs/Ga . . . . .	132
5.5.1 Bekannte Cäsium–Gallium–Phasen . . . . .	132
5.5.2 Synthesen von ternären Erdalkalimetall–Cäsium–Galliden .	134
5.6 Zusammenfassung der Resultate . . . . .	137
<b>6. Binäre und pseudobinäre Alkalimetall–Gallide und –Indide . .</b>	<b>139</b>
6.1 Einführung . . . . .	139
6.2 Binäre und Pseudobinäre Synthesen . . . . .	140



<b>7. Strukturbestimmungen</b> . . . . .	151
7.1 Die Phase $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ . . . . .	151
7.1.1 Präparatives . . . . .	151
7.1.2 Kristallstruktur . . . . .	153
7.1.3 Überstruktur von $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ . . . . .	162
7.2 Die Phase $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$ . . . . .	175
7.2.1 Präparatives . . . . .	175
7.2.2 Kristallstruktur . . . . .	175
7.3 Die Phase $\text{K}_2\text{Ga}_3$ . . . . .	184
7.3.1 Präparatives . . . . .	184
7.3.2 Kristallstruktur . . . . .	184
7.4 Die Phase $\text{K}_2\text{InGa}_2$ . . . . .	194
7.4.1 Präparatives . . . . .	194
7.4.2 Kristallstruktur . . . . .	194
<b>Dankwort</b> . . . . .	211
<b>Lebenslauf</b> . . . . .	213



# Zusammenfassung

## Teil I

### **Colture — Ein Programm zur interaktiven Visualisierung von Festkörperstrukturen**

Teil 1 der vorliegenden Arbeit beschreibt die Entwicklung des Visualisierungsprogrammes COLTURE. Es handelt sich um ein Computerprogramm zur interaktiven Visualisierung, zur Modifikation und zum Vergleich dreidimensionaler Strukturen, das speziell für die Ansprüche des Festkörperchemikers konzipiert wurde und das einige wichtige Fähigkeiten besitzt, die in bisher keinem anderen Programm enthalten sind. Trotzdem wurde die Bedienung sehr einfach gehalten.

Der Programmentwicklung ging eine grundlegende Analyse der bestehenden Software, der gewünschten neuen Funktionalitäten, von Datenstrukturen und Benutzeroberfläche sowie der Basishardware voraus.

Die Wahl von Silicon Graphics Maschinen hat sich als ausserordentlich glücklich erwiesen, da diese Hardwarelinie offenbar immer stärkere Bedeutung in der Hochleistungsvisualisierung gewinnt (im neuen Visualisierungszentrum der ETH — VISDOME — wird seit kurzem die z. Z. leistungsfähigste Hardware dieses Herstellers benutzt).

Zu den grundlegenden Richtlinien und Ideen, die bei der Implementierung des Programmes berücksichtigt wurden, gehört nicht nur die Wahl der Entwicklungstools, sondern auch der Aufbau der notwendigen Datenstrukturen, der objektorientierte Ansatz und die sinnvolle Aufteilung des Programmtextes in Module. Die Datenstrukturen sind hierarchisch gegliedert, ebenso wie der Chemiker seine Strukturen versteht: Ausgehend von kleineren Einheiten (Atome, Bindungen)

werden zunehmende komplexere Verknüpfungsmuster gebildet, die im Sinne von Komplexen, Molekülen oder Clustern interpretiert werden können, die wiederum die noch komplexere Gesamtstruktur bilden. Dabei sind genau im Sinne des strukturechemischen Verständisprozesses logische Verknüpfungen bzw. deren Auflösung möglich, um die für die jeweilige Fragestellung wichtigen Baumuster herausarbeiten und unabhängig von anderen Strukturteilen behandeln zu können. Auf die hierzu notwendigen Programmmodule wird im einzelnen eingegangen, ebenso darauf, wie die Kommunikation zwischen den Modulen aufgebaut wird, wie die Interaktion mit dem Anwender vor sich geht und auf welche Weise die Schnittstelle zur Aufzeichnung von Animationen gelöst wurde. Auch die für die Darstellung verwendeten Grafikbibliotheken werden eingeführt. Einen tieferen Einblick in den hohen Leistungsstandard von COLTURE gibt die ausführliche Anleitung, die der Dissertation beiliegt. Das ursprüngliche Ziel, ein state-of-the-art Visualisierungsprogramm zu erstellen, ist offenbar bereits gelungen. Sehr praktische Gründe für diese Bewertung sind 1. die grosse Akzeptanz, die COLTURE nicht nur an der ETH, sondern auch bei externen Forschungsgruppen genießt. Darüber hinaus ist 2. der Modellbau fast völlig zum Erliegen gekommen, weil die guten Funktionalitäten des Programmes weit über das ursprüngliche Ziel, den Modellbau zu ersetzen, hinausgehen.

Als Beispiele hierzu werden Abbildungen aufgeführt, die mit der Hilfe von COLTURE für Publikationen erstellt wurden. Es handelt sich dabei ausschliesslich um Bildern von anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Nesper, die viele verschiedene Darstellungsmöglichkeiten von COLTURE illustrieren. Am Ende dieses Teils folgt eine Übersicht über die erreichten Ziele und ein Ausblick über die Pläne für die Weiterentwicklung des Programmes. Abschliessend folgt eine Liste mit Publikationen, bei denen COLTURE-Grafiken verwendet wurden. Natürlich wurden alle auch farbigen Grafiken, beziehungsweise alle Strukturbilder im zweiten Teil, mit COLTURE erstellt. Auch dadurch sollte sich ein recht guter Überblick über die diversen Darstellungsmodi des Programmes ergeben.

## Teil II

### Synthese, Struktur und Eigenschaften von binären und ternären Alkali- und Erdalkalimetallgalliden und -Indiden

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Synthese und der Charakterisierung von binären, pseudobinären und ternären Alkali- und/oder Erdalkalimetallgalliden und -indiden. Zum einen war über ternäre Gallide und Indide  $M_xM'_yX$  ( $M=Li-Cs$ ,  $M'=Ca-Ba$ ,  $X=Ga, In$ ) bisher wenig bekannt, doch wusste man aus Untersuchungen an entsprechenden Aluminiden, dass völlig neue Verbindungen und Strukturen durch unterschiedliche strukturdirigierende Komponenten  $M$  bzw.  $M'$  erhalten werden können.

Nach einem einführenden Kapitel, das Grundlagen der Synthesen und der Analysemethoden beschreibt, folgt eine Übersicht über die bekannten binären Erdalkalimetallgallide, die auf einer intensiven Literaturdurchsicht basiert.

Dabei werden Strukturen und elektronische Verhältnisse im Sinne lokaler Bindungskonzepte betrachtet. In den meisten Fällen zeigt sich dabei, dass die Verbindungen durchaus solchen lokalen Ansätzen genügen. Wichtig ist dabei, dass allfällige Mehrzentrenzustände erkannt und klassifiziert werden. Des Weiteren muss man wissen, dass Sextettkonfigurationen durchaus häufig in solchen Verbindungen gefunden werden. Insgesamt konnten die erst kürzlich an ausgewählten Siliciden, Aluminiden und Galliden quantenmechanisch gewonnenen Erkenntnisse erfolgreich angewandt werden. Dabei fallen auch einige ungewöhnliche Verbindungen wie  $Ba_{10}Ga$  auf, für die übersehene Heteroatome, beispielsweise Sauerstoff, postuliert werden.

In weiteren Kapiteln werden die Synthesen von ternären Verbindungen der Alkalimetalle mit Erdalkalimetallen und Gallium sowie deren Resultate vorgestellt. Für jedes Alkalimetall wurden Ansätze mit den röntgenografisch unterscheidbaren Erdalkalimetallen sowie Gallium durchgeführt. Jedes Kapitel beginnt mit einer Übersicht der bekannten Alkalimetallgallide, danach sind die Synthesen und

die Resultate ausführlich abgehandelt. Bei den Synthesen wurde üblicherweise eine grosse Anzahl von Tests im ganzen Bereich des Gibbs'schen Phasendreiecks ausgeführt. Neue Verbindungen sind in diesen Teilen jeweils erwähnt, die ausführlichen Daten der Strukturbestimmungen sind aber erst in einem späteren Kapitel zu finden. Die Beschreibung der Synthesen geht vor allem auf die generell auftretenden Probleme ein, die hauptsächlich auf die verwendeten Alkalimetalle, sowie die sehr grosse Reaktivität der Produkte zurückzuführen sind. Es war kaum möglich, neue Phasen rein zu erhalten. Aus diesem Grund konnten auch sehr wenige stoffspezifische physikalische Eigenschaften gemessen werden. Insgesamt wurden die ternären Systeme  $M'/Li/Ga$  ( $M'=Mg, Ca, Sr, Ba$ ),  $M'/Na/Ga$  ( $M'=Ca, Sr, Ba$ ),  $M'/K/Ga$  ( $M'=Mg, Sr, Ba$ ),  $M'/Rb/Ga$  ( $M'=Mg, Ca, Ba$ ) und  $M'/Cs/Ga$  ( $M'=Mg, Sr$ ) untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass nur in den Li-Systemen ternäre Phasen erhalten werden; in den anderen tritt eine deutliche Dominanz der binären Erdalkalimetallgallide gegenüber binären und ternären Alkalimetallverbindungen auf.

Danach wurden Versuche unternommen, binäre und pseudobinäre Phasen mit Alkalimetallen und Gallium oder Indium herzustellen. Dabei lag das Synthesziel jeweils im Bereich der 2:3-Zusammensetzungen, die seit den ersten Untersuchungen in den sechziger Jahren immer wieder postuliert, aber nie kristallin gefunden wurden, obwohl DT-Analysen ihre Existenz bereits vermuten liessen. Trotz der schon erwähnten Schwierigkeiten bei Synthese und Analyse konnten mehrere der historischen Ergebnisse zum Teil bestätigt bzw. endgültig verworfen werden. Einerseits wurde verifiziert, dass  $Rb_2Ga_3$  nicht existiert, andererseits wurden sehr viele Indizien auf die Existenz von  $Cs_2Ga_3$  gefunden. Leider war es in keinem Fall möglich, Einkristalle zu finden. Die Pulveraufnahmen der Kalium-Indium-Proben lieferten immer wieder Hinweise auf das Auftreten von  $K_2In_3$ , auch hier konnten aber nie Einkristalle isoliert werden.

Vor allem über Kristallstrukturanalysen wurden alle neu gefundenen Phasen strukturell charakterisiert.

Die Verbindung  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$  kristallisiert in einer orthorhombischen Zelle in der Raumgruppe  $Cmcm$  mit den Achslängen 9.2656, 16.033 und 39.017Å. Eine auf Präzessionsaufnahmen festgestellte und in der Folge auch diffraktometrisch vermessene 12-fache Überstruktur der orthorhombischen Zelle konnte trotz grosser Anstrengungen bisher nicht aufgelöst werden. Immerhin konnte ein sinnvolles Strukturmodell auf der Basis der gefundenen unterbesetzten Galliumlagen hergeleitet werden. Es sei darauf hingewiesen, dass die Überstrukturzelle der Verbindung zu den grössten bisher bei intermetallischen Phasen gefundenen gehört.

Eine weitere Lithium enthaltende Phase ist  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$ . Diese Verbindung tritt in der Raumgruppe  $P6_3mc$  mit den Abmessungen  $a=9.857$  und  $c=6.795\text{Å}$  auf. Sie enthält flächenverknüpfte Bariumoktaeder und Tetraedersterne aus Gallium und Lithium. Eine anscheinend unterbesetzte Galliumlage konnte durch einen Zwillingsansatz verstanden werden. Die Verfeinerung eines Sauerstoffatoms in den "leeren"  $\text{Ba}_6$ -Oktaedern der ansonsten gut bestimmten Struktur gibt eine Besetzung von einem Sauerstoff in jeden siebten Oktaeder. Damit bleibt unklar, ob es sich um eine der interessanten Heteroatom-stabilisierten Verbindungen handelt oder nicht.

Die binäre Phase  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  ist isotyp zu den bereits bekannten analogen Rubidium- und Cäsiumindiden ( $I4/mmm$ ,  $a=6.151$ ,  $c=14.816\text{Å}$ ). Obwohl bei der Strukturbestimmung immer mehrere grosse Restelektronendichten auftauchen, konnte die Struktur dank einem Domänenmodell gelöst werden. Diese Verbindung wurde seit den sechziger Jahren mehrmals postuliert und wieder verworfen. Sie wurde nun endgültig strukturell charakterisiert. Das Domänenmodell gibt Hinweise auf eine Sauerstoffkontamination an den Domänengrenzflächen, was gut mit der extremen Oxidationsempfindlichkeit der Phase in Einklang zu bringen ist.

Schliesslich konnte eine neue pseudobinäre Phase mit der Summenformel  $\text{K}_2\text{InGa}_2$  charakterisiert werden. Sie kristallisiert in der Raumgruppe  $P4_2/ncm$ , wegen des Gallium-Indium-Austauschs vergrösserte sich die Zelle ( $a=9.004$ ,  $c=15.502\text{Å}$ ). Der geordnete Ersatz von Gallium durch Indiumatome führt zu sichtbaren Span-

nungen in der Struktur, die sich u. a. durch eine grosse Aufweitung der ab-Ebene zeigen.

In einigen Ansätzen mit Kalium und Indium konnten aus Synthesen in Stahlpullen bei hohen Temperaturen schöne Kristalle (Raumgruppe  $Pnma$ ,  $a=15.942$ ,  $b=32.539$  und  $c=18.812\text{\AA}$ ) isoliert werden, die nur in Spuren auftraten. Röntgenografische Untersuchungen bestätigten eine neue Phase, in der jedoch sehr kurze Indium-Indium-Abstände aufzutreten schienen. Elementaranalysen an wenigen Einkristallen zeigten dann, dass bei der Synthese Nickel aus dem Tiegelmaterial mit den Edukten reagiert hatte. Schliesslich konnte die Summenformel zu  $K_{10}In_{10}Ni$  bestimmt werden. Erst nach der kompletten Charakterisierung der Verbindung wurde bekannt, dass diese Phase kurze Zeit vorher von einer anderen Arbeitsgruppe schon publiziert worden war.

Insgesamt zeigen die Resultate aus dem zweiten Teil der Arbeit, dass sich offenbar, abgesehen von Lithium, das ja kein typisches Alkalimetall ist, keine ternären Phasen bilden. Es wurde mit  $K_2Ga_3$  auch eine neue binäre Randphase gefunden. Der Erfolg bei den ternären Lithiumverbindungen hat offenbar verschiedene Gründe, von denen aber der gemeinsame Aufbau von Li/Ga-Netzwerken als wichtig erkannt wurde. In diesem Bereich und bei den pseudobinären Ga/In-Verbindungen liegt sicher noch Raum für weitere lohnenswerte Experimente.



# Abstract

## Part I

### **Colture — A program for the interactive visualisation of solid state structures**

Part 1 of this thesis describes the development of the visualisation program COLTURE. It is a computer program for the interactive visualisation, manipulation, modification and comparison of three dimensional models of solid state structures, which has been designed especially for the requirements of the solid state chemist, and includes several features that can not be performed by any other program. Nevertheless it is very easy and sophisticated to use.

Prior to the development of the program a detailed analysis was undertaken, of existing software, desired functionalities, of data structures and user interface issues as well as of the hardware possibilities. The choice of Silicon Graphics computers has turned out to be very fortunate because just these have gained more and more importance in high performance visualisation (the novel visualisation center of ETH — VISDOME — utilizes the hitherto fastest machine of this manufacturer in this field).

The basic guidelines and ideas which had to be considered during the development of the program concern not only the development tools but also the generation of reusable and extensible data structures and an object-oriented model, and a reasonable partitioning of the program text. The data is structured in a hierarchical way just like the chemist does it with his structures: Starting from small units (atoms, bonds) more and more complex linkages can be set up which can be interpreted as complexes, molecules or clusters. These finally form the even

more complicated general structure. Some very practical experiences show that the original aim of generating a state-of-the-art visualisation program is already reached: 1. the acceptance of the program and the generated pictures is very high, not only inside ETH, but also by external groups. 2. model building has completely vanished, because the excellent featureset of COLTURE surpasses the primary aim to replace the building of models by far.

Representativ pictures from publications which have been worked out using COLTURE are displayed. These, and the figures in the second part of this thesis, show a wide range of the possibilities of the program. In addition some publications are listed which are known to include pictures generated with the aid of COLTURE. Eventually some possible future extensions are discussed.

## **Part II**

### **Synthesis, structure and properties of binary and ternary alkali- and alkalineearth metal gallides and indides**

The second part starts with a short introduction explaining the basics of the used synthetic and analytical methods, followed by a review of known binary alkaline earth metal gallides.

Not very much is known about ternary gallides and indides  $M_xM'_yX$  ( $M=Li-Cs$ ,  $M'=Ca-Ba$ ,  $X=Ga, In$ ). Investigations of corresponding aluminides systems however have shown that essentially new compounds and structures may be found by using the structure directing influence of the  $M$  and  $M'$  components. For the binary gallides structures and local chemical bonding concepts are correlated revealing that such compounds can be understood in relative simple terms. It is important to note that multicenter bonding has to be considered and that sextett

configurations and free electron pairs are frequent features in such intermetallics. Some compounds which cannot be understood in such terms like  $\text{Ba}_{10}\text{Ga}$  are doubtful in that sense that they may contain extra heteroatoms like oxygen. The geometric investigations reveals a lot of suitable octahedral holes.

In the experimental part the synthesis in the ternary systems  $\text{M}'/\text{Li}/\text{Ga}$  ( $\text{M}'=\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ),  $\text{M}'/\text{Na}/\text{Ga}$  ( $\text{M}'=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ),  $\text{M}'/\text{K}/\text{Ga}$  ( $\text{M}'=\text{Mg}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ),  $\text{M}'/\text{Rb}/\text{Ga}$  ( $\text{M}'=\text{Mg}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ) und  $\text{M}'/\text{Cs}/\text{Ga}$  ( $\text{M}'=\text{Mg}$ ,  $\text{Sr}$ ) are presented. Most of the samples are extremely reactive and sensitive to traces of air and moisture. That is one reason why only very few pure phases have been synthesized. Except for lithium in most of the alkali metal systems no ternary phases have been found, which is traced back to the predominant stability of the binary alkaline earth metal gallid compounds.

In addition, experiments to investigate new binary and pseudobinary phases with partial gallium exchange by indium have been carried out. Emphasis has been laid on the 2:3 stoichiometry of alkali metal and gallium or indium, because quite recently several new discoveries in this field have been reported. While  $\text{Rb}_2\text{Ga}_3$  definitely is not existent, fine powders of  $\text{K}_2\text{In}_3$  and  $\text{Cs}_2\text{Ga}_3$  have been synthesized.  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  was investigated by single crystal X-Ray diffraction ( $a=6.151$ ,  $c=14.816\text{\AA}$ ,  $I4/mmm$ ). Some spurious traces of electron density have unfolded to a second structure image which is shifted with respect to the main structure. A domain model describes this observation. At the domain boundaries oxygen impurities may trigger the dislocations.

Two novel ternary lithium gallides have been synthesized and characterized:

$\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$  crystallizes with the orthorhombic space group  $Cmcm$  with unit cell dimensions of  $a=9.2656$ ,  $b=16.033$  and  $c=39.017\text{\AA}$ . Precession photographs of crystals of this phase show weak superstructure reflections, which were measured on an IPDS diffractometer. These lead to a twelve times larger superstructure and thus to one of the largest unit cells hitherto known for intermetallic phases. In spite of extensive efforts, the 6\*2 times superstructure could not be solved

during the present work, however, a possible model was derived and is explained in detail.

A second new lithium containing phase is  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$ . This compound crystallizes in the space group  $P6_3mc$  with  $a=9.857$  and  $c=6.795\text{\AA}$ . Main building blocks are face sharing Barium octahedra and tetrahedral stars made up of Gallium and Lithium.

The last new compound is the pseudobinary phase  $\text{K}_2\text{InGa}_2$  ( $P4_2/nm$ ,  $a=9.004$ ,  $c=15.502\text{\AA}$ ). The prolongation of the  $a$ - and  $b$ -axis with respect to known 2:3-phases can be accounted for by a distortion model.

In experiments carried out with indium and potassium in order to get  $\text{K}_2\text{In}_3$ , neat crystals were found, which were thoroughly characterized and found to be the intermetallic phase  $\text{K}_{10}\text{In}_{10}\text{Ni}$ . The educts had obviously reacted with nickel, a component of the ampoule. Unfortunately it turned out that this phase had been found quite recently by another research group.

In conclusion, it has been found, that there are no ternary gallides of the heavier alkalimetals in the investigated systems. The success with ternary lithium gallides may be due to the fact that there are common frameworks formed by lithium and gallium. Some future potential is seen in this field, and for the pseudobinary gallide-indides.

**Teil I**

**Colture — Ein Programm zur  
interaktiven Visualisierung von  
Festkörperstrukturen**



# 1. Motivation und Einführung

Vor rund fünf Jahren waren auf dem Markt fast keine kommerziellen und nur wenige frei verfügbare Programme erhältlich, die es dem Festkörperchemiker erlaubten, Strukturen in einer dem damals aktuellen Stand der Grafikhardware entsprechenden Art zu visualisieren und zu manipulieren. Obwohl schon in den 80er Jahren beachtliche Entwicklungen in dieser Hinsicht stattgefunden hatten, war das Ziel, Strukturdarstellungen zu erzeugen und zu manipulieren wie beim Modellbau noch lange nicht erreicht worden. Ohne die Nützlichkeit von Strukturmodellen in Frage stellen zu wollen, ist klar, dass ihre Verwendung auch erhebliche Nachteile mit sich bringt:

1. Die Modelle sind schwierig herzustellen.
2. Fehler beim Bau treten häufig auf, insbesondere dann, wenn chirale Teile falsch eingebaut werden.
3. Der Aufwand steigt mit der Grösse der Modelle enorm an.
4. Der Modelltypus, beispielsweise Kugel–Stab–, Packungs– oder PolyedermodeLL, muss von vornherein festgelegt werden, obwohl zu diesem Zeitpunkt meist noch nicht klar ist, welches der für die Fragestellung am besten geeignete Typus ist.
5. Verschiedene Modelltypen können in der Regel aus technischen Gründen nicht miteinander kombiniert werden.
6. Skalierungen und Verzerrungen sind nur in Spezialfällen, so etwa bei elastischen Modellen, möglich.
7. Die Kombination von Modellen mit gemessenen und berechneten Grössen wie Elektronendichten, Orbitalen, Hybriden oder gar der Elektronenlokalisierungsfunktion  $ELF$  [1, 2] sind nur mit künstlerischem Geschick möglich.

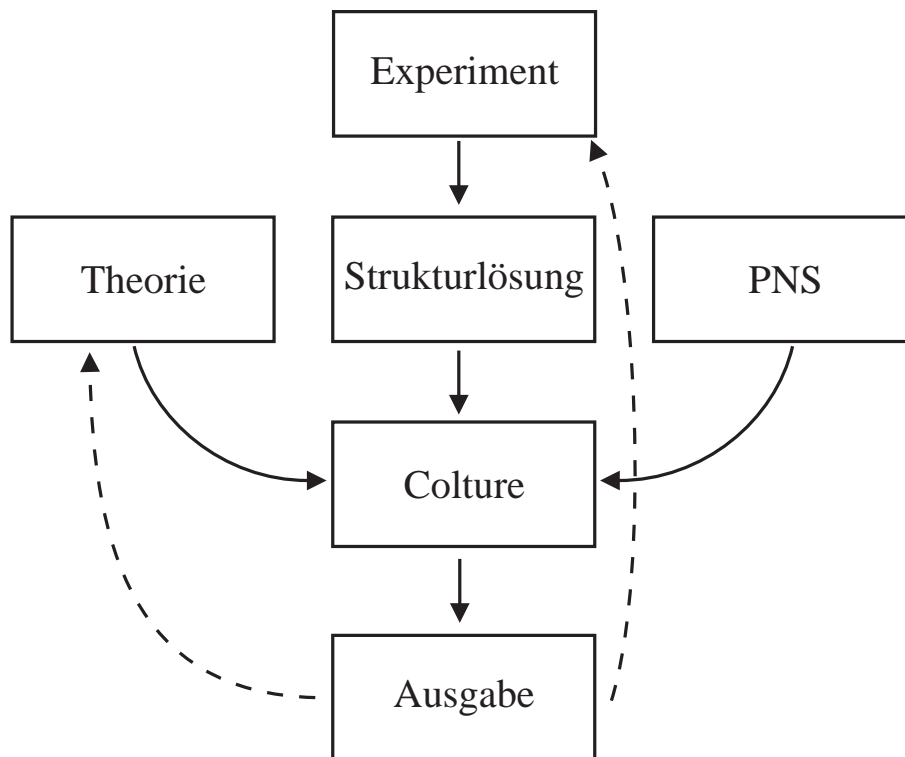
8. Die Korrelation mit Minimal-, bzw. Knotenflächen ist wegen der komplizierten Topologie der letzteren praktisch unmöglich.
9. Die Überlagerung verschiedener Strukturen zu Vergleichszwecken ist praktisch nicht durchführbar.
10. Das Suchen auffälliger Lücken ist zwar möglich, aber systematisch über einen grösseren Atomverband nicht einfach. Meist entscheidet die Vorstellungskraft des Betrachters über Erfolg oder Misserfolg.
11. Transport und Präsentationsmöglichkeiten sind sehr eingeschränkt.
12. Die Herstellung von Animationen ist äusserst aufwendig, und nur unter Einbezug von Trickstudio-Technik durchführbar.

Die Entwicklung von COLTURE sollte alle diese Einschränkungen aufheben und mit den positiven Möglichkeiten von Modellen kombinieren, sowie deren dreidimensionale Manipulation erlauben. Insbesondere das Erstellen von Filmen mittels Serien von Einzelbildaufnahmen, das Einbinden von Daten aus für den Festkörperchemiker relevanten experimentellen und theoretischen Methoden, und die Unterstützung für die von Nesper [3, 4] und von Schnering [5] eingeführten periodischen Knotenflächen (PNS, periodische Nodalflächen) waren zu realisieren. Des weiteren waren die Benutzerschnittstellen der wenigen vorhandenen Programme meist so schlecht, dass man keinesfalls von leicht bedienbaren Paketen sprechen konnte. Normalerweise waren die Programme im besten Fall über in einem Unix-Terminalfenster einzutippende Kommandos bedienbar, im schlechtesten Fall über Steuerungsdateien in kryptischen Formaten. Aus diesen Gründen kam es zur Entwicklung des in dieser Arbeit vorgestellten Programmes COLTURE.

Das Projekt sollte es also auch erlauben, die vielen bereits bestehenden Programme weiter zu benutzen, indem Schnittstellen dafür bereitgestellt oder die Programme direkt eingebunden würden. Des weiteren wurde Wert auf eine moderne Art der Benutzerführung mittels umfangreicher Fenstertechnik — mit Reglern,



Knöpfen und anderem mehr — gelegt. Darüber hinaus sollte eine Verbindung mit einer programmierbaren Bildplatte zur Aufzeichnung von Videofilmen für Präsentationen und ähnliche Zwecke dazukommen. Die Bilder für diese Aufnahmen sollten mit einer Kommandosprache erstellt werden können, die in etwa dieselben Manipulationen ermöglichen sollte wie die Bedienung des Programmes “von Hand”, also mit Maus und Tastatur. Für die Darstellung der mittels rechnerischen Methoden erhaltenen Resultate und die PNS sollten dreidimensionale Raster von skalaren Werten eingelesen und zusammen mit Strukturinformationen visualisiert werden können. Alle diese Anforderungen sind im stark vereinfachten Diagramm in Abbildung 1.1 übersichtlich dargestellt und im folgenden etwas genauer erläutert.



**Abb. 1.1:** Vereinfachte Übersicht über den Datenfluss bei der Arbeit mit COLTURE.

## Theorie

In der hiesigen Arbeitsgruppe werden zur rechnerischen Analyse von Strukturen vor allem zwei Methoden (Linear Muffin Tin Orbital, *LMTO* [6–8] und Extended Hückel Molecular Orbitals, *EHMO*) angewandt, die in mehrere Untergruppen je nach verwendeter Näherung aufgeteilt werden können. Die für diese Berechnungen verwendeten Programme *EHMACC* [9], *EHPC* [10] und *TB-LMTO-ASA* [11] liefern Daten, die unter anderem für die Darstellung der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion *ELF* [1, 2], zur Berechnung der Zustandsdichte DOS (Density of States) oder der Kristall-Orbital-Überlappungspopulation COOP (Crystal Orbital Overlap Population [12]) dienen können. Während die Resultate aus den letzteren zwei Methoden in Form von zweidimensionalen Plots durchaus interpretierbar sind, kann es vor allem für das Verständnis der Bindungsverhältnisse von Nutzen sein, wenn die *ELF* als dreidimensionale Isofläche in einer Struktur dargestellt werden kann.

Aus diesem Grund sollte COLTURE die Daten aus diesen Programmen lesen und darstellen können. Dazu wurden die Rechenprogramme so angepasst, dass alle dasselbe Format zur Ausgabe der Daten benutzen <sup>1</sup>.

## Strukturlösung

Die Daten aus Strukturlösungen und Röntgenstrukturmessungen sollten ebenfalls mit COLTURE dargestellt werden können. Für die Darstellung der Struktur an sich, das heisst der Atome und Bindungen, gibt es schon lange diverse Pakete wie *Atoms* [13], *Diamond* [14] oder auch *ORTEP* [15, 16], um nur einige zu nennen.

---

<sup>1</sup> Es wurde entschieden, das Format von *Iris Explorer*<sup>TM</sup> zu benutzen, da dieses alle wesentlichen notwendigen Informationen enthielt und weil die Daten dann nicht nur mit COLTURE, sondern auch mit dem Programm *Explorer* dargestellt werden konnten. Dieses Paket wurde bis und mit der Version 2.3 von Silicon Graphics vertrieben, welche die Rechte später an die Numerical Algorithms Group, NAG, verkaufte. Diese Firma hat *Explorer* inzwischen weiterentwickelt, die aktuelle Version des Paketes ist 3.1

---

Jedoch fehlten jedem dieser Programme mehrere der vom Festkörperchemiker gewünschten Manipulationsmöglichkeiten. So ist es beispielsweise in *Atoms* nicht möglich, transparente Koordinationspolyeder darzustellen, mit *ORTEP* können überhaupt keine Polyeder dargestellt werden, ausserdem ist die Steuerung von *ORTEP* ein klassisches Beispiel für ein Programm aus den Urzeiten der Computergrafik. *Diamond* hingegen ist ein Windows basiertes Programm das erst seit kurzem erhältlich ist, und viele Möglichkeiten hat, die auch *COLTURE* bietet. Andererseits ist die Bedienung des Programmes so unübersichtlich, dass die Einarbeitungszeit sehr viel grösser ist als bei *COLTURE*.

Da die in der Gruppe verwendeten Programmpakete bestimmte Formate zum Einlesen und zur Ausgabe von Strukturinformationen verwendeten, wurde auch für *COLTURE* dasselbe Format gewählt, das sogenannte “*str*-Format”. Neben den aus der Strukturlösung erhaltenen Daten sollten aber auch Elektronen- und Restelektronendichten eingelesen werden können, was bei — in anorganischen oder intermetallischen Verbindungen häufig vorkommenden — Misch- oder Unterbesetzungen für das Verständnis oft hilfreich ist. Diese Information konnte durch Umwandlung der Messdaten in das schon erwähnte *Iris Explorer*<sup>TM</sup>-Format ebenfalls erhalten werden. Zur Transformation der  $F_o$  und  $F_c$  Werte aus Röntgenstrukturmessungen und Lösungsmodellen wurde das Programm *fsFour3D* aus dem *Phases*-Paket [17] benutzt. Genau wie auch andere Pakete wurde dieses auch benutzt, bevor *COLTURE* verfügbar war und musste nur leicht angepasst werden.

## Periodische Knotenflächen PNS

Bei den periodischen Nodal- oder Knotenflächen handelt es sich um teilweise den Minimalflächen ähnliche, gekrümmte, raumteilende Flächen, die mit wenigen, für eine bestimmte Raumgruppe charakteristischen, Reflexen erzeugt werden können [3–5, 18–20]. Diese Flächen werden zusammen mit Kristallstrukturen dargestellt und helfen gerade bei komplexen Atomanordnungen oft, diese besser

oder überhaupt erst zu verstehen <sup>2</sup>. Die Programme zur Generierung der Knotenflächen <sup>3</sup> haben die Fähigkeit, Dateien sowohl im *Iris Explorer*<sup>TM</sup>- wie auch im *str*-Format auszugeben.

## Colture

An dieser Stelle soll zuerst erläutert werden, wie es zum Namen des Programmes kam. Es handelt sich dabei um ein Kunstwort, das aus den zwei englischen Wörtern “Color” und “Structure” zusammengesetzt ist, COLTURE soll also Strukturen in Farbe darstellen können. Das Programm COLTURE sollte die Möglichkeiten bieten, alle bisher genannten Daten auf eine Art und Weise einzulesen und zu verarbeiten, die es dem Benutzer bequem und schnell erlaubt, die Darstellungen zu manipulieren. Dazu sollte eine möglichst intuitiv bedienbare Benutzeroberfläche geschaffen werden, die verschiedenste Ansichten und Veränderungen der Darstellungsparameter erlaubt. Zudem sollten auf eine möglichst interaktive Weise Bindungen und Koordinationspolyeder erstellt werden können. Da beim Beginn des Projektes nur ein Rechnerhersteller genügend schnelle Grafikmaschinen anbieten konnte, wurde entschieden, die Realisation von COLTURE vorerst auf diese Rechnerarchitektur zu beschränken. Trotzdem sollte der Gedanke der Portierung auf Rechner anderer Hersteller bei der Realisierung des Projektes berücksichtigt werden.

---

<sup>2</sup> So ist es zum Beispiel möglich, für einen Zeolithen eine Knotenfläche so zu generieren, dass das Gerüst und die Hohlräume in zwei perfekt voneinander getrennte Teilräume aufgeteilt werden [21].

<sup>3</sup> Verwendet werden hauptsächlich zwei Pakete, das eine, *pns*, hat eine kommandozeilenorientierte Schnittstelle und wird nicht mehr oft verwendet, da dessen Funktionalität inzwischen in *WStr3* [22] implementiert und stark erweitert wurde.

## Ausgabemechanismen

Ein wichtiger Punkt bei der Ausgabe war die Ansteuerung der im Arbeitskreis vorhandenen Videoanlage, denn obwohl die damals aktuelle Grafikhardware schon recht schnell war, gab es Fälle, bei denen Echtzeitvisualisierung – davon spricht man ab etwa 25 Bildern pro Sekunde – schlicht nicht möglich war. Zudem war und ist für Präsentationen das Medium Video besser geeignet, einerseits deshalb, weil die Nachbearbeitung von Animationen mittels Schnittechnik für hohe Filmqualität unerlässlich ist, andererseits weil die zum Abspielen (und eventuell zur Grossleinwandprojektion) eines Videos benötigte Infrastruktur vielerorts vorhanden ist, ganz im Gegensatz zu Hochleistungsgrafikrechnern. Natürlich war auch die Ausgabe von Bildern in verbreiteten Grafikformaten notwendig, damit die Darstellungen für Veröffentlichungen jeder Art in Textverarbeitungs- oder Grafikprogramme eingelesen werden konnten. Bei der Vielfalt der Möglichkeiten war es allerdings notwendig, eine Auswahl zu treffen. Wegen der guten Verfügbarkeit von Bildbearbeitungsprogrammen auf den Silicon Graphics Rechnern wurde als eines der Formate das SGI-RGB-Format gewählt. Als zweites Format wurde wegen der vielgelobten Portierbarkeit Adobe's Postscript ausgewählt, dies nicht zuletzt auch wegen der Unterstützung dieses Formates durch *OpenInventor*<sup>4</sup>. Schliesslich kam die Ausgabe der eingelesenen und bearbeiteten Daten in einem binären Format hinzu. Dieses sollte zur Speicherung aller für die Darstellung einer mit COLTURE erstellten dreidimensionalen Repräsentation einer Verbindung wichtigen Daten dienen, mit dem Zweck, die vorgenommenen Änderungen dauerhaft zu sichern und zu einem späteren Zeitpunkt weiter zu bearbeiten.

---

<sup>4</sup> Die Version 1.1 von *OpenInventor* erlaubte auch die Ausgabe von vektororientiertem Postscript, was vor allem wegen des Speicherplatzbedarfs als Pluspunkt betrachtet wurde. Leider wurden diese Möglichkeiten in späteren Versionen der Grafikkbibliothek entfernt, und sind erst seit kurzem von Drittanbietern erwerbbar, in Form von Erweiterungsbibliotheken für *OpenInventor*.



## 2. Evaluation und Implementation

### 2.1 Realisation und Programmaufbau

Nachdem die Entscheidung für eine Lösung auf Basis von Silicon Graphics Computern gefallen war, wurde die zur Verfügung stehende Software wie Übersetzer, Bibliotheken und vieles andere mehr genau geprüft. Es drängte sich die Benutzung der Programmiersprachen *C* [23, 24] und *C++* [25] auf, unter Verwendung des *Motif*<sup>TM</sup>-Toolkits [26]<sup>1</sup> zur Erstellung der Benutzeroberfläche und der Grafikbibliotheken *OpenGL*<sup>TM</sup> [31] und *OpenInventor*<sup>TM</sup> [32, 33]<sup>2</sup> für die Ausgabe der 3D-Modelle auf dem Bildschirm.

#### Allgemeine Randbedingungen

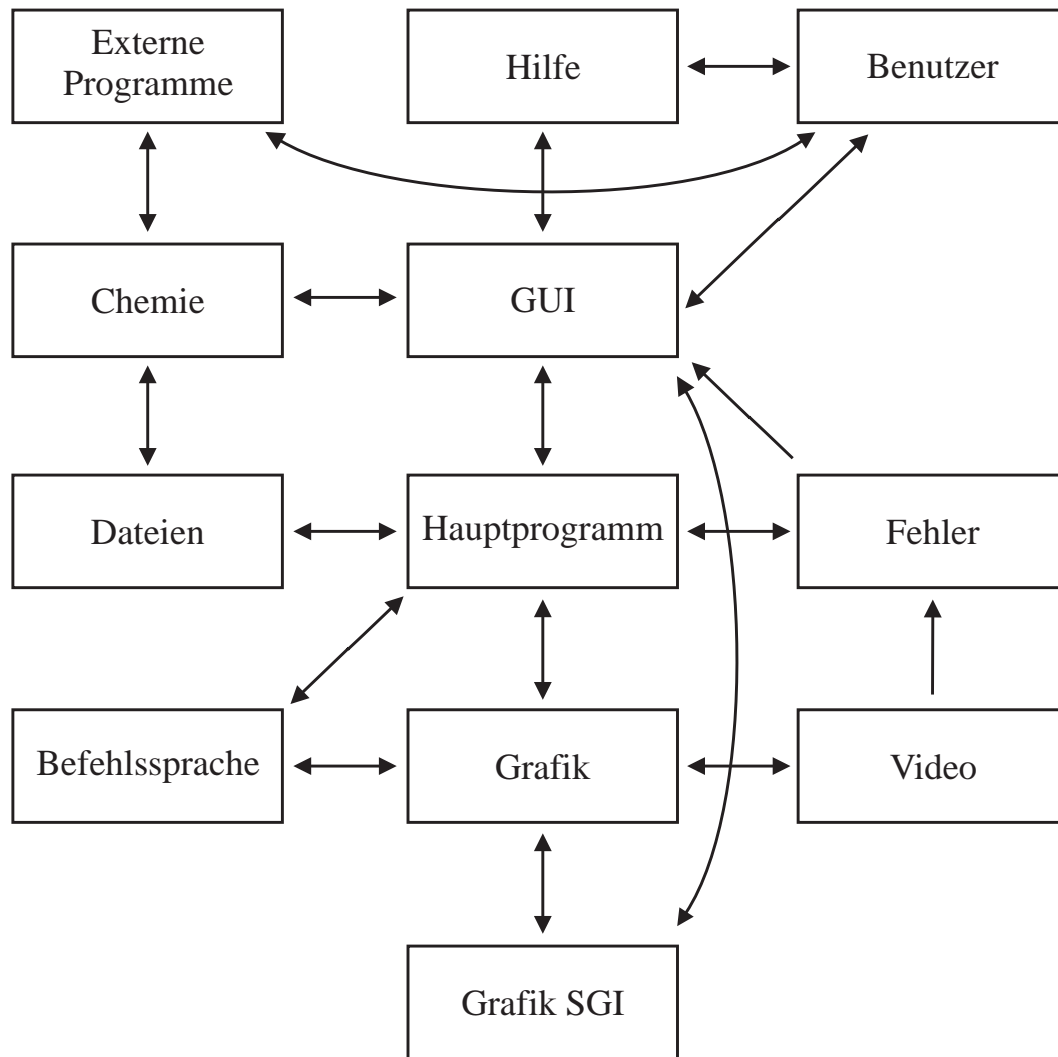
Um die Möglichkeit einer Portierung zu erhalten, wurde ein modularer Ansatz für den Programmaufbau gewählt, in dem hardware-abhängige Funktionen klar vom restlichen Quelltext getrennt wurden. Ausserdem wurde in diesem ersten Ansatz eine weitere Isolierung der funktionalen Einheiten vorgenommen, einerseits, um die Module übersichtlich zu gestalten und andererseits, um spätere Erweiterungen ohne grosse Probleme integrieren zu können. Ein Datenflussdiagramm, das die Kommunikation unter den Programmteilen veranschaulicht, ist in Abbildung 2.1

---

<sup>1</sup> Dieses basiert auf den vom X-Consortium Ende der siebziger Jahre erstmals erstellten Bibliotheken *Xlib* und *Xtoolkit Intrinsic* [27–30]

<sup>2</sup> Diese beiden Grafikbibliotheken waren damals unter den Namen *GL*<sup>TM</sup> und *Inventor*<sup>TM</sup> nur auf Silicon Graphics Rechnern erhältlich, aber es zeichnete sich ab, dass *GL* zu einem Standard weiterentwickelt werden würde. Dies ist inzwischen geschehen, und sowohl *OpenGL* als auch *OpenInventor* werden von Drittfirmen für eine grosse Zahl von Plattformen angeboten, die von MS-DOS kompatiblen Rechnern bis zu Grafik-Workstations reicht.

zu sehen. Dort ist auch grob die Aufteilung in die Module dargestellt, auf die in den folgenden Abschnitten genauer eingegangen wird.



**Abb. 2.1:** Modularer Aufbau von COLTURE. Dargestellt ist die Aufteilung in unabhängige Module, die Pfeile zwischen den Modulen stellen die Pfade für den Datenaustausch dar. Dieser erfolgt üblicherweise über spezielle modulintrinsische Funktionen und nur in Ausnahmen über globale Variablen.

Ein Problem der Programmiersprachen *C* und *C++* ist die Leichtigkeit, mit der unlesbarer und unverständlicher Programmtext erstellt werden kann <sup>3</sup>. Ausser-

---

<sup>3</sup> Bestätigt wird diese Aussage durch den jährlich stattfindenden IOCCC, die “International Obfuscated C Code Competition”. Dabei werden C-Programme in mehreren verschiedenen Kategorien, wie etwa “best one-liner” oder “strangest abuse of the rules” bewertet. Des



dem wird eine Unterteilung in Implementationsmodul und Schnittstellenmodul nicht erzwungen, wie dies in *Modula-2* [34], *Modula-3*, *Oberon* und *Ada*, sowie weniger streng in *Pascal* der Fall ist. Trotzdem ist es auch mit der ursprünglich für Betriebssystem- und systemnahe Programmierung entworfenen Sprache *C* möglich, leicht verständlichen und modularen Quelltext zu schreiben <sup>4 5</sup> .

Beim Entwerfen der Datenstrukturen wurde versucht, die speziellen Eigenschaften der bisher verwendeten Programme, also deren Besonderheiten beim Ausgeben der Daten, die in COLTURE eingelesen werden müssen, zu berücksichtigen. Gleichzeitig sollte aber von der bisher verwendeten statischen Speicherverwaltung <sup>6</sup> Abstand genommen werden, und die durch *OpenInventor* erzwungene Struktur sollte sehr transparent gehalten werden. Die extremste Form der in Abbildung 2.1 beschriebenen Art des Datenaustausches ist das sogenannte “Message Passing”, bei dem alle Prozeduren eines Programmes über einen Austausch von Meldungen miteinander kommunizieren, es werden keine Daten in Form von Parametern beim Prozeduraufruf oder in Form von Zeigern übergeben. Dieses Modell wäre der vollständig objektorientierte Ansatz, der beispielsweise im Betriebssystem *NextSTEP* implementiert ist.

Programme wie *Shelxl93* [35] oder *Atoms* [13] und auch *Struktur* [36] verarbeiten

---

weiteren gibt es auch die folgende Bauernregel: “The C language combines all the power of assembly language with all the ease-of-use of assembly language”.

<sup>4</sup> Das für die Programmierung von verständlichen Programmen unumgängliche Prinzip “KISS” (Keep it simple and stupid) wurde soweit wie möglich angewandt.

<sup>5</sup> “And remember, Beethoven wrote his first symphony in C”, by A. P. L. Byteswap’s big book of tuning tips and rugby songs.

<sup>6</sup> Dies ist ein Problem, das nicht zuletzt durch die Verwendung von Fortran für die Programmierung verursacht wurde. In älteren Fortranversionen war es nicht möglich, dynamische, das heisst mit den Anforderungen wachsende, Datenfelder zu verwenden. Dies führte dazu, dass viele Variablen in den Programmen schon bei der Initialisierung auf möglichst hohe Werte gesetzt wurden, um bei der Arbeit keine Programmunterbrechungen wegen Überschreitung von Feldgrenzen zu verursachen.

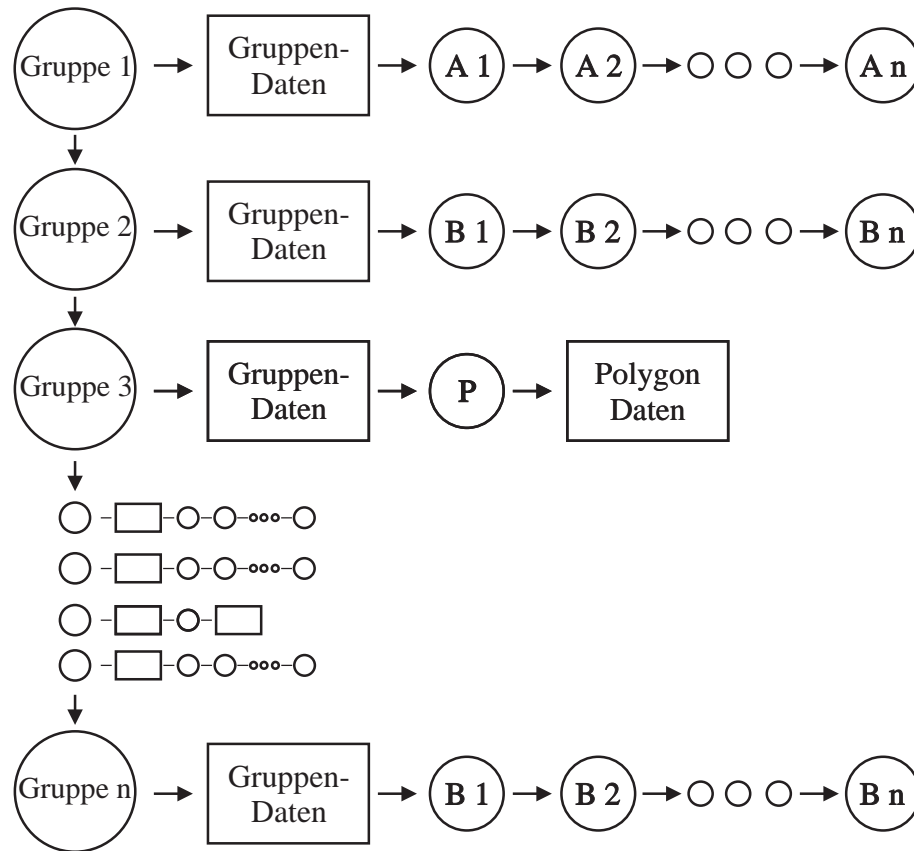
Atome auf der Basis eines speziellen “chemischen Wissens”, das unter anderem die Symmetrie von Raumgruppen einbezieht. Dabei wird die Elementarzelle einer Kristallstruktur aufgrund von Symmetrierelationen aus einer meist kleinen Anzahl von Atomen aufgebaut. Bindungen und Koordinationspolyeder werden von *Atoms* und *Struktur* “on the fly” berechnet und im ersten Fall grafisch dargestellt, im zweiten hingegen in Form einer Datei auf die Festplatte geschrieben. Diese Datei enthält alle symmetrieäquivalenten Positionen der Atome und auch Bindungen oder Polyeder, falls diese in *Struktur* zur Darstellung ausgewählt wurden. Üblicherweise wird die Numerierung der Atome aus der Strukturlösung oder Tabellenwerken ebenfalls abgespeichert, was beim Einlesen in COLTURE für die Zuordnung zu Gruppen benutzt wird. Bindungen und Polyeder aus verschiedenen Suchläufen<sup>7</sup> werden gleichfalls so gespeichert, dass sie beim Einlesen unterschieden werden können. Die Datenstrukturen in COLTURE wurden so gewählt, dass sie dieses Paradigma in etwa widerspiegeln<sup>8</sup>.

In Abbildung 2.2 ist – stark vereinfacht – der schematische Aufbau von Gruppen dargestellt. Ausgehend von der beim Programmstart initialisierten Gruppe 1 wird eine verkettete Liste von Gruppen aufgebaut. Der Speicher für die Daten wird zur Laufzeit vom System angefordert. Jeder Knoten (als Kreise dargestellt) entspricht einem Element in dieser durch Zeiger (Pfeile) miteinander verknüpften dynamischen Datenstruktur. Ein Knoten enthält die notwendigen Daten einer Gruppe sowie weitere Zeiger auf die “Mitglieder” der Gruppe. In der aktuellen Version von COLTURE können die Informationen für vier verschiedene Arten von

---

<sup>7</sup> Die Erstellung von Bindungen und Polyedern in *Struktur* ist ein Prozess, bei dem sukzessive die Darstellung des Modells verbessert wird. Dabei muss der Anwender ein gutes Vorstellungsvermögen haben, da er den Aufbau quasi “blind”, das heisst ohne visuelle Kontrollmöglichkeiten, durchführen muss. Wenn das Resultat der Suche bei der nachfolgenden grafischen Darstellung der Resultate mit COLTURE nicht zufriedenstellend ist, so muss *Struktur* erneut ausgeführt werden, um ein besseres Ergebnis zu erhalten.

<sup>8</sup> Dies stellte sich vor kurzem als Nachteil heraus, vor allem in bezug auf die in Betracht gezogenen Erweiterungen zu einem Programm, das mehr von Chemie “verstehet”.



**Abb. 2.2:** Verwaltung der Daten in COLTURE unter Verwendung von zweidimensionalen verketteten Listen, für die während der Laufzeit Speicher vom System angefordert und reserviert wird, ebenso wird nicht mehr benötigter Platz dem System wieder zurückgegeben.

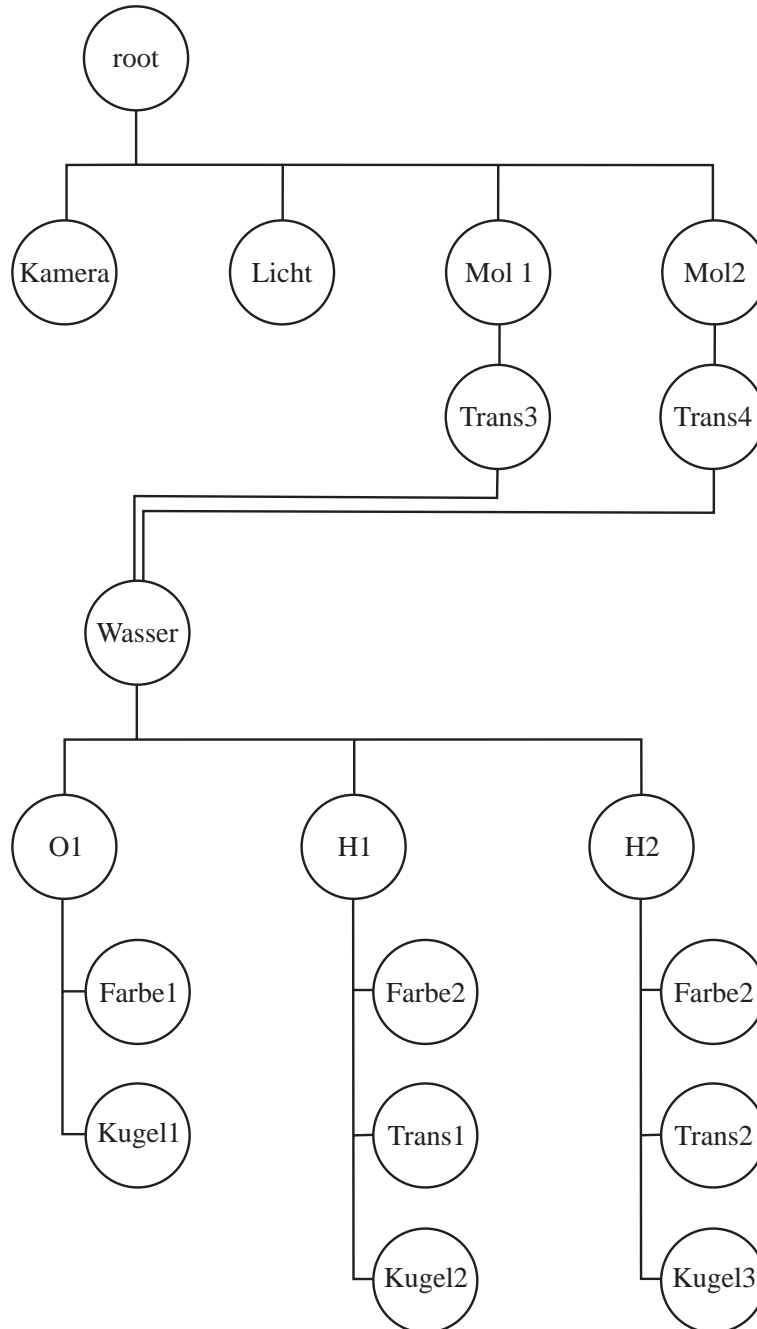
Daten (Klassen) in einem Gruppenknoten gespeichert werden, nämlich Atome, Bindungen, Polygonflächenzüge und 3D-Raster. In den beiden ersten Fällen sind die Daten der einzelnen Elemente ebenfalls wieder in einer verketteten Liste gespeichert ( $A_1$  bis  $A_n$ ,  $B_1$  bis  $B_n$ ), die genauso viele Knoten enthält wie notwendig, während für die Darstellung von Flächenzügen und 3D-Rastern nur jeweils ein weiteres Element (ein Feld, das alle Daten der Rasterpunkte oder der Dreiecke enthält) vonnöten ist. Diese Art der Datenspeicherung ist nicht nur ökonomischer als ein statisches Datenmodell, sondern erlaubt es auch, ganze Gruppen oder einzelne Elemente aus einer Gruppe zu löschen und durch Rückgabe des reservierten Speichers an das Betriebssystem wertvolle Ressourcen erneut zu verwenden. Ein Gruppenknoten ist im wesentlichen eine  $C$ -Datenstruktur, die alle notwendigen

Daten sowie Zeiger auf weitere Strukturen enthält (der Aufbau der Strukturen ist in der Anleitung zu COLTURE ab Seite 64 ausführlich dargelegt [37]). Eine Variable in jedem Gruppenknoten zeigt auf eine Datenstruktur, die erst beim Darstellen der Gruppe im SGI-Grafikmodul vervollständigt wird, indem die zur Instanziierung der Gruppe nötigen *OpenInventor*-Daten initialisiert und Zeiger auf diese Strukturen abgespeichert werden. Ein anderer Zeiger weist auf die erste oder einzige *C*-Struktur mit den weiteren Daten der Gruppe, also zum Beispiel auf das erste Atom oder die erste Bindung. Die Knoten dieser beiden Typen enthalten wiederum Zeiger auf den jeweils folgenden Knoten, wobei der letzte Knoten einen NULL-Zeiger zum Abschliessen der Reihe umfasst. Im Bild nicht dargestellt ist die den Gruppendaten entsprechende Struktur für die spätere Speicherung der *OpenInventor* Daten, die genau wie bei der Gruppendaten-Struktur im hardwareabhängigen Grafikmodul initialisiert wird. Die letzte Gruppe in der Reihe wird ebenfalls mit einem NULL-Zeiger abgeschlossen. Die kleinen, leeren Kreise im Diagramm stehen für eine beliebige Anzahl weiterer Knoten, deren Menge nur vom verfügbaren Hauptspeicher abhängig ist. Mit der beschriebenen Art der Speicherung ist es natürlich auch möglich, in einer Gruppe nur ein einziges Atom oder nur eine Bindung zu speichern.

Da COLTURE, wie schon erwähnt, kein grosses “Wissen” über Chemie und Struktur (Raumgruppen und Symmetrie) enthält, sondern hauptsächlich zur Visualisierung benutzt werden sollte, wurde weder ein Bindungsgenerator noch ein Symmetriemodul erstellt. Die einzulesenden Daten in kartesischen Koordinaten werden nach Typen in verschiedenen Gruppen gespeichert, dabei können die Gruppen jeweils zu einer der schon erwähnten vier Klassen gehören (weiterführende Informationen zu diesem Thema finden sich in Referenz [37] ab Seite 61).

Diese Aufteilung in Gruppen und die angestrebte hierarchische Form der Datenmodelle konnte in *OpenInventor* dank dem der Bibliothek zugrundeliegenden objektorientierten Ansatz praktisch analog übernommen werden. Auch in *OpenInventor* wird der Aufbau einer Szene (ein darzustellendes Modell) in einer Art Baumstruktur mit der Möglichkeit einer Wiederverwendbarkeit von “Ästen” voll-

zogen. Das Diagramm in Abbildung 2.3 zeigt den Aufbau einer einfachen Szene am Beispiel von zwei Wassermolekülen.



**Abb. 2.3:** Aufbau einer Darstellung bestehend aus zwei Wassermolekülen unter Verwendung der hierarchischen Strukturen von *OpenInventor*.

Im Gegensatz zur Verwaltung der Daten von Gruppen und Atomen muss in *OpenInventor* allerdings nicht mit Zeigern jongliert werden, die einzelnen Elemente

einer Szene werden mit speziellen Funktionen an die bereits bestehende Szene angefügt. Auch in diesem Diagramm symbolisieren Kreise  $C^-$ , beziehungsweise  $C^{++}$ -Datenstrukturen, die sehr einfach, mitunter aber auch sehr kompliziert aufgebaut sein können. Der “root”-Knoten ist der Dreh- und Angelpunkt jeder Szene, er muss zuerst instanziiert werden, alle weiteren Knoten werden entweder direkt an diesen Knoten oder aber an Äste desselben angefügt. Beim Darstellen der Szene in einem Fenster wird diese von oben nach unten (“top-down”) traversiert, interpretiert und schliesslich an die Grafikhardware zum Rendern weitergereicht. Damit in einer Szene etwas sichtbar ist, folgen dem root-Knoten zuerst Knoten für die Beleuchtung und die Kamera. Im Beispiel sind danach zwei sogenannte Trennknoten eingefügt, die, um bei der Baumanalogie zu bleiben, eine Astgabel symbolisieren. An jeden der beiden Trennknoten  $Mol_1$  und  $Mol_2$  wurde ein Transformationsknoten hinzugefügt, der aus einer  $4 * 4$ -Matrix besteht und eine homogene Transformation der danach folgenden Daten durchführt. Um das Wassermolekül darzustellen werden sodann drei Kugeln benötigt, deren Erscheinungsbild von Materialknoten ( $Farbe_1$  und  $Farbe_2$ ) bestimmt wird. Während der Subgraph  $O_1$  eine Kugel im Ursprung des aktuellen Koordinatensystems darstellt, werden die beiden in den Subgraphen  $H_1$  und  $H_2$  erstellten Kugeln noch jeweils mit einer weiteren Transformation an die den Wasserstoffpositionen in  $H_2O$  entsprechenden Koordinaten verschoben. Der ganze Teilgraph Wasser stellt also ein Wassermolekül dar, das aus drei Kugeln verschiedener Farbe besteht. Dieser kann nun mehrmals verwendet werden, im Beispiel wird er nach den Transformationen  $Trans_3$  und  $Trans_4$  angefügt, was, falls die beiden Transformationsknoten sich unterscheiden, zu zwei örtlich verschieden dargestellten Wassermolekülen führt.

Der Aufbau der Darstellung in COLTURE wurde exakt auf diese Weise vollzogen. Natürlich mussten viele zusätzliche Knoten verwendet werden, die unter anderem verschiedene Darstellungseigenschaften, Selektionen und vieles andere mehr erlauben. Aber die Grundidee kann mit dem einfachen Diagramm in Abbildung 2.3 vermittelt werden.

## 2.2 Modulübersicht

Auf den folgenden Seiten wird nun auf einige der in Abbildung 2.1 dargestellten Module etwas genauer eingegangen.

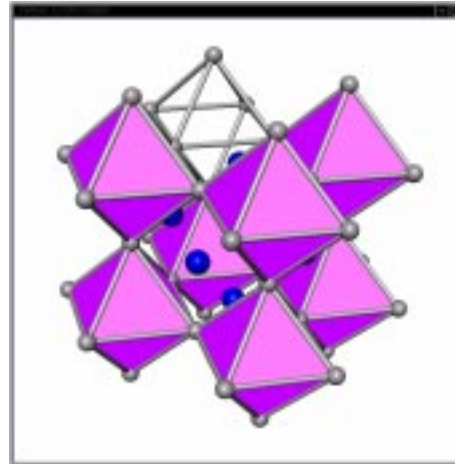
### Grafische Benutzerschnittstelle (GUI)

Die grafische Benutzeroberfläche ist meist derjenige Teil eines Programmes, der den ersten Eindruck eines Benutzers von einem Programm nachhaltig prägt<sup>9</sup>. Ist dieser Eindruck schlecht, so wird oft von einer weiteren Benutzung des Programmes abgesehen. Deshalb wurden vor dem Erstellen eines ersten Prototyps der Benutzeroberfläche die Anforderungen so genau wie möglich abgeklärt und in vielen Diskussionen in der Arbeitsgruppe unter die Lupe genommen. Schliesslich wurde unter *NextSTEP*<sup>TM</sup> mit dem *InterfaceBuilder*<sup>TM</sup> in wenigen Tagen eine erste Version der Oberfläche mit den zahlreichen Fenstern erstellt und nochmals besprochen, bevor endlich mit der Umsetzung in *C* unter Verwendung der *Motif*-Bibliotheken begonnen wurde.

In Abbildung 2.2 sind die beiden gleich nach dem Start erscheinenden Fenster zu sehen. Im Hauptfenster (Abb. 2.2 links) werden mittels Menüfunktionen oder durch Anklicken von Knöpfen Fenster mit weiteren Funktionen aufgerufen, im Grafikfenster (Abb. 2.2 rechts) kann das dargestellte Objekt mit der Maus bewegt werden. Zwei weitere Fenster (Abb. 2.5) dienen einerseits der Wahl einer

---

<sup>9</sup> Daher rührt sicher auch der grosse Erfolg vieler Windows-Programme (unter MacOS und MS-Windows), denn der erste Eindruck bei diesen Programmen ist sehr gut, und erst bei intensiver Benützung auch exotischer Funktionen werden Unzulänglichkeiten entdeckt. Ein gutes Beispiel hierfür sind Textverarbeitungen, von denen es mehrere sich konkurrenzierende Produkte gibt, und denen als gratis erhältliches System das vor allem in der akademischen Welt weitverbreitete *T<sub>E</sub>X*-System gegenübersteht. Im Gegensatz zu den Windows-basierten Produkten ist bei *T<sub>E</sub>X* eine (relativ kurze) Einarbeitungszeit unumgänglich, vor allem bei der Arbeit mit grossen Dokumenten macht sich diese Einarbeitungszeit schliesslich bezahlt.

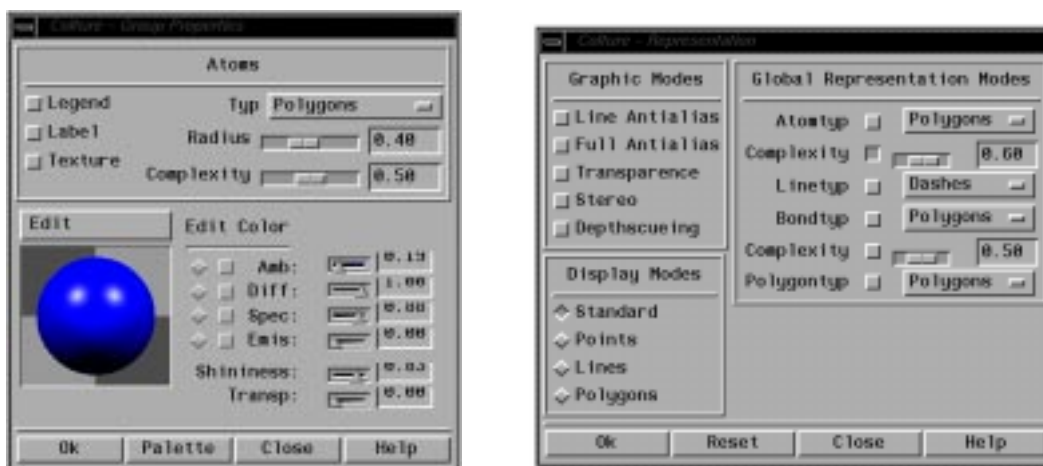


**Abb. 2.4:** Die zwei nach dem Start von COLTURE zuerst auf dem Bildschirm erscheinenden Fenster. Links ist das Hauptsteuerungsfenster zu sehen, während oben das Grafikausgabefenster abgebildet ist.

Farbe für ein Objekt (oder, wie man im *OpenGL*-Jargon sagt, eines Materials), andererseits können globale Einstellungen, die die Qualität der Darstellung betreffen, verändert werden. Fast alle Funktionen, die in den Fenstern mit der Maus oder mittels Menüs zugänglich sind, können auch mit der auf Seite 25 beschriebenen Kommandosprache aufgerufen werden.

Der Teil des Quelltextes, der das Interface aufbaut und die Interaktion mit dem Benutzer regelt, umfasst rund 25 % des gesamten Programmes, was vor allem auf die sehr aufwendigen Funktionen und Initialisierungsarbeiten der zahlreich vorhandenen *Motif*-Bibliotheksaufrufe zurückzuführen ist. Es wurde versucht, allen Möglichkeiten der Interaktion des Benutzers gerecht zu werden, so viele Fehlerquellen wie möglich mittels Plausibilitätstests und Bedienungsablaufplänen zu eruieren und die dazu führenden Fehlbedienungen zu verhindern. Falls ein nicht erwarteter Fehler auftritt, wird dieser mit Hilfe eines Betriebssystemmechanismus (Signalhandling) an eine entsprechende Fehlerbehandlungsroutine in COL-





**Abb. 2.5:** Eine kleine Auswahl der Fenster, die zusammen mit zahlreichen anderen die grafische Benutzeroberfläche von COLTURE bilden. Auf der linken Seite ist das Fenster zur Auswahl der Materialeigenschaften dargestellt, im Fenster rechts können globale Darstellungsparameter verändert werden.

TURE übergeben und ermöglicht auf diese Weise eine kontrollierte Beendigung des Programmes.

Dass für den Benutzer oft mehrere Wege zu einem bestimmten Ziel möglich sind, war eine der Hauptschwierigkeiten bei der Implementierung der Benutzeroberfläche. Um die Konsistenz der Daten sowohl intern wie auch in den Fenstern zu gewährleisten war eine Vielzahl von Tests und Funktionen notwendig. Der Benutzer selbst darf natürlich davon nichts bemerken, für ihn müssen diese Vorkehrungen völlig selbstverständlich sein.

Obwohl es schon zu Beginn der Arbeit an COLTURE diverse Programme und Bibliotheken zur automatischen Generierung von Benutzeroberflächen gab, entschied man sich für die Verwendung von *Motif*, hauptsächlich, weil die erwähnten Programmpakete entweder sehr rudimentär oder sehr teuer waren.

## Benutzer

Wie das Diagramm 2.1 (Seite 12) ebenfalls zeigt, besteht die einzige Möglichkeit des Benutzers, mit dem Programm zu interagieren, über die grafische Oberfläche. Über diese Oberfläche hat er allerdings die Möglichkeit, mittels kurzer Kommandos in einem speziellen Bereich des Hauptfensters auch Befehle einzugeben. Die Syntax der Befehle muss der eingebauten Skriptsprache entsprechen (siehe Seite 25). In Abbildung 2.2 links ist im untersten Teil zu sehen, wie die Eingabe solcher Kommandos aussehen kann. Zusätzlich können die Objekte auch mit der Maus direkt im Ausgabefenster gedreht, skaliert und verschoben werden. Des Weiteren können Teile von Objekten einzeln oder gruppenweise zur weiteren Manipulation der Darstellungseigenschaften in anderen Fenstern angewählt werden. Fehler im Programm, seien sie nun durch interne Probleme oder durch Fehlbedienung des Benutzers verursacht, werden soweit wie möglich abgefangen und grafisch in einem Fenster ausgegeben, das dem Benutzer oft nur eine zu bestätigende Mitteilung ausgibt, manchmal aber auch mehrere Alternativen vorschlägt. Der Benutzer erhält ausschliesslich über die grafische Benutzeroberfläche Kenntnis von Fehlern, deshalb ist im Diagramm auf Seite 12 nur eine Verbindung vom Fehlermodul zum GUI-Modul eingezeichnet. Die Interaktion mit externen Programmen hingegen verlangt vom Benutzer oft den Wechsel in ein *Unix*-Eingabefenster, um Eingaben für die meist kommandoorientierten Programme vorzunehmen.

## Hauptprogramm

Das Hauptprogramm besteht vor allem aus den Routinen, die beim Start und beim Verlassen des Programmes ausgeführt werden müssen, beziehungsweise deren Funktionsaufrufen. Dies beinhaltet die Initialisierung aller Fenster, der seriellen Schnittstelle für die Kommunikation mit der Videohardware (siehe auch ab Seite 29), sowie das Initialisieren der globalen Variablen auf vernünftige Werte. Ein "Event-Dispatcher", also eine Funktion, die hauptsächlich wartet, bis der Benutzer mit der Schnittstelle kommuniziert, ist hier nicht notwendig, da das *X*-

*Windows*-System und das *Motif*-Toolkit alle dazu notwendigen Funktionen zur Verfügung stellen.

## Chemie

Das Chemiemodul besteht zur Zeit hauptsächlich aus Datenstrukturen, die die Elemente des Periodensystems zur Verfügung stellen, sowie aus Schnittstellen zu Daten aus Programmen, die Informationen für COLTURE erstellen.

Für spätere Erweiterungen, die das direkte Einbinden von Resultaten aus theoretischen Methoden erlauben werden, wurden die entsprechenden Datenstrukturen noch nicht implementiert. Jedoch wurden solche Daten bei der Planung in Betracht gezogen und die schon bestehenden Datenstrukturen auf eine leichte Erweiterbarkeit hin ausgelegt. Möglichkeiten für solche Erweiterungen wären beispielsweise die für das Einbinden von theoretischen Methoden relevanten Daten, die natürlich abhängig vom Element sind (zum Beispiel Basissätze für *LMTO*-Rechnungen). Ein Ziel für die nächste Version ist beispielsweise die interaktive Erstellung von Steuerungsdateien für das *LMTO*-Paket, das auch visuelle Kontrollen erlaubt. Natürlich ist dies auch für die *EHMO*- und *ELF*-Pakete vorgesehen.

Da die Implementierung eines automatischen Bindungsgenerators bei den intermetallischen Phasen aufwendiger ist als etwa bei organischen Strukturen oder Metallkomplexen <sup>10</sup> und da diese Funktionalität teilweise schon im Strukturgenerierungsprogramm *Struktur* vorhanden ist, wurde in der aktuellen Version von COLTURE darauf verzichtet.

---

<sup>10</sup> Die Atomabstände bei den intermetallischen Verbindungen haben eine sehr grosse Bandbreite, in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung, den Oxidationsstufen und weiterer Parameter. Ein automatisiertes Vorgehen zur Bindungsgenerierung verlangt deshalb eine Datenbank, die auf der Basis von bekannten Strukturen neue Datensätze interpretieren kann. Eine solche Datenbank wurde aber bisher nicht erstellt.

## Dateien

In diesem Modul sind alle Funktionen zusammengefasst, die auf irgendeine Art mit der Ein- und Ausgabe von Daten von und auf ein dauerhaftes Speichermedium (Festplatte o. ä.) zu tun haben. Für das Einlesen von Daten aus externen Programmen wurden Funktionen geschrieben, die das *Irix Explorer*-Format, das *str*-Format und das COLTURE-eigene Binärdateiformat lesen können. Ausserdem ist eine Routine enthalten, die Einstellungen des Benutzers beim Programmstart liest und interpretiert. Diese Daten werden jeweils beim Beenden mit den aktuellen Einstellungen neu geschrieben. Auch für die Kommandodateien gibt es eine Leseroutine.

Zum Ausgeben von Daten werden neben der Möglichkeit, binäre Daten im COLTURE-Format zu speichern, auch zwei verbreitete 2D-Bildformate unterstützt. Zusätzlich wird jede Aktion des Benutzers, die Reaktion des Programmes sowie viele andere Informationen in eine Log-Datei geschrieben, die im Falle eines Fehlers (der unter Umständen zu einem Programmabsturz führen könnte) Hinweise auf die Ursachen geben kann. Diese Datei wird bei jedem Programmstart neu erstellt, wobei jeweils die vorhandene Version überschrieben wird. Alle Funktionen, die Dateien lesen oder schreiben, sind im Prinzip hardwareabhängig, aber da nur Funktionen aus der Standard-C-Bibliothek verwendet wurden, ist diese Abhängigkeit minim. Probleme bei der Portierung werden wohl hauptsächlich von der Datenrepräsentation auf den verschiedenen Plattformen verursacht werden, da einerseits die Wortlänge und andererseits die Byte-Reihenfolge<sup>11</sup> oft unterschiedlich sind.

---

<sup>11</sup> In der Fachterminologie wird diese Reihenfolge (Byte-Order) normalerweise mit “little-endian” und “big-endian” bezeichnet, was angibt, ob beispielsweise bei einer Zahl das “most significant byte” die höchste oder die niedrigste Speicheradresse hat.

## Befehlssprache

Die Eingabe, beziehungsweise Ausführung von Befehlen der Kommandosprache ist entweder durch direkte Eingabe von Befehlen im Hauptfenster (Abb. 2.2 links) oder durch Editieren einer ASCII-Datei und darauffolgendes Einlesen und Ausführen der Datei möglich. Die Kommandosprache ist sehr einfach gehalten, es handelt sich um eine Wort für Wort interpretierte Sprache, die jeweils nach einem syntaktisch und semantisch richtigen Befehl diesen sofort ausführt, um danach mit dem Einlesen der weiteren Befehle in der Datei fortzufahren. Es wurde eine einzige Möglichkeit für Schleifenkonstrukte implementiert, die dank dem angewandten rekursiven Algorithmus eine beliebige Verschachtelungstiefe erreichen kann. Rund dreissig Befehlswoorte mit verschiedensten Optionen werden erkannt, die einen grossen Teil der über die Benutzeroberfläche ansprechbaren Manipulationen auch der Kommandoebene zugänglich machen. Die Kommandos lassen sich grob in folgende fünf Gruppen einteilen:

**Transformationen** Mit diesen Kommandos kann das aktuelle Objekt in global skaliert, verschoben und rotiert werden.

**Hardwareeinstellungen** Diese Gruppe ändert Einstellungen, die mit der Darstellungsqualität zusammenhängen. So können beispielsweise zwei Transparenzqualitäten gewählt werden, oder das Antialiasing<sup>12</sup> kann für Linien oder für alle primitiven Grafikelemente ein- und ausgeschaltet werden.

---

<sup>12</sup> Damit bezeichnet man eine Technik, die schon seit langem bei der Darstellung von Linien verwendet wird, um Treppeneffekte abzuschwächen. Bei Linien wird der Algorithmus oft auch in der Grafikhardware direkt unterstützt, was für andere geometrische Objekte (“Graphic Primitives”) nicht, oder selten der Fall ist. Das Verfahren beruht auf einer Methode, die “sub-pixel-sampling” heisst. Dabei wird jeder Bildschirmpunkt bei der Berechnung der Darstellung in mehrere kleinere Punkte zerlegt, vor der Darstellung wird unter Berücksichtigung der Nachbarelemente ein Durchschnittswert der Farbe berechnet [38].

**Klassen- und Gruppenbefehle** Einige Einstellungen in COLTURE können nicht nur für eine Gruppe, sondern für alle Gruppen einer bestimmten Klasse (beispielsweise alle Gruppen, die Bindungen repräsentieren), verändert werden. Diese Befehle betreffen vor allem Darstellungseigenschaften der Gruppen. Die Gruppenbefehle können zusätzlich auch benutzt werden, um einzelne Gruppen unabhängig vom Rest des Objekts zu transformieren.

**Schlaufenkonstrukte** Wie schon erwähnt, gibt es nur eine Möglichkeit, um Schleifen zu programmieren. (In späteren Versionen von COLTURE werden aber bedingte Verzweigungen und andere Steuersequenzen hinzukommen.)

**Videosteuerung** Schliesslich gibt es noch eine Befehlsgruppe, die zum Initialisieren und Steuern der Aufnahmen auf die Bildplatte dient.

## Grafik

Der Teil “Grafik” im Diagramm in Abb. 2.1 bildet eine sogenannte Zwischenschicht zwischen den “richtigen” Grafikroutinen und dem Rest des Programmes. Dieser Ansatz wurde gewählt, um den die Grafikhardware direkt manipulierenden Programmteil, der natürlich sehr *OpenGL*- und *OpenInventor*-abhängig ist, zu isolieren. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass man bei einer eventuellen Portierung nicht in allen Programmteilen Änderungen anbringen muss. Dieser Teil wird sowohl aus der grafischen Benutzeroberfläche, wie auch bei Ausführung von Skriptbefehlen angesprochen und ruft daraufhin die entsprechenden Funktionen aus dem grafikhwarespezifischen Modul auf. Ausserdem steuert dieser Teil bei Videoaufzeichnungen die Kommunikation zwischen COLTURE und der

Bildplatte<sup>13</sup>. Werden Fehler an diesen Teil gemeldet, so ruft dieser seinerseits Funktionen aus dem GUI-Teil auf, die diese Meldungen dem Benutzer in einem kleinen Fenster präsentieren. Die hier beschriebene Art der Isolierung von hardware-spezifischem Quelltext wird vielerorts verwendet, nicht zuletzt auch von Silicon Graphics selbst: So war die erste Version von *OpenGL* zuerst nur als Bibliothek implementiert, welche die Hardware über entsprechende *GL*-Aufrufe angesprochen hatte. Heutzutage ist *OpenGL* die primäre Schnittstelle zur Hardware, und *GL* ist aus Gründen der Abwärtskompatibilität als Bibliothek auf *OpenGL* aufgesetzt, *GL*-Programme rufen nun Funktionen von *OpenGL* auf. Man nennt die Funktionen aus einer solchen Zwischenschicht oft “Glue-Funktionen”, weil sie quasi die Verbindung zwischen verschiedenen Software-Schichten bilden.

## Grafik SGI

*OpenGL* und *OpenInventor* sind, wie schon mehrmals erwähnt, Grafikbibliotheken, die dem Programmierer viel zeitraubende Arbeit ersparen. Speziell *OpenInventor* ist ein Toolkit, das 3D-Grafikprogrammierung auf einem sehr hohen Abstraktionsniveau erlaubt<sup>14</sup>. Der Programmierer muss sich nicht mehr um Lichtmodelle oder Tesselierungen von Kugeln oder Zylindern kümmern, sondern kann sein Modell in Form einer umgekehrten Baumstruktur aus kleinen Einheiten aufbauen. Dabei kann er auch auf spezielle Fenster zum Ausgeben der Daten

---

<sup>13</sup> So wird bei Aufzeichnungen jedesmal, wenn ein Bild fertig dargestellt ist, eine Funktion aus diesem Modul aufgerufen, die der Videoanlage das Signal zum Aufzeichnen eines Einzelbildes sendet.

<sup>14</sup> Genau wie im letzten Abschnitt beschrieben ist *OpenInventor* als Bibliothek “on top of” *OpenGL* implementiert. Wenn also auf einer bestimmten Hardware *OpenGL* lauffähig ist, so sollte *OpenInventor* ohne grössere Probleme auch funktionsfähig sein. *OpenGL* ist je nach Plattform entweder direkt die Schnittstelle zur Grafikhardware, oder (wie zum Beispiel auf HP-Workstations oder auf Rechnern mit dem Betriebssystem *WindowsNT*<sup>TM</sup>) die Glue-Bibliothek, die mit der Hardware über eine weitere, vom Hersteller der Grafikkarte zur Verfügung gestellte Bibliothek kommuniziert.

zurückgreifen, die für *OpenGL* optimiert sind. Da sowohl *OpenGL* als auch *OpenInventor* als Standard publiziert und an mehrere Firmen lizenziert wurden, sind sie jüngst auch auf Plattformen anderer Hersteller portiert worden. Allerdings wurde COLTURE bisher nur auf Silicon Graphics Rechnern getestet. Gegen eine leichte Portierung sprechen im übrigen die bisher rund 30 Erweiterungen zum *OpenGL*-Standard, die Silicon Graphics vorgenommen hat, um die eigenen Rechner und vor allem die Grafiksysteme voll unterstützen zu können.

Neben dem in Abbildung 2.3 beschriebenen Aufbau einer Szene werden aus der *OpenInventor* Bibliothek vor allem Funktionen zum Darstellen der Objekte auf dem Bildschirm und für den Zugriff auf die Grafikqualität betreffende *OpenGL*-Funktionen verwendet. Es steht eine grosse Anzahl von Ausgabefenstern zur Auswahl, die meisten davon stellen schon sehr viel Funktionalität, hauptsächlich was die Interaktion mit dem Benutzer angeht, zur Verfügung. Ausserdem sind diese sogenannten "Viewer" ausgezeichnet in das *X-Windows*-System integriert, in der Art, dass bei der Interaktion mit dem Grafikausgabefenster alle möglichen Ereignisse<sup>15</sup> zuerst von den *OpenInventor*-Funktionen geprüft werden, und falls sie nicht benutzt oder interpretiert werden können, direkt an den darunterliegenden Bibliotheks-Layer, den *X-Window*-Server, weitergereicht werden. Der Server leitet die Ereignisse dann an die Programme weiter, in deren Fenster die Ereignisse verursacht worden sind.

---

<sup>15</sup> Mit Ereignis, neudeutsch auch "Event" genannt, werden alle Eingaben bezeichnet, die ein Benutzer entweder mit der Maus oder der Tastatur auf dem Bildschirm generieren kann. So wird bei jeder noch so kleinen Mausbewegung ein Event des Types "Maus wurde bewegt" erzeugt; beim Drücken einer Taste oder beim Klicken auf ein Fenster werden ebenfalls Ereignisse generiert, auch wenn vom Standpunkt des Benutzers gesehen gar keine Veränderung vorgenommen wurde. Der *X-Windows*-Server entscheidet das weitere Vorgehen und benachrichtigt, falls notwendig, weitere Klienten.



## Video

Der Videoteil von COLTURE ist als eigenständige Bibliothek konzipiert, die nur mittels dreier Funktionen zum Öffnen, Initialisieren und Aufzeichnen eines Einzelbildes mit dem Hauptprogramm kommuniziert. Im Falle eines Fehlers werden bestimmte Fehlercodes an das Hauptprogramm zurückgegeben und dort auf grafische Weise dem Benutzer zur Kenntnis gebracht. Zur Zeit wird ausschliesslich die Reihe der Sony LVR, und daraus die Systeme LVR 5000 und LVR 6000, unterstützt. Die Kommunikation erfolgt über eine serielle Leitung, allerdings wird damit nicht das Bild selbst übertragen, sondern nur zum gewünschten Zeitpunkt ein Signal an den Bildplattenspieler gesendet, welches die Aufzeichnung einleitet. Die Übertragung des Bildes erfolgt direkt aus dem Framebuffer des Grafiksystems, wobei das Format des Bildes von einer speziellen Videokarte (Silicon Graphics Galileo™) in ein von der Videoanlage nutzbares Format konvertiert wird<sup>16</sup>. Die Aufzeichnung eines Bildes dauert nur etwa 1/10 Sekunde, und die Positionierung der Schreibeinheit bei diesen Bildplattensystemen ist sehr schnell, ganz im Gegensatz zu den Betacam-Bandlaufwerken, bei denen die Bandpositionierung mehr als zehn Sekunden pro aufzuzeichnendes Bild in Anspruch nimmt. Aus diesem Grund wurde bei allen bisherigen Aufzeichnungen immer die Bildplatte als Medium gewählt, die Bandlaufwerke kamen erst bei der Videonachbearbeitung ins Spiel.

Die Funktionen aus diesem Teil sind inzwischen als Bibliothek unabhängig von COLTURE erhältlich und wurden gruppenintern auch schon mehrfach in andere Programme zur Aufzeichnung von Videos eingebaut.

---

<sup>16</sup> Gesendet werden kann entweder der ganze Framebuffer (Teil der Grafikhardware, der das Bild enthält und normalerweise aus sehr schnellen RAM Bausteinen besteht), oder ein Ausschnitt desselben, dessen Grösse dem PAL- oder dem NTSC-Standard entspricht. An Formaten stehen neben VHS auch S-VHS und verschiedene Composite-Standards zur Auswahl.

## Fehler

Dieser Programmteil stellt Funktionen zur Ausgabe von Fehlern auf die Standardausgabe bereit, und kann, mit Ausnahme des Chemie- und des SGI-Grafik-Teils, aus allen anderen Modulen aufgerufen werden. Nach der Interpretation der Fehlercodes wird eine Funktion aus dem Benutzerinterface aufgerufen, die den Fehler grafisch ausgibt. Je gravierender der Fehler, desto "härter" die ergriffenen Massnahmen. Wird im besten Fall nur eine Meldung mit einem Hinweis auf ein Fehlverhalten oder das Überschreiten systeminterner Grenzen angezeigt, kann es im schlimmsten Fall zum Abbruch des Programmes kommen, und die Meldung enthält nur einen Hinweis auf den möglichen Grund des Abbruchs. In ganz wenigen Fällen stürzt das Programm komplett ab, ohne eine Fehlermeldung ausgegeben zu haben, diese Fehler konnten aber durch die Implementation eines sogenannten Signal-Handlers grösstenteils abgefangen werden. Es zeigte sich während der täglichen Arbeit mit COLTURE, dass die nicht abgefangenen Programmunterbrüche hauptsächlich auf Speicherplatzprobleme zurückzuführen sind, die durch das "konservative Speichermodell" <sup>17</sup> des Betriebssystems *IRIX*<sup>TM</sup> verursacht werden.

## Hilfe

In COLTURE wurde auch eine interaktive, kontextsensitive Hilfe implementiert. Dabei wurden einerseits eine grosse Anzahl Menus zu den verschiedenen Teilge-

---

<sup>17</sup> Ein konservatives Speichermodell zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass es nicht mehr als den maximal verfügbaren Hauptspeicher, natürlich inklusive des virtuellen Speichers auf der Festplatte, alloziert. Wird diese Grenze überschritten, so wird ein beliebiger Prozess aus dem Speicher gelöscht, wobei mit Vorliebe grosse Prozesse ausgesucht werden. *IRIX* hatte in früheren Versionen ein anderes Speichermodell, weshalb solche Programmunterbrechungen seltener waren. Durch die konsequente Verwendung dynamischer Datenstrukturen konnte allerdings auch unter dem jetzigen Modell ein sehr stabiles Verhalten erreicht werden (siehe auch in diesem Kapitel ab Seite 11).

bieten, meist nach Fenstern geordnet, erstellt, andererseits bietet jedes Fenster einen Knopf für den Aufruf der Hilfefunktion an. Die Hilfetexte wurden mit dem Programm *latex2html* [39] direkt aus der Anleitung [37] erstellt, sie sind also im *HTML*-Format <sup>18</sup>, und werden zur Zeit mit dem *HTML*-Anzeigeprogramm *Mosaic* [41] dargestellt. Beim ersten Aufruf der Online-Hilfe wird *Mosaic* nach einer Rückfrage gestartet und die entsprechende Seite wird angezeigt. Falls Hilfe zu einem anderen Thema aufgerufen wird, kann diese im selben Fenster gelesen werden. Die Steuerung von *Mosaic* geschieht über eine spezielle Datei und ein Signal, das an das Programm geschickt wird, damit es die neue Information über die einzulesenden Daten erhält. Prinzipiell kann jedes *HTML*-Anzeigeprogramm zur Darstellung der Hilfe benutzt werden, falls es eine Steuerung auf die eben beschriebene Art erlaubt, denn die entsprechenden Funktionsaufrufe sind in einer Datei gespeichert, die COLTURE jeweils beim Start liest und interpretiert.

## Externe Programme

Zur Erweiterung von COLTURE wurde Wert auf die einfache Einbindung von externen Programmen gelegt. Die aktuelle Version erlaubt es, das Strukturgenerierungsprogramm *Struktur* [36] direkt über die Benutzeroberfläche zu bedienen und die Daten sofort darzustellen. Dabei werden Atome im Grafikfenster ausgewählt, worauf eine oder mehrere Aktionen ausgewählt werden können, und schliesslich wird das externe Programm aufgerufen. Die Steuerung geschieht über Dateien,

---

<sup>18</sup> Die Hyper Text Markup Language ist die Sprache des World Wide Web [40]. Es handelt sich dabei um eine Dokumenttypdefinition einer Standard Generalised Markup Language (*SGML*), einem Konzept aus den siebziger Jahren für die Erstellung von Dokumenten. Erste Umsetzungen dieses Konzepts waren beispielsweise im Apple Hypercard Stack zu finden, heutzutage sind sehr viele Online-Hilfesysteme darauf aufgebaut. Bei diesen Dokumenttypdefinitionen geht es darum, den Informationsgehalt eines Dokumentes von seiner äusseren Form zu trennen. Weitere Beispiele für solche "Formatierungssprachen" sind  $\text{\LaTeX}$  oder *troff*, der Formatierer von Manual-Seiten unter Unix. Ein grosser Vorteil des *HTML*-Formates ist die generelle Verfügbarkeit von Anzeigeprogrammen.

die temporär auf die Festplatte gespeichert werden. Die Ausgaben des externen Programmes werden nach Beendigung desselben gelesen, neu interpretiert und dargestellt. Dieser einfache Ansatz erlaubt ein völlig transparentes Arbeiten mit *Struktur*, allerdings auch behaftet mit allen Nachteilen, die eine Kommunikation über Dateien mit sich bringt.

## 2.3 Programmtext und Programmierhilfen

Bei der Programmierung von COLTURE wurden rund 65'000 Zeilen Quelltext geschrieben. Würde man diese Zeilen mit 70 Zeilen pro Seite ausdrucken, würde man mehr als 900 Seiten Papier benötigen. Mehr als 25% dieser Zeilen sind Kommentarzeilen, die meist in Form von Funktionsheadern genau beschreiben, wie die Funktion zu benutzen ist, welche Parameter übergeben werden müssen und was für Rückgabewerte zu erwarten sind. Der Quelltext wurde, wie schon erwähnt, in funktionelle Einheiten aufgeteilt, die etwa denjenigen in Abbildung 2.1 entsprechen. Es handelt sich dabei zur Zeit um 12 Module, die jeweils einen Implementations- und einen Definitionsteil enthalten. Der Definitionsteil ist die sogenannte "include"-Datei, die nur die Schnittstellendefinitionen der in der Code-Datei implementierten Funktionen enthält. Bei der Programmierung wurde kein Quelltextverwaltungssystem wie etwa *sccs* oder *rcs* benutzt<sup>19</sup> Die wichtigste Programmierhilfe war wohl der Texteditor *Emacs*<sup>20</sup>, dessen zahlreiche Möglich-

---

<sup>19</sup> Das Source Code Control System *sccs* ist die modernere Variante des Revision Control Systems *rcs*. Beide Programmpakete sind für die meisten Betriebssysteme erhältlich, und dienen der Verwaltung von Quelltexten bei Programmierprojekten. Hilfreich sind diese Pakete vor allem, wenn viele Leute am selben Projekt arbeiten, da damit genau verfolgt werden kann, wer zu welchem Zeitpunkt welche Änderungen vorgenommen hat.

<sup>20</sup> *Emacs* ist eines der mächtigsten Tools in der Unix-Welt. Dieses Texteditiersystem wurde von der Free Software Foundation FSF entwickelt, wobei die Hauptarbeit vermutlich von Richard M. Stallman geleistet wurde. *Emacs* ist im Prinzip eine Art von Philosophie, auf jeden Fall ist er immer wieder Anlass zu sogenannten Editorkriegen, und er polarisiert die

keiten für den Programmierer immer wieder grossartige Unterstützung bieten. So ist es möglich, direkt im *Emacs* einen Übersetzungsvorgang zu starten, und Fehler im Quelltext können sofort eingesehen werden. Der Quelltext wird mit verschiedenen Farben dargestellt, was viele Fehler leicht erkennbar werden lässt. Auch die Fehlersuche während der Laufzeit kann direkt mit diesem Editor durchgeführt werden, da er eine Schnittstelle zum Debugger *db* anbietet. Natürlich wurden viele weitere Programme benutzt, die oft frei verfügbar waren, manchmal hingegen Teil des Betriebssystems *IRIX*. Zu den letzteren gehören vor allem die grafische Debugging-Oberfläche *Case Vision* und *WorkShop*, die bei schwierig zu findenden Laufzeitfehlern durch die grafischen Darstellungsmöglichkeiten der Datenstrukturen gute Dienste leisteten.

## 2.4 Anwendungsbeispiele

Zur Illustration der Möglichkeiten von COLTURE sind in diesem Abschnitt eine grosse Anzahl von Bildern zu finden, die von Mitarbeitern der Arbeitsgruppe erstellt wurden. Bei der Auswahl der Bilder wurde versucht, die vielen Möglichkeiten von COLTURE etwas aufzuzeigen. Viele weitere mit COLTURE erstellte Bilder sind in dieser Arbeit in den nächsten Kapiteln zu finden, alle farbigen Strukturdarstellungen wurden mit Hilfe von COLTURE erzeugt.

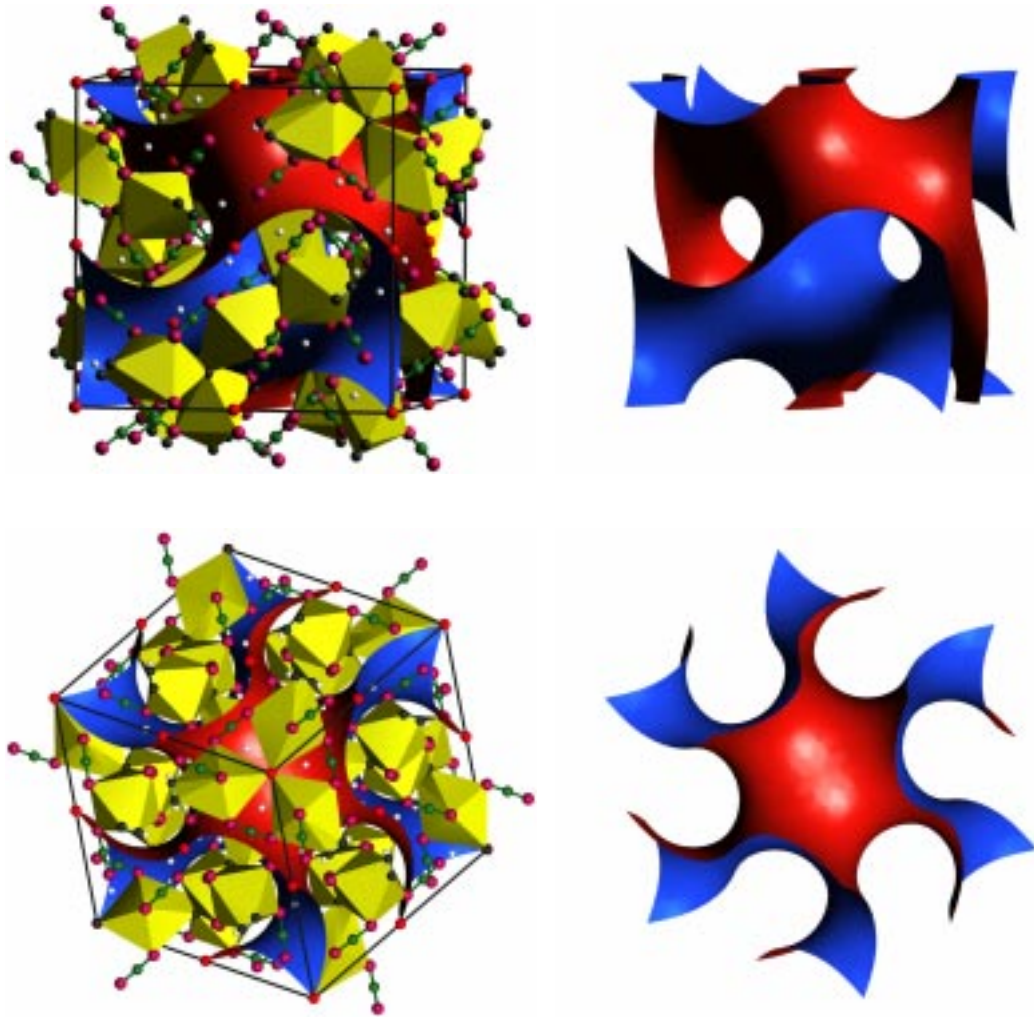
### Kristallstruktur von $\text{Ca}_{15}(\text{CBN})_6(\text{C}_2)_2\text{O}$

Diese in der kubischen Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  kristallisierende Verbindung besitzt zwei kristallographisch verschiedene Calciumatome, die beide durch  $\text{C}_2^{2-}$  und  $\text{CBN}^{4-}$ -Einheiten sowie Sauerstoffatome verzerrt oktaedrisch koordiniert sind. Durch die Verknüpfung dieser Strukturelemente entstehen zwei interpenetrieren-

---

Unix-Gemeinde in zwei Hälften. Eine Bedeutung des Akronyms *Emacs* soll hier stellvertretend für die vielen anderen erwähnt werden: *Eight Megs and continously swapping*.

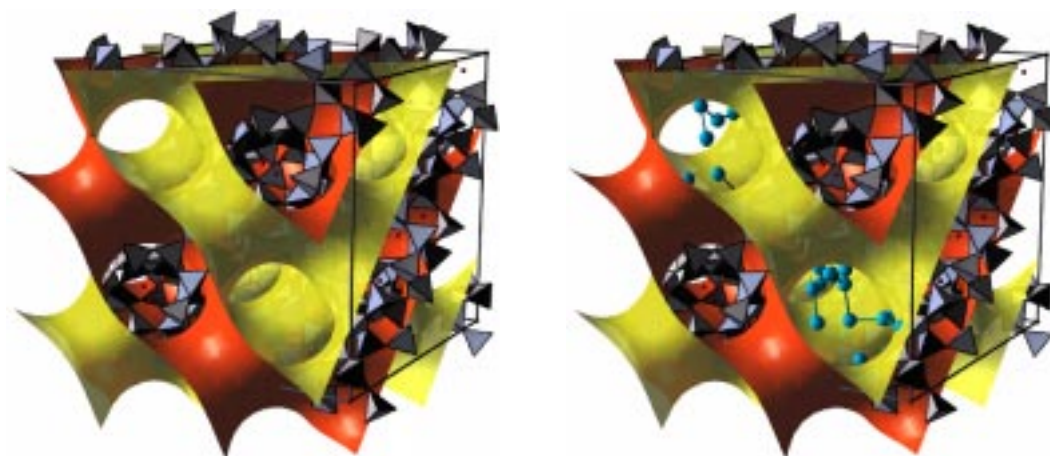
de, helixartig angeordnete Ketten, deren Netzwerktopologie durch die Gyroidminimalfläche definiert wird (siehe dazu auch [42], Seiten 96–107). Die Abbildungen 2.6(a) bis 2.6(d) zeigen zwei verschiedene Ansichten dieser Verbindung, wobei jeweils rechts nur die Gyroide und links die Gyroide mit der Struktur zu sehen ist.



**Abb. 2.6:** Zwei Darstellungen der Struktur von  $\text{Ca}_{15}(\text{CBN})_6(\text{C}_2)_2\text{O}$ , wobei jeweils einmal die Struktur mit der Minimalfläche und daneben die Gyroide allein zu sehen ist. Die oberen beiden Abbildungen zeigen eine leicht gekippte Ansicht entlang einer Achse, während unten die Sicht auf die dreizählige Achse der kubischen Elementarzelle zu sehen ist.

## Gerüst des Zeoliths Faujasit (NaY)

Faujasit ist das zur Zeit am besten untersuchte und charakterisierte, industriell angewandte Zeolithmineral. Es existiert eine grosse Anzahl verschiedener Zusammensetzungen mit der allgemeinen Formel  $(M^{y+})_x[Al_xSi_{192-x}O_{384}] \cdot z\{H_2O \text{ (oder anderes Sorbent)}\}$ , mit  $M^{y+} = Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, H^+ \text{ oder } NH_4^+$ . Das Alumosilikatgerüst wird von einer Diamantanordnung von Sodalit Käfigen bzw. Kuboktaedern gebildet. Die Struktur hat kubische Symmetrie und kristallisiert in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  mit einer Kantenlänge, die hauptsächlich abhängig vom Si/Al-Verhältnis ist und 24–25 Å beträgt. Auch der Aufbau dieser Struktur kann mit einer Minimal- oder Knotenfläche beschrieben werden, wie bei den meisten Zeolithen.



**Abb. 2.7:** Abbildung des Zeoliths Faujasit mit der  $D^*$ -Fläche, die das Zeolithgerüst umhüllt und die Hohlräume und das Alumosilikat-Gerüst trennt. In der rechten Abbildung sind in den Hohlräumen noch Gastmoleküle dargestellt, in diesem Fall handelt es sich dabei um Wasser.

## Kristallstruktur von $K_6Bi_2Sn_{23}$

Dieses Beispiel zeigt die Struktur von  $K_6Bi_2Sn_{23}$ , sowie in Form von Isoflächen dargestellte Kristallorbitale aus Extended Hückel Rechnungen [43]. Die Isoflächen bilden die höchsten besetzten Kristallorbitale (HOCO) ab, die direkt unter dem

Fermi-Niveau liegen. Die Verbindung kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $P4_332$ , die Elementarzelle hat eine Kantenlänge von  $16.277\text{\AA}$ . Sie bildet eine neuartige Clathrat-Struktur, die, vollständig aus pentagonalen Dodekaedern bestehend, aus Zinn und Bismut aufgebaut ist. Dabei ist jedes Dodekaeder jeweils flächenverknüpft mit drei weiteren gleichen Polyedern und hat zudem eine exo-Bindung zu einem vierten Nachbarn.

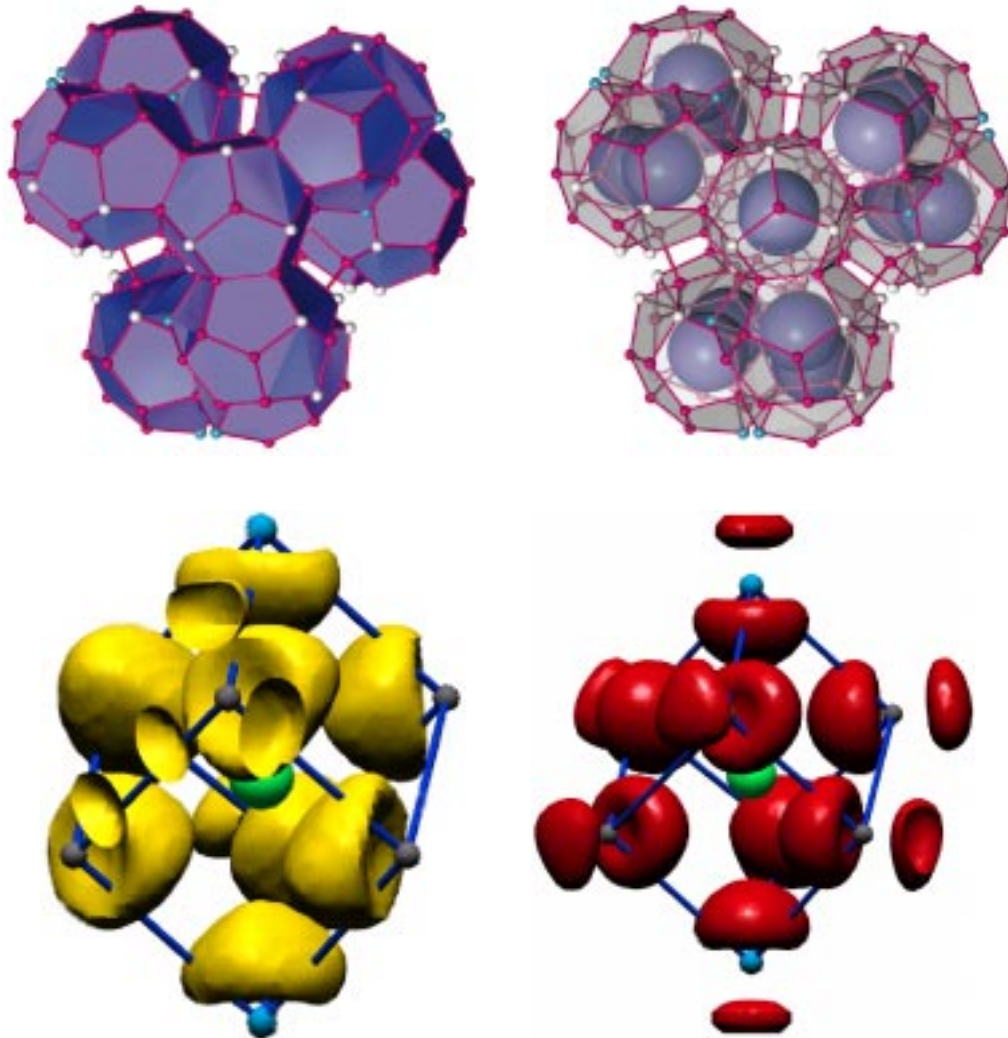
Zusätzlich dargestellt sind einige Resultate aus Extended-Hückel-Rechnungen. Die Abbildungen 2.8(c) und 2.8(d) zeigen acht in Form eines verzerrten Würfels angeordneten einsame Elektronenpaare um ein Kaliumatom, wobei die  $ELF$ -Isofläche gelb ist und das HOCO rot.

## PNS und die Tridymit-Struktur von $\text{SiO}_2$

$\beta$ -Tridymit ist eine Hochtemperaturphase von Quarz, die sich aus  $\beta$ -Quarz ab  $867^\circ$  bildet, und die beim weiteren Erhöhen der Temperatur ab  $1470^\circ$  in Cristobalit übergeht. Beim langsamen Abkühlen von  $\beta$ -Tridymit wird wieder Quarz erhalten; kühlt man hingegen schnell ab, bleibt die Struktur des Tridymits erhalten. Ab  $120^\circ$  erfolgt die Umwandlung zur Modifikation  $\alpha$ -Tridymit, die bei Raumtemperatur metastabil ist. Die Verbindung kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$ .

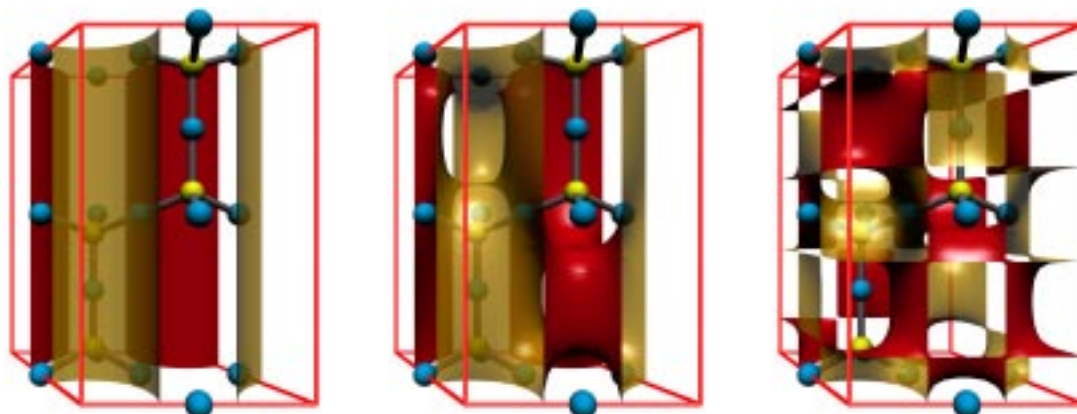
Die Abbildungen 2.9(a) bis 2.9(e) zeigen die schrittweise Anpassung einer periodischen Knotenfläche an das Bindungsnetzwerk von Tridymit. Dabei werden zuerst charakteristische Reflexe der erwähnten Raumgruppe untersucht. Der Reflex  ${}^1_0[100]$  bildet das axiale Netz schon recht gut ab, wie Abbildung 2.9(a) zeigt. Durch Hinzufügen eines zweiten Reflexes ( ${}^1_0[101]$ ) wird sofort auch die Topologie des Netzwerks modelliert. Die Addition der Reflexe  ${}^1_0[101]$  und  ${}^1_0[102]$  zeigt eine zweite Möglichkeit, die Netzwerktopologie darzustellen. Mit Hilfe von drei Reflexen ( ${}^1_0[100]$ ,  ${}^1_0[101]$  und  ${}^{2\cdot\sqrt{2}}_\pi[002]$ ) bzw. der Addition der durch die Fouriertransformation der Reflexe erzeugten Werte kann eine Art "van der Waals" Fläche





**Abb. 2.8:** Kristallstruktur von  $K_6Bi_2Sn_{23}$ , die beiden oberen Bilder zeigen denselben Ausschnitt, wobei rechts die Flächen der Polyeder transparent dargestellt sind und den Blick auf das von Kalium besetzte Polyederzentrum erlauben. In den unteren Teilbildern ist ein Ausschnitt aus dieser Struktur zu sehen, die gelbe Fläche stellt einen *ELF*-Isowert dar, während die rote Fläche dem *HOCO* entspricht.

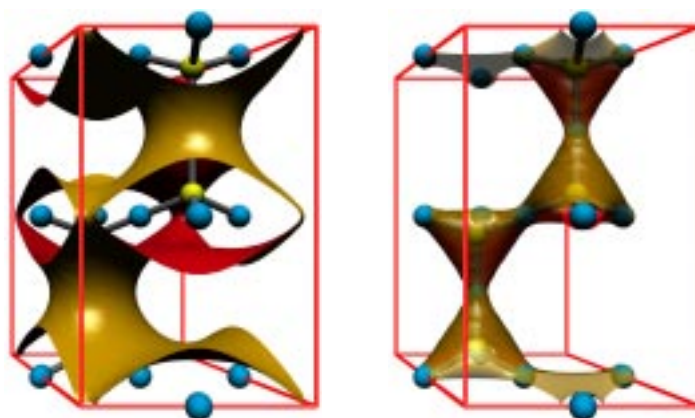
als Einhüllende der Struktur erhalten werden (Abb. 2.9(d)). Das letzte Bild in der Reihe zeigt schliesslich, wie durch die Wahl eines geeigneten Isowertes praktisch die Tetraederpackung in Tridymit erhalten werden kann.



(a) Mit dem ersten Reflex erhält man Röhren

(b) Die Topologie wird modelliert

(c) Andere Anpassung



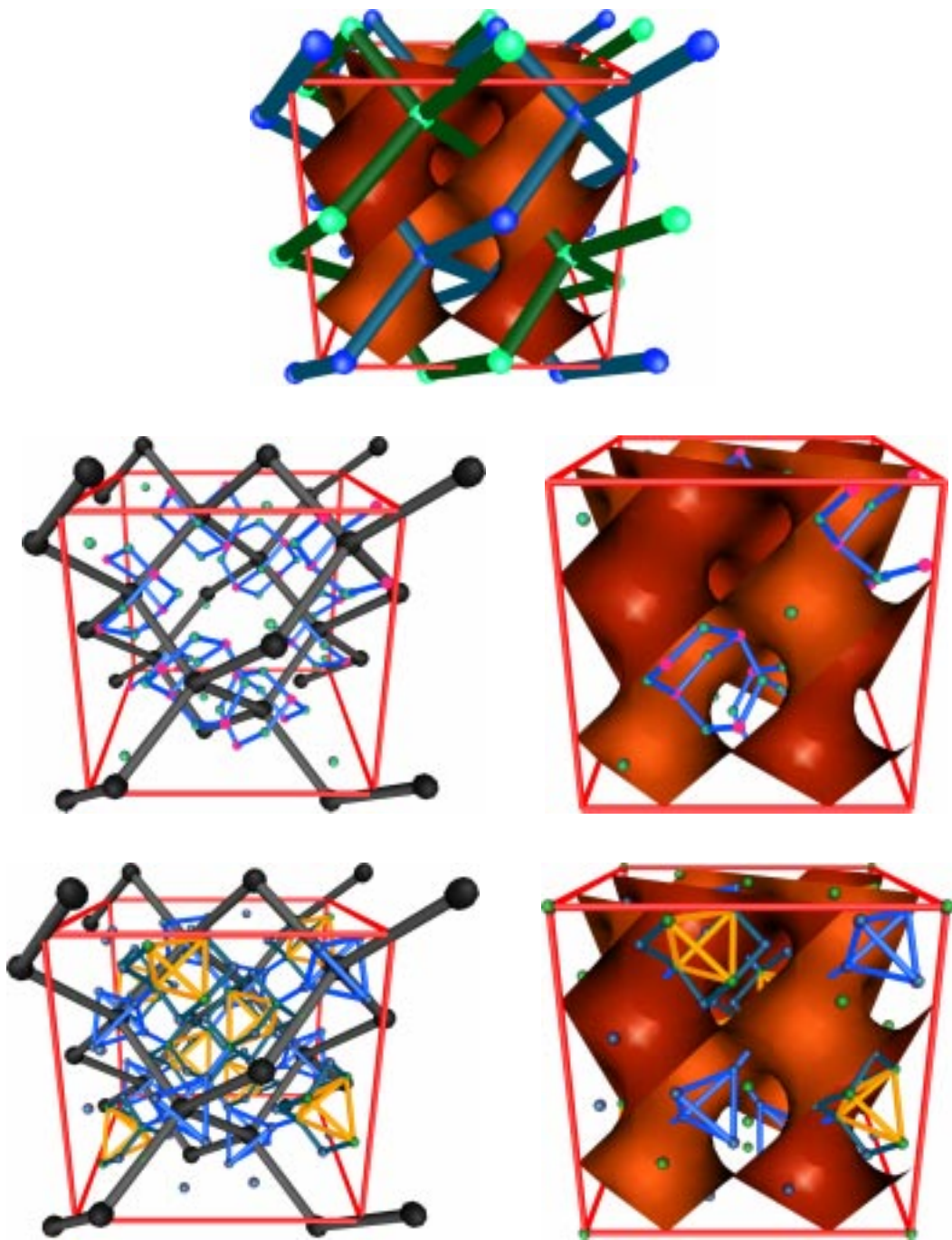
(d) Summation der drei Reflexe, Nullfläche

(e) Ein ausgewählter Isowert zeigt die Tetraeder deutlich

**Abb. 2.9:** Schrittweise Anpassung einer Periodischen Knotenfläche an die Bindungstopologie im  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk von Tridymit.

## PNS zur Untersuchung hierarchischer Strukturprinzipien

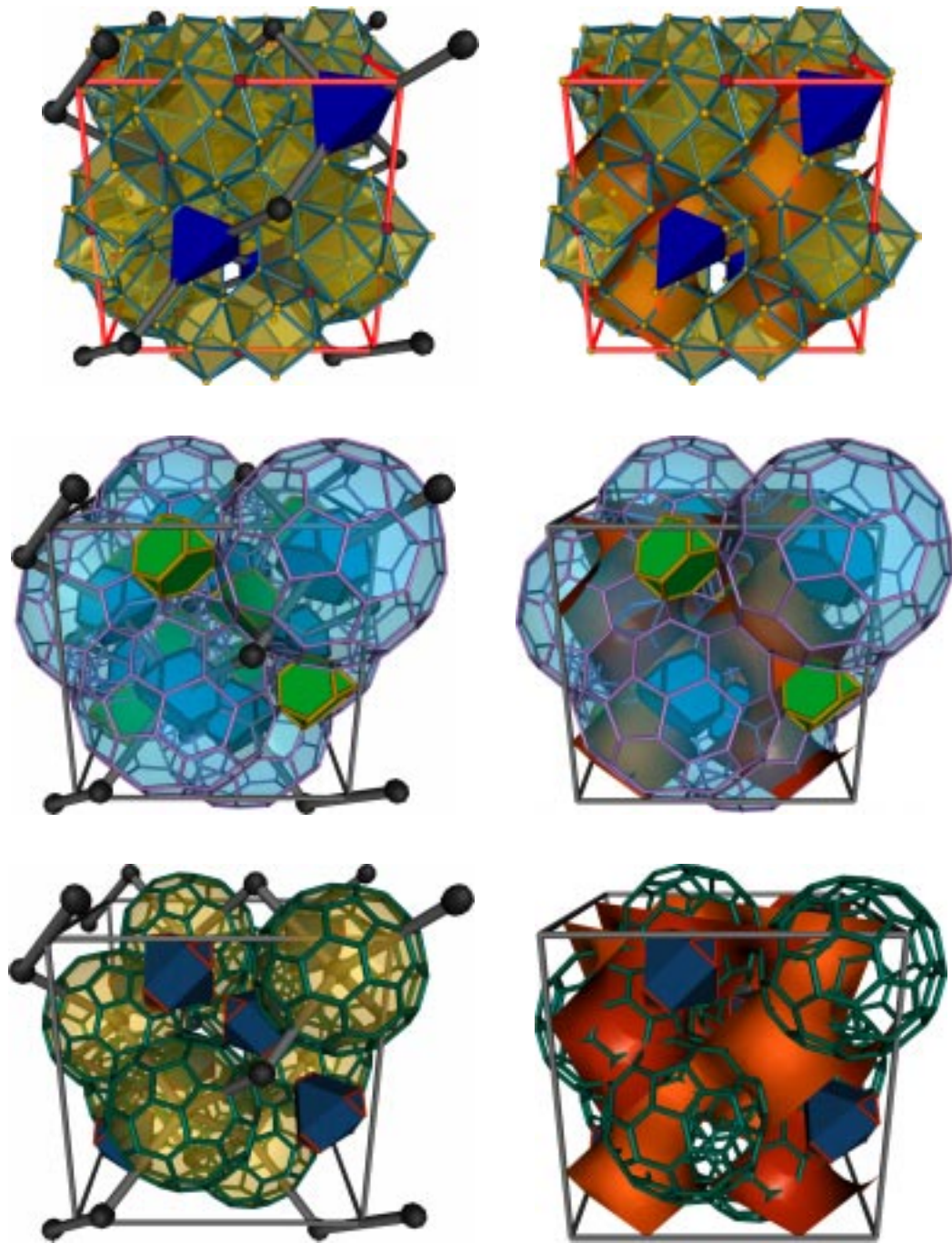
Ein weiteres Anwendungsbeispiel von COLTURE kommt ebenfalls aus dem Bereich der periodischen Knotenflächen. Hier werden die kurzen Fouriersummen von nur wenigen charakteristischen Reflexen der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  dazu benutzt, die fundamentalen topologischen Prinzipien einer ganzen Klasse von Verbindungen



**Abb. 2.10:** Die raumteilenden Eigenschaften der periodischen Knotenflächen zeigen sich beispielsweise in der Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  sehr schön an einer Reihe von Strukturen. Ganz oben ist der Basistyp NaTl mit der  $D^*$ -Fläche zu sehen, die die beiden Diamantnetze trennt. Darunter sind zwei Beispiele von relativ einfachen Verbindungen zu sehen, in der Mitte  $As_2O_3$ , darunter  $BaGe_2S_5$ .

herzuleiten. Die sogenannte  $D^*$ -Fläche bildet die Topologie des vierbindigen Netzwerks von Diamant oder NaTl perfekt ab, wobei im Diamant eines der beiden interpenetrierenden Labyrinth leer ist, in der Zintlphase NaTl hingegen von den Anionen ebenfalls in einer Diamantanordnung belegt ist (vgl. Abb. 2.10, oben Mitte). Der Diamantgraph ist jeweils als stark ausgebildete Struktur mit dargestellt.

Sowohl in  $As_2O_3$  wie auch bei  $BaGe_2S_5$  werden die strukturbildenden “Bausteine” durch die  $D^*$ -Fläche voneinander abgegrenzt. In den Bildern auf der linken Seite ist jeweils noch eines der beiden Diamantnetze dargestellt. Diese beiden relativ einfachen Strukturen mit 80, beziehungsweise 128 Atomen in der Einheitszelle, können natürlich auch ohne eine PNS verstanden werden, trotzdem ist die Verwendung von solchen gekrümmten raumteilenden Flächen interessant für die Klassifizierung von Verbindungen, die in der gleichen Raumgruppe auftreten. Abbildung 2.11 zeigt drei weitere in  $Fd\bar{3}m$  kristallisierende Verbindungen, die einen sehr viel komplexeren Aufbau haben. Hier können die Knotenflächen sehr viel zum Verständnis beitragen, nicht zuletzt, weil sie Teil eines nicht von der Zusammensetzung, sondern nur von der Symmetrie der Raumgruppe abhängigen Ordnungskonzeptes sind. Im  $VAl_{10}$  sind alle Vanadiumatome auf den Diamantlagen im einen Labyrinth, die Aluminiumatome bilden — in der Abbildung nicht dargestellte — Kuboktaeder um diese Zentren. Auf der anderen Seite der Fläche liegende Zentren von hexagonalen Prismen, deren Ecken in geradezu überwältigender Weise der PNS folgen. Ohne letztere würde man dieses Aufbauprinzip schwerlich erkennen.  $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$  hat einen ähnlichen Aufbau wie  $Ca_{11}Ga_7$  (vgl. Seite 78): Ein von Gallium auf der Lage 8a zentriertes Tetraeder aus Gallium ist von einem Friaufpolyeder aus Indium umgeben. Die Verknüpfung dieser Zentren bildet wiederum das bekannte Diamantnetz. Man erkennt auch deutlich, dass die ausgedehnten äusseren Fullerkäfige ( $N=84!$ ) aus Gallium und Indium die  $D^*$ -Fläche durchdringen. Es liegt also keine Gleichgewichtssituation



**Abb. 2.11:** Die Abbildungen zeigen von oben nach unten  $VAl_{10}$ ,  $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$  und  $Mg_2Al_3$ , mit 184, 464 und 1832 Atomen in der Elementarzelle ( $VAl_{10}$  ist isotyp zum auf der Seite 84 abgebildeten  $Ba_{10}Ga$ ).

der Teilstrukturen in den zwei Labyrinth. Das zweite, interpenetrierende Diamantnetz wird durch die auf der Lage 8b zu findenden Alkalimetallanionen

gebildet <sup>21</sup>. Bei  $\text{Mg}_2\text{Al}_3$  liegen verzerrte Kuboktaeder auf der einen 8-zähligen Lage, die andere 8-zählige Lage wird von Zentren von  $\text{Al}_{76}$ -Fullerkäfigen gebildet, die sich, anders als beim Gallid, nicht mehr durchdringen, sondern nur noch an vier Sechsecksflächen aneinanderstossen. Diese Teilstruktur kann als hierarchische Skalierungsform der Diamantstruktur beschrieben werden, bei der jedes C-Atom durch einen zweischaligen endohedral gefüllten Fullerkäfig ersetzt wird.

### Struktur der Zintlphase $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$

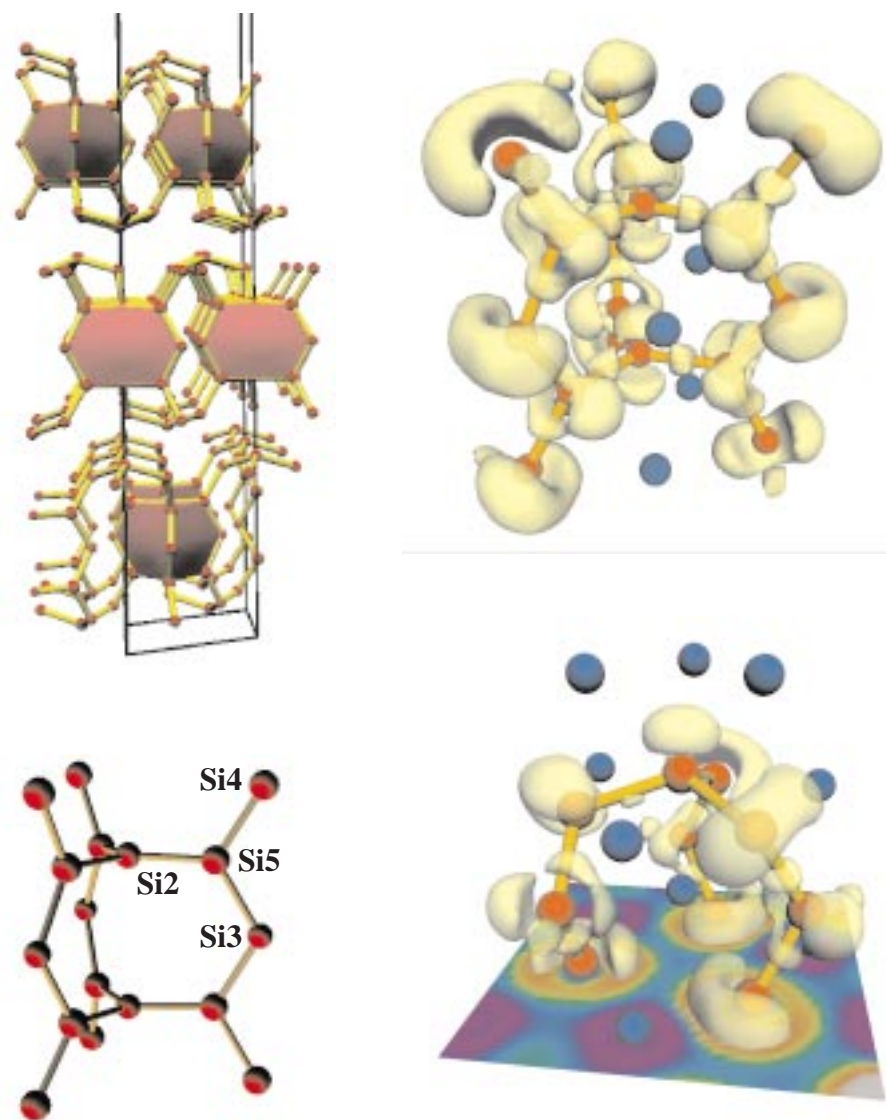
$\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$  ist eine bis vor kurzem unbekannte binäre Verbindung im System Calcium/Silicium [45], sie kristallisiert in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  mit den Zellkonstanten  $a = 8.6756$  und  $c = 68.528\text{\AA}$ . Herausragende Bauelemente sind bis dato unbekannte bicyclische Einheiten ( $\text{Si}_{11}$ ), die jeweils über  $\text{Si}_3$ -Ketten zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpft sind. Die dadurch entstehenden Lücken sind mit Calciumatomen besetzt. Die Phase ist relativ luftstabil, vermutlich wegen der starken Verknüpfung der Si-Atome. Aufgrund der DT-Analysen und der Pulverdiffraktogramme von bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Synthesen wird angenommen, dass es sich um ein Hochtemperaturphase handelt.

Die interessante, neuartige Anordnung der Siliciumatome wurde mittels quantenmechanischer Rechnungen (Extended Hückel, *LMTO*) untersucht. Die Abbildungen in diesem Anwendungsbeispiel zeigen einen Teil der Elementarzelle, die bereits erwähnte  $\text{Si}_{11}$ -Einheit, sowie einige Resultate aus den Rechnungen.

Die 3D-Isofläche repräsentiert eine *ELF* von 0.80 mit sehr grossen Attraktorbereichen (gelb) für die freien Elektronenpaare an den zweibindigen Si-Zentren und p-artiger Charakteristik an den dreibindigen. Das gegenseitige Ausweichen der grossen freien Elektronenpaare entlang der Kette ist sehr schön zu sehen. Des weiteren fällt auf, dass die freien Elektronenpaare nicht direkt auf die Ca-Kationen

---

<sup>21</sup> Eine zweite, alternative Beschreibung dieser Verbindung mit Samson-Polyedern kann in Referenz [44] gefunden werden.



**Abb. 2.12:** Links oben ist eine Hälfte der Einheitszelle der Verbindung  $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$  abgebildet, direkt darunter die im Text erwähnte  $\text{Si}_{11}$ -Barrelan-Einheit mit dem bereits zur Zwischenkette gehörenden Atom  $\text{Si4}$ . Auf der rechten Seite ist oben dieselbe bicyclische Einheit dargestellt, während unten ein Ausschnitt der fast planaren  $\text{Si}$ -Koordination von  $\text{Si1}$  zu sehen ist.

(blaue Kugeln) im inneren Bereich des Fragmentes hin zeigen. Bei der abgewinkelten Kappe  $\text{Si1}(\text{Si4})_3$  zeigt die 3D-*ELF*-Isofläche eine ähnlich charakteristische Verteilung grosser freier Elektronenpaarbereiche. Das leichte Abwinkeln in der Gruppe  $\text{Si}(\text{Si}_4)_3$  führt schon zu einer einseitigen Ausbildung des freien Elektronenpaares an  $\text{Si1}$ . Hier fällt insgesamt auf, dass die hufeisenförmigen freien

Elektronenpaare sehr grosse Raumbereiche um die zweibindigen Si-Atome einschliessen, die vielleicht sogar den nach der VSEPR-Theorie erwarteten Effekt übertreffen.

## Andere Anwendungen

Die letzten beiden Abbildungen in diesem Kapitel zeigen, dass COLTURE auch zum Erstellen von künstlerischen Kombinationen von chemischen und anderen Daten benutzt werden kann. In beiden Beispielen wurden eingescannte Bilder als Textur auf primitive Grafikelemente projiziert.

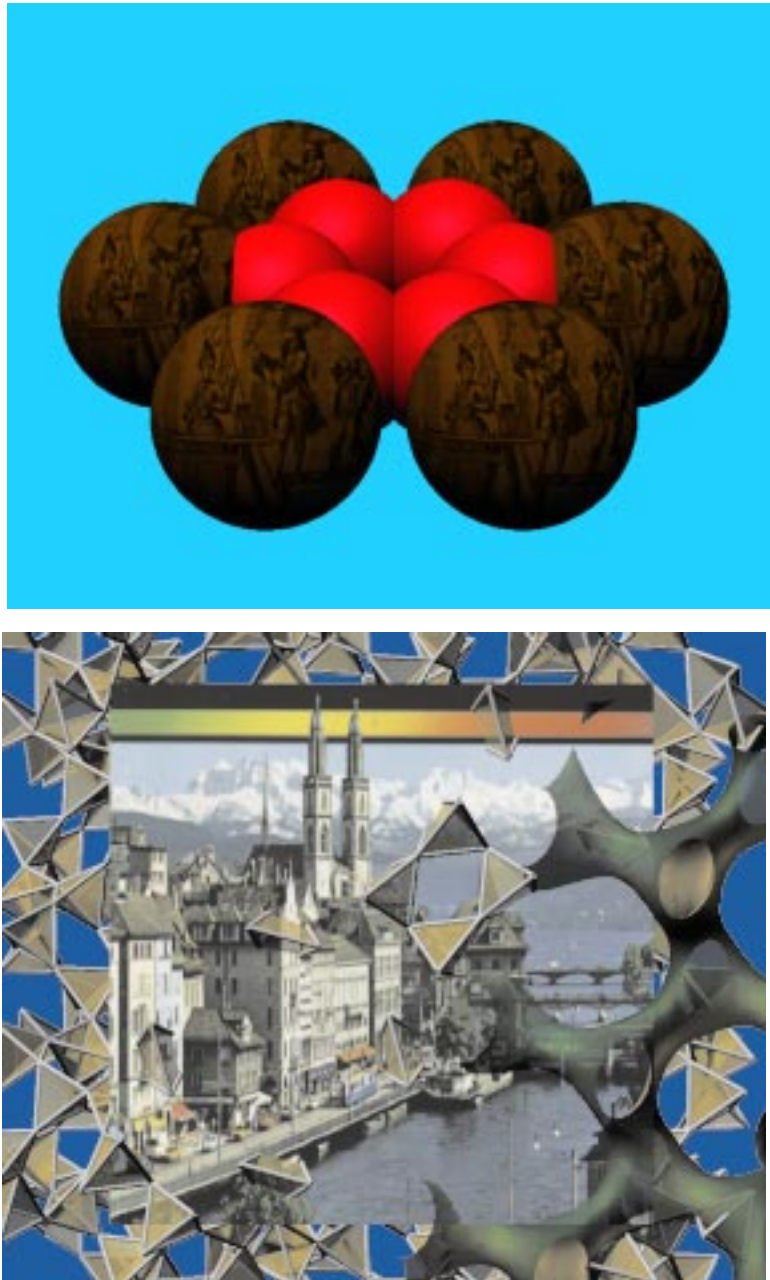
Die obere der beiden Abbildungen 2.13 zeigt ein ringförmiges Molekül; als Basis wurde  $\text{Si}_{12}^{18-}$  verwendet, aber Benzol hätte auch benutzt werden können. Auf die nicht zum Ring gehörenden Atome wurde eine Darstellung einer mittelalterlichen Marktszene projiziert. Dieses Bild wurde als Titelbild eines organischen Lehrbuches aus dem VCH-Verlag verwendet. Das untere Bild wurde als Titelbild des ersten Zirkulars der 1997 stattfindenden Konferenz ECSSC (European Conference on Solid State Chemistry) eingesetzt. Ein eingescannte Postkarte als Textur einer Ebene ist von Zeolithfragmenten umgeben.

## 2.5 Erreichte Ziele und Ausblick

Fast alle in der Einleitung aufgestellten Ziele hinsichtlich der Erzeugung, Veränderung, Überlagerung, Speicherung und Portierung von Strukturmodellen konnten mit einer Qualität und Benutzerfreundlichkeit implementiert werden, die auch von guten kommerziellen Programmen kaum erreicht wird.

Manipulationen wie Entfernen, Hinzufügen und gegenseitiges Verschieben von Teilstrukturen wurde realisiert. Ausserdem können viele wichtige Zusatzinformationen in die Darstellungen aufgenommen und manipuliert werden. Die Performance von COLTURE ist so gut, dass der Modellbau praktisch zum Erliegen





**Abb. 2.13:** Andere Anwendungsmöglichkeiten von COLTURE

gekommen ist. Dabei sind aber die Strukturanalysen deutlich besser, detaillierter und präziser geworden. Der Zeitgewinn ist ausserordentlich. Insgesamt ist das Paket für die vorgesehenen Arbeiten extrem gut geeignet. Die Einarbeitungszeit in COLTURE ist sehr kurz, normalerweise können neue Benutzer nach einer Einführung von dreissig Minuten selbstständig damit arbeiten. Für die interes-

sierten Anwender steht die rund 100-seitige Anleitung zur Verfügung, die, wie erwähnt, auch interaktiv Antworten auf auftauchende Fragen gibt (siehe [37]). Das komplette Paket läuft sehr stabil, das Auftreten von zu Datenverlust führenden Fehlfunktionen konnte auf ein Minimum beschränkt werden.

Rückblickend kann man sicher als Fazit sagen, dass die Entwicklung eines solchen Paketes als Ein-Personen-Projekt sehr aufwendig ist. Obwohl COLTURE sowohl in der Gruppe von Prof. Nesper wie auch einigen anderen Arbeitsgruppen eine sehr hohe Akzeptanz genießt, konnten einige Ziele nicht erreicht werden.

So fehlen einige unserer Meinung nach wichtige Funktionalitäten, die, das muss dabei erwähnt werden, bei der anfänglichen Erstellung der Spezifikation auch nicht in Betracht gezogen, beziehungsweise verworfen wurden. Viel später zeigte sich erst, dass einige dieser Möglichkeiten das Paket sicher vervollständigt hätten.

Aus den erwähnten Gründen soll nun ein Ausblick erfolgen, welche Pläne für die Weiterentwicklung existieren. Natürlich gibt es viele Kleinigkeiten, die nicht zur Zufriedenheit des Programmierers gelöst werden konnten, welche ebenfalls verbessert werden sollten. Die folgende Aufzählung enthält aber nur in groben Zügen die wirklich grossen Pläne:

- Ein neuer Teil zur Behandlung von Symmetrien und Raumgruppen soll implementiert werden, unter Verwendung einer Bibliothek, die von Ralf Grosse Kunstleve in der Gruppe von Herrn Dr. Bärlocher entwickelt wurde.
- Der schon erwähnte Bindungsgenerator soll auf eine möglichst interaktive Art erstellt werden, zusammen mit einem ähnlich zu bedienenden Polygon-generator zur Darstellung von Packungen.
- Im Rahmen des Nachfolgeprojektes “Creative Chemistry on the Internet”, CCI, soll COLTURE auch im Hinblick auf eine Schnittstelle zum World Wide Web erweitert werden.
- Die teilweise schon existierenden Schnittstellen zu externen Programmen

soll verbessert und stark erweitert werden, nicht nur Benutzerfreundlichkeit, sondern auch Interaktivität ist dabei gefragt. Möglichkeiten hierzu bietet sicher auch die kürzlich formierte Gruppe AGVIS, auf deren Supergrafikrechner die Techniken der zukünftigen Desktoprechner schon heute getestet werden können.

- Um auch *Ortep* abzulösen, werden Funktionen implementiert werden, um thermische Auslenkungsparameter in Form von Rotationsellipsoiden darzustellen.
- Die schon existierende rudimentäre Unterstützung von Strahlrückverfolgungsprogrammen<sup>22</sup> soll verbessert werden, so dass Darstellungen in Form von photorealistischen Bildern — was immer das in der Computer unterstützten Darstellung von Molekülen und Kristallen heissen mag — berechnet werden können.

## 2.6 Publikationsliste Colture

In den folgenden Publikationen wurden Grafiken verwendet, die mit dem Programm COLTURE erstellt wurden. Diese Liste ist sicher nicht vollständig, es wurden vor allem Personen berücksichtigt, die Beziehungen irgendwelcher Art zum Arbeitskreis Nesper haben, das Programm wird aber auch in anderen Forschungsgruppen verwendet. An der ETH sind das beispielsweise die Gruppen von Prof. H.-J. Grützmacher und Dr. Bärlocher. Ausserhalb der ETH wird COLTURE in Stockholm in der Gruppe von Prof. S. Lidin, und in Lund von Prof. S. Andersson benutzt.

In diesen Arbeitsgruppen wurden in zahlreichen Publikationen mit COLTURE erstellte Bilder verwendet. Ausserdem wurde das Programm für das Erstellen

---

<sup>22</sup> Diese Programme sind gemeinhin unter dem Begriff "Ray-tracing"-Pakete bekannt, wobei man auch hier verschiedene Verfahren unterscheiden muss. Die bekanntesten Methoden sind wohl das eben erwähnte Ray-tracing und das Radiosity-Verfahren.

von Postern anlässlich von Symposien und Konferenzen verwendet, und zusätzlich wurden aufgezeichnete Filme in Vorlesungen und an Tagungen benutzt.

- M. Jacob, K. Larsson, S. Andersson, 'Lipid bilayer standing wave conformations in aqueous cubic phases', *Zeitschrift für Kristallographie*, **211**, in press.
- S. Andersson, M. Jacob, 'The Mathematics of Structures - The Exponential Scale', Oldenbourg Verlag, Munchen (1996).
- U. Häussermann, S. Lidin, 'On the closely related structures  $\text{SiF}_4$  and  $\text{CuAl}_2$ ', *Journal of Solid State Chemistry*, submitted.
- U. Häussermann, A. Landa, S. Lidin, 'The phase  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$ : Structural variations based on the stacking of two different planar nets', *Inorganic Chemistry*, submitted.
- U. Häussermann, S. Simak, I. Abrikosov, S. Lidin, 'The structure of  $\alpha$ -Ga and its relation to deltahedral clusters', *Chemistry*, submitted.
- S. Simak, U. Häussermann, I. Abrikosov, O. Eriksson, J. Wills, S. Lidin, B. Johannsson, 'Stability of the anomalous large void  $\text{CoSn}$  structure', *Physical Review Letters*, submitted.
- R. Nesper, A. Currao, S. Wengert, 'Silicon Frameworks and Electronic Structures of Novel Solid Silicides', in 'Organosilicon Chemistry II, from Molecules to Material', edited by N. Auner and J. Weis, VCH Publishers, Weinheim, 469, (1995).
- A. Currao, J. Curda, R. Nesper, 'Kann man die Arten von Zintl-Anionen steuern? Variationen über das Thema  $\text{Si}^{2-}$  im System  $\text{Sr/Mg/Si}$ ', *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **622**, 85 (1996).
- A. Currao, S. Wengert, R. Nesper, J. Curda, H. Hillebrecht, ' $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$  - a Zintl-Phase with a Novel Twodimensional Silicon Framework', *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **622**, 501 (1996).

- R. Nesper, A. Currao, S. Wengert, 'Structure, Properties and Electronic Structure of the Unusual Ternary Silicide  $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7.25}\text{Si}_{14}$  containing a planar Hexasilylhexasilacyclohexen', Chemistry, submitted.
- R. Nesper, 'Fullercages without Carbon – Fulleranes, Fullerenes, Space-filler-enes?', *Angewandte Chemie, International Edition in English*, **33**, 843 (1994).
- R. Nesper, K. Vogel, P. E. Blöchl, 'Hypothetische Kohlenstoffmodifikationen mit Zeolithanalogen Strukturen', *Angewandte Chemie*, **105**, 786 (1993).
- H. Meyer zu Altenschildesche, H.-J. Muhr, R. Nesper, 'Solid-state NMR investigation of the novel microporous gallophosphate cloverite', *Microporous Materials*, **1**, 257 (1993).
- U. Häussermann, S. Wengert, R. Nesper, 'Eindeutige Wirkungsbereiche in Kristallstrukturen am Beispiel aluminiumhaltiger intermetallischer Phasen', *Angewandte Chemie*, **106**, 2150 (1994).
- D. Seebach, H. M. Bürger, D. A. Plattner, R. Nesper, T. Fässler, 'Complexes of the Triolide from (*R*)-3-Hydroxybutanoic Acid with Sodium, Potassium und Barium Salts: Crystal Structures, Ester Chelates and Ester Crowns, Crystal Packing, Bonding and Electron-Localization Functions', *Helvetica Chimica Acta*, **76**, 2581 (1993).
- Y. Schumacher, R. Nesper, 'Silicalite with Polycyanogene: Zeolite Science: Recent Progress and Discussions', *Stud. Surf. Sci. Catal.* **98**, 285 (1995).
- S. Leoni, R. Nesper, 'Periodic Nodal Surfaces and Hierarchical Structural Principles', *Herbstversammlung der neuen Schweizerischen Chemischen Gesellschaft*, Basel (1996).
- Y. Schumacher, R. Nesper, 'Reactions of Ethyne Derivatives in the Presence of Zeolite NaY', *Abstracts of ZMPC'93, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals*, Nagoya, (1993).

- T. Chattopadhyay, Y. Schumacher, R. Nesper, R. Marti, 'Crystal Structure of Zeolite-Based Composite', PSI LNS-167 Progress Report, **48** (1992).
- Y. Schumacher, *Investigations of highly reactive Molecules in Zeolite-confined Materials*, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1996).
- M. Wörle, *Boride, Boridcarbide und B/C/N-Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle (Synthese, Struktur und Eigenschaften)*, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie der ETH Zürich (1995).
- U. Häussermann, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen an aluminiumhaltigen intermetallischen Phasen*, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Laboratorium für anorganische Chemie der ETH Zürich (1995).
- M. Wörle, R. Nesper, 'MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, a new graphite related refractory compound', Journal of Alloys and Compounds, **216**, 75 (1994) .
- H. Meyer zu Altenschildesche, *Festkörperkernresonanz-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Pulvern: Komplementäre Methoden zur strukturellen Charakterisierung mikrokristalliner anorganischer Materialien*, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1995).
- H.-J. Muhr, *Über Heterofullerene mit Bor sowie zwiebelartige Strukturen von Bornitrid und Filme von C<sub>60</sub>*, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1996).
- M. Wörle, H. Meyer zu Altenschildesche, R. Nesper, 'Synthesis, Properties and Crystal Structures of  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(BN<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Ca<sub>9+x</sub>(BN<sub>2</sub>,CBN)<sub>6</sub> – Two Compounds with BN<sub>2</sub><sup>3-</sup> and CBN<sup>4-</sup>-Anions', submitted.
- M. Wörle, H.-J. Muhr, H. Meyer, R. Nesper, 'Ca<sub>15</sub>(CBN)<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O – A new Cubic Structure Type Containing CBN<sup>4-</sup>-Anions together with Acetylide

and Oxo Anions', submitted.

- T. F. Fässler, A. Spiekermann, M. Spahr, R. Nesper, 'Aussergewöhnliche Schichtstruktur bei Fulleriden: Synthese, Struktur und magnetische Eigenschaften eines kaliumhaltigen Salzes mit  $C_{60}^{2-}$ -Ionen', *Angewandte Chemie*, **109**, 502 (1997).
- F. Zürcher, R. Nesper, 'Ba<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub> – eine unvollständige Polymerisation von Zintl anionen im Festkörper', SGK-15, SGK Newsletter **42**, Jahrestagung der Schweizerischen Gesellschaft für Kristallographie, (1996).
- F. Zürcher, R. Nesper, 'Ba<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub> and Ba<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub>, two surprising new Zintl phases with a Li<sub>3</sub>Bi-like packing', 8. Vortragstagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Phasenumwandlungen und Reaktionen in Festkörpern, Coll. Abstr. PII 26, Darmstadt, (1996).





## Teil II

**Synthese, Struktur und Eigenschaften  
von binären und ternären Alkali- und  
Erdalkalimetallgalliden und -Indiden**



## 3. Einführung

### 3.1 Alkali- und Erdalkalimetallgallide

Seit den frühen sechziger Jahren wurde wieder öfter ein Blick auf die kaum untersuchten Alkalimetallverbindungen mit Gruppe 13 Elementen wie Aluminium, Gallium und Indium riskiert. Die Schwierigkeiten bei der Bearbeitung der Alkalimetalle waren durch deren grosse Reaktionsfähigkeit mit Luft und Wasser immens. Immer wieder musste wegen Unsicherheiten bei der Bestimmung von Zusammensetzungen oder Kristallstrukturen auf das Vorhandensein von Verunreinigungen hingewiesen werden, eine Tatsache, die sich bis heute nicht geändert hat. Obwohl inzwischen elementare Alkalimetalle grosser Reinheit erwerbbar sind, und obwohl die Verbreitung von Handschuhboxen, in denen unter Edelgasatmosphäre gearbeitet werden kann, zugenommen hat, sind die Ergebnisse oft mit Unsicherheiten behaftet. Beispiele dafür, auch aus jüngster Zeit, sind in den folgenden Kapiteln in grosser Zahl zu finden, sie werden hier nicht weiter ausgeführt.

Die Erdalkalimetalle bilden mit den schon erwähnten Elementen an der Zintl-Grenze ebenfalls ein Vielzahl von binären Verbindungen aus. Die Handhabung der Erdalkalimetalle ist zwar verglichen mit den Alkalimetallen um ein Vielfaches leichter, andererseits ist es aber viel schwieriger, diese Metalle zu destillieren. Obwohl sie üblicherweise unter Schutzgas aufbewahrt werden, sind immer Verunreinigungen im Prozentbereich vorhanden, die zu Fehlinterpretationen führen können.

Die Erdmetalle bilden also eine Vielzahl von binären Verbindungen mit den Elementen aus den ersten beiden Gruppen des Periodensystems. Die einschlägige Literatur berichtet aber nur von ganz wenigen ternären Phasen mit einer Komponente aus jeder Gruppe. Deshalb wurde in diesem Teil der vorliegenden Arbeit

versucht, die Gründe für die Absenz solcher Phasen zu eruieren, und allenfalls solche ternären Phasen herzustellen. Ein Ergebnis sei an dieser Stelle schon vorweggenommen: Es müssen Phasen existieren, aber die Charakterisierung dieser Phasen ist mit Sicherheit keine einfache Angelegenheit, weil die Reaktivität der entstehenden Verbindungen sich oft im Vergleich mit den reinen Elementen noch vervielfacht. Diese abschliessende Aussage soll an dieser Stelle genügen, vieles wird dem Leser bei der weiteren Lektüre klarer werden.

## 3.2 Das Zintl–Klemm–Busmann–Konzept

Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Verbindung können im weitesten Sinne unter dem Begriff “intermetallische Phasen” zusammengefasst werden. Eine genauere Sichtung der Literatur zeigt dann eine etwas speziellere Zuordnung, einerseits gibt es Phasen, die mit Hilfe der Wade–Regeln für Cluster beschrieben werden können, andererseits taucht der Begriff “Zintl–Phase” immer wieder auf. Die Klasse von Verbindungen, die gemeinhin unter dem Namen Zintl–Phasen bekannt sind, umfassen eine immer grössere Anzahl von Valenzverbindungen, welche ein Bindeglied zwischen den klassischen Molekülverbindungen und Salzen und den intermetallischen Phasen darstellen. Diese Verbindungen sind nach Eduard Zintl benannt, weil er der erste war, der solche Substanzen nicht nur untersuchte sondern auch charakterisierte und erklärte. Daraus ist eine sehr erfolgreiche Beziehung zwischen Valenzelektronenzahl und Struktur entstanden, die zwar bis heute weiterentwickelt wird, aber im wesentlichen auf Zintl, Klemm und Busmann zurückgeht. Die beiden letzteren haben das ursprüngliche Modell von Zintl erweitert und ausformuliert. Das Zintl–Klemm–Busmann–Konzept kann kurz folgendermassen formuliert werden: *“Die geometrische Anordnung der Atome in einer polyanionischen Verbindung sollte isostrukturell sein zu einer existierenden oder denkbaren isoelektronischen Elementstruktur, beziehungsweise zu einer neutralen Struktur aus verschiedenen Elementen mit unterschiedlicher Bindigkeit.”*

Zintl-Phasen sind stöchiometrisch genau definierte Verbindungen  $A_aX_x$  von Metallen mit Halb- oder Nichtmetallen, meist Hauptgruppenelemente. Die Verbindungen enthalten also eine elektropositive, kationische Komponente und eine anionische Komponente mit mässiger Elektronegativität, letztere wird oft als Metametal bezeichnet. Normalerweise zeichnet sich eine Zintl-Phase dadurch aus, dass ein Ladungsübertrag vom Metall auf das Metametal stattfindet, mit der Konsequenz, dass das Metametal ein polyanionisches Gerüst mit lokalisierten Bindungen aufbauen kann. Die Atomanordnung im entstehenden Gerüst entspricht dabei derjenigen, die das isoelektronische Element aufbaut. Als Beispiel soll hier nur das von Zintl erstmals charakterisierte Natriumthallid erwähnt werden. Wenn man von einem kompletten Ladungsübertrag der Valenzelektronen des Natriums auf das Erdmetall ausgeht, so wird dieses isoelektronisch zu Kohlenstoff, und bildet infolgedessen ein Diamantgerüst. Dies wird auch tatsächlich beobachtet. Die sich in den Lücken befindenden Natriumatome bilden dabei ebenfalls eine eigene Diamantanordnung, die aber chemisch nicht gebunden ist.

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in dieser Verbindungsklasse hat sich auch die verallgemeinerte (8-N)-Regel durchgesetzt, die im Prinzip auf der Oktettregel basiert. Der Formalismus für diese Regeln ist in Referenz [46] ausführlich erläutert. Eine erschöpfende Übersicht über Zintl-Phasen ist in Referenz [47] zu finden.

### **3.3 Experimentelles Vorgehen: Synthesen und Ausgangssubstanzen**

Da die meisten der in dieser Arbeit verwendeten Elemente und auch der grösste Teil der Produkte sehr luft- oder feuchtigkeitsempfindlich sind, wurde immer unter Inertgasbedingungen gearbeitet. Die Proben wurden in einem Handschuhkasten (Fa. M Braun) unter Argonatmosphäre eingewogen und in Ampullen abgefüllt. Ampullenmaterial war meistens Niob, in einigen Fällen wurde auch Stahl

oder Tantal verwendet. Üblicherweise wurde aus Rohren Stücke der gewünschten Länge zugeschnitten und auf einer Seite zugeschweisst. Danach wurde die Probe abgefüllt, das noch offene Ende ebenfalls zusammengepresst und unter Argon (ca. 400 mbar) zusammengeschweisst. Die Länge der Ampullen betrug zwischen 30 und 50 mm, abhängig von den verwendeten Edukten <sup>1</sup>. Danach wurden sie in ein rund 70 cm langes Quarzschlenkrohr mit einem Durchmesser von etwa 3.5 cm gelegt, dieses wurde evakuiert und in einem senkrecht oder waagrecht stehenden Rohrfen (Fa. Heraeus Instruments) erhitzt.

**Tab. 3.1:** Übersicht über die bei den Synthesen verwendeten Elemente.

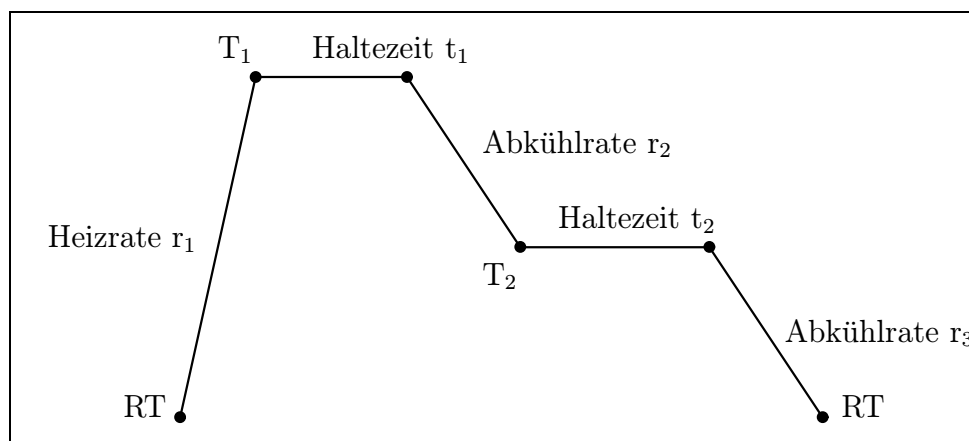
Element	Form	Reinheit	Hersteller/Lieferant
Li	Stäbe	99.9%	Alfa
Na	Stücke	99.99%	ABCR
K	Stücke	99.99%	ABCR
Rb	Feststoff in Ampulle	>99.8%	Alfa
Cs	Feststoff in Ampulle	99.98%	Alfa
Mg	Granulat	>99.8%	Fluka
Ca	Stücke	99.8%	Johnson & Matthey
Sr	Stücke	99%	Alfa
Ba	Stäbe	99.9%	Alfa
Ga	Stücke	99.999%	ABCR
In	Pulver/Granulat	99.99%	Alfa

In Tabelle 3.1 sind die verwendeten Elemente, deren Reinheit sowie die Bezugsquellen aufgelistet.

Bei der Durchführung der Synthesen wurden die Edukte in der Ampulle jeweils einem bestimmten Temperaturprogramm unterworfen, dass heisst, der Ofen wur-

<sup>1</sup> Genauer gesagt, vom verwendeten Alkalimetall. Je niedriger der Siedepunkt des Alkalimetalls, desto längere Ampullen wurden verwendet. Dabei wurde die Ampulle vor dem Zuschweissen auf einer Länge von 10 bis 15 mm zusammengepresst und leicht gebogen, was ein Entweichen von Alkalimetalldampf effektiv verhinderte. Zudem wurden die Ampullen mit Wasser gekühlt.

de mittels eines programmierbaren Reglers einem mehr oder weniger standardisierten Temperaturverlauf ausgesetzt. In Abbildung 3.1 ist ein Templat für ein solches Programm dargestellt, auf das in den folgenden Kapiteln jeweils verwiesen wird. An den entsprechenden Stellen sind die Werte für die Variablen  $T_1$  bis  $r_3$  angegeben. In fast allen Synthesen war das Temperaturprogramm sehr viel einfacher als hier dargestellt, da weder eine bestimmte Temperatur gehalten noch mehrere Schritte beim Abkühlen benutzt wurden. Im wesentlichen waren also  $T_2 = RT$ ,  $t_1$  und  $t_2$  gleich Null und folglich  $r_2 = r_3$ . Als Grundlage für die Wahl der Temperaturprogramme wurden bekannte binäre und ternäre Phasendiagramme, Literaturwerte und eigene DT-Analysen und Versuchsergebnisse benutzt.



**Abb. 3.1:** Templat für die in dieser Arbeit bei den Synthesen angewendeten Temperaturprogramme.

### 3.4 Analyse und Auswertung

Nach der Synthese wurden die Ampullen in der Handschuhbox geöffnet und unter einem Lichtmikroskop (M3Z, Fa. Wild) einer ersten optischen Untersuchung unterzogen. Danach wurde, falls möglich, sofort ein Teil der Probe in einem Achtmörser zerkleinert und zum Zweck der Aufnahme eines Pulverdiagramms in ein Markröhrchen (Glaskapillare mit einer Länge von 80 mm und einem Durchmesser zwischen 0.1 und 0.5 mm) gefüllt, das daraufhin zugeschmolzen wurde. Die Rönt-

genpulveraufnahmen wurden auf einem Pulverdiffraktometer der Firma STOE durchgeführt (STADI P, Germanium-Monochromator,  $\text{CuK}_{\alpha_1} = 1.54056\text{\AA}$ ). Für erste qualitative Auswertungen von Produkten wurde ein gebogener PSD mit einem Kurvenradius von 220 mm benutzt, der ortsempfindliche Zähler konnte dabei einen Bereich von  $2\Theta_{\text{eff.}} = 40^\circ$  gleichzeitig messen. Die Möglichkeit, mehrere Messbereiche zu kombinieren, erlaubte es, in 15 Minuten einen Bereich von rund  $100^\circ$  (in  $2\Theta$ ) zu messen, was für eine Überprüfung auf bekannte Linienmuster ausreichend war. Dieser PSD hat eine Winkelauflösung von  $0.15^\circ$  und ein Winkelinkrement von  $0.015^\circ$ . Zur Indexierung von Pulverdaten zwecks Berechnung von Gitterkonstanten oder Gitterkonstantenveränderungen wurde ein sogenannter Mini-PSD verwendet, dessen Messbereich in  $2\Theta$  höchstens  $7^\circ$  beträgt, der aber eine bessere Auflösung hat. Die Winkelauflösung dieses Detektors ist  $0.08^\circ$ , und die Winkelinkremente betragen minimal  $0.01^\circ$ . Die bessere Auflösung wird mit einer viel längeren Messzeit erkauft, die üblicherweise rund 12 Stunden oder in seltenen Fällen ein ganzes Wochenende dauerte, je nach gewünschter Genauigkeit. Falls in den Proben schwere Alkali- oder Erdalkalimetalle enthalten waren, wurde das Pulver mit gemörsertem Glas oder Borglas verdünnt, um die Absorptionseffekte zu vermindern.

Falls bei der Auswertung der Pulverdiffraktogramme Hinweise auf unbekannte Phasen auftraten, so wurden unter dem Mikroskop Kristalle gesucht, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Zur Messung von Einkristallen standen zwei Geräte zur Verfügung, einerseits ein Plattendetektor STOE IPDS (Imaging Plate Diffraction System), andererseits ein Vierkreisdiffraktometer STOE STADI 4. Beide Geräte waren mit einem Graphitmonochromator ausgerüstet, die verwendete Strahlung war  $\text{MoK}_{\alpha} = 0.71073\text{\AA}$ . Für die Messung wurden die Kristalle mit etwas Silikonfett oder Lithilen an einer 0.3 mm Glaskapillare fixiert und dann in einer 0.5 mm Kapillare luftdicht zugeschmolzen. Vor der Reflexsammlung wurden meistens zur Prüfung der Kristallqualität und der Gitterkonstantenbestimmung Buerger-Präzessionsbilder aufgenommen.

Die folgende Liste gibt einen Überblick über die verwendeten Programme, die zur



Auswertung von Messdaten, zur Nachbearbeitung und für theoretische Berechnungen herangezogen wurden:

<b>Atoms</b>	<i>MS-DOS</i> - und in neueren Versionen auch <i>Windows</i> -basiertes Programm mit ähnlichen Eigenschaften wie <i>Ortep</i> [13].
<b>Averag</b>	Reflexstatistik und Berechnung des inneren R-Wertes eines Datensatzes über die Symmetrieäquivalenz [48].
<b>Colture</b>	Auf Silicon Graphics Computern implementiertes, interaktives Struktur-Visualisierungsprogramm (siehe auch Kapitel 2.1 der vorliegenden Arbeit).
<b>Inx</b>	Indexierung von Pulverdiffraktogrammen und Berechnung von möglichen Zellkonstanten [49].
<b>Missym</b>	Erkennung und Korrektur von fehlerhaft zugeordneten Raumgruppen mit Hilfe der Atomkoordinaten [50].
<b>NRCvax</b>	Interaktive Strukturlösung und graphische Darstellung von Molekül- und Kristallstrukturen mit Berücksichtigung der thermischen Schwingungsellipsoide [16].
<b>Numabs</b>	Numerische Absorptionskorrektur der Messdaten einer Einkristallröntgenstrukturmessung auf der Basis der vermessenen Netzebenenindices der Kristallflächen.
<b>Orffe</b>	Berechnung von Bindungslängen und Winkeln und tabellarische Darstellung derselben [51].
<b>Ortep</b>	Graphische Darstellung von Molekül- und Kristallstrukturen unter Berücksichtigung der thermischen Schwingungsellipsoide [15].
<b>Phases</b>	Paket aus der Proteinkristallographie, mit dessen Hilfe aus Einkristalldatensätzen 2D und 3D Daten der Elektronendichte im Realraum generiert werden können [17].

---

<b>Shelxs86</b>	Strukturlösung mit direkten Methoden oder nach dem Patterson-Verfahren (Schweratommethode) [52].
<b>Shelxl93</b>	Strukturverfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [35].
<b>Struktur</b>	Generierung von Polyederpackungen und kartesischen Koordinaten einer Verbindung aus kristallographischen Daten, mit Hilfe einer von über die Tastatur eingetippten Kommandos gesteuerten Benutzeroberfläche [36].
<b>Treor</b>	Berechnung von Zellkonstanten aus gemessenen Pulverdiffraktogrammen [53].
<b>WStr3</b>	Interaktive, grafische Version des Strukturgenerierungsprogrammes <i>Struktur</i> für Silicon Graphics Computer [22].
<b>Xpow</b>	Simulation von Pulverdiffraktogrammen aus den Daten einer Einkristallmessung [54].
<b>Xprep</b>	Zellreduktion und Vorschläge für mögliche Raumgruppen unter Verwendung von systematischen Auslöschungen, sowie Berechnung des internen Qualitätsfaktors (R-Wert) eines Datensatzes [54].

### 3.5 Kristallstrukturanalyse

Die Auswertung der in dieser Arbeit durchgeführten Einkristalluntersuchungen erfolgte mit dem Programmpaket von STOE und den in obiger Liste aufgeführten weiteren Programmen. Normalerweise wurde eine Lorenz- und eine Polarisationskorrektur vorgenommen, und je nach Kristallform auch eine empirische Absorptionskorrektur mittels eines  $\Psi$ -Scans. Falls der Kristall gut sichtbare Flächen hatte, wurden diese vermessen, damit eine numerische Absorptionskorrektur mit

*numabs*, beziehungsweise *shelx76*, vorgenommen werden konnte. Die bei allen Strukturverfeinerungen angegebenen Gütefaktoren sind folgendermassen definiert:

**Tab. 3.2:** Formeln, die zur Berechnung der Gütefaktoren benutzt werden, sowie die Definition der anisotropen Auslenkungsfaktoren.

Gütefaktor	$R_1 = \frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$
Gewichteter Gütefaktor	$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{\sum w(F_o^2)^2}}$
Wichtung	$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (g \cdot P)^2 + k \cdot P}$ $k, g = \text{Wichtungsfaktoren}$
Anzahl Parameter	$P = \frac{\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2}{3}$
Goodness of Fit	$\text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2)}{(n - p)}}$ $n = \text{Anzahl der Reflexe}$ $p = \text{Anzahl Parameter}$
Gütefaktor der Messung	$R_{int} = \frac{\sum F_o^2 - \bar{F}_o^2}{\sum F_o^2}$
Standardabweichung der Daten	$R_\sigma = \frac{\sum \sigma(F_o^2)}{\sum F_o^2}$
Anisotrope Auslenkungsparameter	$U_{ij} = e^{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)}$



# 4. Bekannte Phasen in den Systemen Erdalkalimetall/Gallium

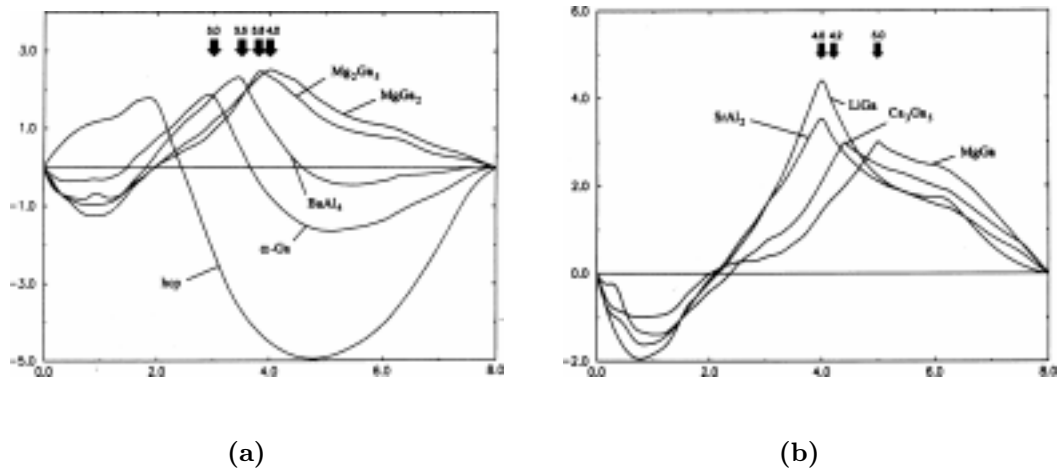
## 4.1 Einführung

Von den Erdalkalimetallen sind schon seit langem zahlreiche binäre Gallide bekannt. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die strukturell charakterisierten Verbindungen von Gallium mit den in dieser Arbeit verwendeten Erdalkalimetallen (Magnesium, Calcium, Strontium und Barium). Interessanterweise wurden viele dieser Verbindungen in den letzten Jahren erneut untersucht, wobei die älteren Strukturbestimmungen oft revidiert werden mussten. Ausserdem konnten einige in früheren Untersuchungen postulierte Phasen nicht bestätigt werden, so dass die binären Phasendiagramme korrigiert werden mussten (genau dasselbe trifft auch für die binären Alkalimetallgallide und -indide zu, siehe dazu auch die Kapitel 5.3.1, 5.5.1, 6 und 7.3). In den folgenden Abschnitten wird auf die vier für diese Arbeit relevanten binären Systeme etwas ausführlicher eingegangen.

**Tab. 4.1:** Binäre Erdalkalimetallgallide

Mg–Ga		Ca–Ga		Sr–Ga		Ba–Ga	
Mg <sub>9</sub> Ga	[55]	Ca <sub>28</sub> Ga <sub>11</sub>	[56]	Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	[57, 58]	Ba <sub>10</sub> Ga	[59]
Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>	[60]	Ca <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	[61]	SrGa <sub>2</sub>	[57, 62]	Ba <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	[58]
Mg <sub>2</sub> Ga	[63]	Ca <sub>11</sub> Ga <sub>7</sub>	[64]	SrGa <sub>4</sub>	[65, 66]	BaGa	[57]
MgGa	[60]	CaGa	[67]			Ba <sub>5</sub> Ga <sub>6</sub>	[68]
MgGa <sub>2</sub>	[69, 70]	Ca <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub>	[71]			BaGa <sub>2</sub>	[57]
Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub>	[72]	CaGa <sub>2</sub>	[62, 73]			BaGa <sub>4</sub>	[57, 65, 66]
		Ca <sub>3</sub> Ga <sub>7</sub>	[73]				
		Ca <sub>3</sub> Ga <sub>8</sub>	[74]				
		CaGa <sub>4</sub>	[65, 73]				

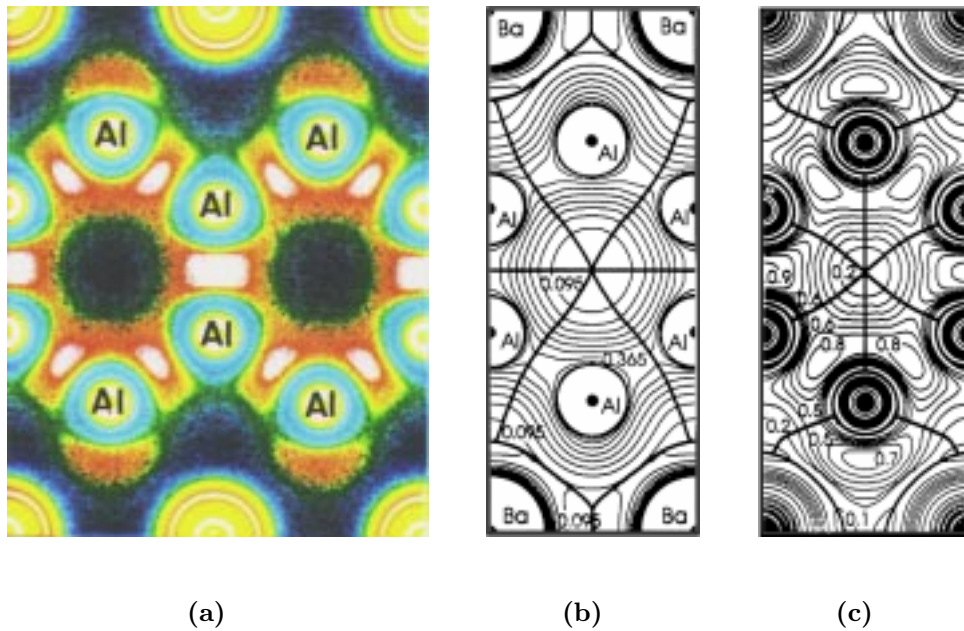
Vor kurzem ist von Häussermann und Nesper gezeigt worden, dass Gallide der hier behandelten Art noch in gewisser Hinsicht nach dem Zintl–Klemm–Konzept verstanden werden können [75, 76]: Sie zeigen zwar in der Regel metallische Leitfähigkeit, doch ist die Zahl der Ladungsträger offenbar sehr klein, so dass der überwiegende Teil der Valenzelektronen in chemischen Bindungen lokalisiert ist. Mit Hilfe der Methode der Momente (MOM) konnte mit einem Extended–Hückel–Ansatz gezeigt werden, dass die Stabilität der reinen Galliumteilstrukturen als direkte Funktion der Valenzelektronenzahl verstanden werden kann. Allerdings mussten Momente bis zur 6. Ordnung mitberücksichtigt werden, damit das Ergebnis diese Güte erreichte. Das heisst aber, dass nicht nur Zweizentren–, sondern auch Mehrzentrenbindungen entscheidend bei der Strukturbildung mitwirken.



**Abb. 4.1:** Bild a) zeigt Energiedifferenzkurven zwischen Netzwerken mit Elektronenmangel und der einfachen kubischen Struktur (simple cubic structure, s. c.) als Referenz. Bild b) zeigt dasselbe für Verbindungen, die den Valenzregeln gehorchen, also keinen Elektronenmangel haben, wiederum im Vergleich mit der s. c. Struktur. Auf der x-Achse ist die Anzahl Valenzelektronen pro Atom, und auf der y-Achse die Energiedifferenz pro Atom (in eV) aufgetragen. Die Pfeile entsprechen Valenzelektronenkonzentrationen von Verbindungen.

Der Einfluss der Alkali- und Erdalkalimetallatome wirkt offenbar nur skalierend auf die Gesamtenergie, ändert aber die Stabilitätsfolge nicht. Weitere Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion  $ELF$  haben auch gezeigt,

dass ein deutlicher Elektronenübertrag zwischen den Metall- und den Galliumatomen stattfindet [75, 77–79]. Die Quantifizierung mittels der *ELF* ergab, dass sogar die effektiven Ladungen recht ausgeprägt sind und für die Erdalkalimetalle zwischen +0.7 und +1.1 liegen. Diese unterscheiden sich nicht drastisch von denen, die man in Halbleiterverbindungen findet, die wiederum sauber das Zintl-Klemm-Konzept, also die Valenzregeln, befolgen. Die Bandstrukturrechnungen



**Abb. 4.2:** Bild a) zeigt die farbcodierten Resultate einer *ELF*-Rechnung an  $\text{BaAl}_4$ , der Ausschnitt ist senkrecht zu (010) und hat die Grösse  $2a$  und  $c$  ( $a$ ,  $c$  = Achsen). Weiss entspricht dabei einer hohen Lokalisierung, wie es in den Bindungen zwischen den Aluminiumatomen zu sehen ist. Die gelben Halb- und Viertelkreise repräsentieren Bariumatome. Die Teilbilder b) und c) zeigen Höhenlinienbilder von jeweils der Hälfte des ersten Ausschnitts, wobei in b) die Elektronendichte und in c) die *ELF* dargestellt ist. Die dickeren Linien senkrecht zu den Höhenlinien nennt man Orthogonaltrajektorien.

von Häussermann zeigten ausserdem, dass alle besetzten elektronischen Zustände Gallium-zentriert sind, und das heisst, dass man auch mit formalen Ladungen im Sinne der Valenzregeln arbeiten kann. Ein geometrischer Vergleich von Elektronendichte und *ELF* zeigt dies sehr deutlich. In Abbildung 4.2 sind die Elektronendichte  $\rho$  und die *ELF* für  $\text{BaAl}_4$  in einem Schnitt gezeigt. Die schwarzen

Linien sind Orthogonaltrajektorien, das heisst Pfade niedrigster Funktionswerte  $\rho(r)$  beziehungsweise  $ELF(r)$ .

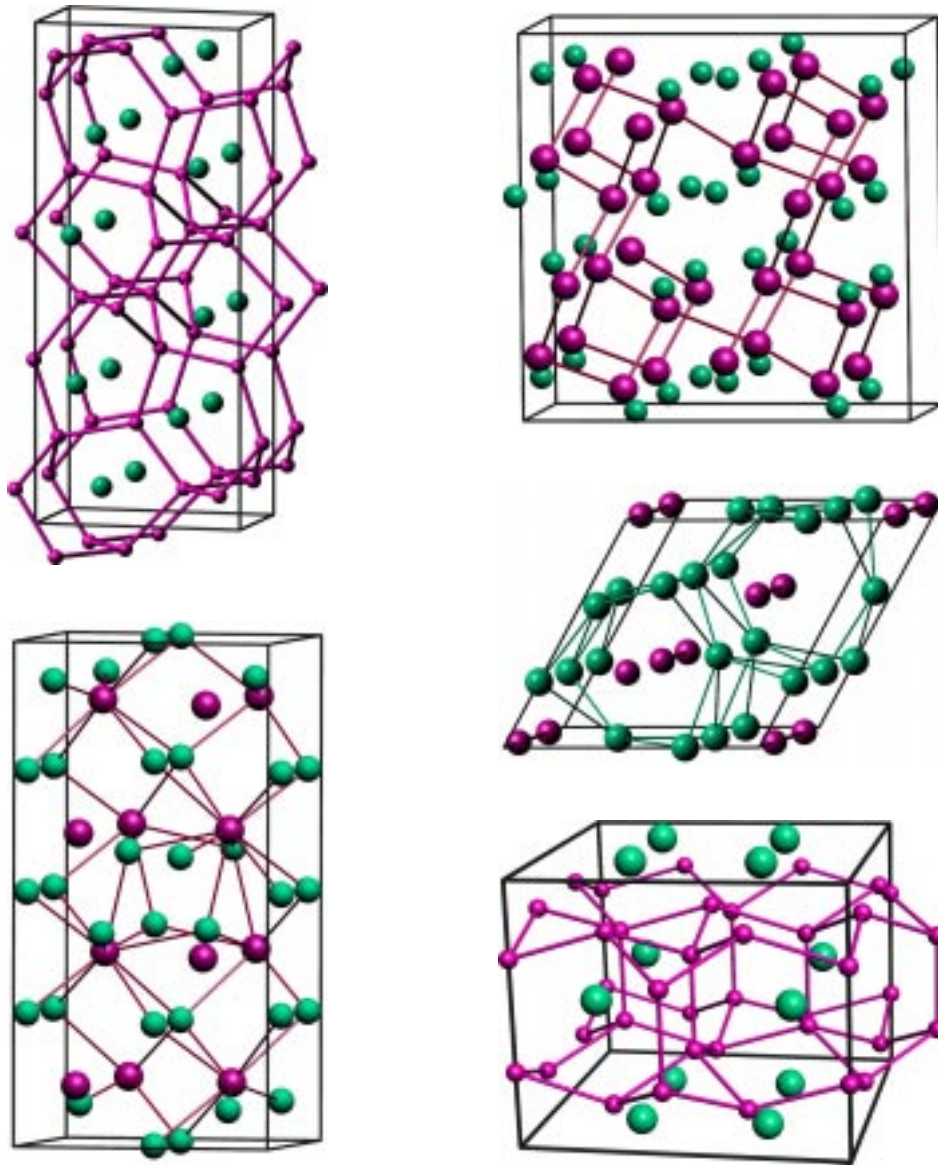
Die Orthogonaltrajektorien schneiden atomare Zellen aus der Dichte, während sie in der  $ELF$  Elektronenbereiche voneinander abtrennen: Bindungen, freie Elektronenpaare und Rümpfe. Vergleicht man nun die Kontur für das Bariumatom in  $\rho(r)$  mit derjenigen für den Rumpf in  $ELF(r)$ , so wird unmittelbar klar (Abb. 4.2) dass sich beide kaum unterscheiden und die atomare Zelle des Bariumatoms in etwa Form und Ausdehnung des Rumpfes hat. In einfachen Worten heisst das, dass die elektropositiven Alkali- und Erdalkalimetallatome in guter Näherung als Kationen beschrieben werden können. Es sollen deshalb bei der Besprechung der binären Randphasen zu den hier untersuchten Systemen (Tabelle 4.1) lokale Bindungsmodelle für die Galliumteilstrukturen vorgeschlagen werden.

## 4.2 Magnesium–Gallium

Im Magnesium–Gallium–System sind neben vier stabilen, sich beim Aufheizen peritektisch zersetzenden Phasen auch mehrere metastabile Verbindungen bekannt. So berichtete zum Beispiel Predel [55] 1979 von einer metastabilen kristallinen Phase der Zusammensetzung  $Mg_4Ga$ , die sich nach einigen Tagen aus einer durch splat–cooling erhaltenen nichtkristallinen Phase gebildet hatte. Die aus Guinier–Aufnahmen ermittelte orthorhombische Zelle hatte Gitterkonstanten von 11.406, 14.057 und 16.214Å. Eine genauere Strukturuntersuchung aus Debye–Scherrer–Daten war auf Grund der für damalige Verhältnisse grossen Gitterkonstanten nicht möglich und die vorhandenen Einkristalle waren durchwegs viel zu klein für eine Einkristallmessung. Nach längerem Erhitzen einer Probe auf 623 K wurde daraus die stabile Phase  $Mg_5Ga_2$  erhalten.

Eine weitere metastabile Phase mit der Stöchiometrie  $MgGa_2$  wurde ebenfalls von Predel [69] in erstarrten unterkühlten Schmelzen gefunden. Diese beim Abkühlen im  $CaIn_2$ –Typ kristallisierende Phase wandelt sich bei weiter sinkender Tempe-





**Abb. 4.3:** Übersicht über die bekannten binären Magnesiumgallide. Es ist jeweils eine Elementarzelle gezeigt, wobei die Magnesiumatome grün und die Galliumatome rot dargestellt sind. Ga–Ga–Abstände sind als Bindungen dargestellt, wenn diese kürzer als 3 Å sind. Links oben ist  $\text{MgGa}_2$  (a), links unten  $\text{Mg}_5\text{Ga}_2$  (b) zu sehen. In der rechten Spalte sind von oben nach unten  $\text{MgGa}$  (c),  $\text{Mg}_2\text{Ga}$  (d) und  $\text{Mg}_2\text{Ga}_5$  (e) abgebildet.

ratur schliesslich in die geordnete, stabile Modifikation von  $\text{MgGa}_2$  im eigenen Strukturtyp um. Predel führt diese Umwandlung auf die Atomradienverhältnisse

**Tab. 4.2:** Binäre Magnesium–Gallide, Strukturtypen und Raumgruppen.

Phase	Raum- gruppe	Struktur- typ	Zellkonstanten			Referenz
			a [Å]	b [Å]	c [Å]	
Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>	<i>Ibam</i>	Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>	13.708	7.017	6.020	[60]
Mg <sub>2</sub> Ga	<i>P6̄2c</i>	Li <sub>2</sub> Sb	7.794	a	6.893	[63]
MgGa	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	MgGa	10.530	a	5.530	[60]
MgGa <sub>2</sub>	<i>Pbam</i>	MgGa <sub>2</sub>	4.343	a	6.982	[69]
Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub>	<i>I4/mmm</i>	Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub>	8.627	a	7.111	[72]

bei den im CaIn<sub>2</sub>– oder AlB<sub>2</sub>–Typ kristallisierenden Verbindungen aus Seltenerd– oder Erdalkalimetallen mit Gruppe 13 Elementen zurück. Eine Untersuchung von Iandelli [80] zeigte, dass bei diesen Verbindungen das Radienverhältnis den Strukturtyp beeinflusst oder sogar bestimmt. Liegt das Radienverhältnis zwischen 1.42 und 1.62, so wird bevorzugt der AlB<sub>2</sub>–Typ gebildet, im Bereich von 1.18 bis 1.39 herrscht der CaIn<sub>2</sub>–Typ vor. Das Radienverhältnis im metastabilen MgGa<sub>2</sub> ist mit 1.15 kleiner als die von Iandelli angegebene untere Grenze, weshalb offenbar eine Strukturumwandlung stattfindet. Als weiteres Kriterium für die Instabilität gibt Predel die mittlere Valenzelektronendichte an. Das metastabile MgGa<sub>2</sub> hat nämlich in der Reihe der isovalenten Verbindungen vom CaIn<sub>2</sub>–Strukturtyp (CaIn<sub>2</sub>, SrIn<sub>2</sub>, SrTl<sub>2</sub> und BaTl<sub>2</sub>) die grösste mittlere VED, was energetisch ungünstig ist. Weil die VED beim Abkühlen infolge Volumenkontraktion noch weiter zunimmt, ändert das System den Strukturtyp, um diesem “Zwang” zu entgehen.

Tabelle 4.2 zeigt, dass abgesehen von Mg<sub>2</sub>Ga alle Magnesiumgallide in ihren eigenen Strukturtypen kristallisieren. Ein häufig anzutreffendes Strukturmotiv bei den Erdalkalimetallgalliden ist ein Ausschnitt aus dem Al–Teilgerüst der BaAl<sub>4</sub>–Struktur: In MgGa<sub>2</sub> (Abb. 4.3(a)) sind die spitzenverknüpften quadratischen Ga–Pyramiden teils direkt und teils über trigonal planar koordinierte Ga–Lagen miteinander verbunden. Beim Mg<sub>2</sub>Ga<sub>5</sub>–Strukturtyp (Abb. 4.3(e)) liegt die gleiche Baueinheit isoliert vor. Bei beiden Abbildungen sind die Basisatome der quadratischen Pyramiden nicht miteinander verbunden. Die Ecken der Pyramiden–

grundflächen bilden keine quadratischen Netze mehr, sondern sind über kurze Ga–Ga–Bindungen miteinander verknüpft. Gleichzeitig werden die spitzenverknüpften Doppelpyramiden in Richtung der *c*-Achse etwas ineinander geschoben, was dazu führt, dass die neugebildeten 6–Ringe leicht gewellt sind.

In  $\text{Mg}_2\text{Ga}_5$  treten gewellte Vierringe mit kurzen Bindungen auf, die über ein Bauelement aus 10 Ga-Atomen verknüpft sind, das einem Al-Fragment der  $\text{BaAl}_4$ -Struktur zugeordnet werden kann. Allerdings ist der Abstand zwischen den quadratischen Pyramiden recht gross. Ausgehend von einer Elektronenverteilung  $(\text{Mg}^{2+})_2 (\text{Ga}_5)^{4-}$  kann man keine eindeutige Ladungszuordnung aufstellen. In  $\text{Mg}_2\text{Ga}_5$  werden überwiegend Mehrzentrenzustände realisiert. Die Vierringe können als abgeflachte Tetraeder verstanden werden, die terminal vierfach weiterverknüpft sind. Ein entsprechendes Idealtetraeder hätte einen Elektronenbedarf von  $4 e^-$  pro Atom. Da aber auch das  $\text{Ga}_{10}$ -Fragment noch Ladung benötigt, scheint das Tetraeder wegen Elektronenmangels und nicht, wie sonst bei Schmetterlingsanordnungen üblich, durch Elektronenüberschuss deformiert. Eine Formulierung, die durch die Untersuchungen von Häussermann gestützt wird, ist  $(\text{Mg}^{2+})_2 (\text{Ga}^{0.5-}) (\text{Ga}_4)^{3.5-}$ . Dabei gehören, wie die Untersuchungen von  $\text{BaAl}_4$  gezeigt haben, die vier Bindungen in der quadratischen Pyramide zu einem 5–Zentren–6–Elektronen–Zustand.

Etwas elektronenreicher in der Ga–Teilstruktur ist die Verbindung  $\text{MgGa}_2$ , die ebenfalls Fragmente von  $\text{BaAl}_4$  aufweist.

Im  $\text{MgGa}$  sind alle Ga–Atome dreifach gebunden und bilden gewellte Achtringe die ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen. Einer von diesen Achtringen ist in Abb. 4.3(c) im Zentrum zu sehen. Man kann dieses Netzwerk durch Atome ober- und unterhalb der Achtringe so ergänzen, dass eine verzerrte Diamantstruktur entsteht. Deshalb wurde die Gallium–Teilstruktur auch als Defektvariante der Diamantstruktur bezeichnet, bei der  $\frac{1}{5}$  der Atome entfernt wurden [81]. Nach der einfachen Valenzbetrachtung folgt  $\text{MgGa}$  genauso dem Zintl–Klemm–Konzept

wie das isotype und isoelektronische  $\text{LiGe}$ , nach  $\text{Mg}^{2+} (3\text{b})\text{Ga}^{2-}$  <sup>1</sup>.

Mit Anwachsen der auf Gallium übertragenen Elektronen werden die Ga–Gerüste völlig im Sinne der Valenzregeln immer kleiner. In  $\text{Mg}_2\text{Ga}$  mit  $(\text{Mg}^{2+})_2 \text{Ga}^{4-}$  liegt ein Pseudohalogen vor. Folgerichtig treten  $\text{Ga}_2$ –Paare auf, diese Hanteln sind in Abbildung 4.3(d) zu sehen. Man kennt solche Gruppierungen auch von Siliciden und Germaniden, wobei die Gesamtladung, die das Paar stabilisieren kann, empfindlich vom Coulombfeld, also von Anzahl und Art der Kationen, abhängt [82]. So findet man dort viele Übergangssituationen zwischen  $[\text{Si}=\text{Si}]^{4-}$  und  $[\text{Si}-\text{Si}]^{6-}$ . Umso mehr könnte erstaunen, dass das Galliumpaar eine so grosse Ladung tragen kann. Man weiss aber wiederum von Siliciden, dass Magnesium im Gegensatz zu seinen schwereren Homologen viel stärker stabilisierend wirkt. In Siliciden mit mehreren Kationen koordiniert  $\text{Mg}^{2+}$  immer die höchstgeladenen Si–Atome.

Dies scheint auch der Grund dafür zu sein, dass in  $\text{Mg}_5\text{Ga}_2$  schliesslich noch die formal höchste Ladung auf Ga erreicht wird, nach  $(\text{Mg}^{2+})_5 (\text{Ga}^{5-})_2$ . In  $\text{Mg}_5\text{Ga}_2$  liegen isolierte Galliumlagen vor, die unregelmässig von 10 Magnesiumlagen koordiniert sind, mit Abständen zwischen 2.80 Å und 3.13 Å.

### 4.3 Calcium–Gallium

Die Untersuchungen im Ca–Ga Phasensystem stützen sich hauptsächlich auf Resultate von Bruzzone et al. [57, 61, 73, 74], der 1989 das Phasendiagramm neu untersuchte und verifizieren konnte. So konnte er unter anderem nachweisen, dass die Verbindung  $\text{CaGa}_4$ , die bis anhin als verzerrte Variante des  $\text{BaAl}_4$  betrachtet wurde, in einem neuen Strukturtyp im monoklinen Kristallsystem auftritt <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Die Ga–Teilstruktur wäre auch eine für Phosphor mögliche Anordnung, allerdings würden zu grosse Hohlräume freibleiben

<sup>2</sup> Beim Vergleich der beiden Strukturtypen wird offenbar, dass die Ca–Atome in derselben Position bleiben, die Galliumatome hingegen leicht verschoben sind, was zu einem sehr

**Tab. 4.3:** Binäre Calcium–Gallide mit ihren Strukturtypen und den Raumgruppen.

Phase	Raum- gruppe	Struktur- typ	Zellkonstanten			Referenz
			a [Å]	b [Å]	c [Å]	
Ca <sub>28</sub> Ga <sub>11</sub>	<i>Imm2</i>	Ca <sub>28</sub> Ga <sub>11</sub>	5.324	61.445	7.488	[56]
Ca <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	<i>I4/mcm</i>	B <sub>3</sub> Cr <sub>5</sub>	7.954	a	15.084	[61]
Ca <sub>11</sub> Ga <sub>7</sub>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	Ca <sub>11</sub> Ga <sub>7</sub>	16.109	a	a	[64]
CaGa	<i>Cmcm</i>	BCr	4.382	11.535	4.196	[56]
Ca <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub>	<i>Cmcm</i>	Hf <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	4.463	10.799	15.025	[71]
CaGa <sub>2</sub>	<i>P6/mmm</i>	CaIn <sub>2</sub>	4.461	a	7.359	[57]
Ca <sub>3</sub> Ga <sub>7</sub>	<i>P6/mmm</i>	Ca <sub>3</sub> Ga <sub>7</sub>	4.319	a	4.329	[73]
Ca <sub>3</sub> Ga <sub>8</sub>	<i>Immm</i>	Ni <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> U <sub>3</sub>	4.323	a	25.843	[73]
CaGa <sub>4</sub>	<i>C2/m</i> <sup>a</sup>	CaGa <sub>4</sub>	6.181	6.130	6.117	[65, 73]

$$^a \beta = 118.94^\circ$$

Abbildung 4.4(c) zeigt die monokline Einheitszelle dieser Verbindung in einer Ansicht, die an die BaAl<sub>4</sub>-Struktur erinnert. Diese Beobachtung korrespondiert gut mit einer erst kürzlich erschienenen Arbeit von Miller und Franzen [83], die über eine Jahn–Teller–Instabilität im BaAl<sub>4</sub>-Typ berichten. CaGa<sub>4</sub> kann also analog zu BaAl<sub>4</sub> mit einer kurzen Bindung zwischen den Schichten und einem verzerrten 5–Zentren–6–Elektronen–System verstanden werden.

Des weiteren konnte die Zusammensetzung von vier Phasen genau bestimmt werden, deren Struktur bis anhin nicht gelöst werden konnte. Die Phase Ca<sub>3</sub>Ga wurde zu Ca<sub>28</sub>Ga<sub>11</sub> bestimmt, Ca<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub> als Ca<sub>5</sub>Ga<sub>3</sub>, und schliesslich Ca<sub>2</sub>Ga als Ca<sub>11</sub>Ga<sub>7</sub> (die Phase mit der ebenfalls falschen Zusammensetzung Ca<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> war schon 1986 von Cordier neu zu Ca<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub> bestimmt worden [71]). Da sich die zwei dort neu gefundenen Verbindungen CaGa<sub>2+x</sub><sup>3</sup> und Ca<sub>3</sub>Ga<sub>8</sub> peritektisch zerset-

---

kurzen Ga–Ga Abstand von nur 2.48 Å und der Verzerrung zum monoklinen Kristallsystem führt.

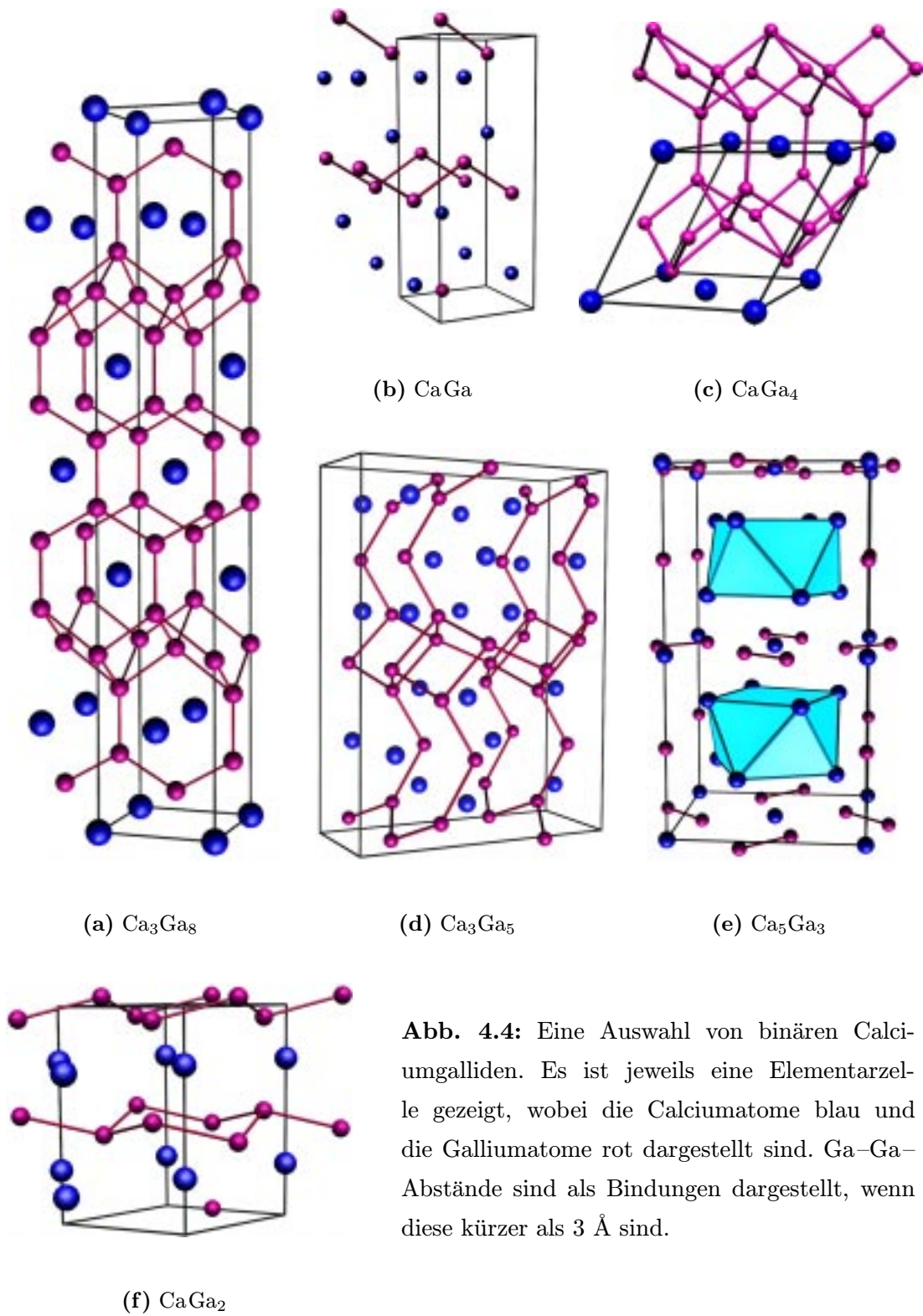
<sup>3</sup> Bei dieser Verbindung, die auch oft als Ca<sub>3</sub>Ga<sub>7</sub> beschrieben wird, existieren unterbesetzte Calcium– und Galliumlagen, mit Besetzungsfaktoren von 0.96, respektive 0.04. Da die beiden Lagen weniger als 1 Å auseinander liegen und die Zähligkeit der Galliumposition

zen [73], musste im binären Phasendiagramm die Form der Liquiduskurve nur leicht im Bereich dieser zwei Phasen angepasst werden, und auch die Lage der nun stöchiometrisch genau bestimmten Phasen musste nur minim verschoben werden. In Tabelle 4.3 sind die strukturell charakterisierten Calcium–Gallium–Phasen aufgeführt, mit den zugehörigen Raumgruppen und Strukturtypen. Wie sich daraus ersehen lässt, kristallisieren vor allem die metallreichen Verbindungen in eigenen Strukturtypen. Die Phase  $\text{CaGa}_2$  (Abb. 4.4(f)) wurde schon 1943 von Laves selbst gefunden [84] und ist, im Gegensatz zur früher erwähnten analogen Magnesiumverbindung, stabil und isotyp zur Calcium–Indium–Verbindung. Entgegengesetzt zum  $\text{AlB}_2$ -Typ sind die aus kondensierten Sechsringen aufgebauten Erdmetallschichten nicht mehr planar, sondern gewellt wie in der energetisch günstigsten Cyclohexan–Konformation. Allerdings konnte Häussermann für das strukturell ähnliche  $\text{Li}_3\text{Al}_2$  zeigen, dass eine Konkurrenz zwischen der Lokalisierung im kationenstabilisierten freien Elektronenpaar und der in den Bindungen auftritt. Das ist vermutlich der Grund für die Wellung des Netzes. Man sieht aber auch, dass die Sechsringe relativ flach bleiben.

$\text{Ca}_3\text{Ga}_5$  ist eine Elektronenmangelverbindung des Galliums [71], die im für 5:3 Stöchiometrien bekannten Chrom(III)–Borid–Typ vorliegt (Abb. 4.4(d)). Dabei werden Elektronen vom Calcium auf das Gallium abgegeben, man kann formal von  $3\text{Ca}^{2+}$  und von  $(\text{Ga}_5)^{6-}$  sprechen. Die Galliumatome bilden ein aus Schichten aufgebautes dreidimensionales Netzwerk mit zwei- und vierbindigen Positionen. Die Bindungslänge der Ga–Ga–Bindung liegen dabei zwischen 2.63 und 2.77 Å und sind, wie üblich in solchen Phasen, etwas länger als der Einfachbindungsabstand in  $\alpha$ -Gallium, der 2.49 Å beträgt. Die einzelnen Schichten sind aus treppenartig zusammengefügt Vierringen und fast planaren Sechsringen aufgebaut, die über zweibindige Galliumatome zu einem dreidimensionalen Netzwerk zusammengefügt werden. Ebenfalls nach Untersuchungen von Häussermann gibt es für das zweibindige Ga–Atom Hinweise auf einen Sextettcharakter nach

---

sechs mal höher ist, ergibt sich das in der Literatur angegebene Verhältniss 1:2.36.



**Abb. 4.4:** Eine Auswahl von binären Calciumgalliden. Es ist jeweils eine Elementarzelle gezeigt, wobei die Calciumatome blau und die Galliumatome rot dargestellt sind. Ga–Ga–Abstände sind als Bindungen dargestellt, wenn diese kürzer als 3 Å sind.

$(\text{Ca}^{2+})_3 (\text{Ga}^-)_4 \{(2b)\text{Ga}^{2-}\}$ . Offenbar liegen aber sowohl das freie Elektronenpaar und die lange Bindung in der Treppenstruktur beide am Fermi-niveau, sind also HOMO-Zustände. Das deutet auf ein sensibles Wechselspiel dieser Zustände hin.

Die Verbindung  $\text{Ca}_5\text{Ga}_3$  enthält neben isolierten auch zu Hanteln gebundene Galliumatome (Abb. 4.4(e)). Jeweils vier Hanteln liegen schräg mit ihrem Schwerpunkt auf den Mittelpunkten der kurzen Achsen und auf halber Höhe der Elementarzelle. Die isolierten Galliumlagen sind von 8 Calciumatomen koordiniert, in Form eines quadratisch antiprismatischen Polyeders. Roehr bezeichnet sowohl  $\text{Ca}_5\text{Ga}_3$  wie auch  $\text{Ca}_3\text{Ga}_5$  als "Verbindungen mit kleineren Gallium-Verbänden" [85]. Wie schon vorher erwähnt, hängt die Stabilisierung hoher Ladungen von den Kationen ab. Mit Kenntnis der Ladungsbegrenzung bei Silicidanionen scheinen bei Galliden solche Grenzformen, die keine gefüllten Schalen erreichen, noch eher plausibel nach  $(\text{Ca}^{2+})_5 (\text{Ga}^{4-}) (\text{Ga}^{3-})_2$ . Verständlich werden die großen Abstände, die man nicht mehr als klassische Bindungen versteht, wiederum durch Befunde, die an Siliciden erhalten wurden: Planare ekliptisch gestapelte  $\text{Si}_n$ -Anionen haben  $\pi^* - \pi^*$ -Wechselwirkungen im Abstandsbereich zwischen 4.4 und 4.8 Å.

Auch  $\text{CaGa}$  fällt in diesen Bereich, nach  $\text{Ca}^{2+}\text{Ga}^{2-}$  liegt eigentlich eine Sechselektronenspezies des Galliums vor, die dreibindig sein sollte. Jedoch bildet Gallium Zick-Zack-Ketten aus, wie in Abbildung 4.4(b) zu sehen ist. Die Formulierung  $\text{Ca}^{2+} (\text{Ga}^-)_2$  liesse eher eine planare Struktur erwarten. Es ist aber anzunehmen, dass die Ga-Atome — ähnlich wie in  $\text{Ca}_3\text{Ga}_5$  — zwei freie Elektronenpaare nicht stabilisieren können. Das Einnehmen der Kette erlaubt eine lineare Verteilung der Ladung im  $\pi^*$ -System. Zugleich deutet die ekliptische Stapelfolge der Ketten an, dass zwischen ihnen  $\pi^* - \pi^*$ -Wechselwirkungen auftreten.

Die recht galliumreiche Phase  $\text{Ca}_3\text{Ga}_8$  (Abb. 4.4(a)) enthält mehrere Struktur-motive, die auf elektronenreichere und -ärmere Teile in der Ga-Struktur hinweisen: Im zentralen Teil der Elementarzelle befindet sich eine  $\text{AlB}_2$ -artige Anordnung



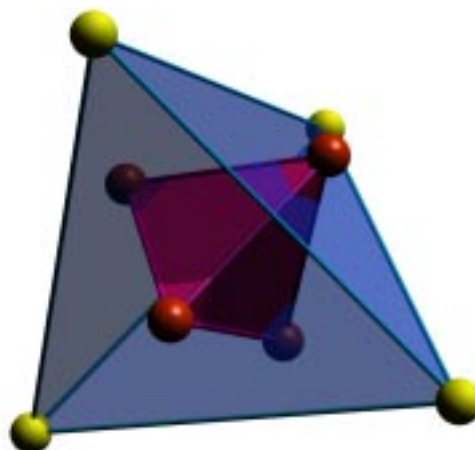
mit planaren  $\text{Ga}_6$ -Ringen. Diese geht zu beiden Seiten in Fragmente über, die der  $\text{ThSi}_2$ -Struktur entstammen. Je zwei solche Arrangements treffen sich in einer  $\text{BaAl}_4$ -artigen Schicht, die die um  $90^\circ$  gegeneinander verdrehten Teile ideal zum Quadratnetz verbindet. Letzterer ist sicher der elektronenärmere Teil der Ga-Teilstruktur. Formuliert man diesen mit praktisch neutralen Ga-Atomen, so bleibt je eine Ladung für die planaren Baugruppen, die unter Berücksichtigung von  $\pi^*$ -Wechselwirkungen dann die ideale Elektronenzahl haben (vgl. Graphitnetz). Die Summenformel kann deshalb als  $(\text{Ca}^{2+})_3 (\text{Ga}^{\pm 0})_2 (\text{Ga}^-)_6$  geschrieben werden.

Strukturell besonders schön und interessant ist die Phase mit der Stöchiometrie  $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ , die in der Raumgruppe  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  kristallisiert. Isolierte Galliumtetraeder, deren Zentrum auf der Wyckoff-Position 8(c)  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  liegt (Abbildung 4.5(a)), sind von 12, beziehungsweise 16 Calcium-Atomen umgeben. Die etwas näher bei den Galliumpositionen liegenden Ca-Atome (Ca–Ga = 3.13 Å, bzw. Ca–8(c) = 4.455 Å) bilden ein gekapptes Tetraeder (truncated tetrahedron), das oft auch als Friaufpolyeder bezeichnet wird. Die 4 etwas weiter vom Gallium entfernten, aber näher bei 8(c) liegenden Calcium-lagen (Ca–Ga = 3.22 Å, bzw. Ca–8(c) = 3.376) bilden ein Tetraeder, das wie das darin enthaltene Galliumtetraeder um die Lage 8(c) zentriert ist (Abbildung 4.5(b)).

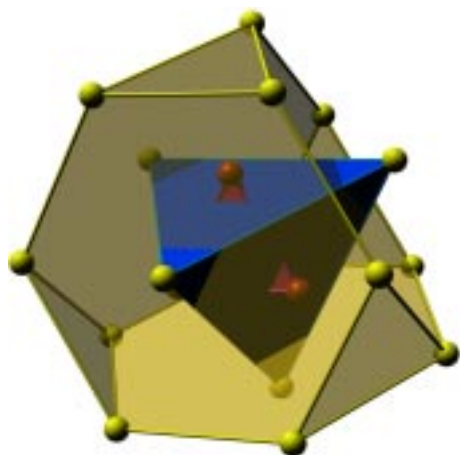
Eine andere Betrachtungsweise dieser Teilstruktur erhält man, wenn man von  $\text{MgCu}_2$  ausgeht. In dieser Laves-Phase ist die Koordination eines Mg-Atoms auf eine sehr ähnliche Art und Weise aufgebaut wie in  $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ : Die 16 nächsten Nachbarn sind 4 Magnesium- und 12 Kupferatome, wobei die Magnesium-lagen ein Tetraeder bilden, die Kupfer-lagen ein gekapptes Tetraeder. Ein auf diese Weise aufgebautes Polyeder nennt man Frank-Kasper-Polyeder [86, 87]. Wenn man nun anstelle des zentralen Mg-Atoms das Galliumtetraeder setzt, ist die Analogie unmittelbar einsichtig. Die bisherigen Ausführungen sind in Abbildung 4.5 dargestellt; dort ist stufenweise, ausgehend vom innersten Tetraeder, der Aufbau der bisher besprochenen Teilstruktur zu sehen.



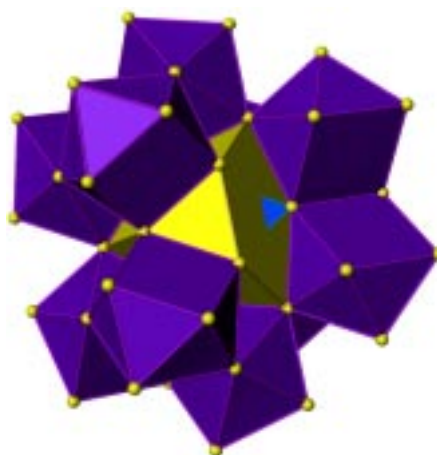
(a) Galliumtetraeder um die Wyckoff Lage 8(c).



(b) Calciumtetraeder mit darin liegendem Galliumtetraeder.



(c) Friaufpolyeder, aus Calcium-Lagen gebildet.



(d) Koordination der Antiprismen um das Friauf-Polyeder.

**Abb. 4.5:** Aufbau der Kordinationsphären aus Gallium- und Calcium-Tetraedern sowie einem Friaufpolyeder in  $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ . Die Atome zentral über den Sechsringflächen bilden die Spitzen eines Frank-Kasper-Polyeders.

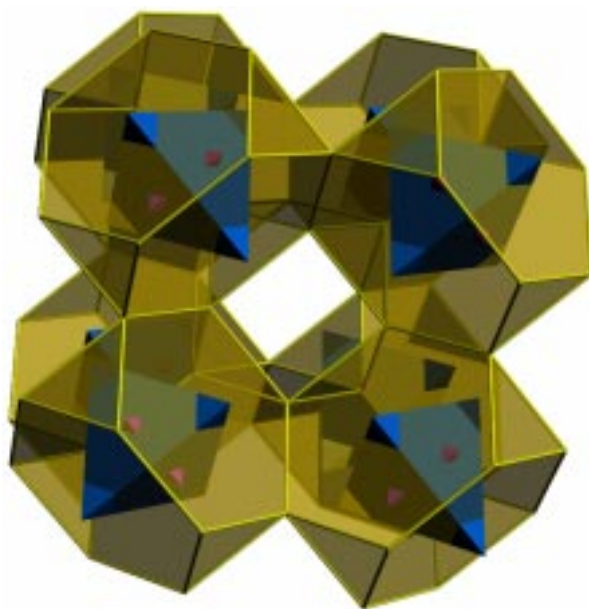
Neben diesen Bauelementen enthält die Struktur aber noch weitere Polyeder, auf die im folgenden eingegangen wird. Die zweite, isolierte Galliumlage ist von acht Calcium-Atomen umgeben, die, fast im gleichen Abstand liegend, ein quadratisches Antiprisma bilden (zur Koordination desselben siehe Abb. 4.5(d)), welches

jeweils mit einer Kante mit dem Friauf–Polyeder verknüpft ist. Im Zentrum der Elementarzelle liegt ein Calcium–Atom, das mit 12 weiteren Calcium–Lagen koordiniert ist, die Form dieses Koordinationspolyeders ist ein Kuboktaeder. Das auf den Flächenmitten der Einheitszelle liegende Calcium–Atom ist in der ersten Koordinationssphäre von 8 einen Würfel bildenden Calcium umgeben, in etwas grösserer Entfernung liegen die sechs das quadratische Antiprisma zentrierenden Gallium–Atome, diese bilden somit ein Oktaeder um das Zentrum der Einheitszelle.

Der Aufbau der Struktur aus den beschriebenen Bauelementen ist folgendermassen gelöst: Jede quadratische Fläche des zentralen Kuboktaeders ist flächenverknüpft mit einer Grundfläche eines (von Gallium zentrierten) quadratischen Antiprismas. Die andere Seite des Antiprismas ist mit einem (von Calcium zentrierten) Würfel flächenverknüpft. Diese Motive bildet also quasi ein dreidimensionales Kreuz, das sich in den drei Achsrichtungen entlang der vierzähligen Drehachsen fortsetzt. Gleichzeitig entspricht jede Kante des Kuboktaeders einer Kante eines Friauf–Polyeders (Abbildung 4.6), dessen sechseckige Flächen senkrecht zur Raumdiagonale stehen.

Interessant ist, dass die Phase die Valenzregel nach Zintl–Klemm um gerade ein Elektron verfehlt nach  $(\text{Ca}^{2+})_{11} (\text{Ga}_4)^{8-} (\text{Ga}^{5-})_3$ , wobei ein Elektron in der Ga–Teilstruktur fehlt. Syntheseveruche mit Lanthan, das in vielen Verbindungen Ca und Sr ersetzen kann, waren aber nicht erfolgreich [88]. Im Vergleich zu den Ca–ärmeren Phasen fällt auf, dass die grössere Zahl von  $\text{Ca}^{2+}$ –Ionen pro Formeleinheit dazu führt, dass signifikant höhere Ladungen auf Gallium stabilisiert werden können.

Wiederum bei Untersuchungen von Siliciden wurde festgestellt, dass in Suboxidsiliciden wie  $\text{Ca}_{11}\text{Mg}_2\text{Si}_{10}\text{O}$  und  $\text{Ca}_{13}\text{Mg}_2\text{Si}_{12}\text{O}$  [82]  $\text{Ca}_6\text{O}$ –Oktaeder auftraten, die ähnlich stark stabilisierend wirken wie die kleinen  $\text{Mg}^{2+}$ –Kationen. Man muss



**Abb. 4.6:** Inhalt einer Elementarzelle von  $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ , aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Atome weggelassen. Im Zentrum der Friauf-Polyeder sind die Calcium-Tetraeder dargestellt. Ebenfalls gut zu sehen ist das in der Mitte liegende Kuboktaeder.

auch bei den intermetallischen Phasen solche leichten Heteroatome einkalkulieren. Dabei sind Lückensuchmethoden oft sehr hilfreich.

$\text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$  schliesslich ist ebenfalls eine Schichtstruktur, die drei verschiedene Arten von Calcium-Polyedern enthält: Dreifach überkappte trigonale Prismen, verzerrte Würfel und ein Polyeder mit 10 Ecken, das von den Autoren als verzerrtes Kubikosaeder bezeichnet wird [56]. Diese Bauelemente bilden unter sich jeweils Schichten aus, die in Richtung der langen Achse gestapelt werden. Alle Galliumatome sind in dieser Verbindung isoliert, was elektronisch auch Sinn macht, denn die 28 Calciumatome liefern, einen vollständigen Elektronenübertrag angenommen, 56 Elektronen. Den isolierten Galliumatomen kann man eine Ladung von -5 zuordnen, was insgesamt einem Bedarf von 55 Elektronen entsprechen würde. Die Verbindung hat also einen sehr kleinen Elektronenüberschuss von nur einem Elektron pro Formeleinheit.

## 4.4 Strontium–Gallium

Auch das Sr–Ga System wurde zu grossen Teilen von Bruzzone et al. [57, 65] untersucht, es ist viel übersichtlicher als das Ca–Ga Phasendiagramm und enthält nur drei Verbindungen. Die 1966 von Bruzzone postulierte Phase  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2$  konnte nicht isoliert werden, dafür wurde von Fornasini [58] 1983 die Verbindung  $\text{Sr}_8\text{Ga}_7$  mit fast derselben Zusammensetzung gefunden und röntgenographisch untersucht. Die beiden das Phasendiagramm dominierenden Substanzen  $\text{SrGa}_2$  und  $\text{SrGa}_4$  wurden auch in während der vorliegenden Arbeit ausgeführten Synthesen immer wieder gefunden (siehe dazu auch Kapitel 5.2.2 und 5.3.2),  $\text{Sr}_8\text{Ga}_7$  hingegen war in den Proben selten zu finden, vermutlich, weil sich diese Phase bei  $710^\circ$  peritektisch zu  $\text{Ga}_2\text{Sr}$  und  $\text{Sr}$  zersetzt [58]. Die Struktur der 8:7–Verbindung enthält leicht verzerrte Tetraeder und Dreiecke aus Gallium, wobei die Gallium–Gallium–Abstände gegenüber einer Einfachbindung in elementarem Gallium etwas aufgeweitet sind (sie liegen zwischen 2.67 und 2.73 Å). Die Tetraeder sind von 16 Strontiumlagen umgeben, die ein Frank–Kasper–Polyeder bilden (vergleiche dazu die Bilder von  $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$  auf Seite 78). Mit dem Zintl–Klemm–Konzept kann man diese Verbindung nicht vollständig erklären. Danach hätten die dreibindigen Galliumatome in den Tetraedern jeweils eine Ladung von -2, die zweibindigen der Dreiecke je -3. Unter der Annahme eines kompletten Ladungsübertrages vom Calcium auf die Galliumatome könnte man die Struktur als  $\text{Sr}_8^{16+} \text{Ga}_4^{8-} \text{Ga}_3^{9-}$  schreiben, und sieht sofort, dass die Strontiumatome ein Elektron zuwenig zur Verfügung stellen können. Ein Bild der Einheitszelle von  $\text{Ga}_7\text{Sr}_8$  ist in Abbildung 4.7(b) dargestellt. Darin sind neben den Atompositionen auch eckenverknüpfte Strontiumtetraeder dargestellt.

Die wohlbekanntesten Strukturen von  $\text{SrGa}_2$  und  $\text{SrGa}_4$  sind in Abbildung 4.7 zu sehen.  $\text{SrGa}_2$  ist mit Hilfe des Zintl–Klemm–Konzeptes erklärbar, die im  $\text{AlB}_2$ –Typ kristallisierende Verbindung wurde von Bruzzone [57] erstmals beschrieben und später von Iandelli [62] genauer charakterisiert. Ebenfalls von Bruzzone wurde  $\text{SrGa}_4$  gefunden [65], diese Verbindung kristallisiert im  $\text{BaAl}_4$ –Typ. Auffällig

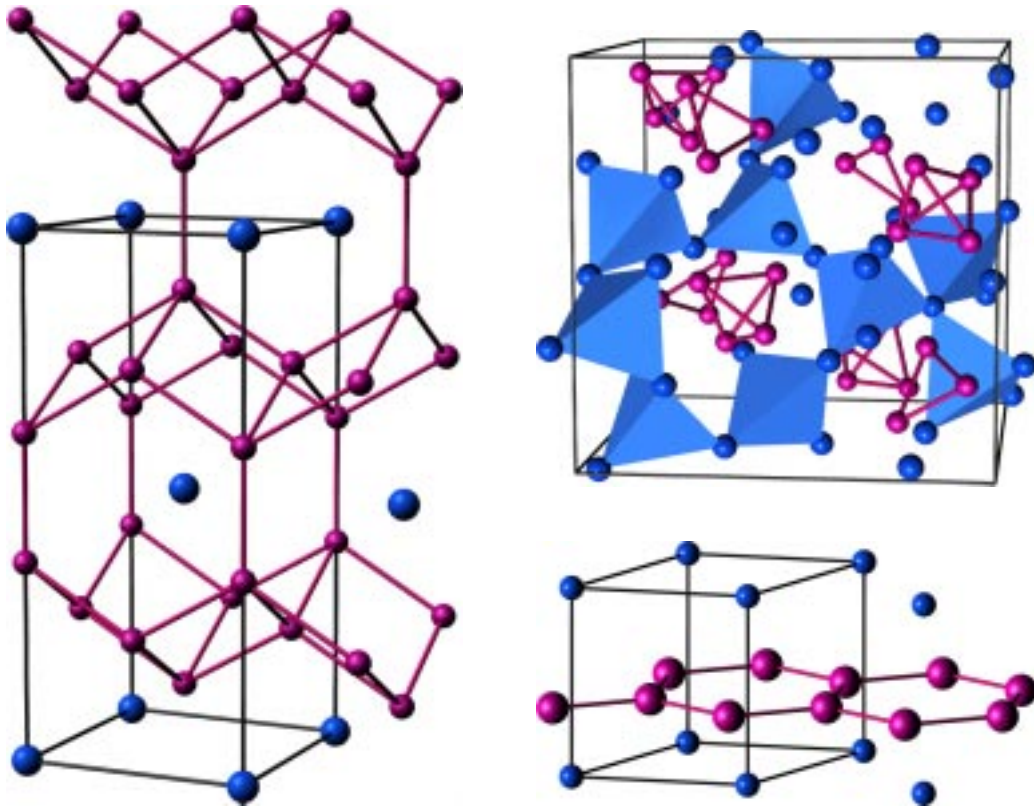
**Tab. 4.4:** Binäre Strontium- und Barium-Gallide mit den zugehörigen Strukturtypen und Raumgruppen.

Phase	Raumgruppe	Strukturtyp	Zellkonstanten		Referenz
			a [Å]	c [Å]	
Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub>3</i>	Sr <sub>8</sub> Al <sub>7</sub>	12.484	a	[57, 58]
SrGa <sub>2</sub>	<i>P6/mmm</i>	AlB <sub>2</sub>	4.345	4.736	[57, 62]
SrGa <sub>4</sub>	<i>I4/mmm</i>	BaAl <sub>4</sub>	4.437	10.70	[65, 66]
Ba <sub>10</sub> Ga	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	VAl <sub>10</sub>	20.52	a	[59]
Ba <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	<i>P2<sub>1</sub>3</i>	Sr <sub>8</sub> Al <sub>7</sub>	12.990	a	[58]
Ba <sub>5</sub> Ga <sub>6</sub>	<i>P<math>\bar{6}c2</math></i>	Ba <sub>5</sub> Ga <sub>6</sub>	7.771	14.376	[68]
BaGa <sub>2</sub>	<i>P6/mmm</i>	AlB <sub>2</sub>	4.429	5.076	[57]
BaGa <sub>4</sub>	<i>I4/mmm</i>	BaAl <sub>4</sub>	4.56	10.81	[57, 65, 66]

wiederum ist der Unterschied zwischen CaGa<sub>2</sub> mit leicht gewellten und SrGa<sub>2</sub> mit planaren Sechsringnetzen. In augenfälliger Weise wird deutlich, dass die Stabilisierung des freien Elektronenpaares und die der freien Bindungselektronen sich mit steigendem Kation-Anion-Abstand unterschiedlich entwickeln. In SrGa<sub>2</sub> ist das erstere weniger stabilisiert und die Elektronen werden komplett in die  $\pi^*$ -Bindungszustände transferiert. Folgerichtig enthält auch BaGa<sub>2</sub> die identischen planaren Ga-Netze.

## 4.5 Barium-Gallium

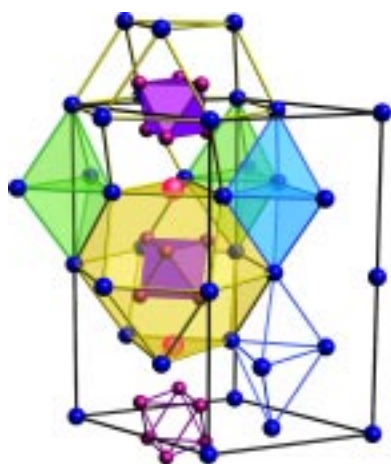
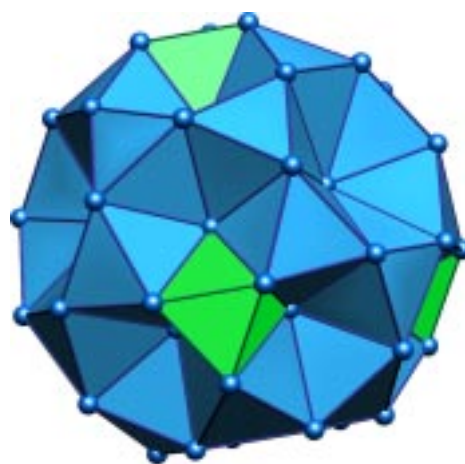
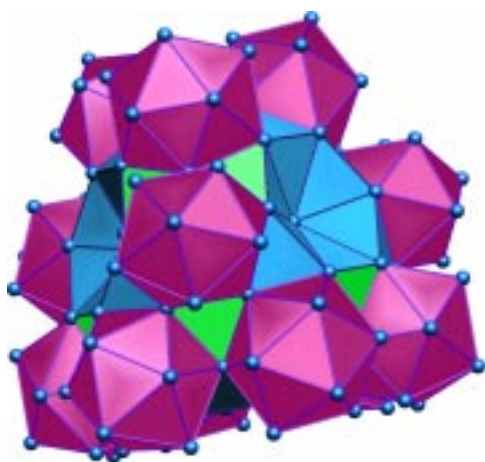
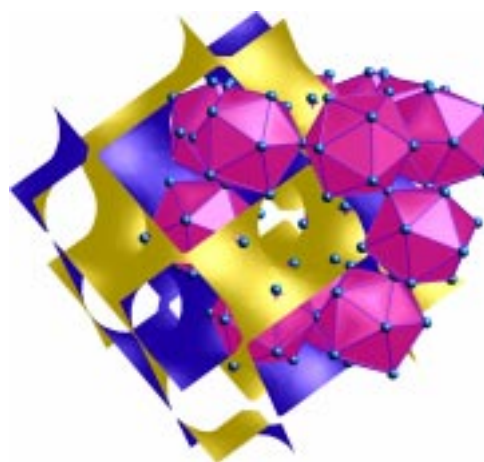
Bei den binären Bariumgalliden schliesslich wurden die im Strontium-Gallium-System bekannten Verbindungen ebenfalls gefunden, zusätzlich gibt es eine sehr bariumreiche Phase (Ba<sub>10</sub>Ga) und die erst in den vergangenen Jahren gefundene Verbindung Ba<sub>5</sub>Ga<sub>6</sub> [68] (vgl. Tab. 4.4). Die erste Phase, welche von Fornasini [59] als bariumreichste binäre intermetallische Phase beschrieben wird, kristallisiert in der hochsymmetrischen kubischen Raumgruppe *Fd $\bar{3}m$* , und ist isostrukturell zu  $\alpha$ -VAl<sub>10</sub>. Analog zu Sr<sub>8</sub>Ga<sub>7</sub> wurde auch in diesem System Ba<sub>8</sub>Ga<sub>7</sub> zuerst fälschlicherweise von Bruzzone [57] als Ba<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub> beschrieben. Die ersten drei Barium-



**Abb. 4.7:** Die drei bisher bekannten Strontiumgallide. Galliumatome sind rot, Strontium ist blau dargestellt. Links ist  $\text{SrGa}_4$  zu sehen, während rechts oben  $\text{Sr}_3\text{Ga}_7$  und unten  $\text{SrGa}_2$  abgebildet sind.

Phasen in Tabelle 4.4 sind isotyp zu den analogen Strontiumverbindungen, Bilder derselben sind auf Seite 83 zu finden.

$\text{Ba}_5\text{Ga}_6$  wurde in früheren Veröffentlichungen als  $\text{BaGa}$  bezeichnet und erst 1994 von Fornasini [68] berichtigt. Die in Abbildung 4.8(a) dargestellte Phase enthält kondensierte Galliumoktaeder, die von einem Kuboktaeder aus Barium umgeben sind. Eine der drei Bariumlagen ist nur zu 48% besetzt und weicht ganz leicht in Richtung der  $c$ -Achse vom Ursprung ab (diese unterbesetzte Lage ist in der Abbildung durch eine einzige Bariumlage im Ursprung ersetzt). Die Bariumatome bilden dicht gepackte Schichten mit einer Schichtfolge  $ABAC$  in der  $c$ -Richtung, wobei in der A-Schicht ein Drittel der Bariumlagen durch Galliumoktaeder ersetzt ist. Die fehlgeordnete Bariumlage liegt ebenfalls in der A-Schicht,

(a) Ba<sub>5</sub>Ga<sub>6</sub>(b) Ba<sub>10</sub>Ga — "Oktaederkugel"(c) Ba<sub>10</sub>Ga — Ansicht mit Barium-  
ikosaedern(d) Ba<sub>10</sub>Ga — Icosaeder und D\*–  
Fläche

**Abb. 4.8:** Strukturbilder der zwei noch nicht besprochenen Strukturtypen im Barium–Gallium–System. Gallium ist rot, Barium blau dargestellt.

mit einer statistischen Verschiebung nach oben oder unten aus der Ebene hinaus. Corbett und Hoffmann haben die genannte Phase wegen der auftretenden ungewöhnlichen Ladung von -10 des Galliumclusters mit theoretischen Methoden untersucht, und sind zum Schluss gekommen, dass die Verbindung vermutlich mit Wasserstoff verunreinigt war [89]. Denn die nach den Wade-Regeln um zwei Elektronen zu hohe Ladung müsste nach den Autoren zu einer — von Fornasini und



Pani nicht beobachteten — Verzerrung der fast idealen Oktaeder führen. Dass dies nicht geschieht, wird von Corbett und Hoffmann auf die Anwesenheit von Hydridionen in Tetraederlücken zurückgeführt, deren zwei zusätzliche Elektronen für das  $\text{Ga}_6$ -Oktaeder die erwartete Ladung von -8 erlauben würden. Andererseits erwähnt Fornasini einen relativ hohen Restelektronenpeak, der durchaus auch für einen Ladungsausgleich durch ein  $\text{O}^{2-}$  sprechen würde, mithin wäre die Summenformel  $\text{Ba}_5\text{Ga}_6\text{O}$ . In der Abbildung sind zwei der von Hoffmann und Corbett angesprochenen Tetraederlücken, die ein Hydrid beherbergen könnten in Form von flächenverknüpften Tetraedern dargestellt (trigonale Bipyramiden). Die dritte grosse Lücke wird durch eine rote Kugel repräsentiert, die zwischen den Galliumoktaedern liegt, und von 6 Gallium- und 3 Bariumatomen koordiniert wird.

Die Phase  $\text{Ba}_{10}\text{Ga}$  (Abb. 4.8(b)–4.8(d)) enthält leicht verzerrte Ikosaeder aus Barium, die von Gallium zentriert sind. Zwei Bariumlagen haben als Koordinationspolyeder je ein pentagonales Prisma, während die dritte Bariumlage von einem hexagonalen Prisma, ebenfalls aus Barium, koordiniert ist. Die Verbindung enthält grosse Lücken an der Wyckoff-Position 8(b), die aber laut Fornasini und Pani im Gegensatz zu in vor kurzem erschienenen Veröffentlichungen betreffend  $\text{VAl}_{10}$  hier gänzlich unbesetzt sein dürften [59]. Die Abbildungen 4.8(b)–4.8(d) zeigen Ausschnitte aus der wunderschönen Struktur von  $\text{Ba}_{10}\text{Ga}$ . Die Summenformel und der grosse Elektronenüberschuss der durch die Bariumatome bereitgestellt werden kann, sowie eine grosse Lücke im Zentrum der in Abbildung 4.8(b) liegenden “Oktaederkugel” waren Anlass zu einer genaueren Untersuchung der Phase mit einem Lückensuchprogramm. Die Auswertung ergab, neben der soeben erwähnten Lücke auf der Lage 8(b), zwei weitere Lücken, die in Bariumoktaedern liegen und genügend Raum zur Beherbergung von Sauerstoff bieten würden. Die Synthesebedingungen der Verbindung sind leider nicht besonders erwähnt, doch die Strukturbestimmung wurde mittels Präzessionsaufnahmen mit nachfolgendem Messen der Reflexintensitäten mit einem Mikrodensitometer vorgenommen. Der Gütefaktor von 10% ist zwar nicht schlecht, andererseits haben Untersuchun-

gen in dieser Arbeit gezeigt, dass in einer Strukturbestimmung die Bariumatome allein schon eine sehr gute Verfeinerung zulassen. Es könnte also durchaus sein, dass sich zusätzliche Sauerstoffatome in diesen Oktaedern befinden, nicht zuletzt, weil die Phase laut Fornasini extrem oxidationsempfindlich ist. Dies würde auch die sehr grosse Volumenkontraktion erklären, die rund 20% beträgt im Vergleich mit den Atomvolumen in den Elementen.

Die Anordnung der Bariumoktaeder selbst ist sehr speziell, wie die Abbildungen zeigen. Bild b) erinnert stark an ein Samsonpolyeder, wie es ja in der Galliumchemie immer wieder auftritt, vor allem bei Alkalimetallgalliden. Der Unterschied zu den bekannten Samsonpolyedern besteht darin, dass die fünf um den Fünfring liegenden Sechseckflächen zentriert sind und deshalb Dreiecke bilden. Infolgedessen entstehen daran anschliessend mit den Dreiecken kantenverknüpfte, zentrierte Fünf- und Sechsringe, der Zentren ins Kugellinnere weisen. Das Zentrum der Kugel wird von der Lücke auf 8(b) gebildet, die tetraedrisch von vier Bariumatomen umgeben ist. In etwas grösserem Abstand folgen zwölf weitere Bariumatome, die ein Friaufpolyeder bilden; alle sechzehn Lagen zusammen bilden ein schon mehrfach erwähntes Frank-Kasper-Polyeder. Dies ist ebenfalls ein Unterschied zu den Samson-Polyedern, denn deren Zentrum wird üblicherweise von einem Ikosaeder gebildet, das von Friauf-Polyedern umgeben ist, was im besprochenen Strukturtyp nicht der Fall ist.

Interessanterweise ist das ganze Gebilde ausschliesslich aus nur leicht verzerrten Oktaedern aufgebaut, die beiden Farben entsprechen den zwei verschiedenen Lagen der Lücken. Die Fünfring-Fragmente sind Teil eines von Gallium zentrierten, leicht verzerrten Ikosaeders, wie es im nächsten Teilbild dargestellt ist. Das letzte Bild zeigt schliesslich die Ikosaeder zusammen mit der  $D^*$ -Fläche, wobei sich im gelben Labyrinth die Lücken auf den Diamantpositionen befinden, und im blauen Labyrinth die Galliumatome. Es handelt sich auch hier um eine Variation über das Thema der NaTl-Struktur, wie es schon in Kapitel 2.4 auf den Seiten 39 und 41 zu finden ist.

## 5. Synthesen von ternären Phasen

### 5.1 Untersuchungen in den Systemen

#### Erdalkalimetall/Li/Ga

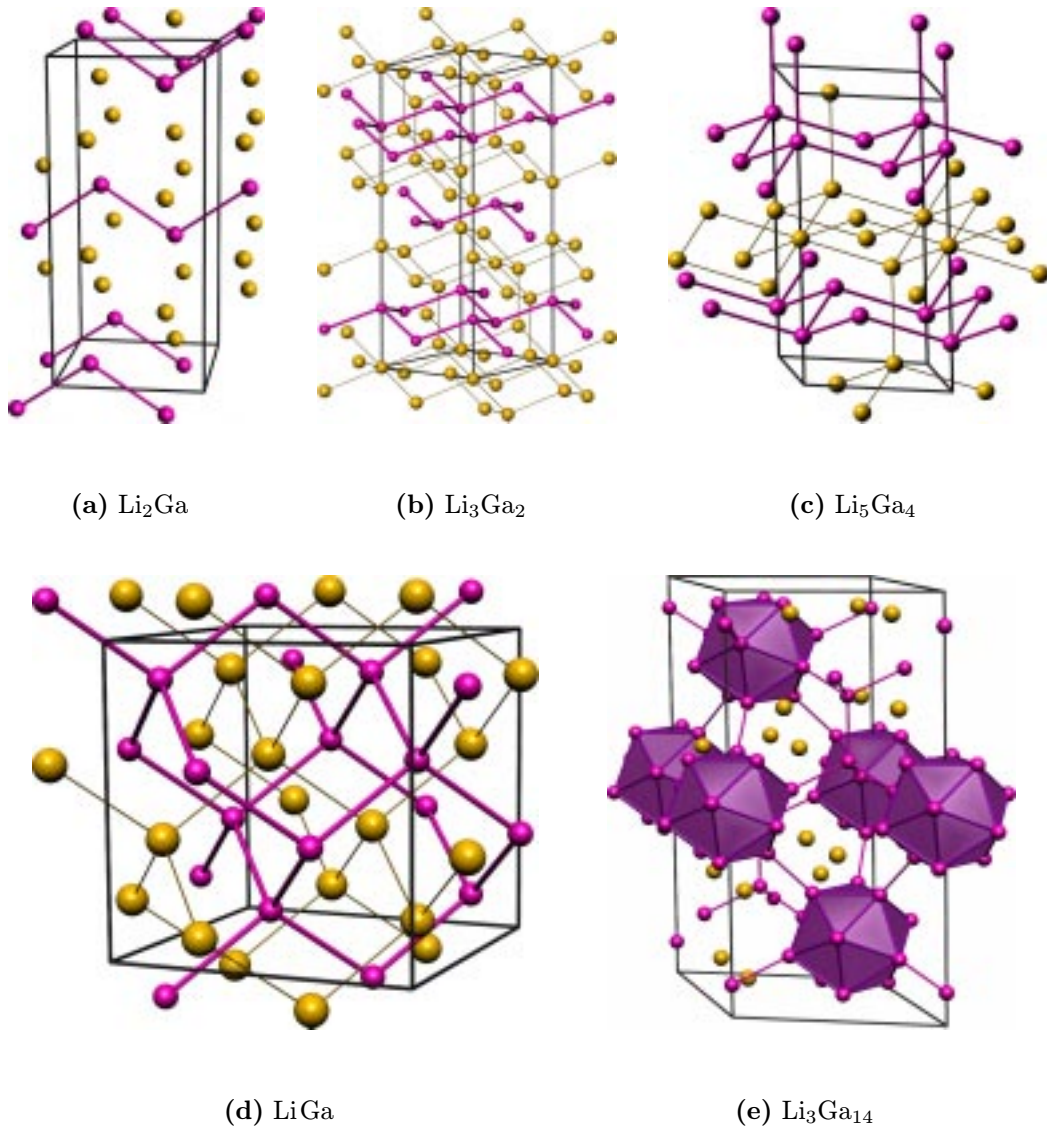
##### 5.1.1 Bekannte Lithium–Gallium–Phasen

Die binären Lithiumgallide stechen aus der Gruppe der Alkalimetallgallide durch eine grosse Anzahl von strukturell charakterisierten und verifizierten binären Verbindungen hervor, wie der Überblick in Tabelle 5.1 bestätigt.

**Tab. 5.1:** Bekannte binäre Lithiumgallide.

Phase	Raum- gruppe	Struktur- typ	Zellkonstanten			Referenz
			a [Å]	b [Å]	c [Å]	
Li <sub>2</sub> Ga	<i>Cmcm</i>	Si <sub>2</sub> Zr	4.562	9.542	4.364	[90, 91]
Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	Li <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	4.367	a	13.896	[90, 91]
Li <sub>5</sub> Ga <sub>4</sub>	<i>P<math>\bar{3}m1</math></i>	Li <sub>5</sub> Ga <sub>4</sub>	4.375	a	8.257	[92]
LiGa	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>	NaTl	6.22	a	a	[93, 94]
Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	<i>Cmcm</i>	Li <sub>2</sub> Ga <sub>7</sub>	13.860	30.519	13.729	[95]
Li <sub>3</sub> Ga <sub>14</sub>	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	Li <sub>3</sub> Ga <sub>14</sub>	8.441	a	16.793	[91, 96, 97]

In Li<sub>2</sub>Ga bilden die Ga–Atome unendliche Zick–Zack–Ketten in der *c*–Richtung, ihr Abstand ist dabei mit nur 2.623Å relativ kurz. Die nächste Phase in Richtung der galliumreicheren Verbindungen ist Li<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>. In dieser Phase bilden die nun dreibindigen Galliumatome gewellte Sechsringnetze, die senkrecht zur *c*–Achse stehen, wobei die Atomabstände etwas grösser werden (2.674Å). Die Winkel in diesem Netz entsprechen fast exakt dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°. Die Netze werden durch Kondensation der in Li<sub>2</sub>Ga auftretenden Ketten erreicht.



**Abb. 5.1:** Strukturen einiger bekannter binärer Lithiumgallide. Gallium ist rot, Lithium gelb dargestellt.

$\text{Li}_5\text{Ga}_4$  enthält dieselben Netze, die nun aber nicht mehr einzeln auftreten, sondern über lange ( $2.760\text{\AA}$ ) Galliumbindungen miteinander zu Doppelschichten verbunden sind. Die Einzige nicht mittels Einkristallstrukturmessung gelöste Verbindung ist die im NaTl-Typ kristallisierende 1:1-Phase  $\text{LiGa}$ , die noch etwas galliumreicher ist. Sie kann als zwei sich durchdringende Diamantnetze dargestellt werden, deren Ursprung um  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ , gegeneinander verschoben ist. Hier sind die Galliumabstände nur minim vergrößert ( $2.688\text{\AA}$ ), dazu sind alle Galliumlagen

vierbindig. Beim weiteren Erhöhen des Galliumanteils wurden noch zwei weitere Phasen gefunden. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Verbindungen bildet das Gallium dort Cluster, die nach den Valenzregeln von Wade [98] interpretiert werden können. Im Falle von  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$  treten dabei regelmässige Ikosaeder auf, die eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden und direkt oder über eine Galliumhantel miteinander verknüpft sind. Bei  $\text{Li}_2\text{Ga}_7$  (das die genaue Summenformel  $\text{LiGa}_{3.42}$  hat) ist der Aufbau der Cluster komplizierter, einerseits gibt es Ikosaederpaare, bei denen eine Ecke durch ein Lithium ersetzt ist, das die beiden Ikosaederfragmente verknüpft, andererseits findet man auch 17-Ecken-Cluster, die aber wegen teilweise unterbesetzter Galliumlagen nicht mit den Wade-Regeln erklärt werden können. Als einzige Phase bei den Lithiumgalliden erfüllt  $\text{LiGa}$  das Zintl-Klemm Konzept exakt. Die Unterschiede in den Galliumabständen lassen sich mit dem von Müller [99] formulierten Prinzip erklären, wonach die Bindungen im anionischen Teilverband kürzer werden in Abhängigkeit von der auftretenden Bindigkeit und der Differenz zur nach dem Zintl-Klemm Konzept errechneten Bindigkeit.

Insgesamt gibt es Beziehungen sowohl zu den Mg- als auch zu den Ca-Galliden.  $\text{Li}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  sind etwa gleich gross, allerdings unterschieden sie sich deutlich in der Coulomb Wechselwirkung. Hier scheint Lithium eher Verwandtschaft mit  $\text{Ca}^{2+}$  zu zeigen. Das ist verständlich, denn bei  $r(\text{Li}^+)/r(\text{Ca}^{2+}) \approx 1.6$  und dem Verhältnis der Ladungen von 2 — für die effektiven Ladungen vermutlich deutlich  $< 2$  — heben sich die Effekte bei Coulomb Wechselwirkungen praktisch auf. Infolgedessen tritt für  $\text{Li}_2\text{Ga}$  die gleiche Kette wie für  $\text{CaGa}$  auf, der eigentlich eine Ladung pro Ga-Atom fehlt (vgl. Seite 76).

## 5.1.2 Synthesen von ternären Erdalkalimetall–Lithium–Galliden

### Magnesium–Lithium–Gallium

#### Binäre Magnesium–Lithium Verbindungen

Auf den ersten Blick fällt auch bei den binären Magnesium–Lithium–Verbindungen die stattliche Zahl von Phasen ins Auge. Doch eine genauere Durchsicht der meist aus den fünfziger Jahren stammenden Strukturen macht klar, dass es sich durchwegs um feste Lösungen handelt, deren Zusammensetzung aus dem Eduktverhältnis bestimmt wurde [100–103]. Bei den kristallographischen Daten wird offenbar, dass nur Gitterkonstantenbestimmung mittels Pulvermethoden vorgenommen wurden. Die auftretenden Strukturtypen (siehe auch Tabelle 5.2) entsprechen alle entweder demjenigen von reinem Magnesium oder dem von einer der drei Lithiummodifikationen ( $\beta$ -Li ist die bei Normalbedingungen stabile Phase, es existieren ausserdem zwei Tieftemperaturphasen, nämlich  $\alpha$ -Li und  $\gamma$ -Li).

**Tab. 5.2:** Bekannte binäre Lithium–Magnesium–Phasen.

Phase	Raumgruppe	Strukturtyp	Zellkonstanten		Referenz
			a [Å]	c [Å]	
Li <sub>9</sub> Mg	$Im\bar{3}m$	W	3.501	a	[103]
Li <sub>4</sub> Mg	$Fm\bar{3}m$	Cu	4.378	a	[100]
LiMg	$Im\bar{3}m$	W	3.484	a	[101]
Li <sub>3</sub> Mg <sub>7</sub>	$Im\bar{3}m$	W	3.517	a	[100]
LiMg <sub>4</sub>	$P6_3/mmc$	Mg	3.1918	5.1319	[100]
Li <sub>3</sub> Mg <sub>17</sub>	$P6_3/mmc$	Mg	3.1994	5.1702	[102]

Neben diesen Legierungen sind in diesem System auch zwei ternäre Phasen bekannt: LiMg<sub>2</sub>Ga [104] und Li<sub>2</sub>MgGa [105], die beide in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  im Strukturtyp von BiF<sub>3</sub> kristallisieren. Im zweiten Fall ist die 8c-Lage mit je 50% Mg und Li besetzt, zur Zeit der Untersuchungen konnten die Atome mit den zur Verfügung stehenden röntgenographischen Methoden nicht unterschieden

den werden, und es ist deshalb nicht klar, ob sich die beiden Elemente geordnet oder statistisch auf diese Lage verteilen.

### Synthesen von ternären Phasen

Mit den in Tabelle 5.3 aufgelisteten Ansätzen wurde im Lithium–Magnesium–Gallium–System nach neuen ternären Phasen gesucht. Schon nach wenigen Synthesen zeigte sich, dass immer dasjenige binäre Lithiumgallid gebildet wurde, das sich direkt aus der Schmelze bildet, während keine der sich peritektisch formenden Phasen gefunden wurde. Das Hauptprodukt war allerdings meist entweder mit einem Magnesiumgallid oder einer der beiden ternären Phasen verunreinigt <sup>1</sup>. Das verwendete Temperaturprogramm mit den Parametern  $r_1 = 100^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 950^\circ$  und  $r_2 = 4^\circ/\text{h}$  <sup>2</sup> erklärt sicher die bevorzugte Bildung von LiGa, da dies die höchstschmelzende Verbindung in den drei binären Systemen ist.

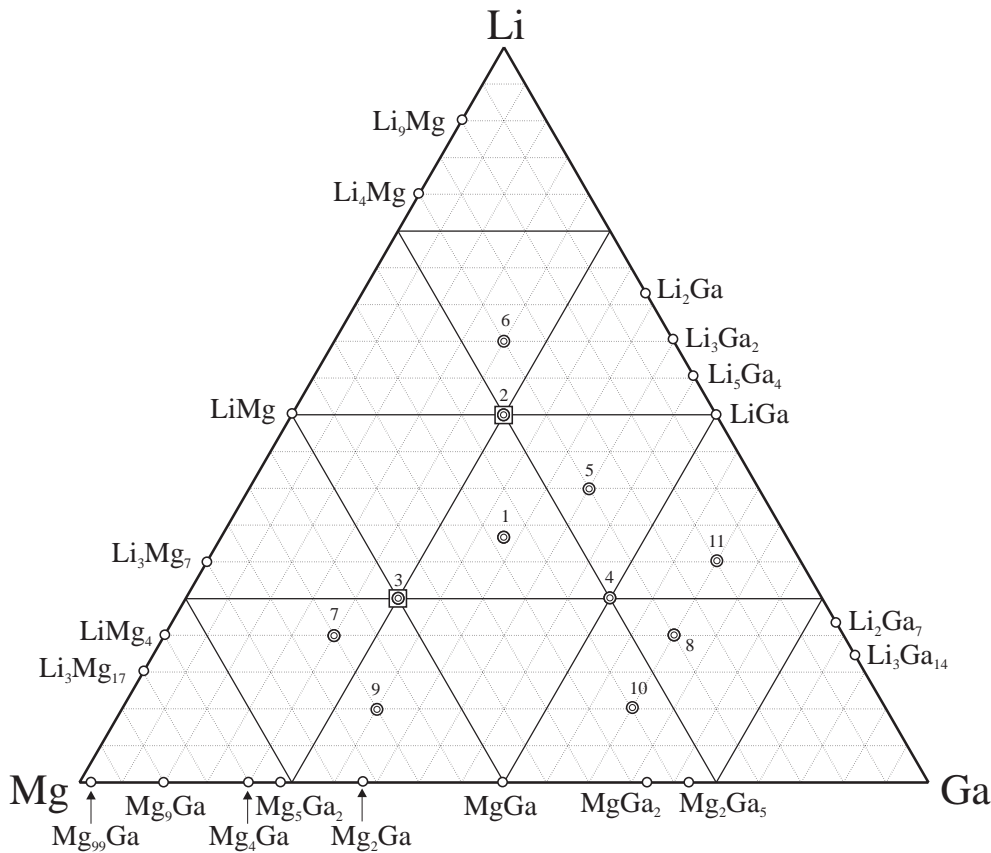
**Tab. 5.3:** Eingesetzte Atomverhältnisse in den Synthese–Punkten für das Magnesium–Lithium–Gallium System, sowie die identifizierten Reaktionsprodukte. Bei den Synthesen 2 und 3 wurde aufgrund der Eduktzusammensetzung das Produkt zugeordnet, da die beiden ternären Phasen im Pulverdiagramm nicht unterscheidbar sind. Alle diese Synthesen wurden in Stahllampullen in horizontalen Öfen durchgeführt.

Nr.	Li	Mg	Ga	Produkte	Nr.	Li	Mg	Ga	Produkte
1	1	1	1	LiGa, Li <sub>2</sub> MgGa	2	2	1	2	Li <sub>2</sub> MgGa
3	1	2	1	LiMg <sub>2</sub> Ga	4	1	1	2	LiGa, Mg <sub>2</sub> Ga
5	2	1	2	LiGa, Li <sub>2</sub> MgGa	6	3	1	1	LiGa, Li <sub>2</sub> MgGa
7	1	3	1	LiGa, Mg <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub>	8	1	1	3	LiGa, MgGa <sub>2</sub>
9	1	6	3	LiGa, Mg <sub>2</sub> Ga	10	1	6	3	LiGa, MgGa <sub>2</sub>
11	1	3	6	LiGa, MgGa <sub>2</sub>					

Wenn man von der Annahme ausgeht, dass sich beim Abkühlen der Schmelze zu-

<sup>1</sup> Die beiden ternären Phasen können mit Pulverdiffraktogrammen nicht unterschieden werden, da sie sowohl den gleichen Strukturtyp wie auch die gleichen Gitterkonstanten haben.

<sup>2</sup> Eine Erläuterung zum Temperaturprogramm ist in Kapitel 3.1 auf Seite 59 zu finden.



**Abb. 5.2:** Übersicht über die im System Lithium–Magnesium–Gallium durchgeführten Synthesen. Einfache Kreise stehen für bekannte binäre, Quadrate für bekannte ternäre Phasen, doppelte Kreise für Synthesen. Die genauen Daten sind in Tabelle 5.3 einzusehen.

erst kongruent reines  $\text{LiGa}$  bildet, dann sollte immer zuerst das gesamte Gallium oder das gesamte Lithium reagieren (in Abhängigkeit der Eduktzusammensetzung), und die übrig bleibenden Komponenten könnten dann entweder eine (oder mehrere) weitere binäre Phasen bilden, oder aber Magnesium, bzw. noch vorhandenes Gallium oder Lithium hätte mit  $\text{LiGa}$  reagieren können. Dies geschah aber nicht, es wurden in allen Synthesen (mit Ausnahmen in den Stützpunkten 2 und 3) jeweils eine weitere binäre Randphase erhalten. Überraschenderweise wurden dabei auch Magnesiumgallide gefunden, die sich nur peritektisch bilden, die einzige sich kongruent bildende Phase  $\text{Mg}_5\text{Ga}_2$  konnte nur bei der Synthese Nummer 7 (siehe Tab. 5.3) nachgewiesen werden. Synthesen mit anderen Temperaturprogrammen oder mit binären Phasen als Edukten wurden zwar in Betracht



gezogen, wegen der ausserordentlichen Bevorzugung der Bildung von LiGa aber nicht weiter verfolgt.

Die Kristallinität der Proben war in allen Fällen sehr gut, die Produkte waren durchwegs silbern, metallisch glänzend und relativ spröde. Die Linien der gemessenen Pulveraufnahmen liessen sich direkt bekannten binären Phasen zuordnen.

## Calcium–Lithium–Gallium

### Binäre Calcium–Lithium Verbindungen

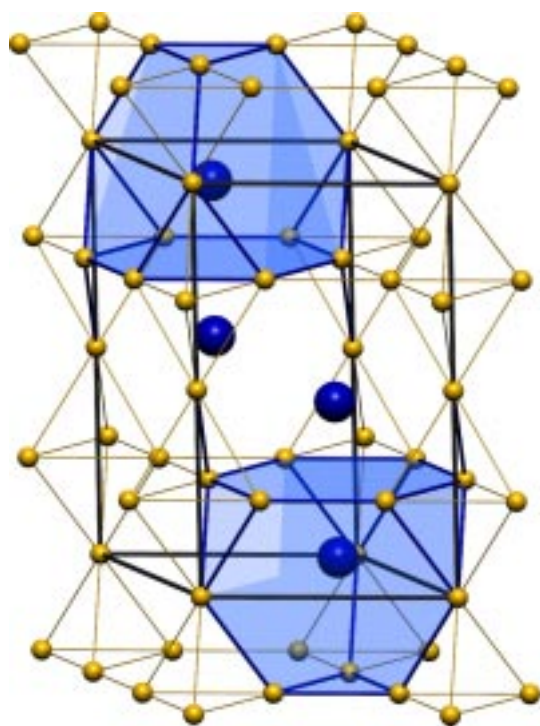
In diesem System existiert neben den schon besprochenen Lithium– und Calciumgalliden (vgl. Beginn dieses Kapitels ab Seite 87 und Kapitel 4.3 auf Seite 72) noch eine einzige zusätzliche binäre Phase,  $\text{CaLi}_2$  (Tab. 5.4). Dabei handelt es sich um eine hexagonale Laves–Phase, bei der die Calciumatome gleich angeordnet sind wie die Kohlenstoffatome in der hexagonalen Diamantmodifikation. Die Lithiumlagen bilden ein Netzwerk aus verknüpften trigonalen Bipyramiden und um jedes Calciumatom ein Friaufpolyeder, wie dies in Abbildung 5.3 zu sehen ist.

**Tab. 5.4:** Die einzige bekannte binäre Lithium–Calcium–Verbindung.

Phase	Raum- gruppe	Struktur- typ	Zellkonstanten		Referenz
			a [Å]	c [Å]	
$\text{CaLi}_2$	$P6_3/mmc$	$\text{MgZn}_2$	6.248	10.232	[84]

### Synthesen von ternären Phasen

Die in diesem System durchgeführten Synthesen sind in Tabelle 5.5 aufgeführt. Schon bei den ersten Ansätzen wurden in den Pulverdiffraktogrammen Hinweise auf eine neue Phase gefunden, die in der Tabelle mit einem ☆ bezeichnet ist. Ein leider nicht allzu guter Kristall der neuen Phase konnte gemessen werden (die Strukturbestimmung ist im Kapitel 7.1 ab Seite 151 zu finden) und führte



**Abb. 5.3:** Die hexagonale Laves-Phase  $\text{CaLi}_2$ , mit gelben Lithium- und blauen Calciumatomen. Die Lithiumlagen bilden ein Friaufpolyeder um die Calciumatome.

zu einer Zusammensetzung von etwa  $\text{Li}_2\text{CaGa}_2$ , wobei viele Lagen unter- oder mischbesetzt waren. Eine grosse Zahl von Synthesen um den Stützpunkt 8 war die Konsequenz dieser ersten Kristallstrukturbestimmung. Trotz einer grossen Variation der Temperaturprogramme war die neue Phase aber nicht rein zu erhalten. In der Folge wurden dann weitere Versuche in anderen Teilen des ternären Phasendreiecks durchgeführt, die aber immer nur zu bereits bekannten binären Phasen führten. Dabei ist zu sagen, dass die Qualität der Pulverdiffraktogramme oft schlecht war, sehr viele Linien und schwache Intensitäten machten es schwierig, die binären Phasen genau zuzuordnen. Aus diesem Grund sind bei einigen Synthesen auch keine Reaktionsprodukte tabelliert.

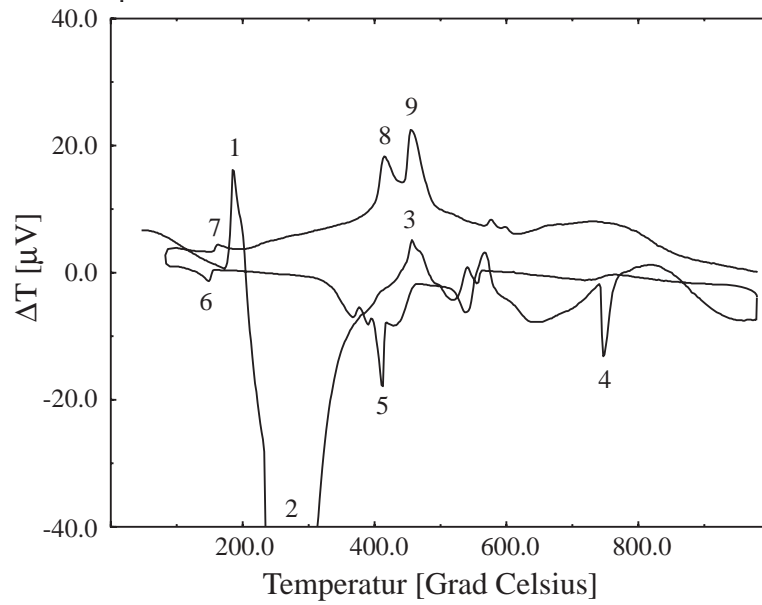
In einem der Ansätze wurde immerhin ein besserer Kristall gefunden, der dann auch zu einer guten Strukturbestimmung führte. Es stellte sich heraus, dass die zuerst gefundene Zusammensetzung falsch gewesen war, die Zusammensetzung musste auf etwa  $\text{LiCaGa}_2$  korrigiert werden. Mit dieser Zusammensetzung wurden dann weitere Ansätze, wiederum mit verschiedenen Temperaturprogrammen, durchgeführt. Normalerweise kann man den Verlauf dieses Programmes aus einer

**Tab. 5.5:** Eingesetzte Eduktzusammensetzungen bei den Synthesen im Calcium–Lithium–Gallium System, mit den identifizierten Reaktionsprodukten. In mit ☆ bezeichneten Ansätzen wurden auch Hinweise auf die neue Phase gefunden.

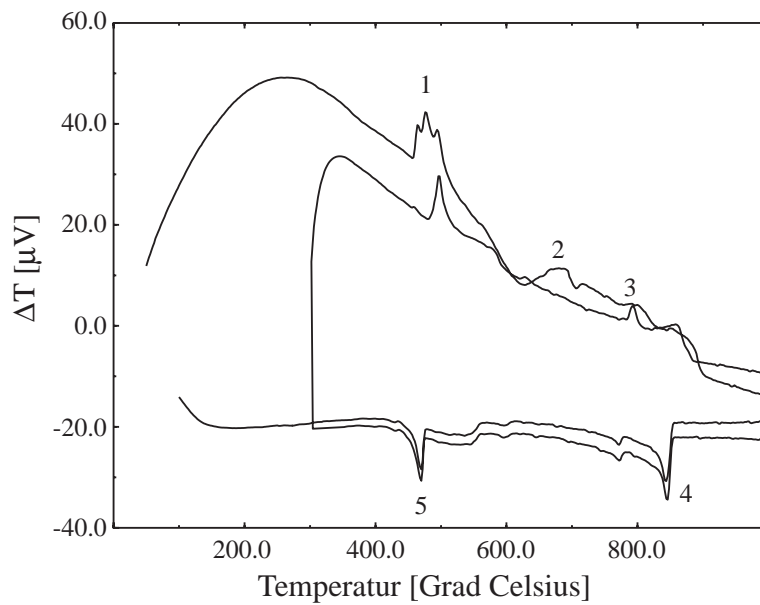
Nr.	Li	Ca	Ga	Produkte	Nr.	Li	Ca	Ga	Produkte
1	1	1	1	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆	2	1	1	2	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆
3	1	1	2	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆	4	1	1	2	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆
5	1	1	2	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆	6	1	1	3	CaGa <sub>2</sub> , CaGa <sub>4</sub> , LiGa
7	1	1	3	CaGa <sub>2</sub> , CaGa <sub>4</sub> , LiGa	8	2	1	2	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆
9	8	5	8	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆	10	16	11	16	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆
11	16	9	16	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆	12	8	6	8	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆
13	2	1	2	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆	14	3	1	2	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆
15	1	2	1	–	16	1	3	1	CaGa
17	6	3	1	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub>	18	1	5	4	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa, CaGa <sub>2</sub>
19	1	3	6	CaGa <sub>2</sub>	20	1	2	7	LiGa, CaGa <sub>2</sub> , CaGa <sub>4</sub>
21	1	8	1	–	22	6	1	3	LiGa, GaLi <sub>2</sub> , CaGa <sub>2</sub>
23–26	2	1	2	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆	27–30	1	1	1	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆
31, 32	2	1	2	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆	33	1	1	1	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆
34–37	2	1	2	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆	38–42	1	1	2	Li <sub>2</sub> Ga, CaGa <sub>2</sub> , ☆

DTA ungefähr herleiten, um gute, möglichst einphasige Produkte zu erhalten. Die DT–Analysen sowohl aus den Elementen wie auch von Produktgemengen erlaubten aber keine genaueren Rückschlüsse auf die Schmelztemperatur der neuen Phase, da, wie auch Abbildung 5.4 zeigt, sowohl beim Aufheizen als auch beim Abkühlen sehr viele Peaks gemessen wurden.

Mit Hilfe der binären Phasendiagramme und den nach den DT–Analysen gemesse-



(a) DTA aus den Elementen



(b) DTA aus Produktgemisch

**Abb. 5.4:** Zwei DTA-Kurven im Li–Ca–Ga–System, die obere Kurve wurde bei einer DTA aus den Elementen erhalten, die untere hingegen bei Einsetzen eines Produktgemenges aus einer Synthese im Stützpunkt 4.

nen Pulverdiffraktogrammen wurde versucht, die DTA-Kurven zu interpretieren. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten sind hier an zwei Beispielen ausführlich erläutert. Diese sollten die Probleme deutlich machen, die bei allen DT-Analysen in diesem System auftraten.

#### DTA aus den Elementen (Abb. 5.4(a)):

- 1 Bei dieser Temperatur schmilzt bereits Lithium, das Schmelzen von Gallium ist in der Kurve nicht sichtbar.
- 2 Die starke exotherme Reaktion ab etwa 200° ist vermutlich auf die Bildung von  $\text{CaLi}_2$  zurückzuführen, das sich aus festem Calcium und flüssigem Lithium bildet. Ebenfalls in diesem Bereich müssen sich auch  $\text{Li}_3\text{Ga}_{14}$  und  $\text{LiGa}_2$  bilden, was die Breite der Bande erklärt <sup>3</sup>.
- 3 Von hier ab bis zum Ende der ersten Aufheizphase bilden und zersetzen sich wohl verschiedenste binäre Calciumgallide.
- 4 Diese exotherme Reaktion lässt sich der Bildung von  $\text{LiGa}$  zuordnen, allerdings finden sich im nach der DT-Analyse gemessenen Pulverdiffraktogramm der Probe keine Hinweise auf diese Phase.
- 5 Zwischen Punkt 4 und 5 sind einige kleine thermische Effekte vorhanden, die schlecht zugeordnet werden können, mit einer Ausnahme bei 550 Grad, die vermutlich vom  $\text{Ca}_{28}\text{Ga}_{11}$  herrührt. Der stärkere Peak beim Punkt 5, der ebenfalls in keinem binären Phasendiagramm auftritt, könnte von der neuen Phase stammen.
- 6, 7 Die beiden kleinen Effekte sind mit grosser Wahrscheinlichkeit Schmelz-, beziehungsweise Erstarrungspeaks von nicht reagiertem Lithium.

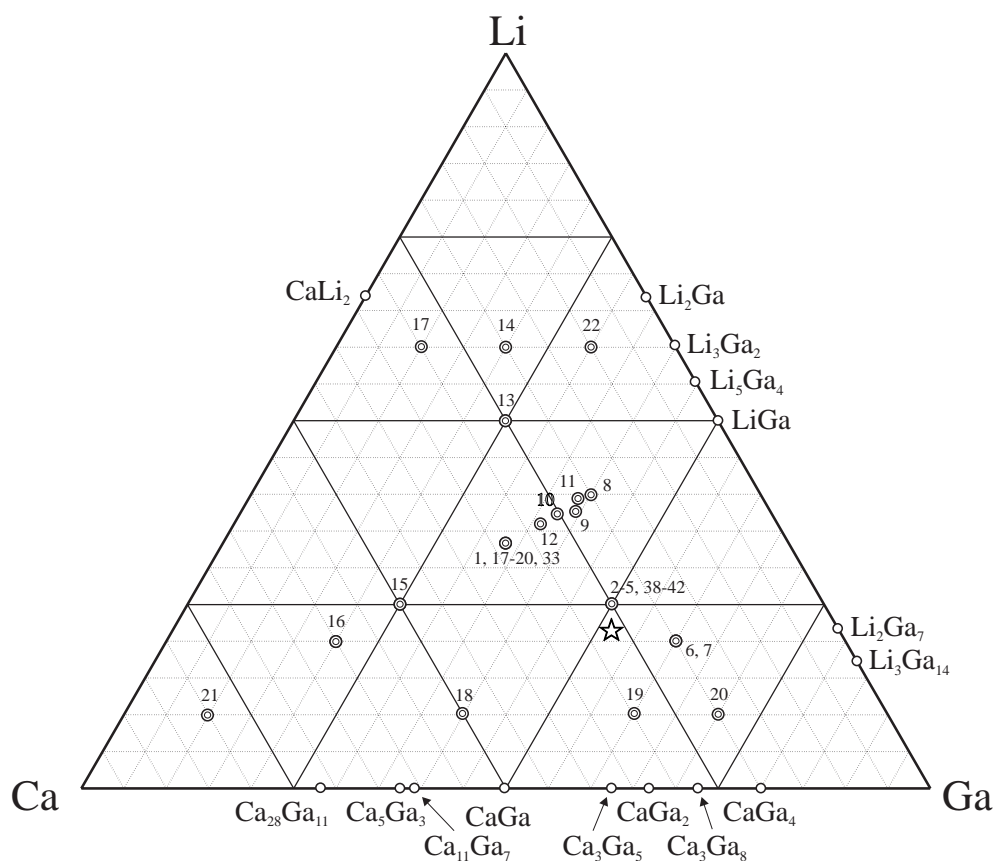
---

<sup>3</sup> Diese Vermutung wird gestützt durch DTA-Kurven im Lithium-Aluminium- und im Lithium-Indium-System, die von Widauer durchgeführt wurden [106], und die den gleichen Kurvenverlauf zeigen.

8, 9 Der Ausschlag in Punkt 8 entspricht wahrscheinlich demjenigen in Punkt 5, kann also auch nicht zugeordnet werden, letzteres gilt auch für den endothermen Effekt Nr. 9 bei 470 Grad.

**DTA mit Produkt aus Synthese beim Stützpunkt 4 (Abb. 5.4(b)):**

- 1 Dieses "Triplet" von endothermen Peaks bei etwas weniger als 500 Grad muss einerseits von  $\text{Li}_2\text{Ga}$  herrühren (im Pulverdiffraktogramm der Probe vor der DTA ist diese Phase vorhanden), andererseits vermutlich auch wieder von der unbekannt neuen Phase.  $\text{Li}_2\text{Ga}$  zersetzt sich ab 470 Grad zu  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$  und Lithium.
- 2, 3 Diese beiden kleinen Effekte stammen unter Umständen von den Schmelzpeaks von  $\text{CaGa}_4$  und  $\text{CaGa}$ , wobei darauf hingewiesen werden muss, dass im Pulverdiffraktogramm sowohl vor wie auch nach der DT-Analyse nur schwache Reflexe auf die erste Verbindung zu finden waren.
- 4 Überraschenderweise findet man keine Hinweise auf das Schmelzen von  $\text{CaGa}_2$ , das ja laut Pulverdiffraktogramm in der Probe vorhanden sein sollte. Ein plausibler Grund dafür mag die Umkehrtemperatur von 1000 Grad bei der DTA sein. Entweder tritt der bei etwa  $990^\circ$  erwartete Effekt verzögert auf oder erst bei noch höherer Temperatur. Die exothermen Effekte bei 840 Grad entsprechen genau der Verfestigungstemperatur von Calcium, dies ist möglich, wenn sich vorher kein  $\text{CaGa}_2$  gebildet hat. Nach der DTA war in der Probe kein  $\text{CaGa}_2$  vorhanden, was letztere Vermutung stützen würde. Eine zweite mögliche Interpretation wäre wiederum die Verfestigung einer unbekannt Phase.
- 5 Zu 1 gehörender Verfestigungseffekt. Diese kann entweder von der unbekannt Phase oder von  $\text{Li}_2\text{Ga}$  herrühren, wobei allerdings letzteres im Pulverdiffraktogramm nach der DTA nicht mehr zu finden war. Hingegen fanden sich Linien von  $\text{Li}_3\text{Ga}_2$ , was die Annahme einer Reaktion in Punkt 2 der Kurve stützen würde.



**Abb. 5.5:** Übersicht über die im System Lithium–Calcium–Gallium durchgeführten Synthesen. Die bekannten Randphasen sind mit einem einfachen Kreis bezeichnet, mit Doppelkreisen die Stützpunkte. Die genauen stöchiometrischen Daten sind in Tabelle 5.5 einzusehen, die Temperaturprogramme in Tabelle 5.6.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden in den Grafiken nicht alle Zyklen der DTA dargestellt, sondern nur die ersten drei (bei der DTA aus den Elementen), beziehungsweise die ersten vier Halbzyklen (bei der DTA aus einer Produktmenge). Mit Halbzyklus wird entweder ein Aufheiz- oder ein Abkühlschritt bezeichnet. Die weiteren Zyklen waren jeweils bis auf kleine Unterschiede in den Intensitäten gleich, was auch schon in Abbildung 5.4(b) deutlich wird.

Zusammenfassend kann man die Ergebnisse aller im Li–Ca–Ga–System durchgeführten DT–Analysen als schwierig interpretierbar klassifizieren. Die beiden soeben genauer besprochenen Kurven entsprechen bis auf kleine Unterschiede den anderen Messdaten. Die Vermutung, dass die neue Phase mit der ungefähren Zu-

sammensetzung  $\text{LiCaGa}_2$  entweder bei etwa 500 oder 800 Grad schmilzt, konnte trotz mehrerer Temperversuche <sup>4</sup> nicht bestätigt werden. Auch wurde kein besserer Reinheitsgrad erreicht, was die Pulverdiffraktogramme der mit diversen Temperaturprogrammen gefahrenen Synthesen (Tab. 5.6) und auch diejenigen der getemperten Pillen deutlich aufzeigten.

Bei vielen Synthesen kam ein standardisiertes Temperaturprogramm zur Anwendung, das folgende Kenndaten hatte:  $r_1 = 200^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 900^\circ$ ,  $r_2 = 40^\circ/\text{h}$ , die Parameter sind in Kapitel 3.1 auf Seite 59 erklärt. Zusätzlich wurde an einigen Synthesepunkten versucht, mittels Variation des Temperaturverlaufs bessere Kristalle der neuen Phase  $\text{LiCaGa}_2$  zu erhalten. Diese Temperaturprogramme sind in der Tabelle 5.6 einzusehen. Falls nicht anders angegeben, wurde Niob als Ampullenmaterial verwendet.

Wie schon erwähnt, wurde in diesem System eine neue ternäre Phase gefunden, auf die im Kapitel 7.1 ab Seite 151 genauer eingegangen wird. Es war aber nicht möglich, die Phase rein zu erhalten, da immer auch mehrere binäre Randphasen vorhanden waren. Sowohl die Pulverdiagramme wie auch die DT-Analysen zeigten zudem auf, dass neben den mit grosser Sicherheit identifizierten Reaktionsprodukten immer auch weitere binäre Phasen in Spuren vorhanden waren, und zwar weil nicht nur die kongruent schmelzenden, sondern auch sich peritektisch zersetzende Phasen beim Aufheizen oder Abkühlen entstehen konnten.

---

<sup>4</sup> Getempert wurde mit zwei Methoden: Einerseits wurden bei der Synthese bestimmte Temperaturen mehrere Stunden oder Tage gehalten, andererseits wurden von Produktgemengen nach den Synthesen Pillen gepresst, die ebenfalls lange Zeit verschiedenen Temperaturen ausgesetzt wurden. Die Temperaturen, bei den die Pillen getempert wurden, lagen zwischen 450 und 600 Grad, beziehungsweise zwischen 800 und 870 Grad, diese Daten sind aber nicht aufgeführt, da sie keine signifikante Verbesserung der Reinheit erbrachten.



**Tab. 5.6:** Kenndaten aller vom Standardtemperaturverlauf abweichenden Synthesen im System LiCaGa. Die Nummern entsprechen denjenigen aus der Tabelle 5.5.

Nr.	$r_1$ [°C/h]	$T_1$ [°C]	$t_1$ [h]	$r_2$ [°C/h]	$T_2$ [°C]	$t_2$ [h]	$r_3$ [°C/h]	Tiegel
1, 2	200	900		200				
4	200	900		4				
5	200	900		40	440	100	4	
6	200	900		100				
7	200	900		11				
9–12	200	950		100	500		8	Stahl
24, 27, 33	100	1000		3				
23, 30	100	1000		50	500		3	
25, 29, 31, 32	100	1000		100				
26, 28	100	1000		50	600		3	
34	100	1000		50	450	10	2	Stahl
35	100	1000		50	550	10	2	Stahl
36	100	1000		2				Stahl
37	100	1000		3				Stahl
38	100	900		1	500		50	Stahl
39	100	900		2				
40	100	900	10	1				
41	100	900	10	10	600	20	1	
42	100	900	10	10	500	100	1	

## Strontium–Lithium–Gallium

### Binäre Strontium–Lithium Verbindungen

Die Untersuchungen im Strontium–Lithium System gehen auf Kanda et. al. [107, 108] zurück. Von den fünf postulierten Phasen konnten aber nur die zwei in Tabelle 5.7 aufgeführten strukturell untersucht werden. Weder  $\text{LiSr}_7$  noch die zwei Modifikationen von  $\text{LiSr}_8$  — eine Hoch- und eine Tieftemperaturphase — konnten je bestätigt werden.

In  $\text{Li}_2\text{Sr}_3$  sind Rechtecke aus Lithium mit zwei kurzen Seiten (2.23 Å) von über-

**Tab. 5.7:** Die zwei strukturell charakterisierten intermetallischen Phasen sind im Lithium–Strontium–System.

Phase	Raum- gruppe	Struktur- typ	Zellkonstanten		Referenz
			a [Å]	c [Å]	
Sr <sub>3</sub> Li <sub>2</sub>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>	Al <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub>	9.628	8.550	[107]
Sr <sub>6</sub> Li <sub>23</sub>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	14.885	a	[107]

kappte hexagonale Prismen bildenden Strontiumatomen umgeben<sup>5</sup>, während das Strontium im Li<sub>23</sub>Sr<sub>6</sub> leere Oktaeder bildet, die von 50 Lithiumatomen umgeben sind. Über jeder Oktaederspitze ist dabei eine quadratische Lithiumpyramide vorhanden, zudem liegt über jeder Fläche und über jeder Kante des Oktaeders ebenfalls noch ein Lithium. Die Spitzen der erwähnten quadratischen Pyramiden bilden gleichzeitig die Zentren von Würfeln, über deren Flächen sich jeweils wieder Strontiumoktaeder befinden. Auch hier stellte sich die Frage, ob die Oktaeder aus Strontium wirklich leer sind oder ob sie Sauerstoff enthalten könnten. Die Verbindung wurde aber neu synthetisiert, und die Zusammensetzung für richtig befunden [109].

### Synthesen von ternären Phasen

Da in diesem System nur wenige Ansätze durchgeführt wurden, die alle keine Hinweise auf ternäre Phasen ergaben, werden nur kurz in tabellarischer Art und Weise die relevanten Daten angeführt. Das verwendete Temperaturprogramm hatte bei allen Synthesen folgende Kenndaten:  $r_1 = 100^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 950^\circ$ ,  $r_2 = 4^\circ/\text{h}$  (für Erklärungen siehe Kapitel 3.1 auf Seite 59).

Offenbar bildeten sich bei lithiumarmen Ansätzen bevorzugt Sr/Ga–Phasen, bei

---

<sup>5</sup> Dieser kurze Lithium–Lithium–Abstand gibt natürlich Anlass zu Spekulationen, doch die Veröffentlichung aus dem Jahre 1962 erklärt dies. Die Strontiumpositionen konnten mit den damaligen Mitteln recht gut bestimmt werden, die Lithiumpositionen wurden jedoch einfach in die grössten Lücken zwischen die Strontiumatome gelegt. Es ist also anzunehmen, dass dieser Abstand, bzw. die Lithiumpositionen, nicht ganz richtig sind.

**Tab. 5.8:** Eingesetzte Atomverhältnisse in den Synthesepunkten für das Lithium–Strontium–Gallium–System, und die in Pulverdiffraktogrammen identifizierten Reaktionsprodukte

Nr.	Li	Sr	Ga	Produkte	Nr.	Li	Sr	Ga	Produkte
1	1	1	1	$\text{Sr}_8\text{Ga}_7$	2	2	1	1	$\text{Li}_{23}\text{Sr}_6$
3	1	2	1	$\text{Sr}_8\text{Ga}_7$	4	1	1	2	$\text{SrGa}_2$
5	3	1	1	$\text{Li}_{23}\text{Sr}_6$	6	1	3	1	$\text{Sr}_8\text{Ga}_7$
7	1	1	3	$\text{SrGa}_2$	8	2	1	2	$\text{SrGa}_2$

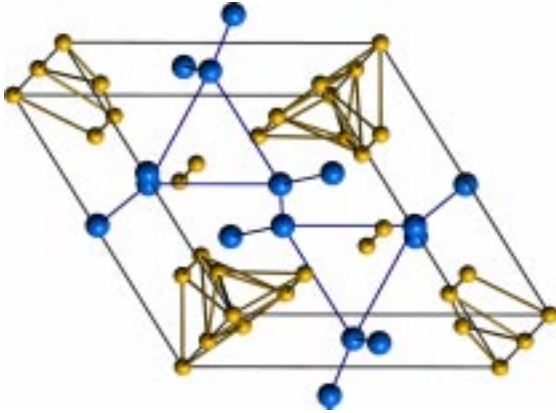
lithiumreichen hingegen  $\text{Li}_{23}\text{Sr}_6$ . Im Gegensatz zu den Synthesen mit Mg, Ca und Ba wurden hier keine Hinweise auf Lithiumgallide gefunden. Die Pulverdiffraktogramme konnten jeweils sehr gut den jeweiligen Phasen zugeordnet werden. In einigen Fällen waren Spuren von Strontiumoxiden oder –nitriden vorhanden.

Auf Grund dieser entmutigenden ersten Versuche wurde dieses System nicht mehr weiteruntersucht.

## Barium–Lithium–Gallium

### Binäre Barium–Lithium Verbindungen

Auch mit dem schwersten nicht radioaktiven Erdalkalimetall wurden Versuchsreihen durchgeführt. Daten für die einzige vorkommende intermetallische Phase  $\text{BaLi}_4$  sind in Tabelle 5.9 aufgeführt. Diese Verbindung enthält “Rohre” aus Lithium in c–Richtung, zwischen denen quasi als Abstandshalter die Bariumatome liegen. Diese sind so angeordnet, dass jedes Bariumatom von vier weiteren in Form eines verzerrten Tetraeders umgeben ist. Zwei der vier “Bindungen” bilden zwei Seiten eines gleichschenkligen Dreiecks, die anderen beiden verbinden solche Dreiecke in verschiedenen Schichten miteinander.



**Abb. 5.6:** Bild der Struktur von  $\text{BaLi}_4$ . Die blauen Bariumatome bilden auf der Höhe  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$  gleichschenklige Dreiecke, über deren Zentren jeweils eine Lithiumhantel liegt. Die anderen Lithiumatome können mit der in Kapitel 2.4 auf Seite 38 zu sehenden Knotenfläche aus der Tridymit-Struktur vollständig von der Bariumteilstruktur abgetrennt werden.

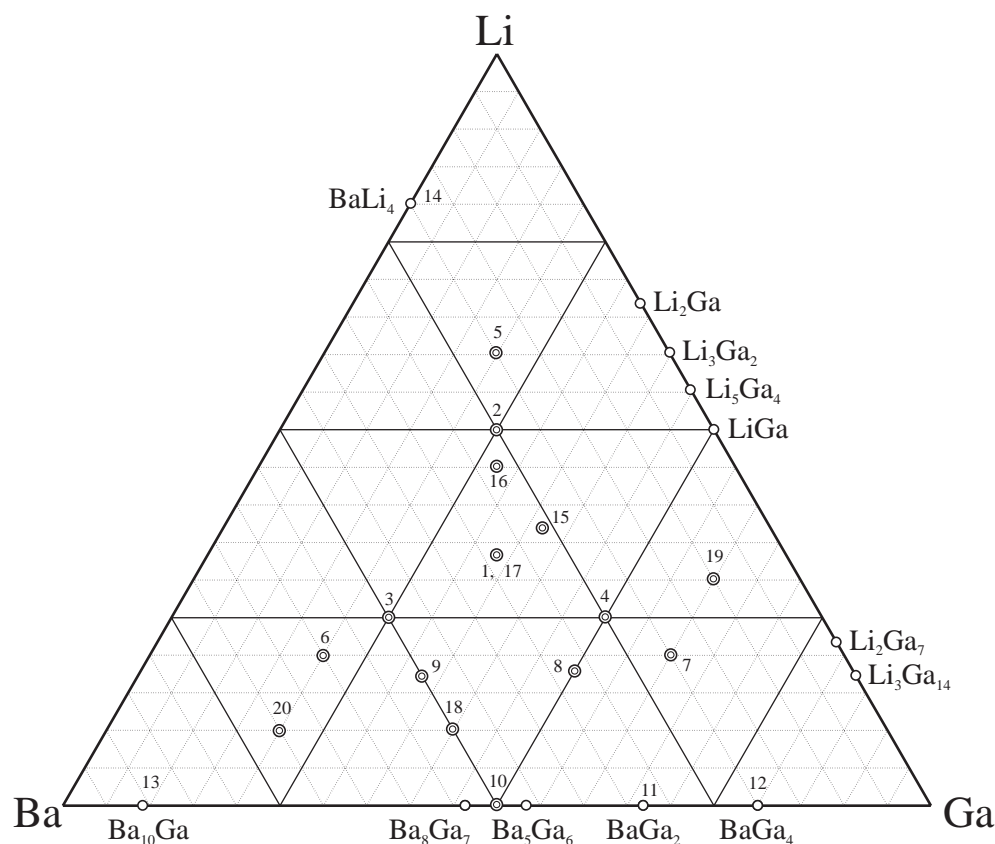
**Tab. 5.9:** Binäre intermetallische Barium-Lithium-Phase.

Phase	Raum- gruppe	Struktur- typ	Zellkonstanten		Referenz
			a [Å]	c [Å]	
$\text{BaLi}_4$	$P6_3/mmc$	$\text{BaLi}_4$	11.026	8.891	[110]

### Synthesen von ternären Phasen

Die ausgeführten Synthesen sind tabellarisch in Tabelle 5.10 aufgeführt und eine Darstellung der Stützpunkte im Phasendreieck ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Zusätzlich zu den ternären Phasen wurde auch noch versucht, einige binäre Verbindungen, deren Strukturbestimmungen aus der Mitte der sechziger Jahre stammen, neu zu synthetisieren, um die Strukturen zu prüfen. Insbesondere interessierte man sich dafür, ob auch  $\text{BaGa}_4$  in einer ähnlichen Struktur auftritt wie  $\text{CaGa}_4$  (siehe Kapitel 4.3 auf Seite 72).

Ein Problem, das in diesem System die Zuordnung der gemessenen Pulverdiffraktogramme zu den theoretisch berechneten sehr erschwerte und teilweise gar unmögliche, ist die starke Absorption von Barium, die erstens zu sehr schlechten Intensitäten und zweitens zu einem starken Untergrundrauschen führte. Um die Qualität der Pulveraufnahmen zu verbessern, wurden die Proben üblicherweise



**Abb. 5.7:** Übersicht über die im System Lithium–Barium–Gallium durchgeführten Synthesen. Einfache Kreise stehen für bekannte binäre Phasen, doppelte Kreise für Synthesen. Die Nummern entlang der binären Randphasen entsprechen Versuchen, diese Verbindungen neu zu synthetisieren.

mit gemahlenem Glas oder Borglas in einem Verhältnis von etwa 1:10 gemischt<sup>6</sup>. Deshalb wurden die Zuordnungen zu bekannten Phasen in Tabelle 5.10 meist nur auf Grund weniger Linien gemacht, und dem entsprechend ist etwas Vorsicht bei der Interpretation angebracht. In wenigen Fällen wurden Kristalle gesucht, deren Gitterkonstanten mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen oder Orientierungsaufnahmen auf dem IPDS bestimmt wurden. Mit einer Ausnahme im Stützpunkt 1 handelte es sich bei den Kristallen um  $\text{BaGa}_2$ , die Ausnahme entpuppte sich

<sup>6</sup> Beide Substanzen hatten aber Nachteile: Borglas streute selbst ebenfalls relativ stark und führte zu weiteren Linien mit recht hohen Intensitäten, was die relative Höhe der Probenpeaks weiter verschlechterte, Glas hingegen deckte die Peaks bei kleinen  $2\theta$  mit einem grossen “Hügel” zu (vergleichbar dem sogenannten Wassersack bei IR-Messungen).

als neue Phase mit der Zusammensetzung  $\text{Li}_6\text{Ba}_6\text{Ga}_{8.2}$ . Die genauen Daten dieser Verbindung sind im Kapitel 7.2 ab Seite 175 zu finden.

**Tab. 5.10:** Eduktzusammensetzung und Reaktionsprodukte für die Synthesen mit Lithium, Barium und Gallium. Wenn auch die neue Phase als Produkt vorlag, wurde dies mit einem ☆ angedeutet.

Nr.	Li	Ba	Ga	Produkte	Nr.	Li	Ba	Ga	Produkte
1	1	1	1	$\text{BaGa}_2, \text{Ba}_8\text{Ga}_7, ☆$	2	2	1	1	–
3	1	2	1	$\text{BaGa}_2, \text{Ba}_8\text{Ga}_7$	4	1	1	2	$\text{Ba}_8\text{Ga}_7$
5	3	1	1	$\text{Ba}_8\text{Ga}_7$	6	1	3	1	–
7	1	1	3	$\text{BaGa}_2$	8	1	2	3	–
9	1	3	2	$\text{BaGa}_4, \text{Ba}_8\text{Ga}_7$	10	–	1	1	$\text{BaGa}_2$
11	–	1	2	$\text{BaGa}_2$	12	–	1	4	–
13	–	10	1	–	14	4	1	–	–
15	4	3	4	$\text{BaGa}_2, ☆$	16	4	3	3	$\text{BaGa}_2$
17	1	1	1	$\text{BaGa}_2, ☆$	18	1	5	4	$\text{BaGa}_2, \text{Ba}_8\text{Ga}_7$
19	3	1	6	–	20	1	7	2	–

Da die Phase wie schon die neue Verbindung im Lithium–Calcium–Gallium System nur als Nebenprodukt vorlag, wurden noch mehrere Synthesen in den Stützpunkten 1, 15 und 16 durchgeführt, auch diesmal wieder mit verschiedenen Temperaturprogrammen (Tab. 5.11). Das Standard–Temperaturprogramm in diesem System hatte folgenden Kenndaten:  $r_1 = 100^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 950^\circ$ ,  $t_1 = 10 \text{ h}$ ,  $r_2 = 10^\circ/\text{h}$  (für Erklärungen siehe Kapitel 3.1 auf Seite 59). Als Tiegelmaterial wurde normalerweise Stahl verwendet.

**Tab. 5.11:** Kenndaten aller vom Standardtemperaturverlauf abweichenden Synthesen für die Synthesen im System LiBaGa.

Nr.	$r_1$ [ $^\circ\text{C}/\text{h}$ ]	$T_1$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$t_1$ [h]	$r_2$ [ $^\circ\text{C}/\text{h}$ ]	Tiegel
10–13	100	1050	20	10	Niob
15–17	200	950		4	Niob
18–20	100	950		4	Niob

Die DT–Analysen zeigten beim Aufheizen endotherme Effekte bei  $330^\circ$ ,  $450^\circ$  und

bei 510–540°, beim Abkühlen wurden exotherme Peaks bei 400° und bei 460° gemessen. Der Peak bei 460° war beim ersten Zyklus viel stärker als in den darauf folgenden, während alle anderen Effekte gleichbleibende Intensitäten hatten. Die Zuordnung zur Bildung oder Zersetzung von binären Phasen kann folgendermassen vorgenommen werden: Die exotherme Reaktion bei 400° entspricht der Bildung von  $\text{Ba}_8\text{Ga}_7$  und/oder  $\text{Ba}_{10}\text{Ga}$ , diejenige bei 460° der Bildung von  $\text{Ba}_{10}\text{Ga}$ . Beim Aufheizen würde man dann die endotherme Reaktion bei 450° natürlich ebenfalls  $\text{Ba}_{10}\text{Ga}$  zuordnen, während bei 515°  $\text{Li}_2\text{Ga}$  schmilzt. Selbst wenn dies stimmen würde, kann der Effekt bei 330 Grad trotz allem nicht zugeordnet werden. Ein Problem bei dieser Zuordnung ist, dass von den erwähnten Phasen abgesehen von  $\text{Ba}_8\text{Ga}_7$  keine einzige in den Pulverdiffraktogrammen gefunden wurde. Andererseits waren diese ja, was die Hinweise auf binäre Verbindungen angeht, auch nicht über alle Zweifel erhaben. Auf jeden Fall wurden gepresste Pillen der Produkte in den Synthesepunkten 1 und 15–17 jeweils 100 Stunden bei Temperaturen zwischen 350° und 450° getempert. Die Resultate waren bescheiden, in keinem Fall wurden das angestrebte Ziel, die Phase rein zu erhalten, erreicht.

## 5.2 Untersuchungen in den Systemen Erdalkalimetall/Na/Ga

### 5.2.1 Bekannte Natrium–Gallium–Phasen

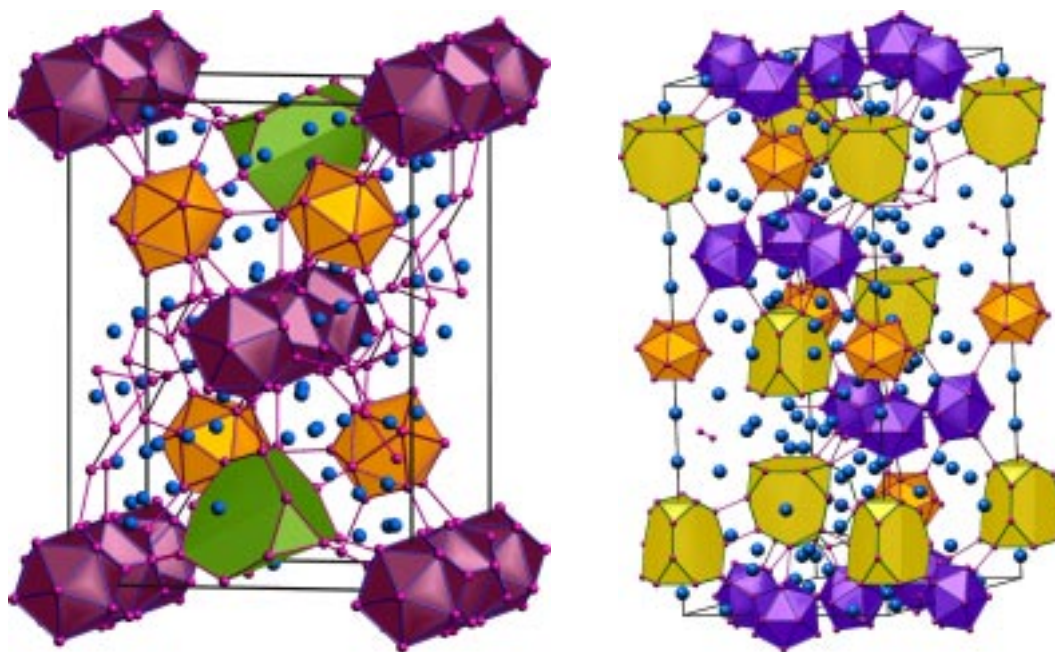
Zur Zeit sind drei binäre Natrium–Gallium–Phasen bekannt, wobei die einfachste im  $\text{BaAl}_4$  Strukturtyp kristallisiert, während die beiden anderen komplizierter aufgebaute Strukturen bilden. Die natriumreichste Phase  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  wurde praktisch gleichzeitig von Belin und Ling [111] und von Cordier et al. [112] untersucht, wobei die Strukturlösung von Belin und Ling bessere Qualitätswerte hatte und deshalb in der Tabelle 5.12 aufgeführt ist. Ausserdem gab Cordier die Zusammensetzung als  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$  an, mit einer etwas anderen Struktur als die erste, hier tabellierte Variante.

**Tab. 5.12:** Bekannte binäre Natriumgallide.

Phase	Raum- gruppe	Struktur- typ	Zellkonstanten			Referenz
			a [Å]	b [Å]	c [Å]	
$\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$	<i>Pnma</i>	$\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$	15.585	14.948	21.632	[111]
$\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$	<i>R<math>\bar{3}m</math></i>	$\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$	14.965	a	38.93	[113]
$\text{NaGa}_4$	<i>I4/mmm</i>	$\text{BaAl}_4$	4.223	a	11.19	[113, 114]

$\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  besteht aus einem Netz von zwei leicht verschiedenen Galliumikosaedern. Die Ikosaeder sind so angeordnet wie die Cu–Atome in der Laves–Phase  $\text{MgCu}_2$ . Genau dasselbe gilt auch für die Struktur von  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$ , die beiden Strukturen unterscheiden sich nur durch ein zusätzliches Natriumatom in der Formel-einheit. Obwohl beide Verbindungen auch noch 15–Ecken Polyeder enthalten, deren Skelettelektronenzahl mit Hilfe der Wade–Regeln nicht berechnet werden kann, wurde  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$  als  $[(\text{Na}_7)^{7+}(\text{Ga}_{13})^{7-}]_n$  formuliert, die Elektronen vom Natrium wurden also vollständig auf das Gallium übertragen. Beim  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  wurde dasselbe versucht, ein vernünftiges Resultat konnte aber nur dank mehrmaligem Griff in die Trickkiste des beschreibenden Chemikers erhalten werden, und ist





**Abb. 5.8:** Struktur von zwei der drei bekannten Natriumgallide, in beiden Bildern ist Gallium rot und Natrium blau dargestellt. Auf der linken Seite ist  $\text{Na}_7\text{Ga}_{13}$  und rechts  $\text{Na}_{22}\text{Ga}_{39}$  dargestellt. Die Struktur von  $\text{NaGa}_4$  entspricht derjenigen von  $\text{SrGa}_4$ , die auf Seite 83 abgebildet ist.

deshalb mit Vorsicht zu geniessen. Das von Ling zusätzlich gefundene Natriumatom wird speziell erwähnt, da es sehr grosse anisotrope Auslenkungsparameter hat. Deshalb ist auch hier Vorsicht geboten, obwohl der R-Wert der Strukturbestimmung klar für Lings Modell spricht. Die Ähnlichkeit der Zusammensetzung der beiden Verbindungen und auch der Strukturen geben Anlass zur Frage, wie so denn ein einziges Natriumatom, bzw. ein zusätzliches Elektron eine so grosse Veränderung bewirken kann. Die beiden verschiedenen Strukturen scheinen aber zu stimmen, denn sie wurden unabhängig voneinander von den erwähnten zwei Forschergruppen veröffentlicht. Die in diesen Publikationen besprochenen Probleme gehören zu denjenigen, die auch während dieser Arbeit immer wieder auftreten, und die im Kapitel mit den Strukturbestimmungen ab Seite 151 erläutert werden.

## 5.2.2 Synthesen von ternären Erdalkalimetall–Natrium–Galliden

### Calcium–Natrium–Gallium

#### Binäre Natrium–Calcium Verbindungen

Bei den Untersuchungen im Na–Ca–System wurden keine binären Phasen gefunden, es wird nur eine geringe Löslichkeit von flüssigem Natrium in festem Calcium vermutet [115].

#### Synthesen von ternären Phasen

Bei den Synthesen in diesem System wurde neben einigen ternären Ansätzen auch versucht, binäre Randphasen herzustellen, so zum Beispiel die zu  $K_2Ga_3$  analoge Natriumverbindung. Alle Stützpunkte und die bei den jeweiligen Synthesen erhaltenen, beziehungsweise im Pulver identifizierten Produkte, sind aus Tabelle 5.13 zu entnehmen.

Das Temperaturprogramm wurde in allen Ansätzen so gewählt, dass die eingesetzten Elemente bei der Endtemperatur geschmolzen vorlagen, konkret also:  $r_1 = 100^\circ/h$ ,  $T_1 = 850^\circ$ ,  $t_1 = 2\text{ h}$ ,  $r_2 = 7^\circ/h$ . Die kleine Abkühlrate wurde von Beginn weg gewählt, weil sich in anderen Systemen gezeigt hatte, dass beim langsamen Abkühlen die Kristallinität der Produkte besser war.

Da die ersten Synthesen zeigten, dass meist unreakiertes Natrium übrig blieb, wurden auch mehrere Synthesen mit einem sehr kleinen Anteil dieses Elementes durchgeführt. Trotzdem gab es nie Hinweise auf eine ternäre Phase oder eine unbekannte binäre Phase.

Für die Pulveraufnahmen wurde das überschüssige Natrium zuerst absublimiert, da es ansonsten nicht möglich war, die Probe für Pulveruntersuchungen zu mörsern. Die Sublimation wurde bei einem Druck von etwa  $10^{-6}$  bar und einer Tempe-

**Tab. 5.13:** Eingesetzte Atomverhältnisse in den Synthese-Punkten für das Calcium-Natrium-Gallium System, sowie die identifizierten Reaktionsprodukte.

Nr.	Na	Ca	Ga	Produkte	Nr.	Na	Ca	Ga	Produkte
1	1	1	1	CaGa	2	2	1	1	CaGa
3	1	2	1	–	4	1	1	2	CaGa <sub>2</sub> , CaGa <sub>4</sub> , Ca <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub>
5	3	1	1	CaGa	6	1	3	1	–
7	1	1	3	CaGa <sub>2</sub>	8	2	–	3	Ga
9	22	–	30	Ga	10	22	–	39	Ga
11	5	7	2	–	12	2	3	6	CaGa <sub>2</sub> , CaGa <sub>4</sub>
13	3	1	4	CaGa <sub>2</sub>	14	1	4	2	CaGa
15	1	3	3	CaGa	16	1	2	4	CaGa <sub>2</sub>
17	1	7	2	–	18	1	1	8	CaGa <sub>4</sub> , Ga

ratur von 250° durchgeführt. Manchmal war zwar das Produkt nicht klebrig, aber die Innenseite der Ampulle war von einer dünnen, metallisch glänzenden weichen Schicht bedeckt, die an der Luft sofort anlief und mit Wasser heftig reagierte. Es handelte sich hierbei offensichtlich um Natrium.

Die Auswertung der Pulverdiffraktogramme war in diesem System relativ einfach. In den Fällen, in denen Ga als Produkt angegeben ist, wurden allerdings keine Pulveraufnahmen gemacht, die Zuordnung wurde auf Grund der Eigenschaften des nach der Sublimation verbliebenen Rückstandes vorgenommen<sup>7</sup>. Ist in der Tabelle kein Produkt angegeben, so war nach der Sublimation kein Rückstand mehr vorhanden.

Die Art der erhaltenen Produkte macht klar, dass das Natrium praktisch nie reagierte. Die Stützpunkte auf dem quasibinären Schnitt Na–CaGa lieferten CaGa, diejenigen auf der Verbindungslinie von Na zu CaGa<sub>2</sub> ergaben CaGa<sub>2</sub>, und selten CaGa<sub>4</sub> oder Ca<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>. Da keine Pulveraufnahmen vor den Sublimationen gemacht werden konnten, gibt es leider keine Vergleichsmöglichkeiten, aber der Verdacht

<sup>7</sup> Der Rückstand war so hart, dass er nicht gemörsert werden konnte, er war ziemlich luftstabil und wurde bei Zugabe von leicht warmem Wasser unter leichter Gasentwicklung flüssig; es handelte sich um Gallium.

liegt nahe, dass die Sublimation bei  $250^\circ$  auch einen Tempereffekt verursachte und deshalb Phasenumwandlungen stattfanden. Dies würde auf jeden Fall das Auftreten von peritektisch schmelzenden Phasen erklären.

Das heisst eigentlich, dass ternäre Phasen — wenn überhaupt — nur mit wenig Calcium und Natrium erhalten werden können.

## Strontium–Natrium–Gallium

### Binäre Natrium–Strontium Verbindungen

Im Natrium–Strontium–System sind bisher keine binären Phasen bekannt, obwohl sich die Elemente im flüssigen Zustand komplett mischen. Es wurden keine festen Lösungen gefunden, bei denen Natrium und Strontium gemeinsam vorliegen.

### Synthesen von ternären Phasen

Alle in Tabelle 5.14 aufgelisteten Synthesen in diesem System ergaben nur bekannte binäre Phasen als Produkte. Auffallend an den Resultaten war, dass bei Verwendung von nicht destilliertem Strontium auch ab und zu Oxide gebildet wurden, teilweise fast ausschliesslich. Die Ansätze in diesen Stützpunkten wurden aber mit destilliertem Strontium wiederholt, was zu den vermuteten, beziehungsweise erwarteten Produkten führte.

**Tab. 5.14:** Die Synthesen im Strontium–Natrium–Gallium System im Überblick, zusammen mit den aus Pulverdaten identifizierten Produkten.

Nr.	Na	Sr	Ga	Produkte	Nr.	Na	Sr	Ga	Produkte
1	1	1	1	$\text{SrGa}_2$	2	2	1	1	Ga
3	1	2	1	$\text{SrGa}_2$	4	1	1	2	$\text{SrGa}_2$
5	3	1	1	$\text{Sr}_8\text{Ga}_7$	6	1	3	1	$\text{Sr}_8\text{Ga}_7$ , SrO
7	1	1	3	$\text{SrGa}_2$	8	1	2	3	Ga
9	1	3	2	$\text{Sr}_8\text{Ga}_7$ , Sr	10	3	1	6	$\text{SrGa}_4$ , Ga
11	1	3	6	$\text{SrGa}_2$	12	1	7	2	$\text{Sr}_8\text{Ga}_7$ , SrO

Das Temperaturprogramm wurde wie gewohnt so gewählt, dass alle Elemente flüssig wurden, um danach aus der Schmelze kommend langsam abzukühlen (Kenndaten:  $r_1 = 100^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 900^\circ$ ,  $t_1 = 24 \text{ h}$ ,  $r_2 = 8^\circ/\text{h}$ ). Da keine Reaktion mit dem Alkalimetall stattfand, mussten die klebrigen Proben nach den Synthesen zuerst mittels Sublimation vom überschüssigen Natrium befreit werden. Die danach gemessenen Pulverdiffraktogramme zeigten dasselbe Ergebnis wie bei Calcium: Es wurde normalerweise diejenige binäre Phase gebildet, deren quasibinärer Schnitt<sup>8</sup> am nächsten beim entsprechenden Stützpunkt vorbeiführte. Eine Ausnahme von dieser "Regel" bildeten die Synthesen im Stützpunkt 10, hier wurde  $\text{Sr}_4\text{Ga}$  und Ga erhalten, wobei Gallium nicht im Pulver gefunden, sondern durch einfache optische und chemische Tests identifiziert werden konnte.

## Barium–Natrium–Gallium

### Binäre Natrium–Barium Verbindungen

Auch in diesem System gibt es keine strukturell charakterisierten binären Phasen, allerdings wurden bei der Bestimmung des Phasendiagramms die zwei in Tabelle 5.15 erwähnten Verbindungen gefunden. Es konnten aber nicht einmal die Raumgruppen bestimmt werden, die Gitterkonstanten wurden aus Pulveraufnahmen bestimmt, die Daten sind als nicht sehr sicher zu betrachten.

**Tab. 5.15:** "Bekannte" binäre Natrium–Barium Verbindungen.

Phase	Raum- gruppe	Struktur- typ	Zellkonstanten			Referenz
			a [Å]	b [Å]	c [Å]	
NaBa	–	–	4.24	5.86	9.65	[116]
Na <sub>4</sub> Ba	–	–	9.16	a	17.28	[116]

<sup>8</sup> Ein quasibinärer Schnitt ist die direkte Verbindung einer binären Phase auf einer Kante im Gibbs'schen Phasendiagramm mit dem der Kante gegenüberliegenden Eckpunkt oder einer zweiten binären Phase.

### Synthesen von ternären Phasen

Für die Synthesen in diesem System wurde auf Grund der Erfahrungen bei den Ansätzen mit den leichteren Erdalkalimetallen das Temperaturprogramm dahingehend modifiziert, dass nicht mehr über den Siedepunkt von Natrium aufgeheizt wurde. Trotzdem waren die Resultate vergleichbar mit den bisher beschriebenen, mit dem Unterschied, dass die Qualität der Pulverdiffraktogramme wegen der starken Absorption von Ba sehr schlecht war. Die Übersicht in Tabelle 5.16 sollte deshalb mit Zurückhaltung zur Kenntniss genommen werden, denn die Zuordnung der binären Phasen war schwierig und nicht immer eindeutig.

**Tab. 5.16:** Ausgeführte Synthesen im Barium–Natrium–Gallium System mit den aus Pulverdaten identifizierten Produkten.

Nr.	Na	Ba	Ga	Produkte	Nr.	Na	Ba	Ga	Produkte
1	1	1	1	BaGa <sub>2</sub> , Ba <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	2	2	1	1	–
3	1	2	1	–	4	1	1	2	BaGa <sub>2</sub>
5	3	1	1	–	6	1	3	1	BaGa <sub>2</sub> , Ba <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>
7	1	1	3	BaGa <sub>2</sub>	8	1	2	3	BaGa <sub>2</sub>
9	1	3	2	BaGa <sub>2</sub> , Ba <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	10	3	1	6	BaGa <sub>2</sub> , BaGa <sub>4</sub>
11	1	3	6	BaGa <sub>2</sub>					

Natürlich wurden die Proben, wie schon im Li–Ba–Ga–System, für die Pulveraufnahmen mit Glaspulver verdünnt, aber die sichersten Resultate wurden durch Messen von Einkristallen auf der Präzessionskamera erhalten. In den Synthesepunkten 1, 4, 6 und 7 wurden aus Einkristallaufnahmen die Gitterkonstanten der gefundenen Kristalle bestimmt, die immer mit denjenigen von BaGa<sub>2</sub> übereinstimmten. In den Pulverdiffraktogrammen waren aber eher die Linien von Ba<sub>8</sub>Ga<sub>7</sub> zu erkennen als diejenigen von BaGa<sub>2</sub>, weshalb beide Verbindungen in der Tabelle aufgeführt sind.

Auch in diesem System musste oft überschüssiges Natrium mittels Hochvakuum–Sublimation entfernt werden, dies geschah bei einer Temperatur von rund 250° und einem Druck von etwa 10<sup>−6</sup> bar. Falls in der Tabelle keine Produkte angege-

ben sind, so waren sowohl die Pulveraufnahmen nicht interpretierbar, wie auch keine Einkristalle vorhanden, die zur Bestimmung der Produkte hätten herangezogen werden können. Auf Grund der immer sehr ähnlichen Morphologie der Proben kann allerdings angenommen werden, dass auch hier entweder  $\text{Ba}_8\text{Ga}_7$  und/oder  $\text{BaGa}_2$  vorgelegen haben.

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Synthesen im Na/EA/Ga-System zu keinen neuen Ergebnissen führten. Das Alkalimetall reagiert nicht mit den anderen Edukten, und konnte nach der Reaktion vollständig absublimiert werden. Zurück blieben bekannte binäre Erdalkalimetallgallide.

## 5.3 Untersuchungen in den Systemen Erdalkalimetall/K/Ga

### 5.3.1 Bekannte Kalium–Gallium–Phasen

Mit den binären Kaliumgalliden verbindet sich eine bewegte Geschichte. Erstmals untersucht wurde das System von Feschotte und Rinck [117, 118], die damals zwei Verbindungen mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{K}_5\text{Ga}_8$  und  $\text{K}\text{Ga}_4$  postulierten. Später bestätigte Bruzzone [114], die letztere Phase im Rahmen einer Untersuchung der binären Alkali- und Erdalkalimetallgallide tatsächlich gefunden zu haben. Yatsenko [119] publizierte etwas später die Struktur von  $\text{K}\text{Ga}_2$  bekannt, die vorher irrtümlich als  $\text{K}_5\text{Ga}_8$  veröffentlicht worden sei. Untersuchungen von Belin et. al. [120–122] zu Beginn der achtziger Jahre und eine erneute Bestimmung des Phasendiagrammes ebenfalls von Belin [123] im Jahre 1990 führten schliesslich zum heute gültigen Phasendiagramm mit den drei Phasen  $\text{K}\text{Ga}_3$ ,  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$  und  $\text{K}_2\text{Ga}_3$ , wobei von der letzten Verbindung die Struktur bisher nicht geklärt werden konnte.

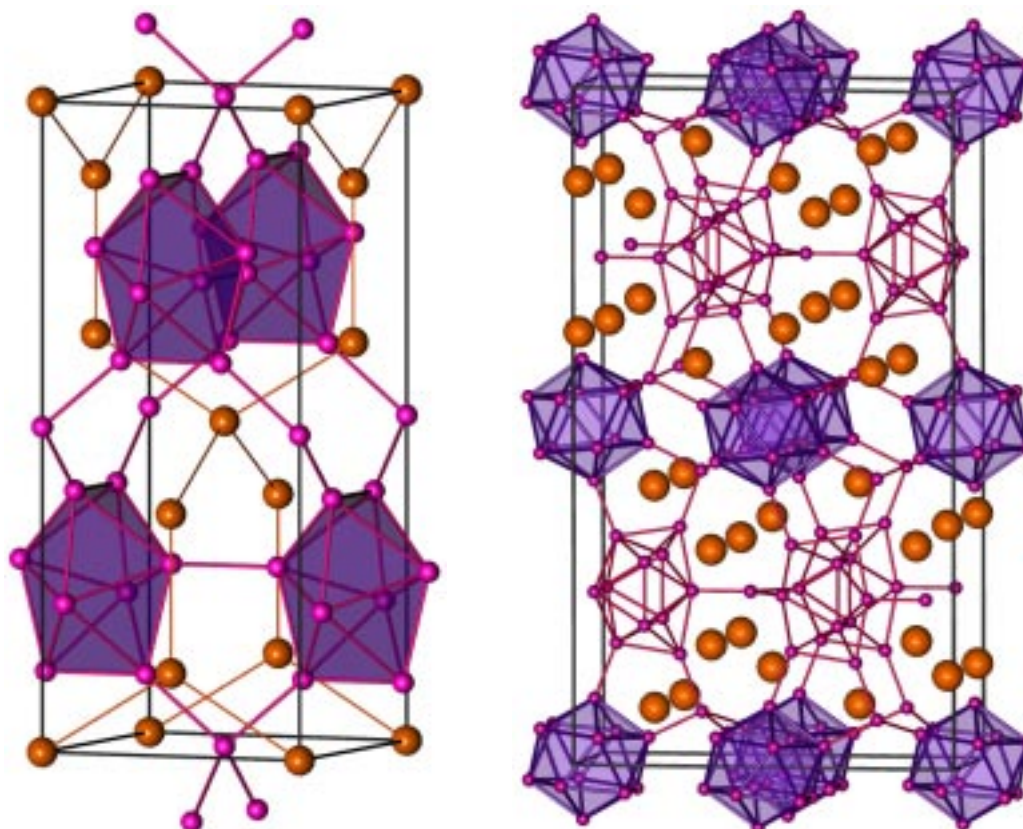
**Tab. 5.17:** “Geschichte” der binären Kaliumgallide: Viele Verbindungen wurden postuliert, konnten aber nicht bestätigt werden.

Phase	Raum- gruppe	Struktur- typ	Zellkonstanten			Referenz
			a [Å]	b [Å]	c [Å]	
$\text{K}\text{Ga}_4$	–	–	13.86	16.02	6.49	[114, 117, 118]
$\text{K}_3\text{Ga}_{13}$	$Cmcm$	$\text{K}_3\text{Ga}_{13}$	6.441	16.143	28.404	[120–122, 124]
$\text{K}\text{Ga}_3$	$I\bar{4}m2$	$\text{Rb}\text{Ga}_3$	6.268	a	14.782	[120–122, 124]
$\text{K}\text{Ga}_2$	–	–	–	–	–	[119]
$\text{K}_5\text{Ga}_8$	–	–	–	–	–	[117, 118]
$\text{K}_2\text{Ga}_3$	–	–	–	–	–	[123]

Die Strukturen der beiden vor dieser Arbeit bekannten Kaliumgallide ist in Abbildung 5.9 zu sehen. In  $\text{K}\text{Ga}_3$  bilden die Galliumatome ein dreidimensionales Netzwerk aus Dodekaedern oder Bisphenoiden, die über vierbindige Galliumla-



gen in der  $c$ -Richtung miteinander verbunden sind, während in der Ebene die vier Ecken jedes Polyeders über eine Ga–Ga Einfachbindung mit dem nächsten Polyeder verbunden sind.



**Abb. 5.9:** Struktur der zwei bekannten Kaliumgallide, in beiden Bildern ist Gallium pink und Kalium orange dargestellt. Auf der linken Seite ist  $\text{KGa}_3$  und rechts  $\text{K}_3\text{Ga}_{13}$  dargestellt.

Die Kaliumteilstruktur ist genau die Anordnung, die Silicium in  $\alpha\text{-ThSi}_2$  bildet und die auch schon als mögliche Kohlenstoffform vorgeschlagen worden ist. Das Netzwerk der Ga–Atome ist ähnlich aufgebaut, wenn man formal die Bisphenoide durch eine einfache Ga–Ga–Bindung ersetzt und die direkte Verknüpfung zwischen den Polyedern unbeachtet lässt. Die Verbindung erfüllt die Valenzbedingungen nach  $(\text{K}^+)_3 (4b)\text{Ga}^- (\text{Ga}_8)^{2-}$ , da das Bisphenoid als closo–Deltaeder mit allseits terminalen Bindungen nur zwei Elektronen und das vierbindige Ga–Atom ein zusätzliches Elektron benötigt.

In  $K_3Ga_{13}$  (Abb. 5.9(b)) sind die bestimmenden Strukturelemente Ikosaeder, deren Schwerpunkte in den Inversionszentren liegen, sowie 11-Ecken Polyeder, die über drei- und vierbindige Galliumlagen und auch über direkte Bindungen miteinander verknüpft sind. Die Ikosaeder bilden auf der Höhe 0 und  $\frac{1}{2}$  Schichten aus, die in a-Richtung direkt und in b-, beziehungsweise in c-Richtung, mit einem vierbindigen Brückenatom verbunden sind, das sowohl die Ikosaeder unter sich verknüpft, wie auch die Verbindung zur nächsthöheren Schicht bildet. Die Schichten aus den kleineren Polyedern in  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{3}{4}$  sind zusätzlich noch durch dreibindige, trigonal planare Galliumlagen vernetzt. Nach den Valenzkonzepten ist die offenbar beste Formulierung  $(K^+)_6 (Ga_{12})^{2-} (Ga_{11})^{2-} ((4b)Ga^-)_2 (3b)Ga^{\pm 0}$ , wobei das dreibindige planar koordinierte Gallium zwar auch vier Elektronen wie  $sp^2$ -Kohlenstoff tragen könnte, doch ist über  $\pi$ -Bindungsanteile zu Deltaedern nie berichtet worden. Es scheint auch auf der Basis der MO-Theorie keine entsprechende Lösung zu existieren.

### 5.3.2 Synthesen von ternären

#### Erdalkalimetall–Kalium–Galliden

#### Binäre Erdalkali–Kalium–Phasen

Im Gegensatz zu den zahlreichen binären Erdalkalimetallgalliden ist bisher nichts über Erdalkali–Kalium–Verbindungen bekannt. Kalium ist in allen in diesem Kapitel untersuchten Erdalkalimetallen (Mg, Sr und Ba) sowohl im festen wie auch im flüssigen Zustand fast, beziehungsweise gar nicht löslich [125]. Vermutlich ist diese Tatsache auch mitverantwortlich für die erhaltenen Resultate bei den Versuchen, ternäre Phasen herzustellen, die im folgenden beschrieben sind.

## Magnesium–Kalium–Gallium

### Synthesen von ternären Phasen

In diesem System wurden an rund dreissig Stützpunkten Synthesen durchgeführt, bei denen die Edukte teilweise in elementarer Form, teilweise aber auch als Verbindungen, meist in Form bekannter binärer Phasen, eingesetzt wurden. Eine grafische Übersicht über die Synthesen ist in Bild 5.10 zu sehen, in dem sowohl die bekannten Phasen wie auch die durchgeführten Synthesen dargestellt sind. Die Synthesepunkte sind dabei der jeweils eingesetzten Eduktzusammensetzung entsprechend eingezeichnet. In Tabelle 5.18 sind die exakten Atomverhältnisse der Synthesepunkte und die erhaltenen Produkte aufgelistet. Die Laufnummer in der Tabelle entspricht dabei den jeweiligen Punkten im Gibbs'schen Phasendreieck.

Bei allen Synthesen ausser den in der Tabelle 5.19 speziell erwähnten wurde das folgende Temperaturprogramm benutzt:  $r_1 = 200^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 600^\circ$ ,  $r_2 = 20^\circ/\text{h}$ , die Parameter sind in Kapitel 3.1 auf Seite 59 erklärt.

Oft war es direkt nach den Synthesen nicht möglich, Pulverdiagramme der Reaktionsprodukte aufzunehmen, da nicht reagiertes Kalium ein Mörsern der Probe verhinderte. Meist war das feine Produktgemenge von einer hauchdünnen Schicht Kalium umgeben, die alle Kristallite mit einem Film überzog. Aus diesem Grund musste das überschüssige Kalium absublimiert werden, damit die Probe weiteruntersucht werden konnte<sup>9</sup>. Wie sich in der Tabelle 5.18 ersehen lässt, wurde bei den zahlreichen Synthesen nur eine neue Verbindung gefunden, nämlich  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  (alle Daten zur Strukturlösung sind ab Seite 184 zu finden). In allen anderen Versuchen wurde immer binäre Magnesiumgallide erhalten, mit zwei Ausnahmen bei den Stützpunkten 22 und 23, die neben  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  auch  $\text{K}\text{Ga}_3$  als Nebenprodukt lieferten. Da sich die Proben sogar in der Argonatmosphäre der Handschuhbox, bei

---

<sup>9</sup> Zur Sublimation wurde die Probe in einen Stahltiegel gegeben, der in einem Edelstahlrohr bei einem Druck von etwa  $10^{-6}$  bar während einiger Stunden auf 250 Grad geheizt wurde.

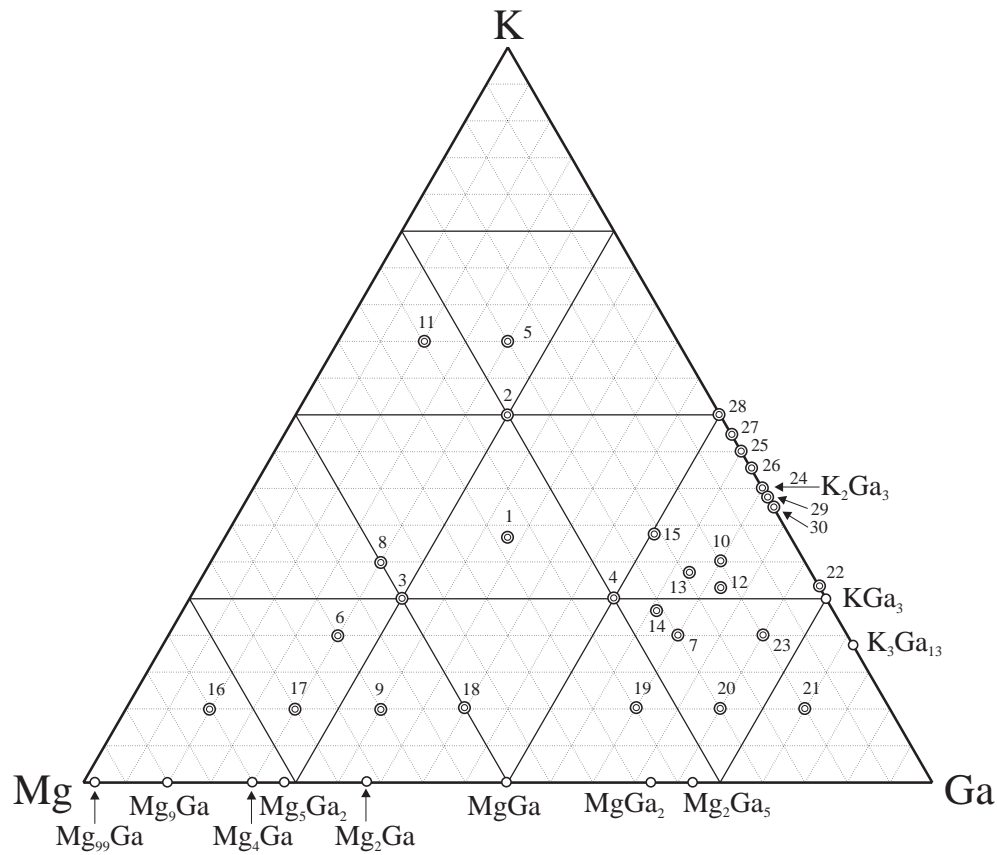
**Tab. 5.18:** Eingesetzte Eduktverhältnisse in den Synthese-Punkten für das Magnesium-Kalium-Gallium System, sowie die identifizierten Reaktionsprodukte

Nr.	K	Mg	Ga	Produkte	Nr.	K	Mg	Ga	Produkte
1	1	1	1	MgGa	2	2	1	2	Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub>
3	1	2	1	Mg <sub>2</sub> Ga	4	1	1	2	Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub>
5	3	1	1	Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub>	6	1	3	1	Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>
7	1	1	3	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	8	3	5	2	Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>
9	1	6	3	Mg <sub>2</sub> Ga	10	3	1	6	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
11	6	3	1	Mg <sub>2</sub> Ga	12	9	4	23	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
13	2	1	4	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	14	5	4	12	Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub>
15	15	7	22	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	16	1	8	1	Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>
17	1	7	2	Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>	18	1	5	4	Mg <sub>2</sub> Ga, MgGa
19	1	3	6	MgGa <sub>2</sub>	20	1	2	7	Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub>
21	1	1	8	Mg <sub>2</sub> Ga <sub>5</sub>	22	1	–	3	KGa <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
23	2	1	7	KGa <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	24	2	–	3	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
25	5	–	6	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	26	3	–	4	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
27	11	–	12	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	28	1	–	1	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
29	19	–	30	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>	30	3	–	5	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>

einem Fremdgasanteil von wenigen ppm, zersetzten, musste an einigen (vor allem gallium- und kaliumreichen) Stützpunkten, mehrere Synthesen durchgeführt werden. Diese sind nur in Ausnahmefällen speziell erwähnt, teilweise aber in Tabelle 5.19 zu finden.

Aus Tabelle 5.18 und Abbildung 5.10 ist ersichtlich, dass praktisch in allen Fällen das Kalium gar nicht reagierte. Normalerweise bilden sich als Produkte Verbindungen, deren quasibinäre Schnitte nahe beim entsprechenden Stützpunkt vorbeiführen. So wurde beispielsweise bei den Synthesen in den Punkten 3, 9 und 11 als (Haupt)-Produkt die Verbindung Mg<sub>2</sub>Ga, bei 6, 8 und 17 Mg<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub> erhalten. Offenbar werden die Erdalkalimetallgallide bei den angewandten Synthesebedingungen bevorzugt gebildet, ein Trend, der sich auch bei den anderen untersuchten Systemen bestätigte.

Die Kristallinität der Proben war in den meisten Fällen sehr gut, und die von jeder



**Abb. 5.10:** Übersicht über die im System Kalium–Magnesium–Gallium durchgeführten Synthesen. Einfache Kreise stehen für bekannte Phasen, doppelte Kreise für Synthesen. Die genauen Daten sind in Tabelle 5.18 einzusehen.

**Tab. 5.19:** Kenndaten aller vom Standardtemperaturverlauf abweichenden Synthesen (das Muster Temperaturprogramm ist auf Seite 59 im Kapitel 3.1 zu finden). Wie schon erwähnt, wurden an einigen Punkten mehrere Synthesen durchgeführt, weshalb hier einige Stützpunkte aus Abbildung 5.10 mehrfach auftreten.

Nr.	$r_1$ [°C/h]	$T_1$ [°C]	$t_1$ [h]	$r_2$ [°C/h]	Tiegel
10, 22, 24	100	600		3	Stahl
10, 22, 24	100	600		3	Tantal
24–30	100	600		3	Stahl
24	100	600		3	Stahl
24	100	600		8	Stahl
24	200	950	24	5	Stahl

Probe gemessenen Pulveraufnahmen liessen sich direkt den bekannten binären Phasen zuordnen.

## Strontium–Kalium–Gallium

### Synthesen von ternären Phasen

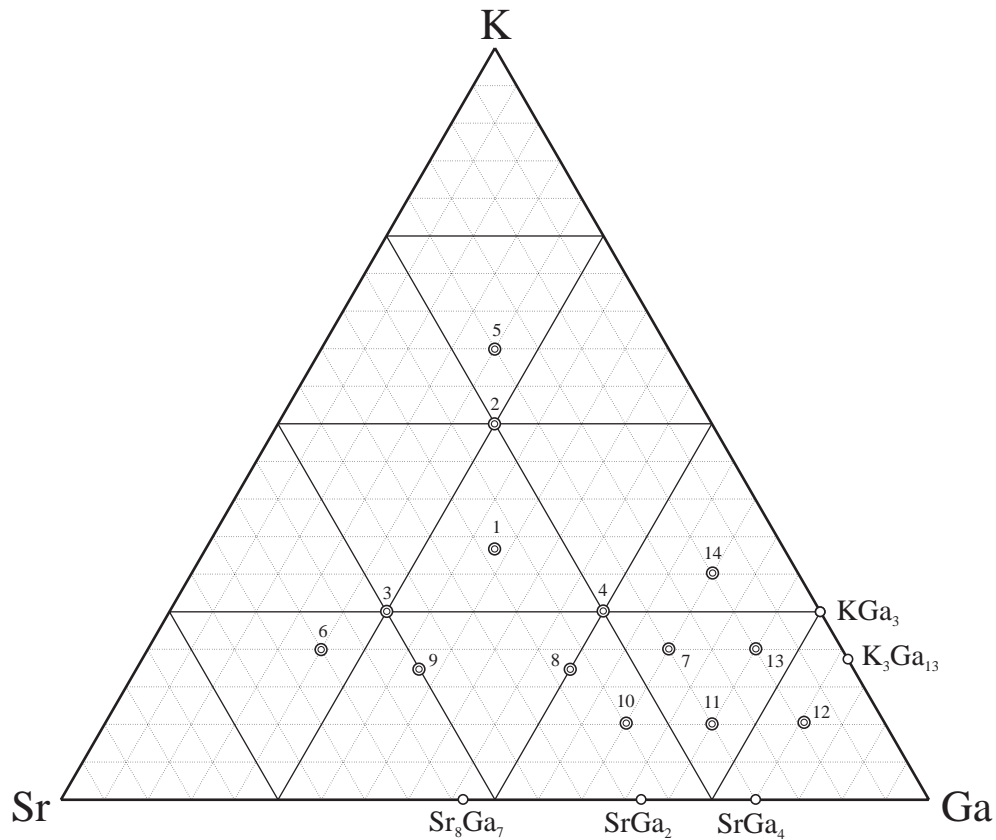
Im System Sr/K/Ga wurden an rund fünfzehn Stützpunkten Synthesen durchgeführt, bei denen die Edukte immer in elementarer Form eingesetzt wurden. Eine grafische Übersicht über die Synthesen ist in Bild 5.11 zu sehen, in dem sowohl die bekannten Phasen wie auch die durchgeführten Synthesen dargestellt sind. Tabelle 5.18 beinhaltet die exakten Zusammensetzungen der Synthesepunkte und die erhaltenen Produkte. Die Laufnummer in der Tabelle entspricht dabei den jeweiligen Punkten im Gibbsschen Phasendreieck.

Bei allen Synthesen wurde das folgende Temperaturprogramm verwendet:  $r_1 = 100^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 900^\circ$ ,  $r_2 = 20^\circ/\text{h}$ , die Parameter sind in Kapitel 3.1 auf Seite 59 erklärt.

**Tab. 5.20:** Eingesetzte Zusammensetzungen in den Synthesepunkten für das Strontium–Kalium–Gallium–System sowie die identifizierten Reaktionsprodukte.

Nr.	K	Sr	Ga	Produkte	Nr.	K	Sr	Ga	Produkte
1	1	1	1	SrGa <sub>2</sub> , Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	2	2	1	2	SrGa <sub>2</sub>
3	1	2	1	SrGa <sub>2</sub> , Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	4	1	1	2	SrGa <sub>2</sub>
5	3	1	1	SrGa <sub>2</sub>	6	1	3	1	SrGa <sub>2</sub> , Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>
7	1	1	3	SrGa <sub>2</sub>	8	1	2	3	SrGa <sub>2</sub>
9	1	3	2	SrGa <sub>2</sub> , Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	10	1	3	6	SrGa <sub>2</sub>
11	1	2	7	SrGa <sub>2</sub>	12	1	1	8	SrGa <sub>2</sub>
13	2	1	7	SrGa <sub>2</sub>	14	3	1	6	SrGa <sub>2</sub>

Wie die Tabelle 5.20 zeigt, wurde bei allen Syntheseversuchen SrGa<sub>2</sub> erhalten, in einigen Fällen begleitet von Sr<sub>8</sub>Ga<sub>7</sub>, letzteres vor allem in Ansätzen mit einem grossen Strontiumanteil. Da sich sowohl SrGa<sub>4</sub> wie auch Sr<sub>8</sub>Ga<sub>7</sub> peritektisch

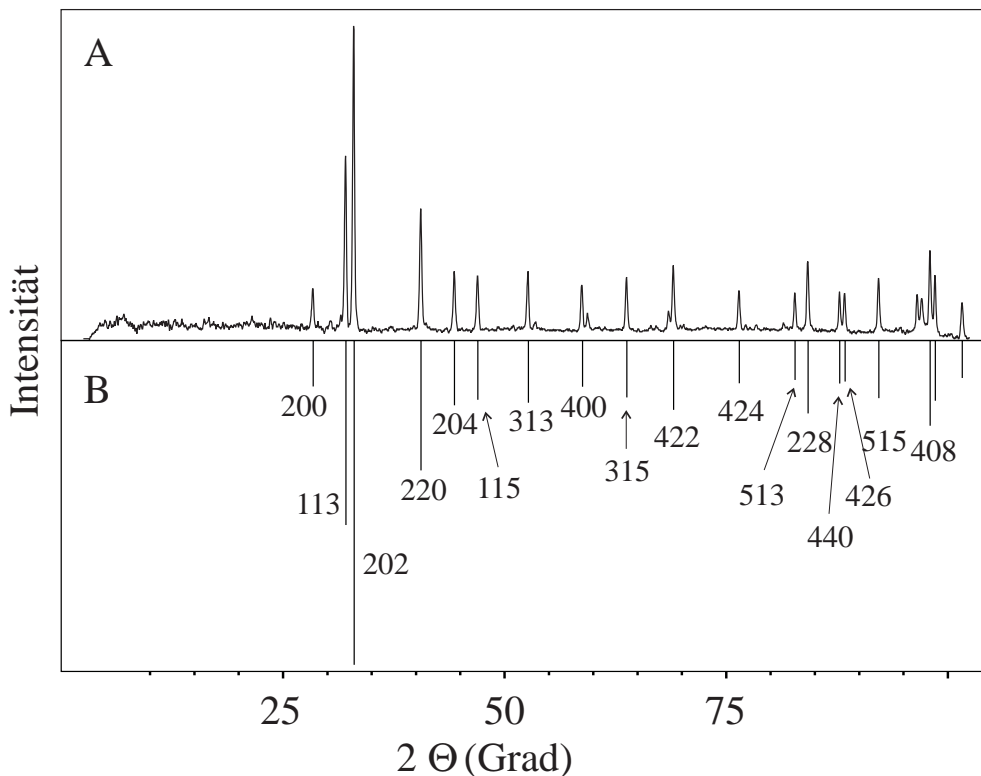


**Abb. 5.11:** Im System Kalium–Strontium–Gallium durchgeführte Synthesen. Einfache Kreise stehen für bekannte Phasen, doppelte Kreise für Synthesen. Die genauen Daten sind in Tabelle 5.20 einzusehen.

**Tab. 5.21:** Vergleich der mit *teor* berechneten und der gemessenen Peaklagen für die Synthese Nummer 7 im System K Sr Ga.

H	K	L	$2\theta_{beob.}$	$2\theta_{ber.}$	H	K	L	$2\theta_{beob.}$	$2\theta_{ber.}$
2	0	0	28.414	28.390	4	2	4	76.487	76.469
1	1	3	32.102	32.088	5	1	3	82.770	82.783
2	0	2	33.016	33.012	2	2	8	84.238	84.219
2	2	0	40.572	40.583	4	4	0	87.803	87.831
2	0	4	44.345	44.353	4	2	6		88.389
1	1	5	46.983	46.957	4	4	1	88.407	88.421
3	1	3	52.694	52.649	5	1	5	92.221	92.239
4	0	0	58.793	58.740	4	0	8	98.014	98.037
3	1	5	63.795	63.768	2	0	10	98.592	98.601
4	2	2	69.066	69.054					

zersetzen und nur  $\text{SrGa}_2$  kongruent schmilzt, ist dies durchaus verständlich, da immer aus der Schmelze gearbeitet wurde. Offenbar wird  $\text{SrGa}_2$  bevorzugt gebildet, auch wenn die Eduktzusammensetzung weit entfernt vom quasibinären Schnitt der Phase mit Kalium ist. Im Gegensatz zum System mit Magnesium wurde die Verbindung  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  nicht gefunden, das eingesetzte Kalium musste vor der Aufnahme von Röntgenpulverdaten jeweils von der Probe absublamiert werden. Dass das Kalium nicht reagierte, zeigte sich jeweils beim Öffnen der Ampullen, denn die erhaltenen Produkte waren meist sehr klebrig und von einem glänzenden Kaliumfilm überzogen.



**Abb. 5.12:** Gemessenes Pulverdiffraktogramm des Produktes aus Stützpunkt 7 im System K/Sr/Ga im Vergleich mit den berechneten Linien und Intensitäten des Zellsuchprogrammes *treor*.

A: Pulverdiffraktogramm des Produktes aus Synthese 7.

B: Lage der für die Zellkonstantenberechnung benutzten Linien.

In den Stützpunkten 7 und 12-14 wurden zwei Produkte erhalten, die optisch unterscheidbar waren und unter dem Mikroskop mit der Pinzette sortiert werden



konnten. Die von den beiden Substanzen aufgenommenen Pulverdiagramme waren verschieden; während die eine Substanz als  $\text{SrGa}_2$  identifiziert werden konnte, zeigte die zweite Phase ein unbekanntes Linienmuster. Die Suche nach Kristallen dieser Verbindung war leider nicht erfolgreich, denn es wurden bei den einer Einkristallmessung vorgängig gemachten Präzessionsaufnahmen immer die Gitterkonstanten von  $\text{SrGa}_2$  gefunden. Die dominierende Phase im Pulver war offenbar zu feinkristallin, so dass davon keine Daten aus Einkristallmessungen zugänglich waren. Jedoch wurden die Linien einer genauen Pulvermessung für die automatische Indizierung mit dem Programm *treor90* [53] herangezogen. Die erhaltenen Gitterkonstanten betragen  $a = 6.282$  und  $c = 10.737$  in einer tetragonalen Raumgruppe. Wie die Abbildung 5.12 zeigt, traten alle Linien aus dem gemessenen Diffraktogramm auch im mit den erwähnten Gitterkonstanten berechneten Linienmuster auf. Zusätzlich zur Grafik sind in Tabelle 5.21 die gemessenen und berechneten Linienlagen aufgeführt, die zeigen, dass die Indexierung vernünftig ist.

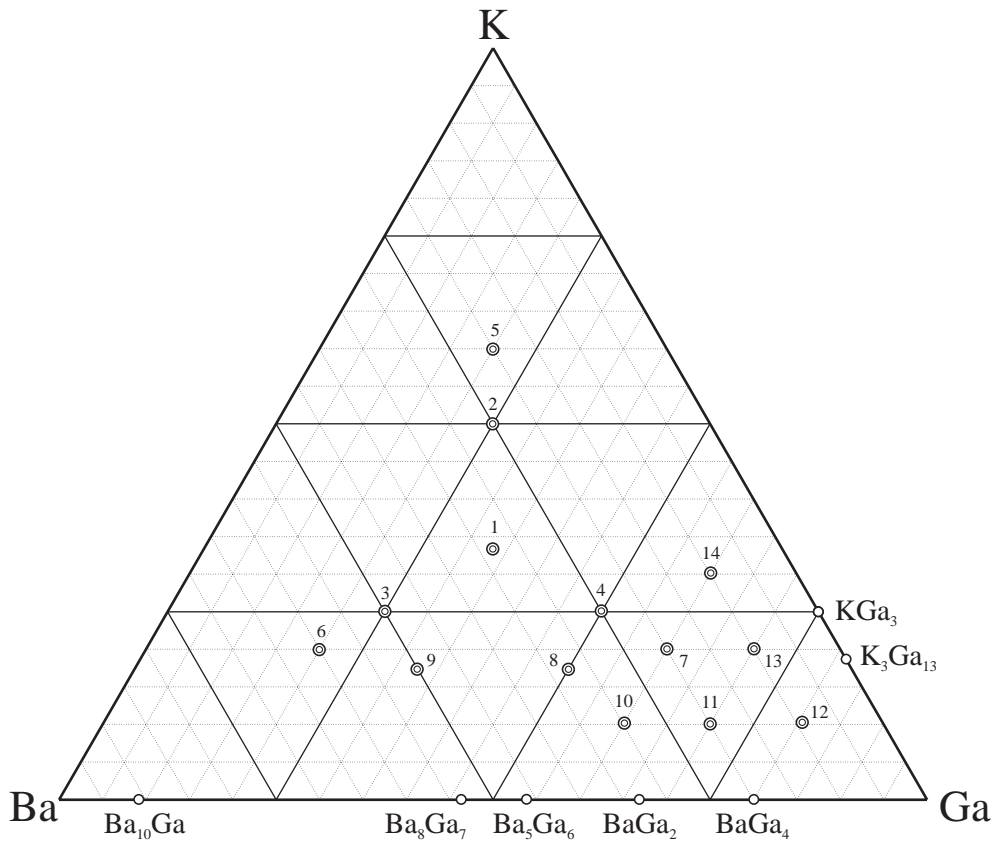
## Barium–Kalium–Gallium

### Synthesen von ternären Phasen

Im System K/Ba/Ga wurden ebenfalls an rund fünfzehn Stützpunkten Synthesen durchgeführt, bei denen die Edukte jeweils in elementarer Form eingesetzt wurden. Wie schon in den vergangenen Abschnitten sind die Synthesestützpunkte sowohl grafisch (Abb. 5.13) wie auch tabellarisch (Tab. 5.22) dargestellt.

Die Parameter für die verwendeten Temperaturprogramme lauten wie folgt:  $r_1 = 100^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 900^\circ$ ,  $r_2 = 20^\circ/\text{h}$ , eine Erläuterung der Parameter ist in Kapitel 3.1 auf Seite 59 zu finden.

Auch hier zeigt sich also dasselbe Bild wie bei den anderen Erdalkalimetallen: Offenbar ist es schwierig, oder gar unmöglich, ternäre Phasen zu erhalten. Einige



**Abb. 5.13:** Bekannte binäre Phasen und Stützpunkte im Kalium–Barium–Gallium System. Genaue Daten sind in Tabelle 5.22 einzusehen.

**Tab. 5.22:** Eduktzusammensetzung und Reaktionsprodukte für die Synthesen mit Kalium, Barium und Gallium.

Nr.	K	Ba	Ga	Produkte	Nr.	K	Ba	Ga	Produkte
1	1	1	1	BaGa <sub>2</sub>	2	2	1	2	BaGa <sub>2</sub>
3	1	2	1	BaGa <sub>2</sub> , Ba <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	4	1	1	2	BaGa <sub>2</sub>
5	3	1	1	BaGa <sub>2</sub>	6	1	3	1	BaGa <sub>2</sub> , Ba <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>
7	1	1	3	BaGa <sub>2</sub>	8	1	2	3	BaGa <sub>2</sub>
9	1	3	2	BaGa <sub>2</sub> , Ba <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	10	1	3	6	BaGa <sub>2</sub>
11	1	2	7	BaGa <sub>2</sub>	12	1	1	8	BaGa <sub>2</sub>
13	2	1	7	BaGa <sub>2</sub>	14	3	1	6	BaGa <sub>2</sub>

Ansätze, bei denen von BaGa<sub>2</sub> ausgegangen wurde, bestätigten diese Ergebnisse. Analog zu den Strontiumversuchen wurde auch mit Barium die Phase K<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> nicht erhalten. Oft konnte das Vorhandensein der binären Phase BaGa<sub>2</sub> durch

Präzessionsaufnahmen von Einkristallen bestätigt werden, da es sich bei den aus den Proben entnommenen Kristallen immer um  $\text{BaGa}_2$  handelte. Diese Phase wird offensichtlich bevorzugt gebildet.

## 5.4 Untersuchungen in den Systemen Erdalkalimetall/Rb/Ga

### 5.4.1 Bekannte Rubidium–Gallium–Phasen

Wie bei den Kaliumgalliden sind auch im Rubidium–Gallium System viele Phasen auf Grund von DT–Analysen postuliert und später wieder verworfen worden. In Tabelle 5.23 sind die heute akzeptierten und mittels Einkristalluntersuchungen verifizierten Phasen zu sehen. Bezeichnend für vielen Fehlinterpretationen ist, dass keine der von Tümmel und Klemm [126] und von Yatsenko [127] publizierten Strukturen schliesslich Eingang in die Tabelle fanden.

**Tab. 5.23:** Übersicht über die bekannten und mittels Einkristall–Strukturanalyse verifizierten Rubidiumgallide.

Phase	Raum- gruppe	Struktur- typ	Zellkonstanten		Referenz
			a [Å]	c [Å]	
RbGa <sub>3</sub>	$I\bar{4}m2$	RbGa <sub>3</sub>	6.315	15.000	[128]
RbGa <sub>7</sub>	$R\bar{3}m$	PuGa <sub>3</sub>	6.600	28.563	[129, 130]

Auch für RbGa<sub>7</sub> publizierte Belin [131] zuerst eine falsche Struktur, die er aber später korrigierte. Die nicht gefundene Phase Rb<sub>5</sub>Ga<sub>8</sub>, deren Analogon auch mit Kalium postuliert und ebenfalls nicht gefunden wurde, könnte die Summenformel Rb<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub> haben, denn sowohl mit Gallium wie auch Indium und den Alkalimetallen wurden diese 5:8–Verbindungen postuliert, aber nicht gefunden. Hingegen wurden in den letzten Jahren einige 2:3–Phasen synthetisiert und charakterisiert, die den 5:8–Verbindungen entsprechen könnten (mehr dazu in Kapitel 6, Seiten 139ff.). Ein Bild der Struktur von RbGa<sub>3</sub> ist auf Seite 117 zu finden, denn KGa<sub>3</sub> hat denselben Strukturtyp. Die Abbildung 5.14 auf Seite 133 zeigt die zur zweiten Rubidium–Gallium–Phase identische Struktur, RbGa<sub>7</sub> und CsGa<sub>7</sub> sind isotyp. Störend an den Strukturdaten sind allerdings die extrem kurzen Ga–Ga–Abstände, die die Ikosaederschichten miteinander verbinden, denn 2.32Å ist,

vergleicht man mit dem Einfachbindungsabstand von 2.48Å im elementaren Gallium, sicher nicht akzeptabel.

## 5.4.2 Synthesen von ternären Erdalkali–Rubidium–Galliden

### Magnesium–Rubidium–Gallium

#### Binäre Magnesium–Rubidium Verbindungen

Bis heute sind keine Veröffentlichungen über binäre Phasen von Magnesium und Rubidium bekannt.

#### Synthesen von ternären Phasen

Eine Übersicht über die Ansätze, die in diesem System durchgeführt wurden, ist in Tabelle 5.24 zu finden. Das Temperaturprogramm, das jeweils verwendet wurde, zeichnet sich durch folgende Kenndaten aus:  $r_1 = 100^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 650^\circ$ ,  $r_2 = 15^\circ/\text{h}$ , für eine Erläuterung der Parameter siehe Kapitel 3.1 ab Seite 59 erklärt. Als Ampullenmaterial wurde Stahl verwendet.

**Tab. 5.24:** Alle Synthesen im Magnesium–Rubidium–Gallium System, sowie die identifizierten Reaktionsprodukte. Alle Synthesen wurden in Stahllampullen in vertikalen Öfen durchgeführt.

Nr.	Rb	Mg	Ga	Produkte	Nr.	Rb	Mg	Ga	Produkte
1	1	1	1	MgGa	2	2	1	1	MgGa
3	1	2	1	MgGa, Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>	4	1	1	2	–
5	3	1	1	MgGa	6	1	3	1	Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>
7	1	1	3	Ga, MgGa	8	1	2	3	–
9	1	3	2	MgGa	10	3	1	6	Ga
11	1	6	3	MgGa, Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>	12	1	3	6	MgGa, MgGa <sub>2</sub>

Die Aufnahme von Pulverdiagrammen gestaltete sich einmal mehr schwierig, da das Alkalimetall nicht vollständig oder gar nicht reagiert hatte. Alle Proben waren klebrig, und das überschüssige Rubidium musste absublimiert werden. Obwohl die Endtemperatur bei der Synthese so gewählt wurde, dass keine Komponenten gasförmig vorlagen, waren die Ampullen innen meist von einer hauchdünnen Schicht Rubidium bedeckt, genauso wie auch die erhaltenen Produkte. In allen Fällen, in denen Ga als Produkt angegeben ist, wurde dies optisch und chemisch verifiziert, da Teile der Proben zu hart zum Mörsern waren. In Stützpunkt 7 konnten nach der Sublimation Ga-Tröpfchen mit der Pinzette vom Rest der Produkte separiert werden.

## Calcium–Rubidium–Gallium

### Binäre Calcium–Rubidium Verbindungen

Binäre Calcium–Rubidium–Phasen sind nicht bekannt, im Gegenteil, die beiden Elemente zeichnen sich durch komplette Unmischbarkeit über die gesamte Temperaturskala aus.

### Synthesen von ternären Phasen

Trotz der schlechten Resultate mit Magnesium wurde auch im Calcium–System mit einigen Ansätzen versucht, ternäre Phasen herzustellen. Aber auch hier wurden, wohl aus dem selben Grund, nur bekannte binäre Calciumgallide erhalten. Die Synthesen wurden in Niobtiegeln in senkrechten Öfen durchgeführt, mit folgendem Temperaturprogramm:  $r_1 = 100^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 680^\circ$ ,  $r_2 = 5^\circ/\text{h}$ .

Wie die Liste der Synthesen in Tabelle 5.25 zeigt, wurde meist  $\text{CaGa}_2$  als eines der Produkte erhalten, was vor allem interessant ist, weil die Endtemperatur bei den Synthesen nur  $680^\circ$  betrug, die Schmelztemperatur dieser Phase jedoch bei  $990^\circ$  liegt. Ebenfalls gut zu identifizieren war jeweils  $\text{CaGa}$ , hingegen ist es nicht ganz sicher, ob  $\text{Ca}_5\text{Ga}_3$  vorhanden war, da dessen Muster relativ schlecht

**Tab. 5.25:** Synthesen im Calcium–Rubidium–Gallium System und die aus Pulverdiffraktogrammen identifizierten Reaktionsprodukte.

Nr.	Rb	Ca	Ga	Produkte	Nr.	Rb	Ca	Ga	Produkte
1	1	1	1	CaGa, CaGa <sub>2</sub>	2	2	1	1	–
3	1	2	1	CaGa, Ca <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>	4	1	1	2	CaGa, CaGa <sub>2</sub>
5	3	1	1	CaGa	6	1	3	1	Ca <sub>5</sub> Ga <sub>3</sub>
7	1	1	3	CaGa <sub>2</sub>	8	1	2	3	CaGa <sub>2</sub>
9	1	3	2	CaGa <sub>2</sub>					

zu erkennen waren. Ausserdem wurde diese Phase bei anderen Synthesen nie erhalten, was ebenfalls gegen eine Bildung derselben spricht. Die Vorbereitung für die Pulveraufnahmen bestand wie üblich im Absublimieren des überschüssigen Rubidiums am Hochvakuum.

## 5.5 Untersuchungen in den Systemen Erdalkalimetall/Cs/Ga

### 5.5.1 Bekannte Cäsium–Gallium–Phasen

Neben den in Tabelle 5.26 gelisteten Cäsiumgalliden wurden seit den ersten Untersuchungen des Phasensystems sehr viele Zusammensetzungen auf Grund von Ergebnissen aus DT–Analysen postuliert. Die meisten dieser Strukturvorschläge mussten aber wieder verworfen werden, da in späteren Untersuchungen nie Einkristalle gefunden wurden, die diese ersten Daten bestätigten. Genau wie im Rubidium–Gallium–System sollte laut Tümmel und Klemm auch hier die 1:4 und die 5:8 Verbindungen stehen [126], van Vucht selbst, der die beiden heute akzeptierten Strukturen charakterisierte, fand auch noch Hinweise auf  $\text{Cs}_9\text{Ga}$  [129], während Yatsenko et al. die Phasen  $\text{CsGa}_2$  und  $\text{CsGa}_6$  postulierte [132].

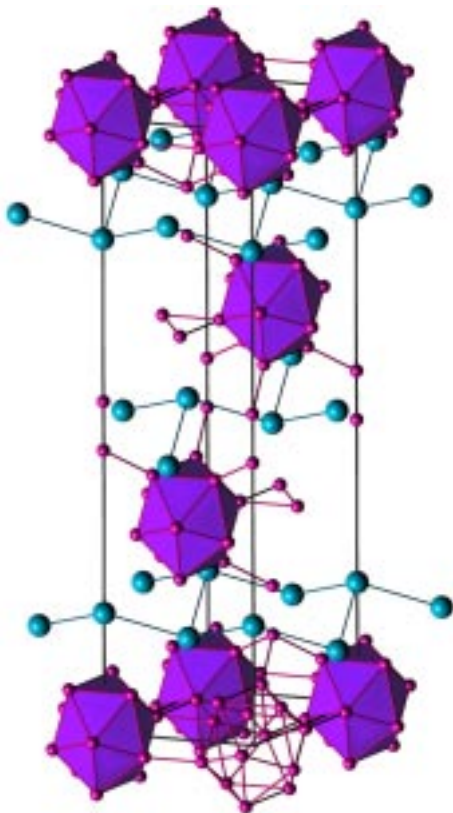
**Tab. 5.26:** Kristallographische Daten der bisher strukturell charakterisierten Cäsiumgallide.

Phase	Raum- gruppe	Struktur- typ	Zellkonstanten		Referenz
			a [Å]	c [Å]	
$\text{CsGa}_3$	$I\bar{4}m2$	$\text{RbGa}_3$	6.393	15.289	[129]
$\text{CsGa}_7$	$R\bar{3}m$	$\text{PuGa}_3$	6.620	29.045	[129]

Die im Strukturtyp von  $\text{RbGa}_3$  kristallisierende Phase  $\text{CsGa}_3$  ist auf Seite 117 (Abb. 5.9 links) abgebildet; die Abbildung 5.14 zeigt eine Einheitszelle von  $\text{CsGa}_7$ . Ein Problem bei dieser nur anhand von Pulveraufnahmen bestimmten Struktur sind die schon bei den binären Rubidiumgalliden erwähnten zu kurzen Ga–Ga–Abstände entlang der z–Achse, die die Ikosaederschichten miteinander verbinden. Die Struktur kann auch im anti– $\text{CaSi}_2$ –Typ formuliert werden: Die  $\text{Ga}_{12}$ –Ikosaeder sind dabei um die Ca–Lagen zentriert und die Cs–Atome bilden das gewellte Sechsringnetz der Si–Atome nach. Die Verteilung der Valenzelektronen



ist nicht eindeutig möglich: Entweder sind nach  $\text{Cs}_2 (\text{Ga}_{12})^{2-} ((4b)\text{Ga}^{\pm 0})$  die vierbindigen Ga-Atome ungewöhnlich oder nach  $\text{Cs}_2 (\text{Ga}_{12})^{\pm 0} ((4b)\text{Ga}^-)_2$  die Ikosaeder mit Elektronenmangel.



**Abb. 5.14:** Die im  $\text{PuGa}_3$ -Typ kristallisierende Phase  $\text{CsGa}_7$ . Gallium ist pink, Cäsium hellblau dargestellt. Die Schichten von Galliumikosaedern sind über sehr kurze, parallel zur langen Achse liegende Gallium-Gallium Abstände zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpft. In den Schichten selbst wird die Verknüpfung der Ikosaeder ähnlich wie im rhomboedrischen Bor über 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen realisiert.

Die Phase  $\text{Cs}_9\text{Ga}$  soll im  $\alpha\text{-ThSi}_2$ -Typ vorliegen, aber die Verbindung wurde ebenfalls nur als Pulver erhalten, und laut Autor kann es sich dabei auch um eine durch Sauerstoff oder durch Aluminium stabilisierte Phase handeln, die unter Umständen sogar kein Gallium enthält, denn genau dasselbe Pulverlinienmuster wurde auch erhalten, wenn die Synthese ohne Zugabe von Gallium durchgeführt wurde, also mit "reinem" Cäsium. Dies lässt vermuten, dass entweder beim Vorbereiten der Synthese nicht sauber gearbeitet wurde oder dass die Tiegel verunreinigt waren. Da Cäsium oft mit Sauerstoff verunreinigt geliefert wird (vgl. Cäsiumsuboxide), liegt die Vermutung nahe, dass es sich tatsächlich um ein Suboxid handelt. Über solches mit der Zusammensetzung  $\text{Cs}_9\text{O}$  wurde zwar bisher nicht berichtet, aber eine Hochdruckform des Cäsiums oberhalb von 45

kbar soll eine  $\text{ThSi}_2$ -artige Struktur haben. Genauer gesagt, die Cs-Atome liegen auf den Th-Positionen und bilden eine Struktur aus flächenverknüpften trigonalen Prismen. Solche Anordnungen sind eher typisch für Übergangsmetalle. Nach *LMTO*-Rechnungen von Christensen [133] sollte Cäsium in dieser Modifikation ein d-Metall sein. Interessant ist die strukturelle Parallele zum sogenannten  $\text{Cs}_9\text{Ga}$ , denn es ist gut möglich, dass in beiden Fällen dasselbe Suboxid untersucht wurde.

### 5.5.2 Synthesen von ternären Erdalkalimetall-Cäsium-Galliden

#### Magnesium-Cäsium-Gallium

##### Binäre Magnesium-Cäsium Verbindungen

Das Magnesium-Gallium-System zeichnet sich durch komplette Unmischbarkeit der flüssigen Phasen sowie durch eine ganz kleine Löslichkeit von etwa 1% festem Mg in flüssigem Cs aus. Die Löslichkeit von festem Cs in flüssigem Mg ist vernachlässigbar klein.

##### Synthesen von ternären Phasen

Was nach den Synthesen in den vorangegangenen Kapiteln fast vorhersagbar war, traf tatsächlich auch bei den Ansätzen mit Cäsium ein: Es wurden ausschliesslich bekannte binäre Phasen erhalten, und in einigen Fällen auch noch elementares Gallium. Trotzdem sind die Zusammensetzungen der Edukte im Cäsium-Magnesium-Gallium-System in Tabelle 5.27 dargestellt, zusätzlich sind auch die erhaltenen Hauptprodukte angegeben.

**Tab. 5.27:** Magnesium–Cäsium–Gallium–System, gefolgt von den identifizierten Reaktionsprodukten.

Nr.	Cs	Mg	Ga	Produkte	Nr.	Cs	Mg	Ga	Produkte
1	1	1	1	CsGa <sub>7</sub>	2	2	1	1	MgGa <sub>2</sub>
3	1	2	1	Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>	4	1	1	2	MgGa, Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>
5	3	1	1	MgGa, Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>	6	1	3	1	Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>
7	1	1	3	Ga	8	1	8	1	Mg <sub>5</sub> Ga <sub>2</sub>
9	1	6	3	–	10	1	3	6	Ga, MgGa <sub>2</sub>
11	1	1	8	Ga					

Ein Problem bei den Synthesen mit Cäsium war wie auch bei Rubidium der niedrige Schmelz- und Siedepunkt. Besonders beim Schweißen geschah es oft, dass ein Teil des eingesetzten Alkalimetalles verdampfte, was natürlich die Eduktmenge, beziehungsweise deren Zusammensetzung, veränderte. Nach einigen Versuchen wurde mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen Methode dieses Problem gelöst. Aber natürlich mussten viele Synthesen mehrmals wiederholt werden, um die Resultate zu verifizieren. Die Kenndaten für die Temperaturprogramme sind wie folgt:  $r_1 = 100^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 650^\circ$ ,  $r_2 = 10^\circ/\text{h}$ .

Die Pulverdiffraktogramme konnten meist erst nach der Sublimation der Produkte gemessen werden, da nicht reagiertes Cäsium entfernt werden musste. Die Ampullen waren nach den Synthesen üblicherweise mit einem goldgelben Cäsiumfilm bedeckt, ebenso die Produktreguli. Manchmal konnten aber Produktbrocken unter dem Mikroskop aus einer Cäsiumschmelze herausgesucht und nach vorsichtigem “Trocknen” mit einem Papiertuch gemörsert werden. Nicht überraschend bildete sich oft Mg<sub>5</sub>Ga<sub>2</sub>, die einzige Phase in diesem System mit einem kongruenten Schmelzpunkt. Eine Phase, die ebenfalls hätte erwartet werden können, wäre die zum Cs<sub>2</sub>In<sub>3</sub> analoge Galliumverbindung, die etwa bei 610° ebenfalls kongruent schmilzt, sie wurde allerdings nicht gefunden. Elementares Gallium im Produktgemenge wurde auf die schon mehrfach erwähnte Art nachgewiesen.

## Strontium–Cäsium–Gallium

### Binäre Strontium–Cäsium Verbindungen

Die beiden Elemente sind sowohl im festen wie auch im flüssigen Zustand praktisch nicht mischbar; es sind bis jetzt auch keine binären Phasen bekannt.

### Synthesen von ternären Phasen

Ein letzter Versuch zur Synthese von ternären Phasen wurde mit Strontium, Cäsium und Gallium unternommen. Tabelle 5.28 gibt Auskunft über die eingesetzten Eduktmengen und die erhaltenen Produkte. Die Resultate sind im wesentlichen dieselben wie schon mit Magnesium, es bildeten sich binäre Phasen von Strontium und Gallium. Weil dieses Ergebnis erwartet worden war, wurden auch nicht allzu viele Stützpunkte gewählt.

**Tab. 5.28:** Eduktmengen im Strontium–Cäsium–Gallium System, gefolgt von den identifizierten Produkten.

Nr.	Cs	Sr	Ga	Produkte	Nr.	Cs	Sr	Ga	Produkte
1	1	1	1	SrGa <sub>2</sub> , Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	2	2	1	1	SrGa <sub>2</sub> , Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>
3	1	2	1	SrGa <sub>2</sub> , Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	4	1	1	2	SrGa <sub>2</sub>
5	1	3	1	SrGa <sub>2</sub> , Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	6	1	1	3	SrGa <sub>2</sub>
7	1	2	3	SrGa <sub>2</sub> , Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>	8	1	3	2	SrGa <sub>2</sub>
9	1	2	3	–	10	1	3	2	SrGa <sub>2</sub> , SrGa <sub>4</sub>
11	1	2	3	SrGa <sub>2</sub> , Sr <sub>8</sub> Ga <sub>7</sub>					

Das Temperaturprogramm wurde mit folgenden Werten ausgeführt:  $r_1 = 100^\circ/\text{h}$ ,  $T_1 = 950^\circ$ ,  $r_2 = 15^\circ/\text{h}$ . Diese Wahl bedeutete, dass das Cäsium zu Beginn der Reaktion zu einem gewissen Prozentsatz gasförmig vorlag. Da das Ampullenvolumen begrenzt war, entstand sicher ein Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase, der hohe Cs–Dampfdruck änderte aber nichts an den Resultaten.

Nach dem Absublimieren des Cäsiumrückstandes bei  $10^{-6}$  bar und  $250^\circ$  blieben dunkle, metallisch glänzende Proben zurück, deren Pulverdiffraktogramme in den meisten Fällen sowohl Linienmuster von  $\text{SrGa}_2$  wie auch von  $\text{Sr}_8\text{Ga}_7$  zeigten, also nicht das erhoffte, sondern — leider — das erwartete Resultat.

## 5.6 Zusammenfassung der Resultate

Fast alle Versuche, ternäre Phasen mit den schweren Alkali-, Erdalkalimetallen und Gallium herzustellen, lieferten nur binäre Phasen, meist Erdalkalimetallgallide. Die Ausnahme bilden Lithiumverbindungen, von denen im Verlauf der Untersuchungen zwei Vertreter gefunden werden konnten ( $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$  in den Kapiteln 5.1.2 und 7.1 sowie  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$  in den Kapiteln 5.1.2 und 7.2). Lithium ist als Sonderfall unter den Alkalimetallen zu betrachten, und das trifft auch auf die während dieser Arbeit durchgeführten Synthesen zu. Denn im Gegensatz zu den schwereren Alkalimetallen sind von Lithium mit allen Erdalkalimetallen binäre Phasen bekannt. Die einzigen kein Lithium enthaltenden binären Alkali-Erdalkalimetallphasen sind  $\text{NaBa}$  und  $\text{Na}_4\text{Ba}$ , und deren Existenz ist keineswegs sicher, sind doch bisher nur die Gitterkonstanten aus Pulveraufnahmen publiziert worden [116].

Dies kann zwar als gewisser Hinweis auf die erhaltenen Resultate gewertet werden, andererseits gibt es viele ternäre, quaternäre und noch komplexere stabile Verbindungen, die Natrium und Calcium zugleich enthalten. Ein Vorhersagesystem für stabile ternäre Verbindungen, das solche Informationen verwendet ist von Villars [134] vorgeschlagen worden. Obwohl die generellen Trends vernünftig erscheinen, gibt es mittlerweile eine Vielzahl von Verbindungen, die das Villarskonzept verletzen.

Interessant in diesen Systemen war auch die grosse Anzahl an binären Alkali- und Erdalkalimetallgalliden, besonders bei den Alkalimetallgalliden war und ist es offenbar nicht einfach, aussagekräftige und reproduzierbare Ergebnisse zu be-

kommen. Wegen dieser Prämissen wurden einige der binären Phasen nochmals untersucht. Weitere Ergebnisse dazu sind im nächsten Kapitel aufgeführt.

# 6. Binäre und pseudobinäre Alkalimetall–Gallide und –Indide

## 6.1 Einführung

In diesem Abschnitt werden die Versuche beschrieben, binäre Alkalimetallgallide und –indide herzustellen, wobei Lithium als “Sonderfall” ausgeklammert werden soll. Wenn also im folgenden von Alkalimetallen die Rede ist, so ist Lithium nicht enthalten.

Bei fast allen binären Alkalimetallgalliden sieht das Phasendiagramm relativ ähnlich aus, es gibt keine Phasen mit einem Alkalimetallanteil der grösser ist als 50%. Bei den Indiden ist die Situation vergleichbar, einzig mit Natrium existieren die Verbindungen  $\text{Na}_2\text{In}$  [135] und  $\text{NaIn}$  [136], die beide Zintl-Phasen sind.

**Tab. 6.1:** Die beiden bekannten binären 2:3-Phasen mit Alkalimetall und Indium.

Phase	Raumgruppe	Strukturtyp	Zellkonstanten			Referenz
			a [Å]	b [Å]	c [Å]	
$\text{Cs}_2\text{In}_3$	$I4/mmm^a$	$\text{Rb}_2\text{In}_3$	6.910	a	16.612	[138, 139]
$\text{Rb}_2\text{In}_3$	$I4/mmm$	$\text{Rb}_2\text{In}_3$	6.8735	a	15.899	[137, 140]

<sup>a</sup>  $\text{Cs}_2\text{In}_3$  wurde von den Autoren in der Raumgruppe  $I\bar{4}m2$  bestimmt, welche später von Corbett et al. [137] zur oben tabellierten korrigiert wurde.

Eine immer wieder ins Auge fallende Zusammensetzung ist  $\text{A}_5\text{B}_8$ , mit A = Alkalimetall und B = Gallium oder Indium. Diese Phasen wurden in DT-Analysen oft gefunden [126, 141], es konnten jedoch nie Kristalle mit dieser Zusammensetzung isoliert werden. Hingegen wurden mit Indium in den letzten Jahren  $\text{Rb}_2\text{In}_3$  [137, 140] und  $\text{Cs}_2\text{In}_3$  [138, 139] dargestellt, die eine ähnliche Zusammen-

setzung haben wie die 5:8 Verbindungen. Widauer fand in seiner Diplomarbeit Hinweise auf die analoge Kaliumverbindung [106]. In der vorliegenden Arbeit wurde dann bei den Untersuchungen im Kalium–Strontium–Gallium–System auch mit Kalium und Gallium eine 2:3–Phase entdeckt (Kap. 5.3.2 und 7.3).

Diese Ausgangslage gab Grund zur Annahme, dass noch weitere 2:3 Phasen existieren müssten, nicht zuletzt, weil jeweils die 5:8–Verbindung endlich, allerdings mit einer leicht unterschiedlichen Zusammensetzung, bestätigt werden könnte. Ausserdem wurde versucht, Gallium und Indium zu mischen, um pseudobinäre Verbindungen zu erhalten.

## 6.2 Binäre und Pseudobinäre Synthesen

In einer ersten Versuchsreihe sollten die 2:3–Verbindungen mit Gallium hergestellt werden (siehe Tab. 6.2). Dabei wurde die schon in Kapitel 5.3.2 erwähnten Kaliumgallide erneut in die Untersuchungen einbezogen, um auch hier bessere Einkristalle zu erhalten. Alle Synthesen mit den Nummern 1–12 wurden mit drei verschiedenen Alkalimetall–Einwaagen und jeweils zwei verschiedenen Temperatur–Programmen durchgeführt. Der leichte Überschuss an Gallium wurde gewählt, weil sich früher gezeigt hatte, dass sonst oft ein Teil des Alkalimetalles nicht reagiert hatte und nach der Synthese absublimiert werden musste.

Da bei den Indiden die 2:3–Phasen mit Cäsium und Rubidium schon bekannt waren, wurden nur noch Versuche mit Natrium und Kalium durchgeführt. Schliesslich wurden mit den unter den Versuchsnummern 19–30 aufgeführten Zusammensetzungen pseudobinäre Ansätze getestet, bei denen eine Mischung von Gallium und Indium eingesetzt wurde. Auf Grund der Struktur der 2:3–Phasen war natürlich ein Verhältnis von  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  der beiden Elemente favorisiert, könnten doch damit die Oktaederspitzen mit einem Element und die in der Ebene liegenden Positionen mit dem jeweils anderen besetzt sein. Trotzdem wurden auch einige wenige andere Zusammensetzungen angesetzt (Nummern 21, 22, 26 und



**Tab. 6.2:** Eduktverhältnisse bei den binären und pseudobinären Ansätzen mit Alkalimetallen und Gallium oder Indium. Auch die mit Hilfe von Pulverdiffraktogrammen identifizierten Produkte sind dargestellt.

Nr.	Na	K	Rb	Cs	Ga	In	Produkte
1	2	–	–	–	3	–	NaGa <sub>4</sub>
2	1.9	–	–	–	3	–	NaGa <sub>4</sub>
3	1.8	–	–	–	3	–	–
4	–	2	–	–	3	–	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
5	–	1.9	–	–	3	–	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
6	–	1.8	–	–	3	–	K <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
7	–	–	2	–	3	–	RbGa <sub>3</sub>
8	–	–	1.9	–	3	–	RbGa <sub>3</sub>
9	–	–	1.8	–	3	–	RbGa <sub>3</sub>
10	–	–	–	2	3	–	Cs <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
11	–	–	–	1.9	3	–	Cs <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
12	–	–	–	1.8	3	–	Cs <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub>
13	2	–	–	–	–	3	NaIn, NaIn <sub>2</sub>
14	1.9	–	–	–	–	3	–
15	1.8	–	–	–	–	3	NaIn, NaIn <sub>2</sub>
16	–	2	–	–	–	3	K <sub>2</sub> In <sub>3</sub> (?), ☆
17	–	1.9	–	–	–	3	K <sub>2</sub> In <sub>3</sub> (?), ☆
18	–	1.8	–	–	–	3	K <sub>2</sub> In <sub>3</sub> (?), ☆
19	–	1.8	–	–	2	1	K <sub>2</sub> InGa <sub>2</sub>
20	–	1.8	–	–	1	2	–
21	–	1.8	–	–	0.5	2.5	–
22	–	1.8	–	–	2.5	0.5	–
23	–	2	–	–	2	1	KGa <sub>3</sub>
24	–	1.9	–	–	2	1	K <sub>2</sub> InGa <sub>2</sub>
25	–	–	2	–	2	1	RbGa <sub>3</sub>
26	–	–	2	–	1.5	1.5	RbGa <sub>3</sub>
27	–	–	2	–	1	2	Rb <sub>2</sub> In <sub>3</sub>
28	–	–	–	2	2	1	CsIn <sub>3</sub>
29	–	–	–	2	1.5	1.5	–
30	–	–	–	2	1	2	CsIn <sub>3</sub>

29). Die gefundenen Produkte wurden meist mit Hilfe von Pulverdiffraktogrammen identifiziert. Die mit einem ☆ markierten Produkte enthielten neben den aus Pulveraufnahmen identifizierten Verbindungen auch noch eine zweite Phase.

Die Versuche, K<sub>2</sub>In<sub>3</sub> darzustellen, begannen recht erfolgreich. Schon in den ersten Synthesen mit einem Temperaturprogramm, dessen Höchsttemperatur bei 250°

lag, wurden Pulverdiagramme mit einer grossen Ähnlichkeit zu denjenigen der anderen 2:3–Phasen gefunden. Die Proben waren sehr feinpulvrig, offenbar aber mit einem grossen Anteil an Mikrokristallen. Deshalb konnten keine Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gefunden werden, es wurde in der Folge ein modifiziertes Temperaturprogramm mit einer maximalen Temperatur von  $600^\circ$  verwendet (dieses wurde auch bei der Synthese von  $K_2Ga_3$  eingesetzt und führte dort zur Bildung von genügend grossen Kristallen). Da auch die binären Phasendiagramme im Kalium–Indium– und im Kalium–Gallium–System sehr ähnlich sind, war anzunehmen, dass auch die Bildung von Kristallen mit derselben Synthesemethode zu bewerkstelligen ist. Wegen der erhöhten Reaktionstemperatur veränderte sich das Pulverdiffraktogramm vollständig, es waren keine Hinweise auf  $K_2In_3$  mehr vorhanden. Die Kristallinität des Produktes war auch nicht mehr besonders gut, obwohl einige wenige gute, nadelförmige Kristalle vorhanden waren. Der grösste Teil des Produktes war jedoch äusserst fein und inhomogen. Zur Röntgenstrukturanalyse wurden einige Kristalle unter Luftausschluss in Glaskapillaren abgefüllt und mittels Präzessionsaufnahmen getestet. Es zeigte sich sofort, dass es sich bei keinem der Kristalle um die gesuchte Verbindung handelte. Eine nachfolgende Messung auf einem IPDS–Diffraktometer bestätigte dies. Die aus den Orientierungsaufnahmen erhaltenen Gitterkonstanten konnten keiner bekannten binären Kalium–Indium–Phase zugeordnet werden, obwohl in den letzten Jahren einige neue Verbindungen in diesem System publiziert worden waren, darunter etwa  $K_8In_{11}$  [142, 143],  $K_{21.33}In_{39.67}$  [144] oder  $K_{17}In_{41}$  [145]. Schon länger bekannt ist  $KIn_4$  [114].

Wegen der Zusammensetzung des Ansatzes wurde davon ausgegangen, dass es sich um eine binäre Phase im System Kalium–Indium handelte. Die neue Verbindung schien Cluster aus zehn Indiumatomen zu enthalten, die von einer halbbesetzten Indiumlage zentriert waren. Doch die Abstandstabellen, sowie die halbbesetzte Lage liessen Zweifel an der Lösung aufkommen, nicht zuletzt, weil die Synthese mit der gleichen Eduktzusammensetzung, aber einem anderen Temperaturprogramm nicht zur Bildung derselben Verbindung führte. Es drängte sich der

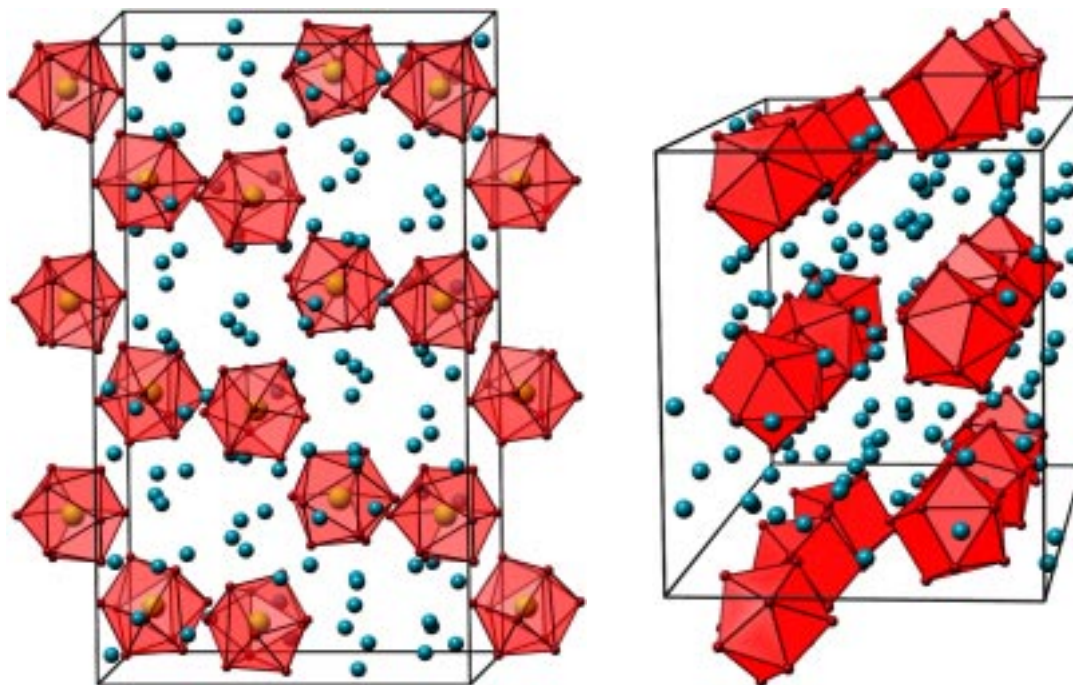
**Tab. 6.3:** Resultate von Elementaranalysen mittels ICP–AES der unbekanntenen Phasen, die weiter oben mit ☆ bezeichnet wurde. Damit bessere Vergleichsmöglichkeiten bestehen, wurden die Daten auf einen Indiumgehalt von 1 normiert.

Probe	In	K	Ni	Fe
Theoretischer Gehalt von $K_{10}In_{10}Ni$	1	0.341	0.0511	0
Theoretischer Gehalt von $K_{10}In_{10}Fe$	1	0.341	0	0.0503
Gehalt einer gemischten Probe (10mg), Test 1	1	0.245	0.0051	0
Gehalt einer gemischten Probe (10mg), Test 2	1	0.240	0.010	0
Gehalt der Probe aus Einkristallen (300 $\mu$ g)	1	0.303	0.045	0

Verdacht auf, dass bei der Synthese eine Reaktion mit dem Ampullenmaterial stattgefunden haben könnte. Die Hauptbestandteile der Ampulle waren Nickel und Eisen, deren Elektronenzahl sehr gut mit der im Zentrum des Clusters liegenden übereinstimmte. Die Gütefaktoren der Verfeinerung konnten sowohl mit Eisen-, wie auch mit Nickelatomen als Polyederzentren verbessert werden. Abstandskriterien favorisierten aber weder Nickel noch Eisen, so dass andere Methoden zur Analyse angewandt werden mussten. Neusynthesen mit stöchiometrischen Ansätzen führten nicht zur Bildung der gefundenen Phase, genausowenig, wie zu Testzwecken in Niobampullen mit der ursprünglichen Eduktzusammensetzungen durchgeführte Ansätze. Letzteres bestätigte wenigstens die Vermutung einer Reaktion mit dem Ampullenmaterial. Schliesslich konnte mit einer Elementaranalyse an wenigen Einkristallen mit einem Gesamtgewicht von knapp 0.3 Milligramm bestätigt werden, dass in die Verbindung Nickel eingebaut worden war. Es wurde überhaupt kein Eisen in den Einkristallen gefunden. Zu Vergleichszwecken wurden auch mehrere Elementaranalysen mit Teilen des Produktgemisches vorgenommen. Tabelle 6.3 listet die Resultate.

Es ist also ganz offensichtlich, dass Nickel aus dem Ampullenmaterial mit den Edukten reagiert hat. Die Resultate der Elementaranalyse bestätigen dies, wurde doch bei der reinen Phase (Einkristalle) fast die erwarteten Gewichtsverhältnisse erhalten, bei der Analyse von Teilen des Produktgemenges jedoch signifikant

weniger Nickel. Vernünftig ist auch der höhere Indiumanteil bei den zwei Analysen des Produktgemisches, denn das Eduktverhältnis war ja so gewählt, dass  $K_2In_3$  entstehen sollte. Eisen wurde in keiner der Proben gefunden. Die Strukturverfeinerung wurde deshalb mit dem Übergangsmetall Nickel vorgenommen, das im Zentrum der 10–Ecken Polyeder aus Indium sehr gute anisotrope Auslenkungsparameter hat, und auch sehr vernünftige Abstände zu allen Indiumatomen aufweist. Magnetische Untersuchungen mit einem SQUID zeigten, dass das Nickel auf keinen Fall als neutrale Spezies vorliegt. Geht man davon aus, dass das Nickel zweifach positiv geladen ist, so müsste der Indium–Cluster eine zwölffach negative Ladung haben, um die Ladungsbilanz zu gewährleisten. Der  $In_{10}$ –Cluster sollte eine Ladung von  $-12$  haben, zusammen mit dem zentralen Nickel und der diesem Atom zugeordneten Ladung von  $+2$  ergibt sich für die isolierten Clustereinheiten die Gesamtladung  $-10$ , die durch die 10 Kaliumatome ausgeglichen wird. Formal kann man die Verbindung also folgendermassen beschreiben:  $K_{10}^{10-}In_{10}^{12-}Ni^{2+}$ .



**Abb. 6.1:** COLTURE–Bilder der Einheitszelle von  $K_{10}In_{10}Ni$ . Links ist die Blickrichtung entlang der  $c$ –Achse, rechts entlang der  $b$ –Achse.

Eine darauffolgende Literatursuche mit der aus der Strukturanalyse erhaltenen

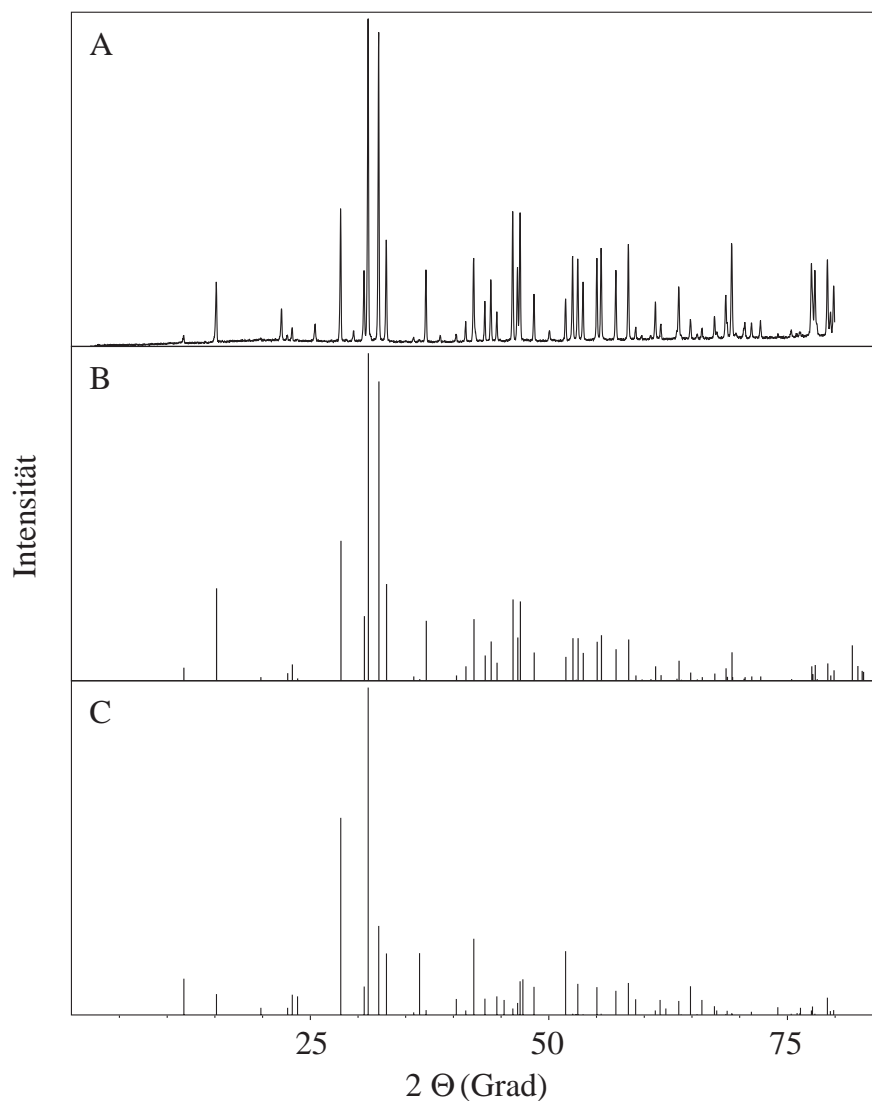
und durch die Elementaranalysen bestätigten Zusammensetzung zeigte allerdings, dass es sich nicht um eine neue Phase handelte, sondern dass die Verbindung bereits vor kurzem von Corbett et al beschrieben worden war [146]. Sowohl die Zellparameter wie auch die Ortsparameter der Atome stimmen sehr gut mit der Corbettschen Lösung überein.

Die hier beschriebenen 10-er Cluster sind trotzdem relativ selten. Corbett hat in derselben Arbeit auch noch  $K_{10}In_{10}Pd$  und  $K_{10}In_{10}Pt$  erwähnt, ausserdem in anderen Publikationen  $K_8In_{10}Hg$  [147] und  $K_8In_{10}Zn$  [148]. Diese Baueinheiten treten in einigen anderen Verbindungen als Teilstrukturen auf, so beispielsweise in  $Na_{17}Ga_{29}In_{12}$  (vgl. Abb. 2.11 auf Seite 41). Eichhorn beschreibt in [149] einen 10-Ecken Germanium-Cluster als das *“zweite Beispiel für einen Cluster des seltenen nido-10-(iv+iv)-Strukturtyps”*. Allerdings ist dieser Cluster laut Eichhorn von Germanium zentriert, und das Übergangsmetall Nickel agiert als Verbindung zwischen dem Cluster und einer Triphenylphosphineinheit. Eine genauere Analyse der Abstände zeigt, dass auch dort sehr kurze Bindungen zwischen dem zentralen und den koordinierten Germaniumatomen vorherrschen, Eichhorn erwähnt diese Tatsache sogar explizit, ohne allerdings den naheliegenden Schluss zu ziehen, dass im Zentrum etwas anderes als Germanium liegen könnte. Elektronische Betrachtungen des Systems sind relativ schwierig. Cluster dieser Grösse können sehr unterschiedliche negative Ladungen haben [150]. Beispielsweise ist sowohl das  $Ge_9^{2-}$  – wie auch das  $Ge_9^{4-}$  – Clusteranion bekannt [151].

Die beiden Abbildungen 6.2 und 6.3 zeigen jeweils ein gemessenes Pulverdiffraktogramm <sup>1</sup>, zusammen mit einem für die jeweilige hypothetische Verbindung berechneten Strichdiagramm. Für die hypothetischen Strichdiagramme wurde die Zusammensetzung und der Strukturtyp der bekannten Verbindungen  $Cs_2In_3$  und  $Rb_2In_3$  benutzt (Tab. 6.1). Die Gitterkonstanten wurden aus den Peaklagen der

---

<sup>1</sup> Diese wurden mit einem hochempfindlichen Zähler (mini-PSD, vergleiche auch Seite 60), der einen Bereich von  $2\theta = 7^\circ$  gleichzeitig misst, aufgezeichnet. Eine solche Messung ist für die Indizierung und nachfolgende Berechnung von Gitterkonstanten unumgänglich.



**Abb. 6.2:** Gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramme zu den Versuchen,  $\text{Rb}_2\text{Ga}_3$  herzustellen.

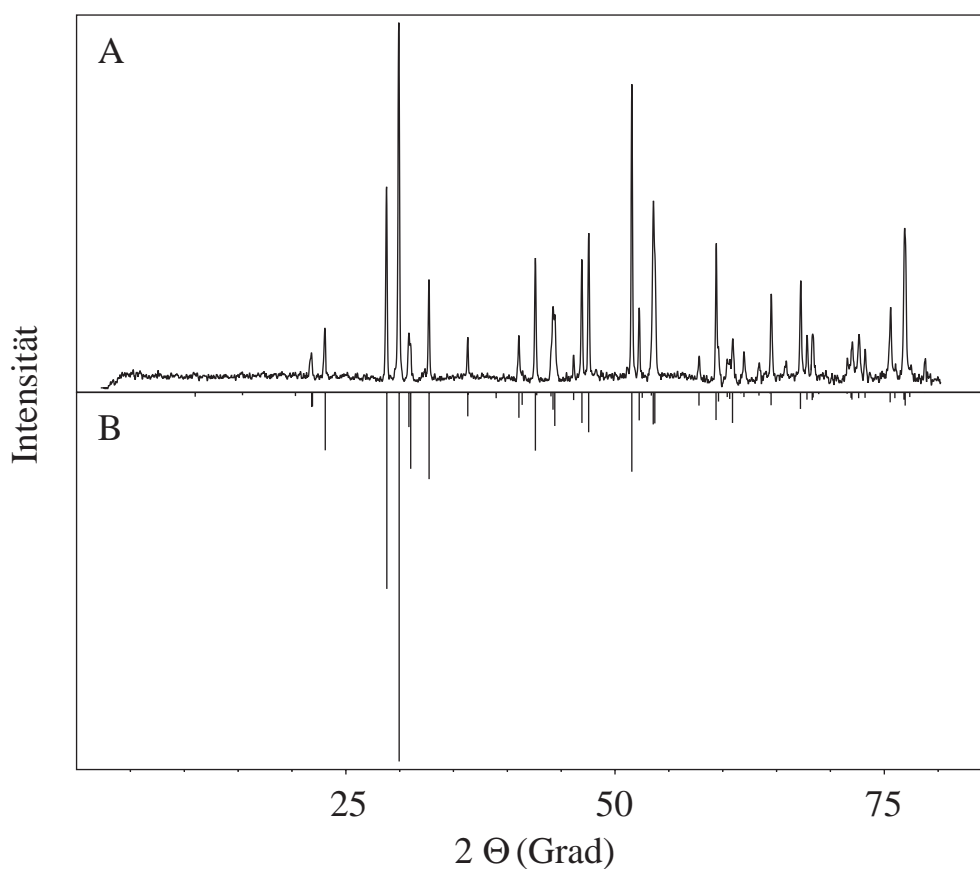
A: Pulverdiffraktogramm des Produktes aus Synthese 8.

B: Strichdiagramm der bekannten Verbindung  $\text{RbGa}_3$ .

C: Berechnetes Strichdiagramm für die hypothetische Phase  $\text{Rb}_2\text{Ga}_3$ .

gemessenen Diffraktogramme mit Hilfe des Programmes *treor90* [53] bestimmt, als Raumgruppe wurde  $I4/mmm$  angenommen. Wie aus den beiden Abbildungen zu ersehen ist, stimmt das gemessene Diagramm für  $\text{Cs}_2\text{Ga}_3$  sehr gut überein,

während bei  $\text{Rb}_2\text{Ga}_3$  in der Messung noch zusätzliche Peaks zu sehen sind, die im Diagramm der hypothetischen Phase  $\text{Rb}_2\text{Ga}_3$  nicht auftreten. Ein Vergleich mit der bekannten Verbindung  $\text{RbGa}_3$  bestätigte dann, dass es sich beim Produkt um diese Phase handeln musste. Obwohl die Peaklagen auch für  $\text{Rb}_2\text{Ga}_3$  sehr gut übereinstimmen, deuten die relativen Intensitätsverhältnisse doch klar auf  $\text{RbGa}_3$ . Ab  $50^\circ$  in  $2\theta$  treten dann auch viele Peaks auf, die in der hypothetischen Verbindung nicht zu finden sind.



**Abb. 6.3:** Vergleich der Strichdiagramme für die Syntheseversuche von  $\text{Cs}_2\text{Ga}_3$ .

A: Hochaufgelöstes Pulverdiffraktogramm des Produktes aus Ansatz 11.

B: Berechnetes Strichdiagramm für die bisher unbekannte Phase  $\text{Cs}_2\text{Ga}_3$ .

In Tabelle 6.4 sind die bei den Synthesen verwendeten Temperaturprogramme dargestellt. Bei den Ansätzen mit Alkalimetall und Indium (Nr. 13–18) und bei einigen Tests mit Gallium (Nr. 7–12) wurde ein Temperaturprogramm verwendet, das auch Widauer [106] schon benutzt hatte. Obwohl bei der Endtemperatur von

250° die Einzelkomponenten flüssig waren und die Pulverdiffraktogramme meist klar das erwartete Linienmuster zeigten, waren keine für Einkristallmessungen geeignete Kristalle vorhanden, das Produkt war entweder sehr feinpulvrig und weich oder leicht klebrig wegen unreaktiertem Alkalimetall. Deshalb wurde in der Folge ein modifiziertes Temperaturprogramm benutzt, bei dem bis auf 600° geheizt und daraufhin sehr langsam abgekühlt wurde. Dieses hatte sich auch schon bei der Herstellung von  $K_2Ga_3$  bewährt, und wurde in ähnlicher Form auch bei der Synthese von  $Cs_2In_3$  benutzt [138]. Natürlich musste nach den Synthesen (wie üblich) häufig überschüssiges Alkalimetall absublimiert werden.

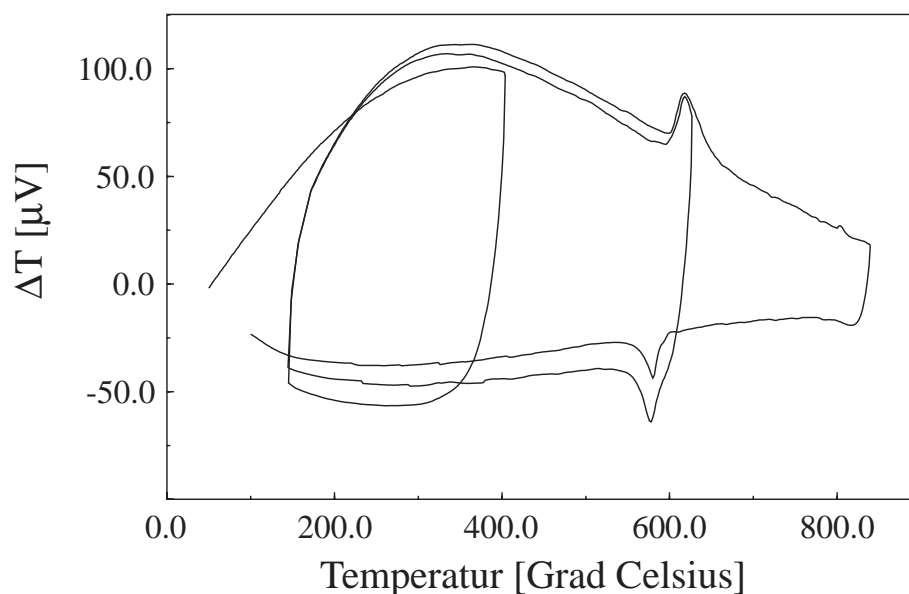
**Tab. 6.4:** Kenndaten der Temperaturprogramme bei den Synthesen von binären Alkalimetallgalliden und Indiden. Mehrmals auftretende Nummern entsprechen Ansätzen, die mit verschiedenen Temperaturprogrammen durchgeführt wurden.

Nr.	$r_1$ [°C/h]	$T_1$ [°C]	$t_1$ [h]	$r_2$ [°C/h]	Tiegel
1–3	100	600	4	100	Stahl
4–6	100	600	4	2	Stahl
7–18	100	250	10	8	Stahl
10–12	100	600	4	2	Stahl
16–30	100	600	4	2	Stahl

Die neue Phase  $K_2InGa_2$ , die bei den beiden Ansätzen 19 und 24 erhalten wurde, hat eine zu den bekannten 2:3 Phasen ähnliche Struktur (siehe auch Abschnitt 7.4 ab Seite 194). Bei den Synthesen 20–22 wurden immer relativ ähnliche Pulverdiffraktogramme gefunden, wie bei den beiden die neue Phase enthaltenden, allerdings war das Produkt jeweils feinpulvrig und es konnten keine für eine Strukturanalyse adäquaten Kristalle gefunden werden. Da die Lage der Linien leicht verschoben war, wird angenommen, dass es sich ebenfalls um eine pseudobinäre Struktur handelt, unter Umständen mit der Zusammensetzung  $K_2In_2Ga$ . Beim Ansatz 23 konnten aus einem nach der Synthese vorhandenen Tropfen unreaktierten Galliums lange nadelförmige Kristalle isoliert werden, die sich als  $KGa_3$  entpuppten. Die pseudobinären Ansätze mit Rubidium und Cäsium (Nr. 25–30)



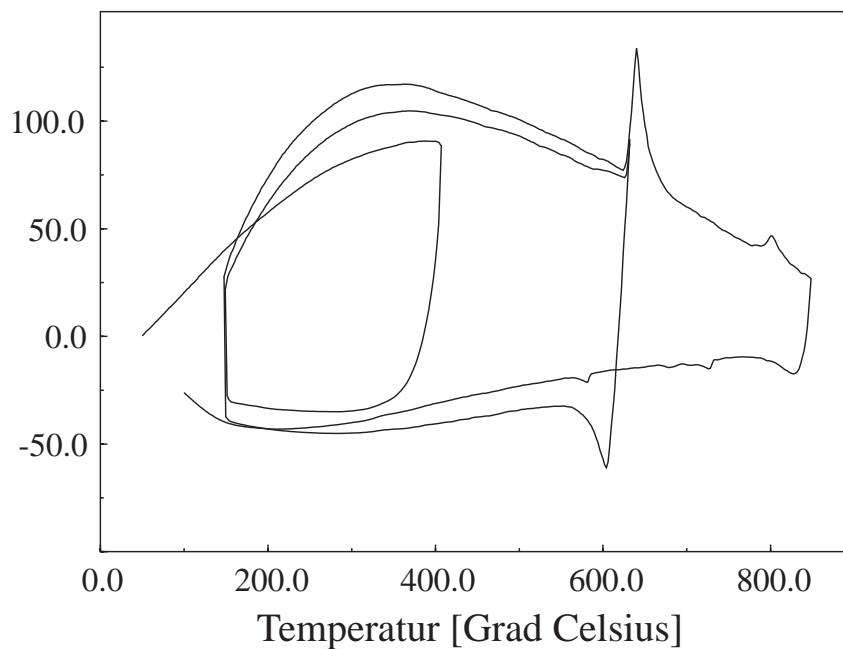
ergaben nur bekannte binäre Phasen als Produkte, die mit Hilfe der Pulverdiffraktogramme eindeutig zugeordnet werden konnten. Da bei allen binären Alkalimetallgalliden und –indiden der höchste Schmelzpunkt im Phasensystem tiefer als  $600^\circ$  liegt, und sich ausserdem auch Phasen bei niedrigeren Temperaturen bilden, ist anzunehmen, dass die erhaltenen reinen binären Produkte oft erst beim Sublimieren entstanden.



**Abb. 6.4:** DTA-Kurve des Produktgemenges aus der Synthese Nr. 10 (Tab. 6.2), bei der nach Pulveruntersuchungen  $\text{Cs}_2\text{Ga}_3$  hergestellt wurde.

Die aus dem Pulverdiffraktogramm (siehe Abb. 6.3) bestimmten Gitterkonstanten der neuen binären Phase  $\text{Cs}_2\text{Ga}_3$  betragen  $a = 6.2421\text{\AA}$  und  $c = 16.3834\text{\AA}$ , sie kristallisiert vermutlich in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mmm$ . Die DTA-Untersuchungen bestätigen die vermutete Bildung der Phase, denn auch der gemessene Schmelzpunkt von fast  $620^\circ$  (siehe Abb. 6.4) ist  $20^\circ$  höher als der publizierte Wert der Schmelztemperatur [126, 132, 152] von  $\text{CsGa}_3$ . Da dies im Einklang mit den Phasendiagrammen anderer binärer Alkalimetallgallide und –Indide ist, kann die Existenz der Phase  $\text{Cs}_2\text{Ga}_3$  fast als gesichert betrachtet werden. Natürlich ist eine Einkristall-Analyse notwendig, um die Struktur definitiv zu verifizieren, jedoch deuten alle Indizien auf die vorgeschlagene Lösung.

Die Versuche,  $\text{Rb}_2\text{Ga}_3$  herzustellen, waren, wie schon weiter oben erwähnt, nicht



**Abb. 6.5:** DTA-Kurve des Produktgemenges aus der Synthese Nr. 9 (Tab. 6.2), bei der reines  $\text{RbGa}_3$  hergestellt wurde.

von Erfolg gekrönt. Die aus der DTA erhaltene Schmelztemperatur (Abb. 6.5) von etwa  $630^\circ$  entspricht den von Belin [153] bei der aktuellsten Bestimmung des Phasendiagrammes gefundenen Daten von  $\text{RbGa}_3$ .

# 7. Strukturbestimmungen

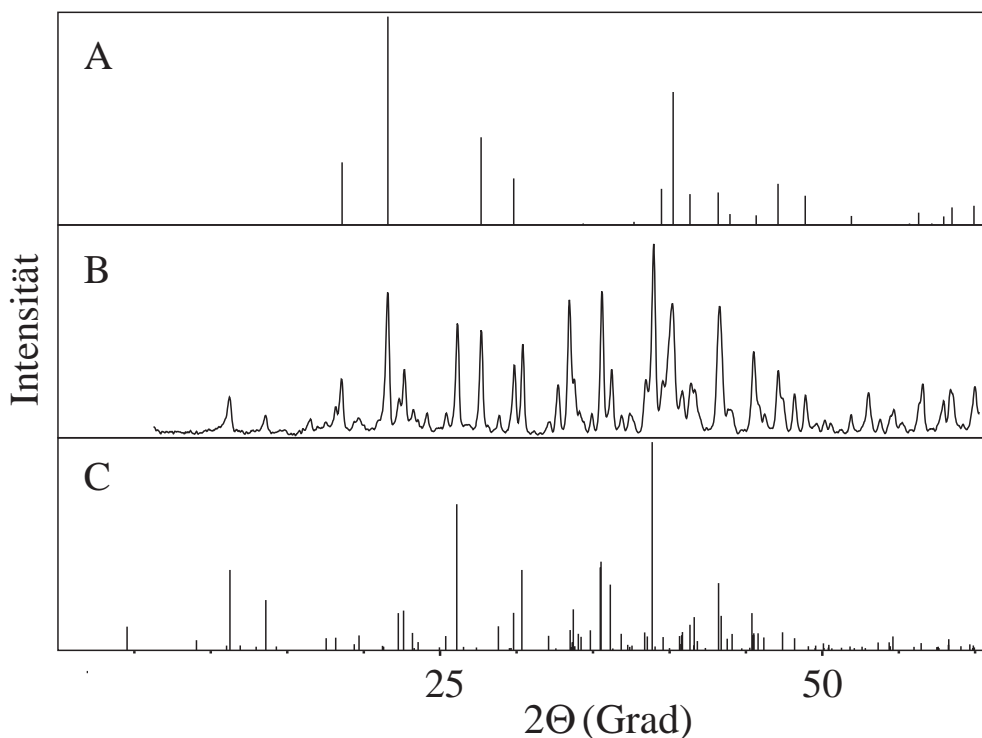
## 7.1 Die Phase $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$

### 7.1.1 Präparatives

Die ternäre Titel-Verbindung wurde zuerst in Spuren bei Synthesen mit unterschiedlichen Edukt-Verhältnissen erhalten. Auf Seite 95 sind alle im Li/Ca/Ga-System durchgeführten Ansätze tabellarisch aufgelistet, wie dort zu sehen ist, traten Kristalle der hier vorgestellten Phase sehr häufig auf, jedoch oft nur als Nebenprodukt. Die Hauptprodukte variierten dabei je nach Eduktstöchiometrie, meist wurden stabile binäre Lithium- und/oder Calciumgallide erhalten. Trotz vieler Versuche konnte die Phase nie rein erhalten werden. Doch führten die Reihenversuche zusammen mit den DT-Analysen schliesslich zu einer Synthesevorschrift, die einen Anteil von sicher mehr als 50% der neuen Verbindung enthielt. Temperversuche bei aus den DTA's erhaltenen Temperaturen führten nicht zu einer Anreicherung der gewünschten Phase, sondern normalerweise zu einem Abbau mit Bildung von binären Randphasen. Die Verbindung ist nicht luftstabil und zersetzt sich sogar in der Argonatmosphäre der Handschuhbox langsam. Mit Wasser tritt eine heftige Reaktion und starke Gasentwicklung auf.

Eine für die Syntheseveruche dieser Verbindung beispielhafte DTA ist im Kapitel 5.4 ab Seite 96 erschöpfend besprochen, weshalb an dieser Stelle nur eine kurze Zusammenfassung zu finden ist: Die Auswertungen der DT-Analysen zeigten immer viele verschiedene Effekte, die oft keinerlei bekannten binären Phasen zugeordnet werden konnten. Ein vermutlich von der neuen Verbindung herrührender Effekt bei etwa  $500^\circ$  wurde als Schmelzpunkt interpretiert, doch mehrere Temperversuche etwas unterhalb dieser Temperatur waren erfolglos.

Die Pulverdiagramme der Verbindungen enthielten üblicherweise sehr viele Lini-



**Abb. 7.1:** Pulverdiffraktogramme von  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ .

A: Berechnetes Strichdiagramm von  $\text{Li}_2\text{Ga}$ .

B: Gemessenes Pulverdiffraktogramm des Produktes aus Synthese Nr. 23.

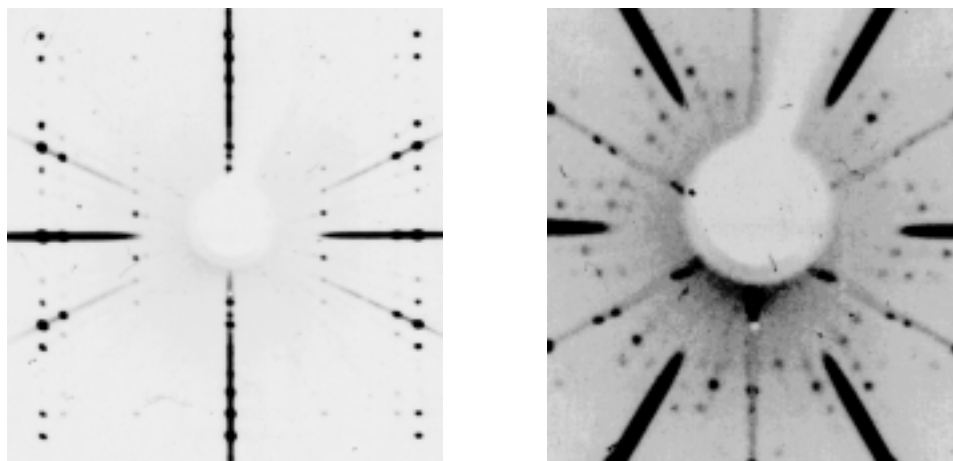
C: Aus den Resultaten der Strukturlösung berechnetes Strichdiagramm.

en, und es konnten, wie der Tabelle auf Seite 95 zu entnehmen ist, oft mehrere binäre Verbindungen sowie die hier vorgestellte Phase identifiziert werden. In Abbildung 7.1 (B) ist das gemessene Pulverdiffraktogramm aus der Synthese mit dem vermutlich höchsten Anteil der neuen Phase dargestellt<sup>1</sup>. Im Diagramm (A) ist das Strichdiagramm von  $\text{Li}_2\text{Ga}$  zu sehen, eine Verbindung, die offensichtlich in der Probe als eines der Hauptprodukte vorliegt. Unterhalb der gemessenen Kurve ist in Diagramm (C) das aus den Daten der vorliegenden Kristallstrukturanalyse berechnete Linienmuster dargestellt.

<sup>1</sup> Der Anteil der neuen Phase wurde nur mit Hilfe der gemessenen Pulverdiffraktogramme optisch bestimmt. Erschwerend dabei war zusätzlich, dass die Hauptpeaks von zwei oft ebenfalls vorhandenen binären Phasen genau beim gleichen  $2\Theta$ -Wert lagen, und deshalb die Intensitäten der Linien der ternären Phase relativ klein waren.

### 7.1.2 Kristallstruktur

Von mehreren Kristallen wurde vorgängig zur Röntgenstrukturmessung auf dem Vierkreisdiffraktometer mit Hilfe von Präzessionsaufnahmen die Qualität bestimmt. Fast alle getesteten Kristalle hatten die Form hexagonaler Plättchen, die Präzessionsaufnahmen zeigten ebenfalls hexagonale Symmetrie. Zusätzlich waren manchmal schwache Überstrukturreflexe sichtbar (vergleiche Abb. 7.2). Schon ohne die Überstrukturreflexe hatte die Verbindung grosse Zellparameter. Wurden die zusätzlichen Reflexe für die provisorische Gitterkonstantenbestimmung ebenfalls benutzt, ergaben sich Achslängen von etwa 31 und 55 Å in einer hexagonalen Metrik.



**Abb. 7.2:** Präzessionsaufnahmen eines Kristalls der Verbindung  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ . Es handelt sich um Ausschnitte aus zwei 0. Schichten, die senkrecht zueinander stehen. Schwach zu sehen sind die Überstrukturreflexe. Das Bild rechts ist etwas stärker vergrößert als die linke Abbildung.

Für die Messung auf dem Vierkreisdiffraktometer wurde dann ein Kristall aus dem Stützpunkt 4 (vgl. Tab. 5.5) ausgewählt, der aufgrund der Präzessionsaufnahmen besonders geeignet erschien. Wegen der durch die Geometrie und die Wellenlänge der Molybdänstrahlung beschränkten Winkelauflösung des Vierkreisdiffraktometers war es leider nicht möglich, die im reziproken Raum sehr dicht beieinanderliegenden Überstrukturreflexe zu messen, man musste sich mit den Haupt-

**Tab. 7.1:** Daten und Messparameter zur Strukturbestimmung von  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ .

Zusammensetzung	$\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$
Formelgewicht [g/mol]	2929.5
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.06 x 0.27 x 0.4
Temperatur [K]	293
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Cmcm$ (Nr. 139)
Gitterkonstanten	a = 9.2656(3)Å b = 16.033(3)Å c = 39.017(3)Å
Zellvolumen [ $\text{Å}^3$ ]	5796.2(9)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte $\rho_{calc}$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	3.535
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	15.91
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer STOE STADI 4
Monochromator; Wellenlänge	Graphit; $\lambda_{MoK\alpha} = 0.71073\text{Å}$
Scanbreite [ $^\circ$ /Schritt] (Schritte)	0.03 (40)
Scanmethode	$\omega$ - $\theta$ -Scan
Messzeit/Reflex [s/Schritt]	0.5 – 2
Absorptionskorrektur	numerisch ( <i>Numabs</i> )
gemessener Winkelbereich [ $2\theta$ ]	$2.09^\circ \leq \theta \leq 25.01^\circ$
Bereich der Indices	$-11 \leq h \leq 5, 0 \leq k \leq 18, -46 \leq l \leq 0$
Anzahl gemessene Reflexe	8770
Anzahl unabhängige Reflexe	2688 ( $R_{int.} = 0.0482$ )
Reflexe mit $F^2 > 4 \sigma(F^2)$	2139
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Shelxl93</i> , vollständige Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Anzahl Daten	2688
Anzahl Parameter	213
Anzahl Parametereinschränkungen	0
F(000)	5330
Wichtungsfaktoren	g = 0.0355; k = 9.3111
GooF für $F^2$ <sup>a</sup>	1.139
R-Werte für $I > 4\sigma(I)$ <sup>a</sup>	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0694
R-Werte für alle Daten <sup>a</sup>	R1 = 0.0588, wR2 = 0.0751
Restelektronendichte [ $\text{e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.707 und -1.909

<sup>a</sup> Für die Definition der Gütefaktoren siehe Kapitel 3.2 ab Seite 63.

struktureflexen begnügen<sup>2</sup>. Zusätzlich störten diese Reflexe auch die Messung der Hauptreflexe, da die Peakprofile durch kleine Überlappungen mit schwachen Nachbarreflexen natürlich trotzdem etwas verfälscht wurden.

Die für die Messung und die Auswertung relevanten Geräteparameter sind in Tabelle 7.1 zu finden. Die bei der Messung gefundenen Zellparameter entsprachen zwar einer hexagonalen Zelle, die Analyse der Reflexe und Auslöschungsbedingungen mit dem Programm *Xprep* [54] ergab aber eine orthorhombische C-zentrierte Zelle, zur Lösung und Verfeinerung der Struktur wurde die Raumgruppe *Cmcm* gewählt. Die Achslängenverhältnisse und auch der Strukturaufbau erklären diese Inkonsistenz zufriedenstellend.

Die weiteren Tabellen 7.2 bis 7.4 geben eine Übersicht über die Ortskoordinaten, ausgewählte Bindungsabstände und die anisotropen Auslenkungsparameter. In der Abstandstabelle sind ausschliesslich die Daten der Koordinationspolyeder zu finden, die prägend für den Strukturaufbau sind. Die Verbindung besteht aus Doppelschichten von verzerrten, lithiumzentrierten Ikosaedern, welche durch Zwischenschichten aus trigonalen, allseits überkappten, von Gallium zentrierten Pyramiden voneinander getrennt werden.

Die Abbildungen 7.3(a) und 7.3(b) zeigen diese beiden Strukturelemente in einer *Ortep*-Darstellung. Es darf allerdings nicht vergessen werden, dass nur gerade die Galliumatome Ga1 bis Ga6 voll besetzt sind, während die anderen Galliumlagen bei der Lösung dieser Subzelle nicht mit Vollbesetzung verfeinert werden konnten. Die Polyeder zweier benachbarter Ikosaeder-Schichten sind jeweils über direkte Bindungen zu einer Doppelschicht verknüpft, in den Schichten hingegen sind sie über ein dreibindiges Galliumatom (Ga5) miteinander verbunden. Dieses Galliumatom ist Teil eines nur zwischen den Ikosaederschichten vorkommenden Strukturmotivs, das in Abbildung 7.4(a) dargestellt ist. Das zentrale Lithiumatom ist

---

<sup>2</sup> Zu einem späteren Zeitpunkt konnten auch die Überstruktureflexe auf einem anderen Messgerät — STOE IPDS — gemessen werden. Genaueres dazu folgt ab Seite 162 in diesem Kapitel.

**Tab. 7.2:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter mit den Standardabweichungen in Klammern sowie die Besetzungsfaktoren für  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ .

Atom	x	y	z	$U_{iso}$ [10·pm <sup>2</sup> ]	Besetzung
Ga1	0	.1662(1)	.3104(1)	12(1)	1
Ga2	-.2494(1)	-.0831(1)	.3103(1)	12(1)	1
Ga3	0	.4997(1)	.4092(1)	11(1)	1
Ga4	0	1/3	.3111(1)	10(1)	1
Ga5	0	0	.4315(1)	18(1)	1
Ga6	.2497(1)	.2501(1)	.4091(1)	12(1)	1
Ga7	-.1504(1)	-.0501(1)	1/4	12(1)	.69(1)
Ga8	0	2/3	.3157(1)	20(1)	.84(1)
Ga9	0	.1689(1)	.4342(1)	15(1)	.69(1)
Ga10	0	2/3	1/4	17(1)	.75(1)
Ga11	0	.4378(1)	.4745(1)	14(1)	.60(1)
Ga12	.1567(1)	.2811(1)	.4746(1)	14(1)	.60(1)
Ga13	.2468(1)	.4155(1)	.4341(1)	16(1)	.70(1)
Ga14	0	.1002(1)	1/4	12(1)	.69(1)
Ga15	0	-.1732(2)	.2116(1)	15(1)	.26(1)
Ga16	.2596(3)	.0866(1)	.2115(1)	14(1)	.25
Ga17	0	.2362(1)	.3701(1)	12(1)	.38(1)
Ga18	.1458(2)	.3819(1)	.3701(1)	12(1)	.39(1)
Ga19	1/2	.1665(5)	.1076(3)	25(2)	.12(1)
Ca1	.2125(1)	.4042(1)	.5360(1)	18(1)	1
Ca2	.2026(2)	.2658(1)	1/4	13(1)	1
Ca3	0	.1394(1)	.6284(1)	14(1)	1
Ca4	0	.4684(1)	1/4	14(1)	1
Ca5	.2091(1)	.0698(1)	.3715(1)	14(1)	1
Ca6	0	.1917(1)	.5360(1)	18(1)	1
Li1	0	.0010(8)	.3066(3)	15(3)	1
Li2	0	.5028(7)	.3335(4)	21(3)	1
Li3	.2559(10)	.2480(5)	.3337(3)	23(2)	1
Li4	0	0	0	37(6)	1
Li5	0	.3326(7)	.4227(4)	14(3)	1

von sechs Calciumatomen verzerrt oktaedrisch koordiniert, zusätzlich sind zwei der Oktaederflächen vom eben erwähnten Ga5 überkappt. Dieses trigonal planare Galliumatom verbindet jeweils drei Ikosaeder, von denen je ein Atom abgebildet ist (Ga9 und Ga13). Diese sechs Atome bilden ein verzerrtes trigonales Antiprisma, was mit den grau eingezeichneten “Bindungen” illustriert ist. Auf der



**Tab. 7.3:** Ausgewählte interatomare Abstände für  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$  mit den Standardabweichungen in Klammern.

Atom	-	Paar	d [pm]	n	Atom	-	Paar	d [pm]	n
Ga10	-	Ga8	256.3(1)	2	Li1	-	Ga1	265.3(13)	
	-	Ga15	297.3(4)	2		-	Ga2	268.0(7)	2
	-	Ga16	297.7(3)	4		-	Ga14	272.0(14)	
	-	Ca4	317.9(2)			-	Ga7	273.6(12)	2
	-	Ca2	318.1(2)	2		-	Ga16	285.8(8)	2
	-	Li3	418.0(9)	4		-	Ga15	288.1(14)	
	-	Li2	418.7(9)	2		-	Ca5	337.5(11)	2
Ca2	-	Ga10	318.1(2)		-	Ca3	339.2(14)		
	-	Ga4	322.3(1)	2	Li4	-	Ga5	267.2(1)	2
	-	Ga7	325.0(2)			-	Ca6	337.9(2)	2
	-	Ga14	325.2(2)			-	Ca1	338.0(1)	4
	-	Ga16	328.4(3)	2		-	Ga9	373.2(1)	2
	-	Ga15	328.5(2)	2	-	Ga13	373.39(8)	4	
	-	Li3	331.3(11)	2	Li5	-	Ga17	256.9(14)	
	-	Ga2	340.7(1)	2		-	Ga18	258.0(12)	2
	-	Ga1	340.9(1)	2		-	Ga12	262.3(12)	2
	-	Ca4	375.2(2)			-	Ga11	263.2(14)	
-	Ca2	375.5(3)		-		Ga9	266.2(12)		
-	Ga8	408.5(1)	2	-		Ga13	268.2(6)	2	
Ca4	-	Ga10	317.9(3)		-	Ga6	271.7(6)	2	
	-	Ga4	322.2(2)	2	-	Ga3	273.2(12)		
	-	Ga7	325.3(1)	2					
	-	Ga16	328.8(3)	4					
	-	Li2	330.6(16)	2					
	-	Ga2	340.78(8)	4					
	-	Ca2	375.2(2)	2					
	-	Ga8	408.3(2)	2					

anderen Seite jeder Ikosaederschicht wird die Verbindung zur Zwischenschicht durch Li1 realisiert. Wie Abbildung 7.4(b) zeigt, ist diese Lithiumposition auf einer Seite von einem Ikosaederfragment umgeben, welches schon zur Zwischenschicht gehört, auf der gegenüberliegenden Seite koordinieren drei Calciumatome (Ca5 und Ca3). Die Calciumlagen liegen noch in der Ikosaederschicht, wohingegen das Ikosaederfragment Teil der Zwischenschicht ist.

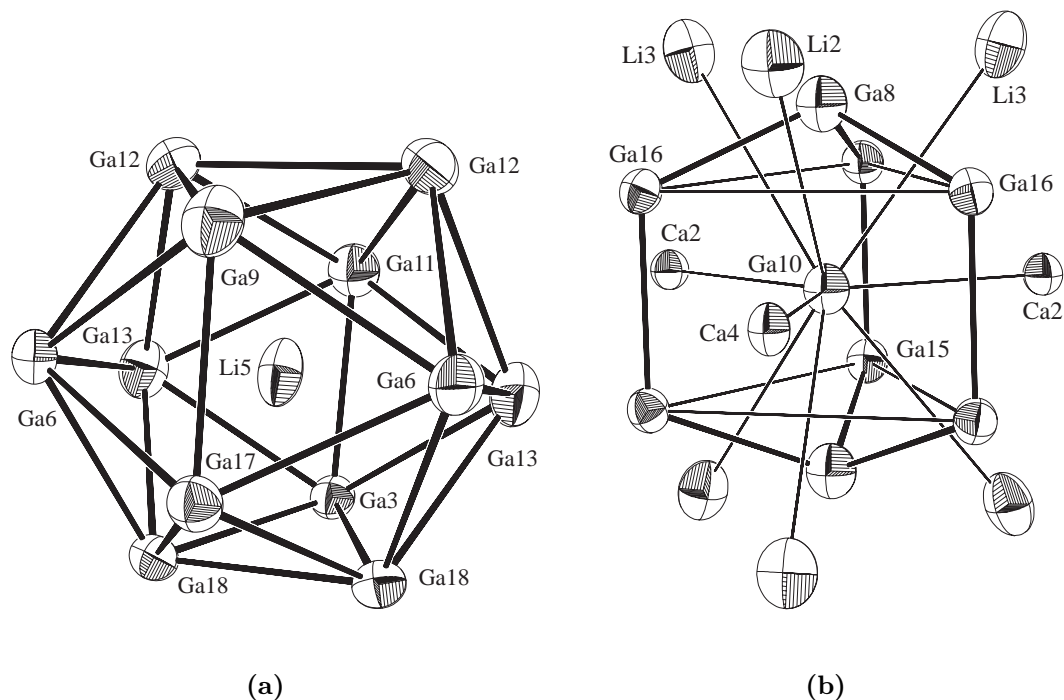
Schliesslich wird in den Abbildungen 7.5(a) und 7.5(b) noch die Umgebung der beiden in der Zwischenschicht liegenden Calciumatome (Ca2 und Ca4) erläutert.

**Tab. 7.4:** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter mit den Standardabweichungen in Klammern für  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ . Die Definition der  $U_{ij}$  ist auf Seite 63 zu finden. Alle Werte haben die Einheit  $10\text{-pm}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ga1	14(1)	11(1)	11(1)	0	0	-3(1)
Ga2	11(1)	14(1)	12(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
Ga3	12(1)	10(1)	12(1)	0	0	1(1)
Ga4	10(1)	10(1)	11(1)	0	0	0(1)
Ga5	15(1)	15(1)	23(1)	0	0	0(1)
Ga6	10(1)	12(1)	13(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
Ga7	12(1)	16(1)	9(1)	-3(1)	0	0
Ga8	18(1)	20(1)	23(1)	0	0	0(1)
Ga9	14(1)	10(1)	20(1)	0	0	1(1)
Ga10	15(1)	16(1)	19(1)	0	0	0
Ga11	15(1)	14(1)	13(1)	0	0	-2(1)
Ga12	13(1)	16(1)	12(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
Ga13	12(1)	15(1)	20(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
Ga14	17(1)	10(1)	9(1)	0	0	0
Ga15	15(2)	14(2)	16(2)	0	0	2(1)
Ga16	12(1)	14(1)	14(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
Ga17	12(1)	13(1)	11(1)	0	0	-1(1)
Ga18	13(1)	13(1)	11(1)	0(1)	1(1)	0(1)
GA19	19(2)	15(2)	42(2)	0	0	-4(5)
Ca1	20(1)	16(1)	18(1)	4(1)	-3(1)	-2(1)
Ca2	12(1)	13(1)	14(1)	1(1)	0	0
Ca3	12(1)	16(1)	14(1)	0	0	1(1)
Ca4	10(1)	13(1)	17(1)	0	0	0
Ca5	13(1)	13(1)	15(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
Ca6	12(1)	22(1)	19(1)	0	0	5(1)
Li1	18(6)	26(6)	3(7)	0	0	-4(5)
Li2	24(7)	11(5)	29(9)	0	0	-6(6)
Li3	20(5)	16(4)	33(7)	3(3)	-4(5)	3(4)
Li4	41(9)	54(9)	17(9)	0	0	9(1)
Li5	9(6)	10(5)	22(8)	0	0	-1(5)

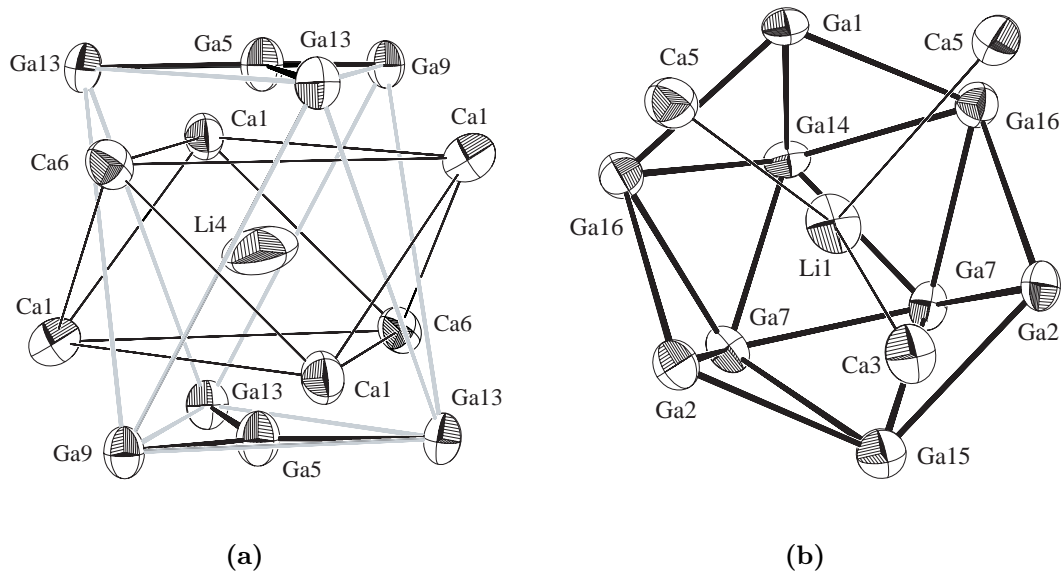
Diese beiden Atome überkappen, wie auch schon in Abbildung 7.3(b) zu sehen ist, die Seitenflächen des von Ga10 zentrierten trigonalen Prismas, diese Flächen sind durch graue transparente Rechtecke angedeutet. Zwei Ca2- und ein Ca4-Atom sind in einem Dreieck angeordnet und käfigartig von Gallium und Lithium um-

geben. Auch hier erinnert die Galliumverknüpfung an Ikosaederfragmente. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Ca4–Umgebung in einem eigenen Bild dargestellt. Wie man aus der Atombenennung ersehen kann, passt dieses Fragment aber exakt an die zum Betrachter hin offene Ca2–Umgebung. Die beiden Calciumpositionen liegen in einer Spiegelebene, senkrecht durch das Zentrum des von Ihnen gebildeten Dreiecks scheint eine dreizählige Drehachse zu gehen. Die Ähnlichkeit der Koordination der beiden Calciumlagen kann auch mit den Daten aus Tabelle 7.3 überprüft werden. Man sieht dabei, dass nicht nur die Abstände praktisch übereinstimmen, sondern auch die Anzahl und Art der Nachbarn.



**Abb. 7.3:** Ortep-Bilder von ausgewählten Ausschnitten der Verbindung  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ . Dargestellt sind Ellipsoide für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit. (a) zeigt das von Li5 zentrierte Ikosaeder, während in (b) die Koordination um Ga10 zu sehen ist.

Nach der bilderreichen Besprechung der einzelnen Koordinationspolyeder folgt nun das Zusammensetzen der Strukturelemente zu einem Ganzen. Hierzu wurden mit COLTURE Abbildungen erstellt, die jeweils die ganze Elementarzelle zeigen, wobei nicht vollständig in der Einheitszelle liegende Ikosaeder ergänzt wurden.

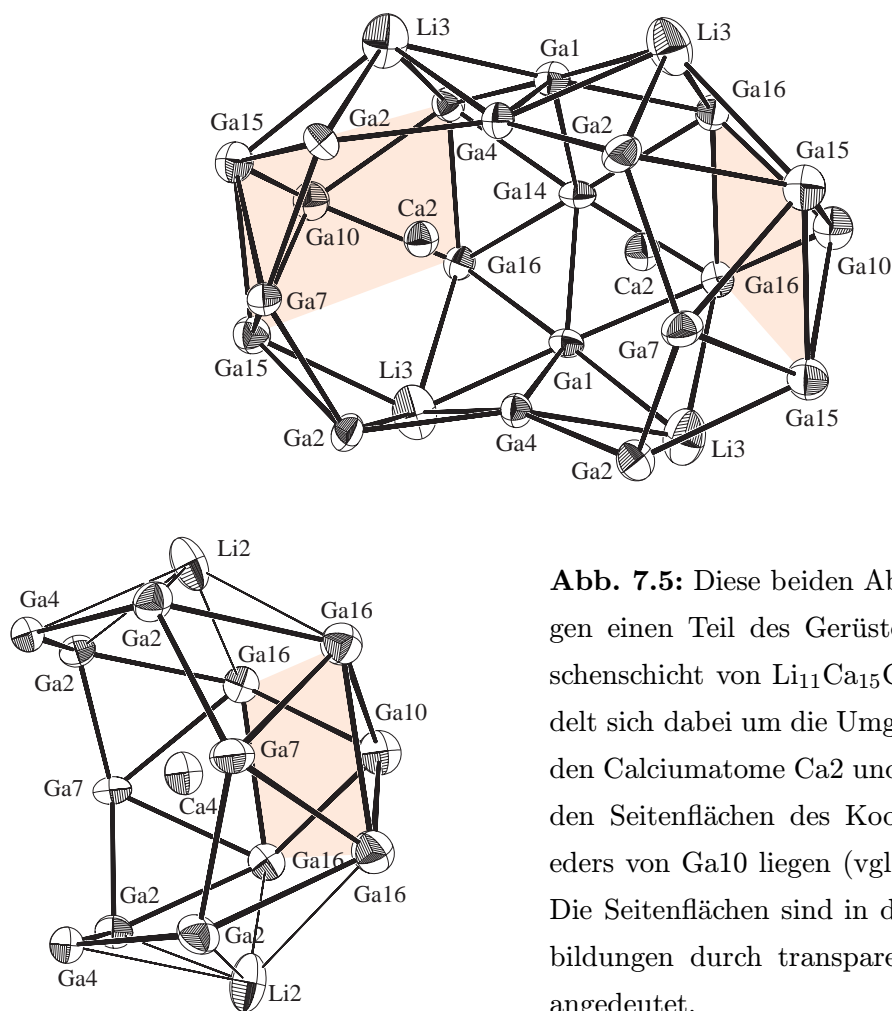


**Abb. 7.4:** Ortep-Bilder von ausgewählten Ausschnitten der Verbindung  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ . Dargestellt sind Ellipsoide, die einer 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit entsprechen. (a) zeigt das von Li4 zentrierte Calciumoktaeder, aus der Ikosaederdoppelschicht, während in (b) die Koordination um Li10 abgebildet ist. Die Calciumatome in (b) sind noch Teil der Ikosaederschicht, die Galliumatome hingegen gehören zur Zwischenschicht.

Abbildung 7.6 zeigt drei entlang der Achse orientierte Ansichten der Verbindung, während in Abbildung 7.7 eine orthographische Projektion der leicht gedrehten Einheitszelle zu sehen ist.

Zunächst fällt auf, dass die polyedrischen Bauelemente der Ga-Teilstruktur in Dreierschichtblöcken angeordnet sind, die aus zwei Ikosaeder- und einer Zwischenschicht bestehen (vgl. Abb. 7.6). In jedem dieser Blöcke tritt eine ABC-Stapelung der Schichten nach dem Muster der kubisch dichtesten Kugelpackung auf. Die “kleine” Elementarzelle enthält zwei dieser Dreierblöcke.

In diesen tritt wiederum eine typische Verteilung der elektropositiven Komponenten auf: Lithium ersetzt z. T. Gallium auf Gerüstpositionen, während Calcium ausschliesslich bestimmte kationische Lagen besetzt. Des weiteren ist die Ca-Häufigkeit in den Ikosaederschichten relativ gering, in der offenen Schicht aber hoch. Offenbar unterscheiden sich die Schichttypen generell durch ihre Valenz-



**Abb. 7.5:** Diese beiden Abbildungen zeigen einen Teil des Gerüsts in der Zwischenschicht von  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ . Es handelt sich dabei um die Umgebung der beiden Calciumatome  $\text{Ca}_2$  und  $\text{Ca}_4$ , die über den Seitenflächen des Koordinationpolyeders von  $\text{Ga}_{10}$  liegen (vgl. Abb. 7.3(b)). Die Seitenflächen sind in den beiden Abbildungen durch transparente Rechtecke angedeutet.

elektronenkonzentration. Unter Berücksichtigung der bereits erwähnten früheren Untersuchungen von Häussermann und Nesper über Aluminide bzw. Wengert und Nesper über Silicide scheint doch ziemlich klar zu sein, dass die offene Zwischenschicht relativ elektronenreich und die Ikosaederschichten elektronenärmer sind. Dabei agiert das stärker elektronenschiebende Calcium wie in Zintlphasen und erzeugt offene, Pseudoelement-artige Ga-Teilstrukturen. Diese zeigen auffällige Ähnlichkeiten z. T. mit bereits besprochenen binären Galliden (vgl.  $\text{Mg}_2\text{Ga}_5$ , Umgebung der (2b)Ga-Atome, Abbildung 4.3(e)), aber auch mit Siliciden. So ist das zentrale Fragment der offenen Ga-Teilstruktur eine Einheit, die geometrische Beziehungen mit den Si-Strukturen im  $\text{ThSi}_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{Eu}_3\text{Si}_7$  [154] und  $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$  [45] (Abb. 2.12) zeigt. Diese Vermutungen werden gestützt durch Gitterenergieberech-

nungen, die negative Ladungen vor allem auf den in der Zwischenschicht liegenden Galliumatome zeigen, wohingegen die in den Ikosaedern liegenden Ga-Positionen sich durch einen leichten Elektronenmangel auszeichnen.

Allerdings müssen lokal unterschiedliche Ausprägungen dieser Teilstruktur existieren, weil einige Ga-Positionen Mischbesetzung mit Lithium zeigen.

In den Ikosaederschichten ist Gallium vornehmlich von Lithium koordiniert und zwar sowohl über Positionen, die zur Ga-Teilstruktur gehören (wiederum Mischbesetzung) als auch solche, die nicht zum Ikosaederverband gehören und ausschliesslich von Li besetzt sind. Diese Schichten sind elektronenärmer. Das kommt schon durch die Art der Ga-Verknüpfung — Ikosaeder gegenüber offenem Gerüst — zum Ausdruck. Ausserdem belegen zahlreiche neuere Ergebnisse, dass Lithium deutlich weniger stabilisierend auf anionische Gerüste wirkt als die zweiwertigen Erdalkalimetallatome. Calcium überträgt also mehr Ladung und stabilisiert diese gleichzeitig auch gut. Die Struktur kann tatsächlich im Sinne von mehr oder weniger stark Elektronen-dotierten anionischen Galliumnetzen verstanden werden <sup>3</sup>.

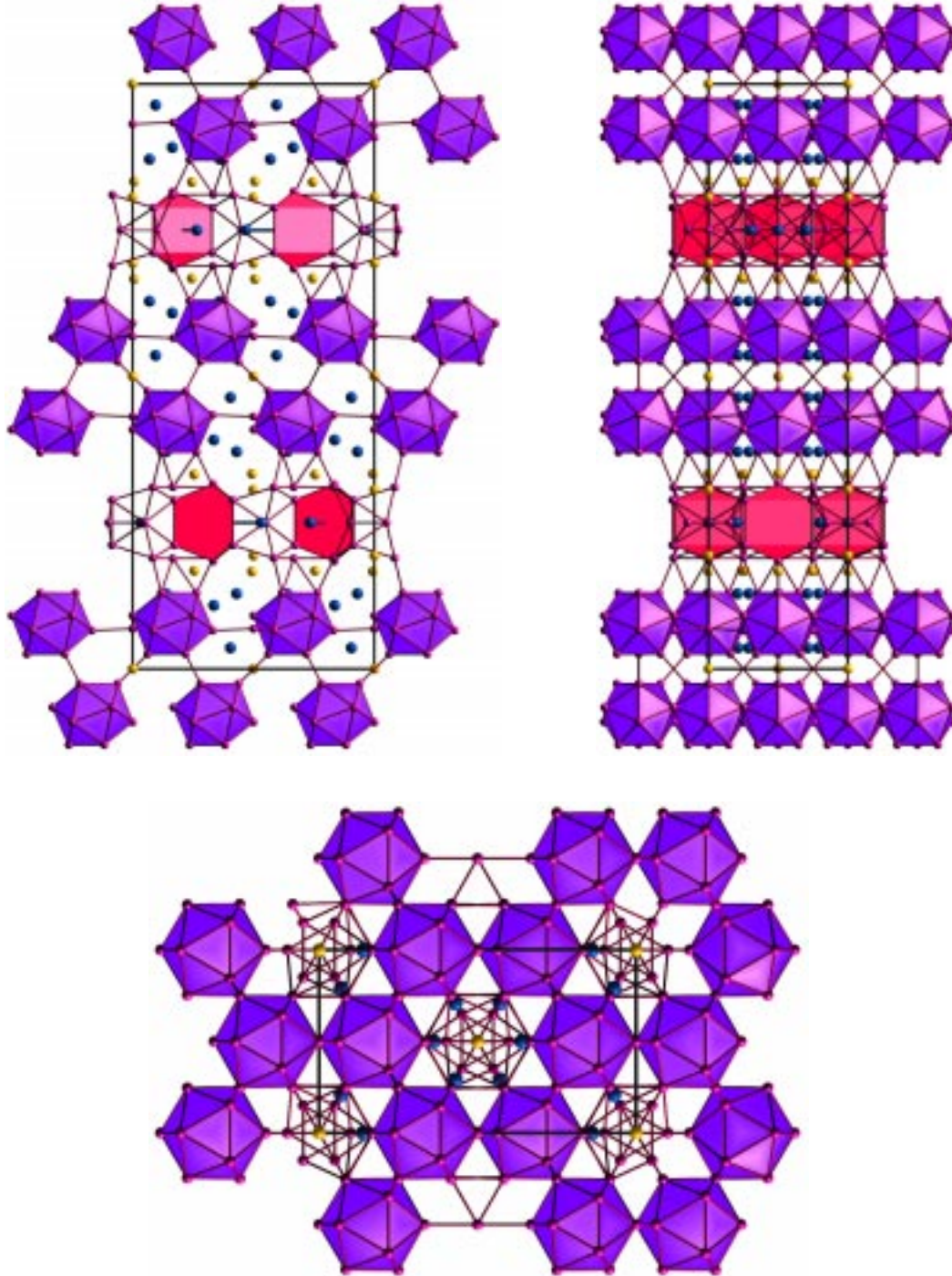
### 7.1.3 Überstruktur von $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$

Die schon bei den ersten Präzessionsaufnahmen der Verbindung festgestellten Überstrukturreflexe waren bei weiteren Synthesen reproduzierbar, was bedeutet, dass die in den vorherigen Abschnitten beschriebene Struktur nur eine Substruktur ist. Die vielen unterbesetzten Galliumatome sind Beleg dafür. Man muss davon ausgehen, dass Gallium mit Lithium Mischbesetzungen ausbildet, die sich in der Subzelle zu scheinbar unterbesetzten Ga-Positionen mitteln. Ermutigend war aber, dass in Ga- und Li-Anteile aufgespaltene Besetzungsfaktoren in zwölfteleinheiten zerlegbar sind, also mit der Überstrukturzelle kommensurabel sein können.

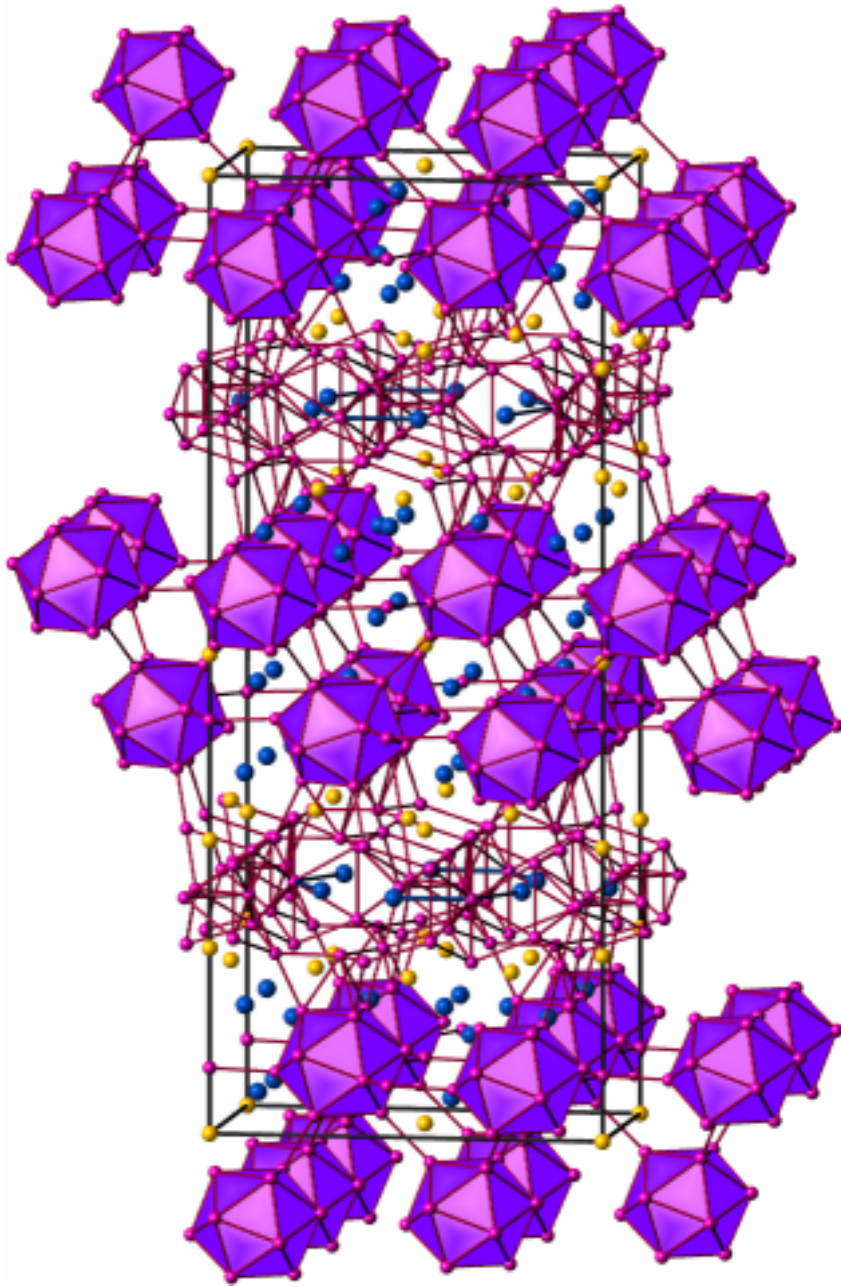
Aus diesen Gründen wurde ein Kristall der Verbindung auf dem Scanner STOE

---

<sup>3</sup> Der Halbleiterphysiker würde die Abfolge vielleicht p-n-Quantenschichten nennen [155].



**Abb. 7.6:** COLTURE-Bilder der Einheitszelle von  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ . Blickrichtung ist (100) oben links, (010) oben rechts und (001) in der unteren Abbildung. Calcium ist blau, Gallium pink und Lithium gelb dargestellt.



**Abb. 7.7:** Perspektivische Darstellung der Einheitszelle von  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ .

IPDS mehrmals gemessen. Für die Messung selbst mussten schon mehrere Einschränkungen in Kauf genommen werden. Wegen der grossen Gitterkonstanten musste die Detektorplatte soweit wie möglich vom Kristall entfernt positioniert werden, damit eine gute Auflösung der reziproken Gitterpunkte gewährleistet war. Aufgrund der Geometrie der Messapparatur und des Braggschen Gesetzes ist dann aber die Messung von Hochwinkelreflexen nicht mehr möglich, die für



eine gute Strukturanalyse immer von Vorteil ist. Des weiteren musste der Kristall zweimal gemessen werden, da die Auswertungssoftware von STOE nur Reflexintensitäten bis 65536 berücksichtigt. Es war also notwendig, in einer ersten Messung eine sehr kurze Belichtungszeit zu wählen, um die Hauptstruktureflexe möglichst vollständig zu erhalten, ohne dass Überbelichtungen entstanden. Die nachfolgende zweite Messung diente der Aufnahme der schwachen Überstrukturreflexe, hier wurde jedes Bild fünfmal länger belichtet. Mit einem zum Auswertungspaket gehörenden Programm war es möglich, die beiden Datensätze nach der Integration der Reflexintensitäten mit Hilfe von gemeinsamen Reflexen zu skalieren und zusammenzufassen. Auf diese Weise wurden 68161 Reflexe erhalten, in der Raumgruppe  $Pm$  haben die unabhängigen 35487 Reflexe einen internen R-Wert von 0.0831.

Eine interessante Tatsache ist, dass bei der Bestimmung der Gitterkonstanten mit Hilfe von Orientierungsaufnahmen keine hexagonale Zelle gefunden wurde. Wie schon erwähnt, wurde ja ursprünglich wegen den Präzessionsaufnahmen angenommen, es würde sich um eine hexagonale Zelle handeln. Die Analyse der Auslöschungen ergab dann für die kleine Zelle eine orthorhombische Raumgruppe, weshalb vermutet wurde, dass wenigstens die Überstruktur hexagonal sei. Die Auswertungssoftware von STOE schlug aber ebenfalls eine orthorhombische Metrik vor, mit den provisorischen Gitterkonstanten von 31.967, 38.901 und 55.351 Å, also eine Verdoppelung der b-Achse und eine Versechsfachung der a-Achse. Diese Elementarzelle ist mit einem Volumen von fast 70'000 Å<sup>3</sup> eine der grössten bei intermetallischen Phasen je gefundenen.

### Test der Qualität des Datensatzes

Es wurde zuerst versucht, die Qualität des Datensatzes zu testen. Dazu wurden diverse kleine Programme geschrieben, die zur Manipulation der Reflexdaten und zur Expandierung der Ortskoordinaten der Atome der kleinen Einheitszelle in die Superzelle dienten. Nachdem aus dem Messdatensatz durch Reduzierung auf

die Hauptstruktureflexe ein neuer Datensatz erzeugt worden war<sup>4</sup>, sollte damit die schon mit Hilfe des Vierkreisdatensatzes gelöste Struktur ebenfalls verfeinert werden können. Dies klappte nach dem Ausmerzen einiger Fehlerquellen recht gut. Doch erst, nachdem der kombinierte Scannerdatensatz ebenfalls mit einer numerischen Absorptionskorrektur auf der Basis der vermessenen Kristallflächen korrigiert worden war, konnte der interne R-Wert des Scannerdatensatzes als gut bezeichnet werden. Nachdem die Reflexe des korrigierten Datensatzes wiederum konvertiert worden waren, konnte mit dem aus der Vierkreismessung erhaltenen Strukturmodell als Start für die Verfeinerung die gleichen Gütefaktoren erhalten werden, wie mit den Reflexintensitäten der Vierkreisdiffraktometermessung. Deshalb durfte angenommen werden, dass die Messung auf dem Scanner und die Kombination der skalierten Reflexe richtig vorgenommen wurden.

### Auswertung

In einem ersten Durchgang wurde versucht, die Struktur auf dem üblichen Weg zu verfeinern, das heisst, zuerst wollte man mit direkten Methoden ein Startmodell finden, das danach mit Differenzfouriermethoden verfeinert werden konnte. Wie vermutet, war dieser Ansatz nicht praktikabel, da die Zelle und die Pseudosymmetrie einfach zu gross waren<sup>5</sup>.

### Expandieren der kleinen Zelle

Als Startwerte für die Ortskoordinaten der Atome in der grossen Zelle konnten natürlich die Positionen aus der kleinen Einheitszelle dienen. Ein Modell auf der

---

<sup>4</sup> Dies wurde erreicht, indem alle  $hkl$ -Tripel, die nicht ganzzahlig ohne Rest durch die Faktoren 2 (a-Achse der grossen Zelle), beziehungsweise 6 (c-Achse der grossen Zelle) teilbar waren, aus dem Datensatz entfernt wurden. Danach wurden noch die Achsen permutiert, so dass sie mit denjenigen der kleinen Zelle übereinstimmten.

<sup>5</sup> Bevor der Datensatz auf diese Weise getestet werden konnte, mussten auch noch *shexls* und *shexl* angepasst werden, um die grossen Datenmengen auch bearbeiten zu können.

Basis der Besetzungsfaktoren wurde erarbeitet, dass die Zuordnung von Lithium und Gallium der mischbesetzten Lagen ermöglichen sollte (vgl. nächstes Kapitel). Um die Atompositionen alle zu ermitteln wurden zuerst alle Atomlagen in der kleinen Zelle mit Hilfe der Symmetrieoperationen der Raumgruppe  $Cmcm$  erzeugt. Danach wurde die Zelle in a-Richtung versechsfacht und in b-Richtung verdoppelt, wobei alle Atome mehrmals erzeugt wurden. Diese Vervielfachung konnte mit dem Programm *struktur* bequem vorgenommen werden, indem der Inhalt der Elementarzelle einfach sechs mal in a-, beziehungsweise zwei mal in b-Richtung der alten Zelle erzeugt wurden, und danach alle Atompositionen abgespeichert wurden. Mit einem kurzen Programm wurden dann aus den im vorherigen Schritt erzeugten Atompositionen in kartesischen Koordinaten wieder fraktionale Koordinaten für die Superzelle berechnet.

Natürlich werden mit der beschriebenen Methode nicht nur kristallographisch verschiedene Atome generiert, sondern alle in der grossen Zelle auftretenden Lagen; es konnte also mit COLTURE leicht überprüft werden, ob die Konvertierung richtig und vollständig geklappt hatte. Vor dem Start der Verfeinerung mussten dann alle Atomlagen kontrolliert, und infolge Symmetrieäquivalenz mehrfach auftretende Atome aus der Datei entfernt werden. Zu diesem Zweck wurde wiederum ein kleines Hilfsprogramm erstellt, dass in Abhängigkeit der Symmetrieoperationen der gewählten Raumgruppe den Datensatz auf die kristallographisch unabhängigen Atome reduziert. Auch dieser Schritt konnte mit COLTURE visuell kontrolliert werden.

### Struktur-Modell

Um ein vernünftiges Startmodell der Lithium- und Galliumlagen für die unter- oder mischbesetzten Galliumpositionen zu erhalten wurde, wie schon erwähnt, von den aus der Verfeinerung der kleinen Zelle erhaltenen Werte für die Besetzungsfaktoren ausgegangen. Weitere Randbedingungen waren die Faktoren 2 und 6 der Achsenvervielfachung. Damit wurden die in Tabelle 7.5 aufgelisteten

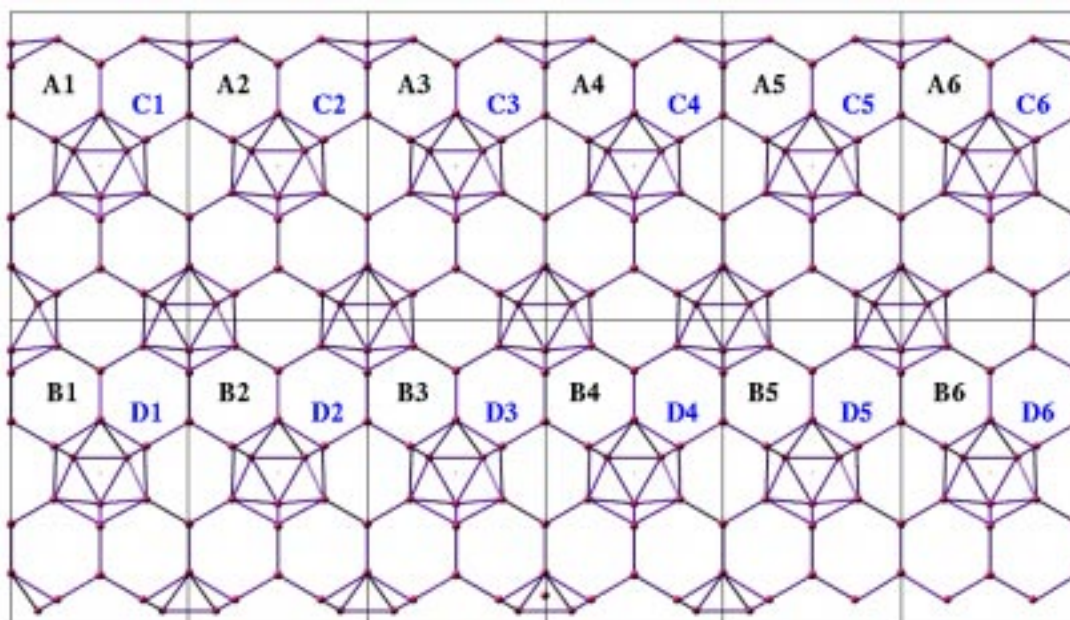
Ga/Li-Verhältnisse für ausgewählte Galliumlagen zugeordnet. Die letzten sieben Atome in der Liste wurden vernachlässigt, es wurde angenommen, dass es sich dabei nur um Unterbesetzungen, nicht um Mischbesetzungen handelt.

**Tab. 7.5:** Atome, Besetzungsfaktoren und auf grund der Besetzung zugeordnetes Lithium/Gallium-Verhältnis für die Überstruktur von  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ .

Atom	x	y	z	Zähligkeit	Besetzung	Ga/Li-Verhältnis
Ga7	-.1504	-.0501	1/4	2	.69	8/4
Ga14	0	.1002	1/4	4	.69	8/4
Ga8	0	2/3	.3157	2	.84	10/2
Ga10	0	2/3	1/4	4	.75	10/2
Ga15	0	-.1732	.2116	2	.26	2/10
Ga16	.2596	.0866	.2115	1	.25	2/10
Ga9	0	.1689	.4342	2	.69	sof
Ga11	0	.4378	.4745	2	.60	sof
Ga12	.1567	.2811	.4746	1	.60	sof
Ga13	.2468	.4155	.4341	1	.70	sof
Ga17	0	.2362	.3701	2	.38	sof
Ga18	.1458	.3819	.3701	1	.39	sof
Ga19	1/2	.1665	.1076	2	.12	sof

Dann wurde ausgehend von der verzwölfachten Elementarzelle eine Ikosaederschicht betrachtet. Es wurde versucht, die Positionen der in Tabelle 7.5 tabellierten Atome im entsprechenden Verhältnis so mit Gallium oder Lithium zu besetzen, dass jeweils eine vernünftige chemische Umgebung zustande kam. Dazu wurde die Superzelle in einer Projektion dargestellt, die in Abbildung 7.8 zu sehen ist. In dieser Darstellung wurden noch keine Zuordnungen der Gallium- und Lithiumatome vorgenommen. Die Zelle wurde aber in 24 Teilzellen aufgeteilt. In a- und c-Richtung entspricht die Aufteilung der vermuteten Verdoppelung, beziehungsweise Versechsfachung der kleinen Einheitszelle, die b-Achse hingegen, die ja der c-Achse der ursprünglichen Zelle entspricht, wurde zweigeteilt. Damit eine Zuordnung von Gallium oder Lithium vorgenommen werden konnte, wurden diese Teilzellen mit A1–A6 oder B1–B6 bezeichnet, wenn sie auf der Höhe 1/4 liegen, und mit C1–D6 für die Höhe 3/4 der alten c-Achse. Diese Benennung ist

in der erwähnten Abbildung ebenfalls zu sehen.



**Abb. 7.8:** Projektion der verzwölfachten Elementarzelle der Verbindung  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ . Die Nummerierung der Subzellen bezieht sich auf die in Tabelle 7.6 angegebenen Teile der Struktur.

In Abbildung 7.9 wurden die Atome, die bei der Erstellung des Modells berücksichtigt wurden, gekennzeichnet und benannt. Mit Hilfe der Buchstaben a–f wurden die sechs in Tabelle 7.5 oben zu findenden Atome kodiert, Grossbuchstaben stehen für eine vollbesetzte Galliumlage, Kleinbuchstaben für eine vollbesetzte Lithiumlage. Wenn beispielsweise der Besetzungsfaktor von Ga7 betrachtet wird, so entspricht dieser etwa  $2/3$  einer vollbesetzten Lage. Für eine verzwölfachte Zelle kann dies mit einer Verteilung von acht Gallium- und vier Lithiumatomen auf diese kristallographische Lage erreicht werden. Die Verteilung muss auf vernünftigen chemischen Annahmen beruhen und sollte bei der Aufaddierung der Lagen mit dem Besetzungsfaktor in der kleinen Zelle übereinstimmen. Strukturchemischer Ausgangspunkt für die Modellentwicklung war, dass:

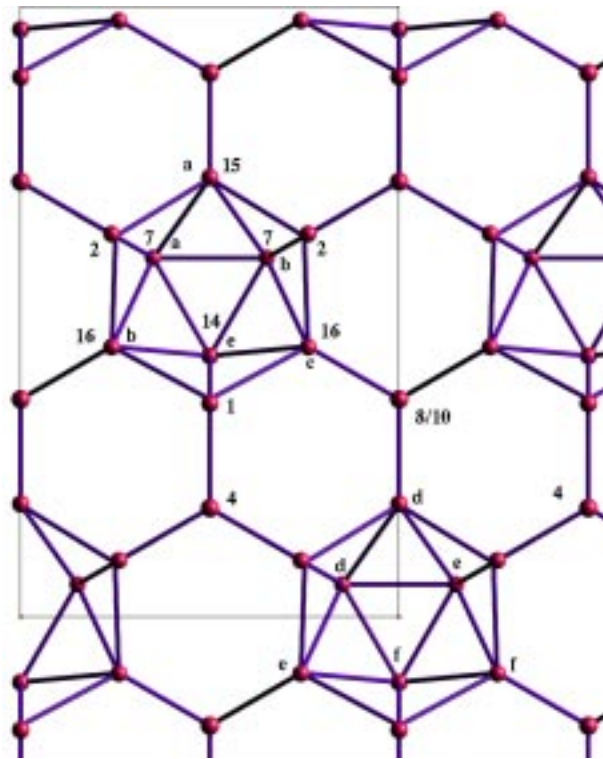
1. Gallium- durch Lithiumatome und umgekehrt koordiniert sein müssen.  
Als Startnetz wurde das offene, relativ elektronenreiche Ga-Netz in  $z = \frac{1}{4}$

bzw.  $z=\frac{3}{4}$  ausgewählt. Gerade hier sollten lokale elektrostatische Kompensationen am besten vorhersagbar sein. Wurde also eine der mischbesetzten Ga-Positionen in einer der zwölf Subzellen als Lithium definiert, so müssen die benachbarten Lagen durch Gallium besetzt sein und umgekehrt.

2. Aus den extremen Mischbesetzungen wie bei Ga<sub>8</sub>/Ga<sub>10</sub> mit Gallium:Lithium = 10:2 können Startmuster gewählt werden, weil nur zwei Li-Besetzungen pro Superzelle und Schicht möglich sind. Das Entwickeln der weiteren Umgebung zeigte schnell, welche Fortpflanzungsmöglichkeiten existieren und dass deren Zahl ziemlich klein ist.
3. Es wurde auch schnell klar, dass die meisten dieser Schichtmodelle orthorhombische Symmetrie haben. Die Lauesymmetrie des Datensatzes scheint aber eher monoklin zu sein. Deshalb wurde ein monoklines Muster gesucht und nur eines gefunden.
4. Da die Zellkonstanten pseudoorthorhombisch sind, wurden die offenen Ga-Schichten in  $z=\frac{1}{4}$  und  $z=\frac{3}{4}$  so aufeinandergelegt, dass sich die möglichen monoklinen Verzerrungen kompensieren müssten.

Der maximale Ladungsübertrag für Li<sub>11</sub>Ca<sub>15</sub>Ga<sub>32.3</sub> von 1.28 Elektronen pro Gallium wäre durchaus ausreichend, wenn man bedenkt, dass die Ikosaederschichten elektronenarm sind. Ausgehend von einer geordneten Verteilung in den offenen Ga-Schichten sollten die Phasen der Überstrukturreflexe so weit bestimmt sein, dass ein vorsichtiges Verfeinern der Besetzungsparameter der Li/Ga-Positionen in den Ikosaederschichten möglich sein sollte.

Alle bisher erwähnten Vorgaben und Annahmen führten schliesslich zu einer provisorischen Gallium/Lithium-Verteilung, die in Tabelle 7.6 einzusehen ist. In Abbildung 7.10 wurde dies grafisch dargestellt. Leider ist wegen der Projektion der Aufbau des dreidimensionalen Netzes schlecht sichtbar, der Betrachter sollte sich bewusst sein, dass es sich um eine Projektion mehrerer Ikosaederschichten pro Elementarzelle handelt. Ein Vergleich der beiden Abbildungen 7.8 und 7.10 ist



**Abb. 7.9:** Atombezeichnungen für das Modell der Überstruktur von  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$ . Diese werden in Tabelle 7.6 benutzt, um die Verteilung von Lithium und Gallium auf die hier mit a–f bezeichneten Lagen darzustellen. Zum besseren Verständnis sind auch noch die Atombenennungen aus der Strukturlösung der kleinen Zelle angegeben. Zu sehen ist die linke obere Ecke der Superzelle, deren Projektion in Abb. 7.8 dargestellt ist.

sicher hilfreich, da im ersten Bild die Ikosaeder noch vollständig zu sehen sind. Im zweiten Bild sind nur noch die auch aufgrund des Modells vorhandenen Gallium–Gallium–Bindungen eingezeichnet.

### Verfeinerung und auftretende Probleme

Mit dem beschriebenen Modell als Basis wurde dann von Neuem versucht, die Struktur zu verfeinern. Dazu mussten, wie schon erwähnt, die symmetrieäquivalenten Atome, die bei der Expandierung der kleinen Zelle erzeugt wurden, in Abhängigkeit der Raumgruppe gesucht und gelöscht werden. Sowohl das obige Modell wie auch die Analyse der Auslöschungsbedingungen deuteten auf die

**Tab. 7.6:** Lithium/Gallium-Verteilung für einige der unterbesetzten Galliumlagen im Überstrukturmodell von  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32,3}$ . Grossbuchstaben stehen für eine vollbesetzte Galliumposition, Kleinbuchstaben für eine Lithiumlage. Die Benennung der Sektoren A1–D6 ist Abbildung 7.8 grafisch dargestellt.

**Schicht  $z=1/4$**

Atom	Ga / Li	A1 B1	A2 B2	A3 B3	A4 B4	A5 B5	A6 B6
Ga7/14	8 / 4	abCDEF ABCdEf	AbcdeF ABCDEF	aBcDef ABCDEF	ABCdEf abCDEF	ABCDEF AbcdeF	ABCDEF aBcDef
Ga8/10	10 / 2	aB AB	Ab AB	AB AB	AB aB	AB Ab	AB AB
Ga15/16	2 / 10	Abcdef abcdEf	abCDef abcdeF	aBcdeF abcdeF	abcdEf AbcdeF	abcdeF abCDef	abcdeF aBcdeF

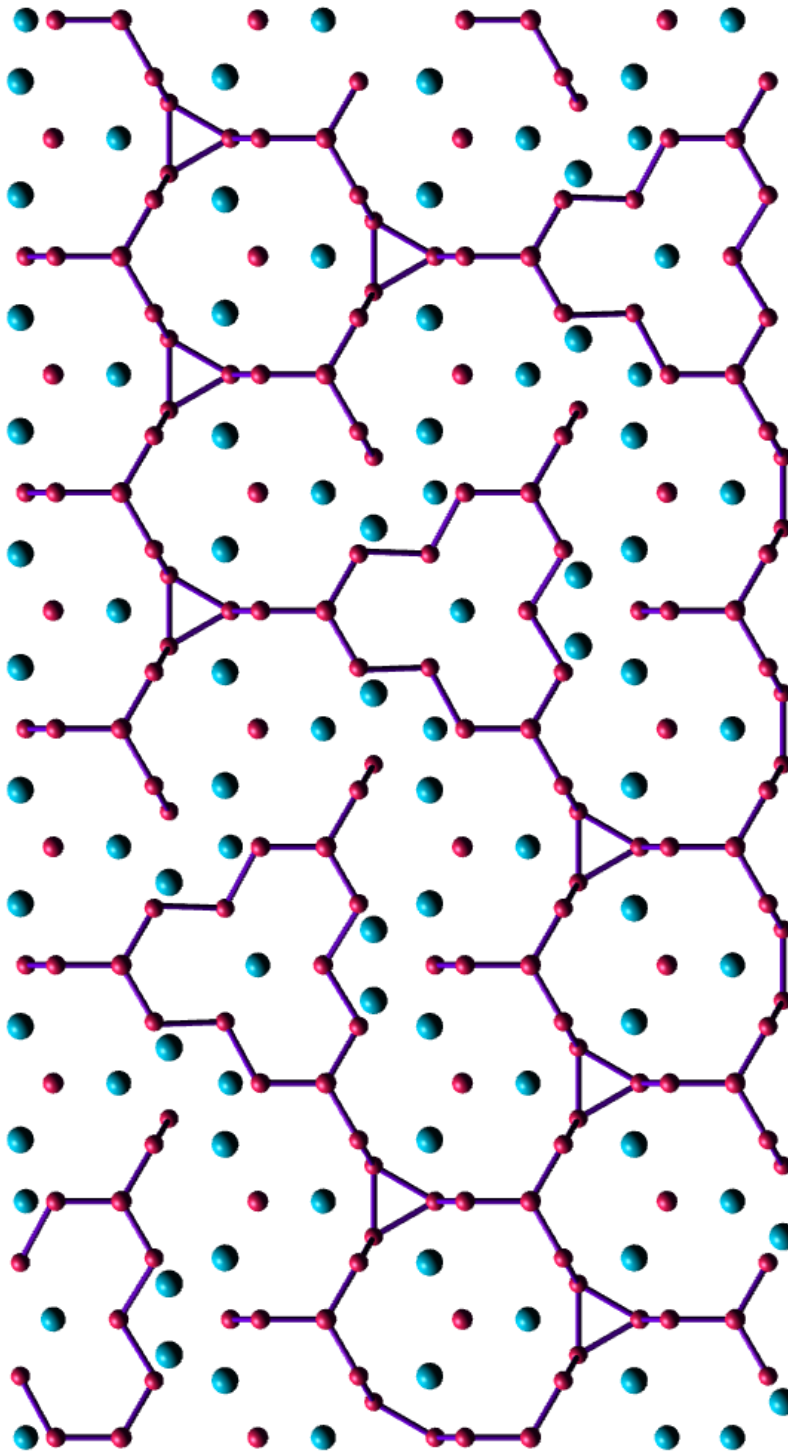
**Schicht  $z=3/4$**

Atom	Ga / Li	C1 D1	C2 D2	C3 D3	C4 D4	C5 D5	C6 D6
Ga7/14	8 / 4	ABCdEf abCDEF	ABCDEF AbcdeF	ABCDEF aBcDef	abCDEF ABCdEf	AbcdeF ABCDEF	aBcDef ABCDEF
Ga8/10	10 / 2	AB aB	AB Ab	AB AB	aB AB	Ab AB	AB AB
Ga15/16	2 / 10	abcdEf AbcdeF	abcdeF abCDef	abcdeF aBcdeF	AbcdeF abcdEf	abCDef abcdeF	aBcdeF abcdeF

Raumgruppe  $Pm$  für die Superzelle, wobei alle Winkel  $90^\circ$  sind.

Zuerst wurden für die Verfeinerung nur die vollbesetzten Galliumlagen verwendet, diese sollten die Struktur schon genügend gut bestimmen, es sollte damit also möglich sein, die Verfeinerung zu starten. Vor den ersten Tests mussten allerdings diverse Probleme gelöst werden. So musste beispielsweise das Verfeinerungsprogramm *shelxl* umprogrammiert werden, weil allein schon die vollbesetzten Galliumlagen so viele zu verfeinernde Parameter erzeugten, dass die internen Datenstrukturen überfüllt wurden. Nach diesen Änderungen benötigte das Programm





**Abb. 7.10:** Projektion der Superzelle von  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$  mit unterschiedlichen Farben für Lithium (blau) und Gallium (pink). Nur noch die auf grund des Modells vorhandenen Bindungen zwischen Gallium sind dargestellt.

mehr als 256 MegaByte Hauptspeicher, weshalb auf besser ausgerüstete Rechner umgestiegen werden musste. Die Anstrengungen waren allerdings vergeblich, denn nicht einmal mit nur den vollbesetzten Lagen der kleinen Elementarzelle konnte ein positives Resultat bei der Verfeinerung erhalten werden, offenbar war das Problem einfach zu gross für den Algorithmus der kleinsten Fehlerquadrate. Es wurde auch versucht, alle Parameter auf den Startwerten zu fixieren, und nur den Skalenfaktor zu verfeinern, aber auch dies führte zu unverständlichen Resultaten.

### Zusammenfassung

Obwohl sehr viel Zeit in die Lösungsversuche der Überstruktur von  $\text{Li}_{11}\text{Ca}_{15}\text{Ga}_{32.3}$  investiert wurde, konnte keine abschliessende Lösung erarbeitet werden. Alle Datenumwandlungen, die Messungen, das Modell und weitere Variablen wurden mehrfach kontrolliert, da es prinzipiell ja möglich sein musste, die Struktur zu verfeinern. Auch nachdem alle gefundenen Fehler eliminiert, alle möglichen Fehlerquellen kontrolliert und deren Vermeidung verifiziert, und die zu verwendenden Programme immer wieder getestet worden waren, konnte keine sinnvolle Verfeinerung durchgeführt werden. Da durch die Modellbildung die mittlere Elektrodendichte nicht stark gestört wird, liegt die Vermutung nahe, dass programmtechnische Gründe zu suchen sind. So könnte allein schon die Inversion einer zu grossen Matrix zu einem so starken Anwachsen der Rundungsfehler führen, dass keine brauchbaren Resultate mehr erhalten werden können. Damit bleibt eine endgültige Prüfung des Modells der Überstruktur zunächst offen.

## 7.2 Die Phase $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$

### 7.2.1 Präparatives

Die ternäre Phase  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$  wurde nach der in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Methode synthetisiert. Es war nicht möglich, die Verbindung rein zu erhalten, es trat als Nebenprodukt meist  $\text{BaGa}_2$  auf. Das Produkt war silbergrau, oft glänzend, und sehr spröde. Zusätzlich zu den Linien von  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$  und  $\text{BaGa}_2$  treten in den Pulverdiagrammen noch Linien von einer oder mehreren weiteren, bisher nicht identifizierten Produkten auf.

### 7.2.2 Kristallstruktur

Für die Messung wurde ein Einkristall aus einem Ansatz mit einem leichten Lithiumüberschuss gewählt, der aufgrund von Präzessionsaufnahmen ausgewählt wurde. Die Tabellen 7.7, 7.8, 7.9 und 7.10 geben in dieser Reihenfolge Aufschluss über die Messparameter, die Atomkoordinaten, die Abstände und die anisotropen Auslenkungsparameter. Die Messung wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer (STOE STADI 4) vorgenommen, und lieferte eine hexagonale Einheitszelle. Mit Hilfe der Auslöschungsbedingungen konnte für den Datensatz die Raumgruppe  $P6_3mc$  bestimmt werden.

Ein Problem bei dieser Struktur war das Auftreten eines Restelektronenpeaks von etwa 3 Elektronen an der Position, die in den Tabellen durch die unterbesetzte Lage Ga3 gekennzeichnet ist. Obwohl die Elektronenzahl im Prinzip genau einem Lithiumatom entsprechen würde, war es nicht möglich, ein solches an dieser Position zu verfeinern. Hingegen konnte ein Galliumatom auf der Lage auch anisotrop verfeinert werden. Der Besetzungsfaktor konvergierte bei etwa 10.2% einer vollen Lage, weshalb der Wert auf 10% fixiert wurde. Dies änderte an den Gütefaktoren nichts.

Vom elektronischen Standpunkt aus betrachtet kann man mit Sicherheit sagen,

**Tab. 7.7:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung der Verbindung  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$ .

Zusammensetzung	$\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$
Formelgewicht [g/mol]	711.69
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	0.3 x 0.15 x 0.15
Temperatur [K]	293
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe	$P6_3mc$ (Nr. 186)
Gitterkonstanten	$a = 9.857(1)\text{\AA}$ $c = 6.795(1)\text{\AA}$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	571.75(12)
Formeleinheiten pro Zelle	2
Dichte $\rho_{calc}$ [ $\text{g/cm}^3$ ]	4.175
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	19.62
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer STOE STADI 4
Monochromator; Wellenlänge	Graphit; $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71073\text{\AA}$
Scanbreite [ $^\circ$ ] (Schritte)	0.03 (55)
Scanmethode	$\omega$ - $\theta$ -scan
Messzeit/Reflex [s]	0.5 – 2
Absorptionskorrektur	$\Psi$ -Scan, 31 Reflexe
gemessener Winkelbereich [ $2\theta$ ]	$2.39^\circ \leq \theta \leq 27.45^\circ$
Bereich der Indices	$-12 \leq h \leq 12, -12 \leq k \leq 12, 0 \leq l \leq 8$
Anzahl gemessene Reflexe	2710
Anzahl unabhängige Reflexe	280 ( $R_{int.} = 0.1100$ )
Reflexe mit $F^2 > 4 \sigma(F^2)$	246
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Shelxl93</i> , vollständige Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Anzahl Daten	280
Anzahl Parameter	26
Anzahl Parametereinschränkungen	1
Extinktionskoeffizient	0.002739
F(000)	608
Wichtungsfaktoren	$g = 0.0323; k = 2.74$
GooF für $F^2$ <sup>a</sup>	1.047
R-Werte für $I > 4\sigma(I)$ <sup>a</sup>	$R1 = 0.0274, wR2 = 0.0650$
R-Werte für alle Daten <sup>a</sup>	$R1 = 0.0348, wR2 = 0.0653$
Restelektronendichte [ $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	1.486 und -0.785

<sup>a</sup> Für die Definition der Gütefaktoren siehe Kapitel 3.2 ab Seite 63.

**Tab. 7.8:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter mit den Standardabweichungen in Klammern sowie die Besetzungsfaktoren für  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$ .

Atom	x	y	z	$U_{iso}$ [ $10 \cdot \text{pm}^2$ ]	Besetzung
Ba1	.1411(1)	.2823(1)	.1294(4)	21(1)	1
Ga1	.5261(2)	.7630(1)	.6316(5)	21(1)	1
Ga2	1/3	2/3	.3223(7)	23(1)	1
Li1	.4985(33)	.5015(33)	.3679(83)	27(6)	1
Ga3	1/3	2/3	-.0568(88)	20(9)	.10

dass es sich nicht um eine Zintl-Phase handelt. Geht man von einem vollständigen Ladungsübertrag der Alkali- und Erdalkalivalenzelektronen aus, so müssten insgesamt neun Ladungen auf die Galliumtetraeder verschoben werden. Nach dem Zintl-Klemm-Busmann Konzept könnte ein dreibindiges Gallium jeweils zwei Elektronen zusätzlich aufnehmen, das Tetraeder könnte formal als  $\text{Ga}_4^{8-}$  beschrieben werden. Wenn man die unterbesetzte Lage ebenfalls berücksichtigt, kommt man durch Rechnungen in einer 10-fachen Superzelle auf ein ähnliches Resultat, weil dabei aber zusätzlich noch jedes zehnte Tetraeder durch Ga3 zu einer trigonalen Bipyramide ergänzt wird, werden insgesamt weniger Elektronen benötigt, die Ladungsbilanz verschlechtert sich sogar noch.

Wird an der Stelle von Ga3 von einer vollbesetzten Lithiumlage ausgegangen, müssten die Galliumtetraeder sogar zehn Elektronen beherbergen, was noch unwahrscheinlicher ist. Des weiteren sprechen die Abstände in der Struktur gegen die Hypothese "Lithium anstelle von Gallium". Während die Gallium-Lithium-Abstände üblicherweise etwa  $2.9\text{--}3.0\text{\AA}$  betragen, favorisieren die in Tabelle 7.9 zu findenden Distanzen klar Gallium. Natürlich wurde auch die Möglichkeit einer Mischbesetzung untersucht, aber es konnte keine vernünftige Lösung gefunden werden, die sowohl die Abstandskriterien wie auch die Ladungsbilanzen erfüllte. Die Situation ist insofern etwas schwierig zu beurteilen, weil die Wadeschen Regeln keine eindeutig bevorzugte Elektronenzahl für das Tetraeder postulieren. Es sind verschiedene Fälle mit 20 (nido-Typ) oder mit 18 Elektronen (closo-Typ) bekannt. Wegen des Elektronenreichtums kommt hier wohl nur die nido-

**Tab. 7.9:** Interatomare Abstände für  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$  mit den Standardabweichungen in Klammern.

Atom	-	Paar	d [pm]	n	Atom	-	Paar	d [pm]	n
Ba1	-	Li1	347.7(35)	2	Ga2	-	Ga3	257.4(60)	
	-	Ga3	351.6(21)			-	Ga1	266.9(5)	3
	-	Ga1	352.5(2)	2		-	Li1	283.8(40)	3
	-	Ga2	353.4(2)			-	Ba1	353.4(2)	3
	-	Li1	357.0(36)	2					
	-	Ga1	375.7(4)		Li1	-	Ga2	283.8(40)	
	-	Ga1	378.4(4)			-	Ga3	291.5(41)	
	-	Ba1	416.51(5)	2		-	Ga1	296.5(42)	2
						-	Ga1	304.0(43)	2
Ga1	-	Ga2	266.9(6)			-	Li1	339.8(1)	2
	-	Ga3	268.3(47)			-	Ba1	347.7(35)	2
	-	Ga1	285.0(3)	2		-	Ba1	357.0(36)	2
	-	Li1	296.5(42)	2					
	-	Li1	304.0(43)	2	Ga3	-	Ga2	257.4(60)	
	-	Ba1	352.5(2)	2		-	Ga1	268.3(47)	3
	-	Ba1	375.7(4)			-	Li1	291.5(41)	3
	-	Ba1	378.5(4)			-	Ba1	351.6(21)	3

Form in Betracht. Trotzdem verbleibt auch ohne Berücksichtigung von Ga3 mit  $(\text{Li}^+)_3 (\text{Ba}^{2+})_3 (\text{Ga}_4^{8-}) e^-$  noch ein Elektron pro Formeleinheit übrig. Nachdem viele der binären und ternären Gallide nach neuesten Untersuchungen als Elektronen-präzise Verbindungen verstanden werden, muss auch hier eine entsprechende Lösung gesucht werden.

Zwar konnten keine verlässlichen Hinweise auf einen nennenswerten Sauerstoffgehalt in der Verbindung gefunden werden, doch muss man bedenken, dass schon des öfteren O neben Ba übersehen wurde. Die Unterscheidung fällt nicht nur wegen der sehr unterschiedlichen Formfaktorkurven schwer, sondern auch wegen der Abbrucheffekte um Barium. Eine eindeutige Aussage könnte die Neutronenbeugung hier liefern. Läge tatsächlich ein Suboxid vor, so liesse sich die Verbindung zumindest einfach als  $(\text{Li}^+)_6 (\text{Ba}_6\text{O})^{10+} (\text{Ga}_4^{8-})_2$  formulieren. Allerdings waren Syntheseversuche mit BaO bisher nicht erfolgreich, und die Verfeinerung von O

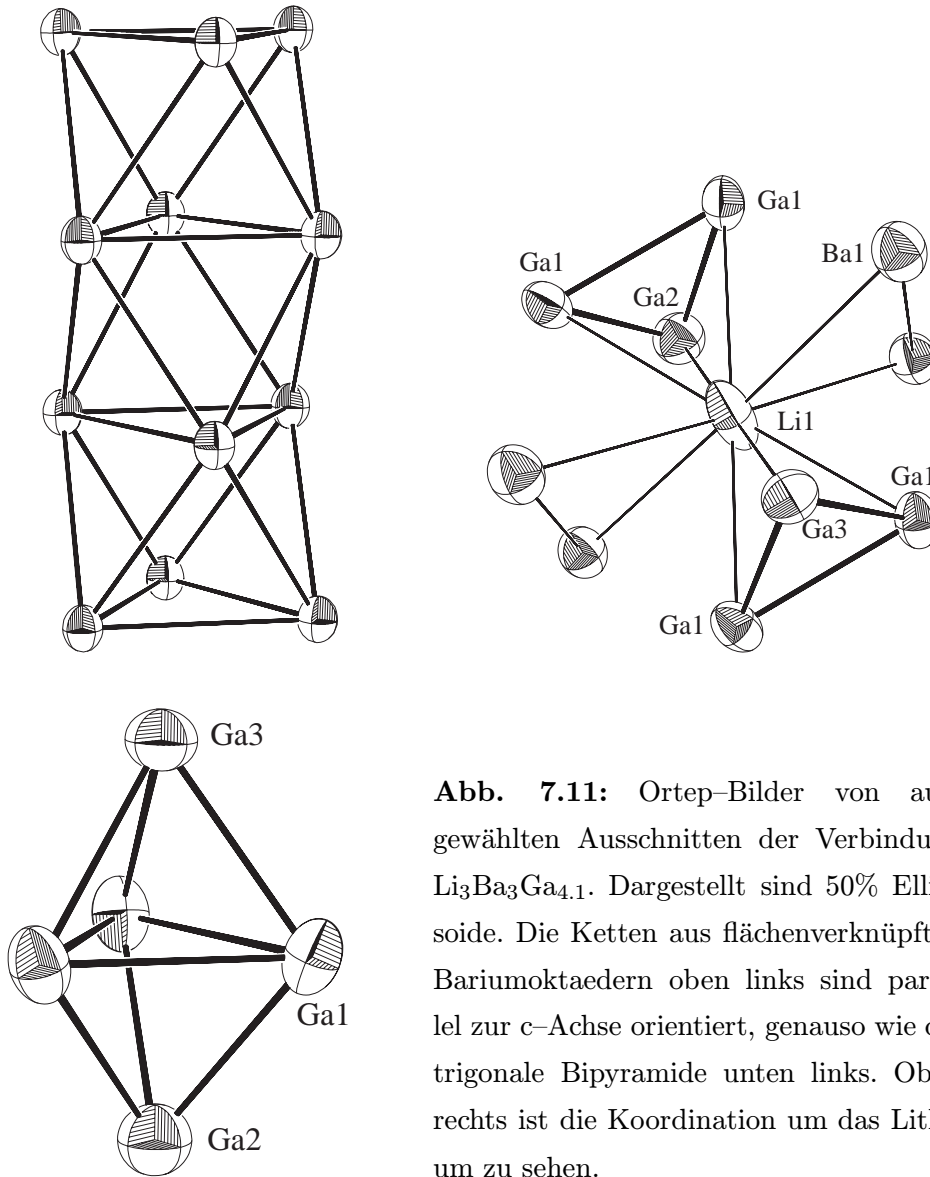
im Zentrum des  $\text{Ba}_6$ -Oktaeders liefert nur eine Besetzung von 14%, sodass eine endgültige Erklärung für die Elektronenstruktur noch nicht gegeben werden kann.

Die Besetzung der Ga3-Lage macht aber auch weiterhin keinen strukturechemischen Sinn. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Lage um die Spur eines Zwillingsindividuums handelt. Wird nämlich die Struktur in der ab-Ebene gespiegelt, was einer typischen Verzwilligung entspricht, so würden alle schweren Atome auf dieselben Positionen fallen ausser Ga2, dass auf die Lage Ga3 transformiert wird. Auch die Li1-Position würde zwar an eine andere Stelle im Raum gespiegelt werden, aber bei einem Volumenverhältnis von 10:1 (Besetzungsfaktor von Ga3) würde die zu erwartende Dichte für 0.3 Elektronen im Untergrundrauschen verschwinden. Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass es sich bei der vorliegenden Verbindung tatsächlich um einen Zwilling handelt.

**Tab. 7.10:** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter mit den Standardabweichungen in Klammern für  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$ . Die Definition der  $U_{ij}$  ist auf Seite 63 zu finden. Alle Werte haben die Einheit  $10 \cdot \text{pm}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ba1	19(1)	18(1)	26(1)	$.5 \cdot U_{22}$	$.5 \cdot U_{23}$	0(1)
Ga1	15(1)	21(1)	25(1)	$.5 \cdot U_{11}$	$2 \cdot U_{23}$	-1(1)
Ga2	24(2)	$U_{11}$	22(2)	$.5 \cdot U_{11}$	0	0
Ga3	20(14)	$U_{11}$	20(19)	$.5 \cdot U_{11}$	0	0
Li1	15(7)	$U_{11}$	47(19)	5(8)	$-U_{23}$	2(7)

Die Abbildungen 7.2.2 zeigt *Ortep*-Bilder von Strukturausschnitten von  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$  (zu beachten ist jeweils, dass das nicht speziell hervorgehobene Atom Ga3 nur zu 10% besetzt ist). Die Bariumatome bilden flächenverknüpfte Oktaederketten in Richtung der c-Achse. Die vollbesetzten Galliumlagen bilden Tetraeder, wobei die Abstände der die Basis bildenden Ga1-Atome mit  $2.85 \text{ \AA}$  deutlich grösser ist als die Bindung zur Tetraederspitze, die  $2.66 \text{ \AA}$  beträgt. Wie schon erwähnt, ist auch die Bindungslänge zur unterbesetzten Galliumlage praktisch gleich lang wie diejenige zur vollbesetzten Lage. Die drei seitlichen Flächen des verzerrten Tetra-

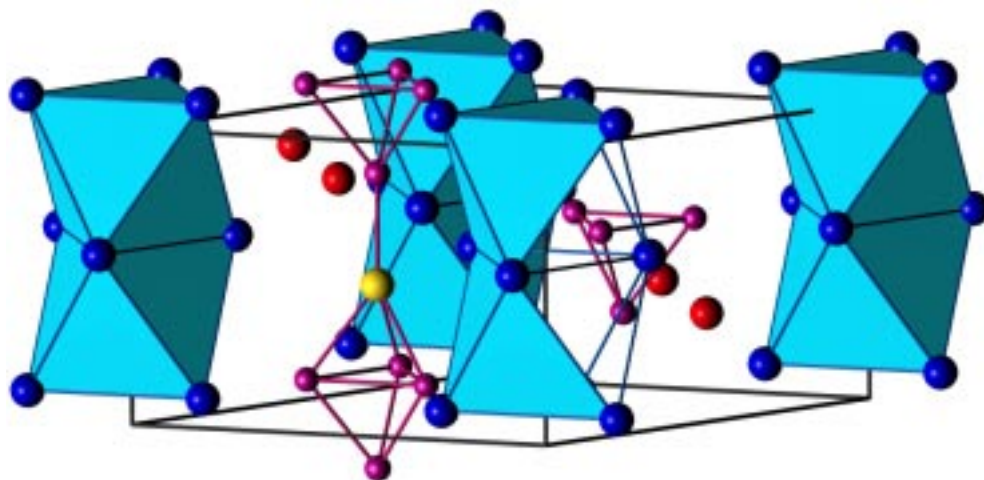


**Abb. 7.11:** Ortep-Bilder von ausgewählten Ausschnitten der Verbindung  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$ . Dargestellt sind 50% Ellipsoide. Die Ketten aus flächenverknüpften Bariumoktaedern oben links sind parallel zur  $c$ -Achse orientiert, genauso wie die trigonale Bipyramide unten links. Oben rechts ist die Koordination um das Lithium zu sehen.

eders sind jeweils von Lithium überkappt, wobei die Distanz zur unterbesetzten Galliumlage minim kürzer ist als die übrigen Abstände (siehe auch Tab. 7.9). Die Koordination des Lithiums ist in Abbildung 7.11(b) zu sehen. In einer Distanz von rund  $3\text{\AA}$  liegen, zählt man die unterbesetzte Lage mit, sechs Galliumatome, in Form eines trigonalen Antiprismas. In einer Entfernung von  $3.5\text{\AA}$  liegen vier Bariumatome, die ein Rechteck fast senkrecht zur Achse des Antiprismas bilden.

Im mit COLTURE erstellten Bild in Abbildung 7.12 sind die Stränge aus flächen-

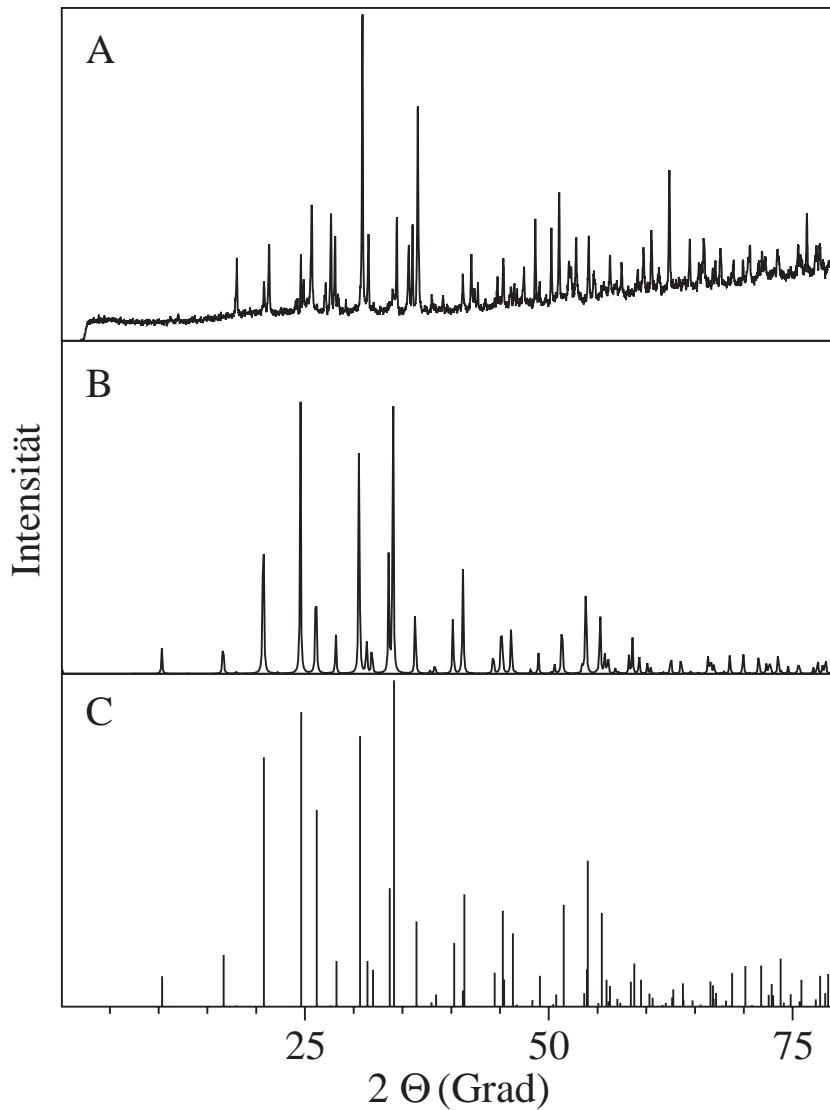




**Abb. 7.12:** COLTURE-Bild der Einheitszelle von  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$ . Barium ist blau, Gallium pink, Lithium rot und die unterbesetzte Galliumlage gelb dargestellt.

verknüpften Bariumoktaedern gut zu sehen. Beim dem Betrachter am nächsten liegenden Strang wurden einige der Polyederflächen entfernt, was den Blick auf die dahinterliegenden Galliumtetraeder freigibt. Die nicht voll besetzte Galliumlage ist durch ein gelbes Atom gekennzeichnet, Barium ist blau, Gallium pink und Lithium rot dargestellt.

Zum Abschluss der Besprechung dieser Struktur folgen in Abbildung 7.13 noch drei Pulverdiffraktogramme. Diagramm A zeigt das in einer Langzeitmessung mit dem mini-PSD aufgenommene Pulverdiffraktogramm. Darunter ist in Diagramm B ein berechnetes Diffraktogramm zu sehen, dem die aus der Vierkreismessung erhaltenen Reflexintensitäten zugrunde liegen. In C ist schliesslich das mit den Atompositionen aus der Einkristallstrukturbestimmung berechnete Linienmuster abgebildet. Es ist sofort zu sehen, dass die Kurven B und C sehr gut übereinstimmen, während in A noch zusätzliche Peaks zu finden sind. Diese konnten teilweise  $\text{Ba}_8\text{Ga}_7$  zugeordnet werden, während weitere Peaks keiner bekannten Verbindung entsprachen. Das ebenfalls in der Probe vorliegende  $\text{BaGa}_2$  wurde aufgrund der Gitterkonstanten eines mit Präzessionsaufnahmen vermessenen Kristalls bestimmt. Im experimentellen Teil auf Seite 106 sind weitere Daten zu finden.



**Abb. 7.13:** Pulverdiffraktogramme zur Verbindung  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$ .

A: Hochaufgelöstes gemessenes Pulverdiffraktogramm des Produktes, aus dem auch der für die Röntgenstrukturanalyse verwendete Kristall entnommen wurde.

B: Aus den auf dem Vierkreisdiffraktometer gemessenen Reflexintensitäten berechnetes Diffraktogramm.

C: Aus den Resultaten der Strukturlösung berechnetes Strichdiagramm.

Eine DT-Analyse des Produktes, aus dem der vermessene Kristall stammt, bestätigte die Ergebnisse, wurden doch Schmelz- und Erstarrungseffekte bei der Schmelztemperatur von  $\text{Ba}_8\text{Ga}_7$  gefunden.  $\text{BaGa}_2$  hingegen war aufgrund der DT-Analyse nicht oder nur in Spuren vorhanden, dies entspricht voll und ganz den Resultaten aus den Pulveraufnahmen. Ein weiterer thermischer Effekt bei

---

500° könnte mit einem Phasenübergang von  $\text{Li}_3\text{Ba}_3\text{Ga}_{4.1}$  zusammenhängen, dies ist allerdings nicht sicher.

## 7.3 Die Phase $\text{K}_2\text{Ga}_3$

### 7.3.1 Präparatives

Eine seit langem vermutete Verbindung ist das in diesem Abschnitt vorgestellte binäre Kaliumgallid. Wie im Kapitel 5.3.1 auf Seite 116 ausführlich erläutert, ist  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  aufgrund von neuesten Untersuchungen des Phasensystems durch Berlin [123] schliesslich erneut belegt worden, obwohl von ihm keine Röntgenstrukturuntersuchung durchgeführt werden konnte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden erst aus ternären Ansätzen im K/Mg/Ga-System, später auch mit stöchiometrischen Eduktmengen, brauchbare Kristalle der Verbindung gefunden. Wegen der extremen Oxidationsempfindlichkeit von  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  war die Handhabung der Substanz sehr schwierig. Auch unter der Argonatmosphäre der Handschuhbox zersetzten sich die Proben innerhalb von wenigen Tagen, je nach Reinheit der Atmosphäre.

### 7.3.2 Kristallstruktur

Die hier vorgestellte Strukturbestimmung basiert auf einem Kristall aus einem ternären Ansatz (Stützpunkt 10 in Tab. 5.18). Das gefundene Strukturmodell passt gut und ist auch im Einklang mit bekannten binären Alkalimetallgalliden und -indiden, jedoch konnten einige Unklarheiten nicht gelöst werden, wie auch die Gütefaktoren und die Anzahl der Restelektronen zeigen. Messparameter und Resultate der Strukturlösung sind in den Tabellen 7.11 bis 7.14 einzusehen. Ausgewählte Ausschnitte der Verbindung sind als *Ortep*-Bilder in der Abbildung 7.14 zu sehen. Diese Abbildungen und auch die mit COLTURE erstellten Ansichten der Einheitszelle zeigen, dass der Strukturtyp der Phase demjenigen von  $\text{Rb}_2\text{In}_3$  entspricht.

Wie eingangs schon erwähnt, war die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung nicht ganz zufriedenstellend. Hinsichtlich einer Verbesserung der Struk-

**Tab. 7.11:** Daten und Messparameter zur Strukturbestimmung von  $K_2Ga_3$ .

Zusammensetzung	$K_2Ga_3$
Formelgewicht [g/mol]	287.36
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0.2 x 0.2 x 0.1
Temperatur [K]	293
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$I4/mmm$ (Nr. 139)
Gitterkonstanten	$a = 6.151(1)\text{\AA}$ $c = 14.816(3)\text{\AA}$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	560.6(2)
Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte $\rho_{calc}$ [ $g/cm^3$ ]	3.405
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $mm^{-1}$ ]	15.627
Datensammlung	Vierkreisdiffraktometer STOE STADI 4
Monochromator; Wellenlänge	Graphit $\lambda_{MoK\alpha} = 0.71073\text{\AA}$
Scanbreite [ $^\circ$ ] (Schritte)	0.03 (40)
Scanmethode	$\omega$ - $\theta$ -scan
Messzeit/Reflex [s]	1 – 2
Absorptionskorrektur	$\Psi$ -Scan, 396 Reflexe
gemessener Winkelbereich [ $2\theta$ ]	$2.75^\circ \leq \theta \leq 29.98^\circ$
Bereich der Indices	$-8 \leq h \leq 8, -8 \leq k \leq 8, -20 \leq l \leq 20$
Anzahl gemessene Reflexe	2594
Anzahl unabhängige Reflexe	281 ( $R_{int.} = 0.0896$ )
Reflexe mit $F^2 > 4 \sigma(F^2)$	250
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Shelxl93</i> , vollständige Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Anzahl Daten	281
Anzahl Parameter	13
Anzahl Parametereinschränkungen	0
F(000)	524
Wichtungsfaktoren	$g = 0.1114; k = 0$
GooF für $F^2$ <sup>a</sup>	1.115
R-Werte für $I > 4\sigma(I)$ <sup>a</sup>	$R1 = 0.0612, wR2 = 0.1149$
R-Werte für alle Daten <sup>a</sup>	$R1 = 0.0656, wR2 = 0.1475$
Restelektronendichte [ $e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	4.933 und -0.927

<sup>a</sup> Für die Definition der Gütefaktoren siehe Kapitel 3.2 ab Seite 63.

**Tab. 7.12:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter mit den Standardabweichungen in Klammern sowie die Besetzungsfaktoren für  $K_2Ga_3$ .

Atom	x	y	z	$U_{iso}$ [ $10 \cdot \text{pm}^2$ ]	Besetzung
Ga1	0	0	0.1387(1)	23(1)	1
Ga2	0.2948(2)	0	0	20(1)	1
K1	0	1/2	1/4	34(1)	1
K2	0	0	0.3907(2)	36(1)	1

**Tab. 7.13:** Interatomare Abstände für  $K_2Ga_3$  mit den Standardabweichungen in Klammern.

Atom	-	Paar	d [pm]	n	Atom	-	Paar	d [pm]	n
Ga1	-	Ga2	274.11(13)	3	K1	-	Ga1	348.94(8)	3
	-	K1	348.94(8)	4		-	K2	371.57(19)	4
	-	K2	373.4(4)			-	Ga2	391.31(8)	4
Ga2	-	Ga2	252.43(19)		K2	-	K2	323.8(7)	
	-	Ga2	256.45(14)	2		-	Ga2	369.76(16)	8
	-	Ga1	274.11(13)			-	K1	371.57(19)	3
	-	K2	369.76(16)	4					
	-	K1	391.31(8)	2		-			

turlösung wurden deshalb mehrere weitere Kristalle vermessen, die alle aus binären stöchiometrischen Synthesen unter Anwendung von unterschiedlichen Temperaturprogrammen synthetisiert wurden. Leider gelang es nicht, eine bessere Anpassung des Modells an die gemessenen Intensitäten zu erreichen, im Gegenteil, die weiteren Messungen bestätigten durchwegs das Vorhandensein von drei Restelektronenpeaks von jeweils etwa fünf Elektronen<sup>6</sup>. Diese liegen in einer Entfernung von 0.9Å bis 1.6Å um die K2-Lage. Erste Modelle basierten auf der Annahme, dass es sich dabei um Verunreinigungen (Sauerstoff oder Stickstoff) handelt,

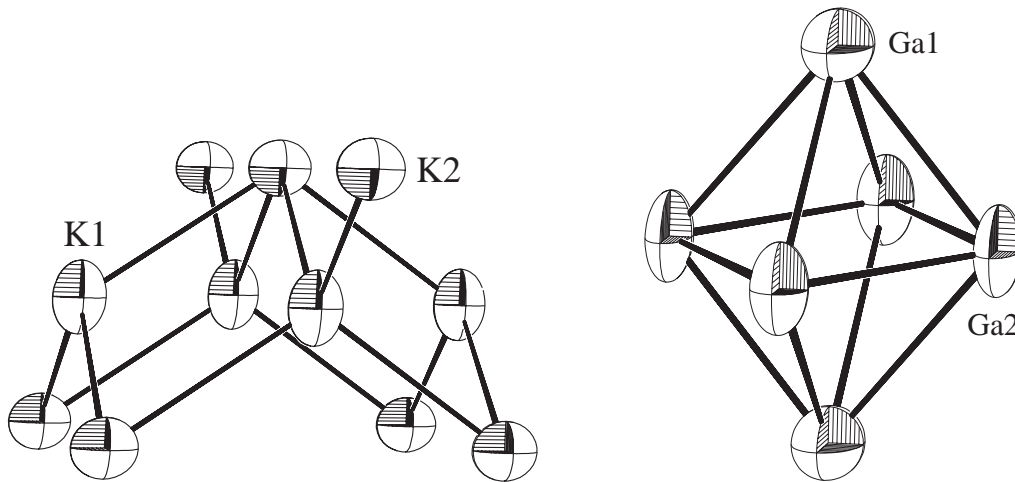
<sup>6</sup> Genau die selben Peaks wurden auch in anderen Messungen gefunden, jedoch waren die Anzahl Restelektronen unterschiedlich. In einem weiteren Fall wurden beispielsweise Peakhöhen von etwa drei Restelektronen pro Å<sup>3</sup> erhalten, die Lage derselben war aber identisch zur hier vorgestellten Lösung

**Tab. 7.14:** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter mit den Standardabweichungen in Klammern für  $K_2Ga_3$ . Die Definition der  $U_{ij}$  ist auf Seite 63 zu finden. Alle Werte haben die Einheit  $10 \cdot \text{pm}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ga1	23(1)	$U_{11}$	21(1)	0	0	0
Ga2	10(1)	15(1)	34(1)	0	0	0
K1	27(1)	$U_{11}$	50(2)	0	0	0
K2	38(1)	$U_{11}$	31(2)	0	0	0

doch die Abstandskriterien sprechen dagegen. Die Darstellung der Restelektronendichte in Form von Isoflächen sollte deshalb helfen, ein geeignetes Splitmodell zu erarbeiten. Keine der diversen Möglichkeiten brachte aber eine signifikante Verbesserung des Modells, respektive der Gütefaktoren. Auch Variationen über das Thema Einheitszelle führten nicht zum Ziel, was nicht überraschend war, denn es waren weder auf den Präzessionsaufnahmen noch auf den Achsenphotos der Vierkreismessung Hinweise auf eine Überstruktur vorhanden. Eine genauere Untersuchung der Abstände und Winkel der Restelektronenpeaks selbst zeigte Hinweise auf das Vorliegen von Zwillingen, was aber nicht bestätigt werden konnte. Schliesslich wurde aber doch noch eine akzeptable Lösung gefunden, die zwar überraschend ist, aber alle gefundenen Restelektronenpeaks erklären würde.

Es zeigte sich nämlich, dass die Peaklagen ein exaktes Abbild der Gallium Oktaederschichten bilden, das um einen Bruchteil der Elementarzelle verschoben ist (Abb. 7.15(b)). Natürlich ist es nicht möglich, dass an dieser Stelle weitere Oktaeder auftreten, insbesondere nicht in der dargestellten Weise. Ausserdem würde das Kaliumteilgerüst durch die Anwesenheit dieses Netzwerkes ebenfalls in Frage gestellt. Der Grund für das Auftreten dieser kleinen Peaks, die alle etwa einem Sechstel eines Galliumatoms entsprechen, sind mit grosser Wahrscheinlichkeit auf systematische Kristallbaufehler zurückzuführen. Die Abbildungen 7.16(a) bis 7.16(d) sollen die Gründe für die Vermutung illustrieren. Nachdem erkannt worden war, dass die Restelektronenpeaks die gleiche Anordnung hatten wie die Galliumschichten, wurden weitere kleine Peaks in die Betrachtung einbezogen.

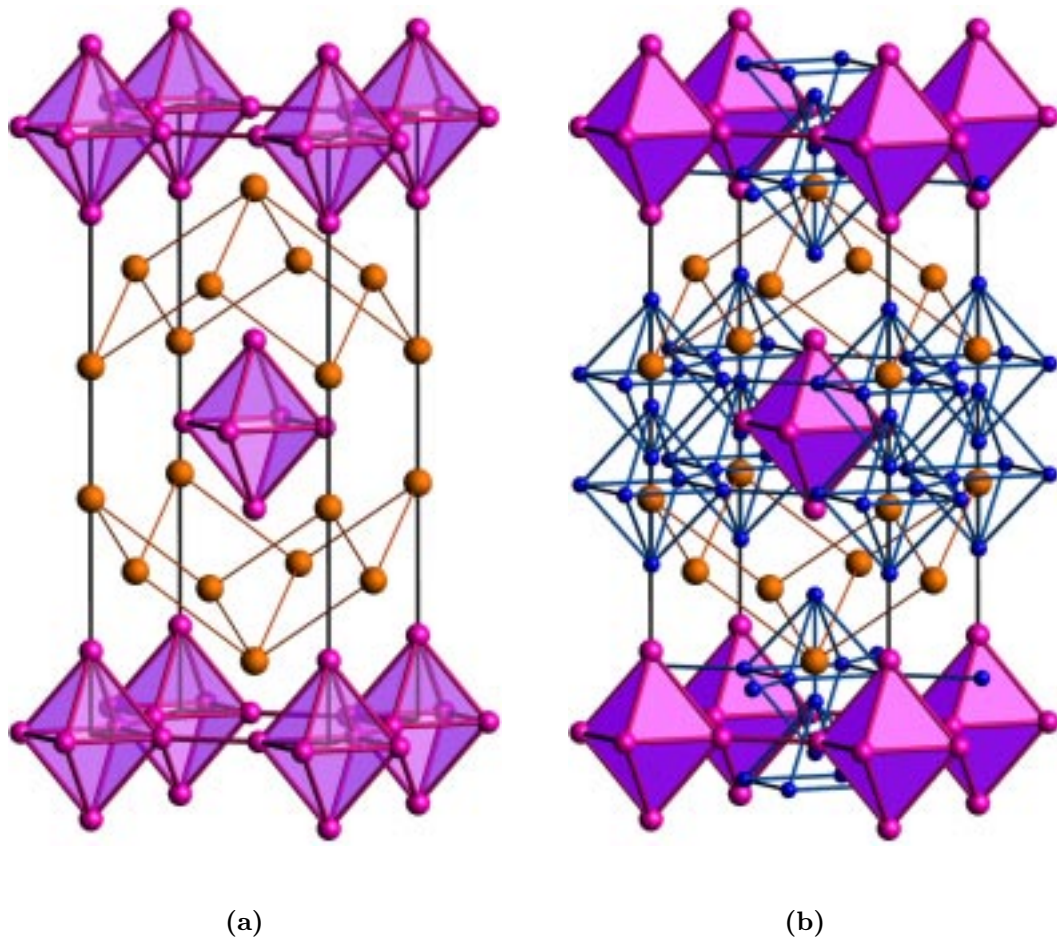


**Abb. 7.14:** Ortep-Bilder von ausgewählten Ausschnitten der Verbindung  $K_2Ga_3$ . Dargestellt sind einer 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit entsprechende Ellipsoide, die linke Abbildung zeigt das Kaliumnetzwerk, während rechts ein Galliumoktaeder zu sehen ist.

Gleich der nächstfolgende nicht zuzuordnende Restelektronenpeak entsprach ungefähr dem einer mit einem Sechstel Kalium besetzten Lage. Die Visualisierung der Daten zeigte, dass entweder ein Zwilling oder ein Kristall mit einer Aufwachsung gemessen worden war. Allerdings sprach das Auftreten dieser “Geisterpeaks” in allen gemessenen Kristallen gegen die zweite Hypothese, ebenso wie das völlige Fehlen von Reflexen, die nicht zugeordnet werden konnten, auf den Präzessionsaufnahmen.

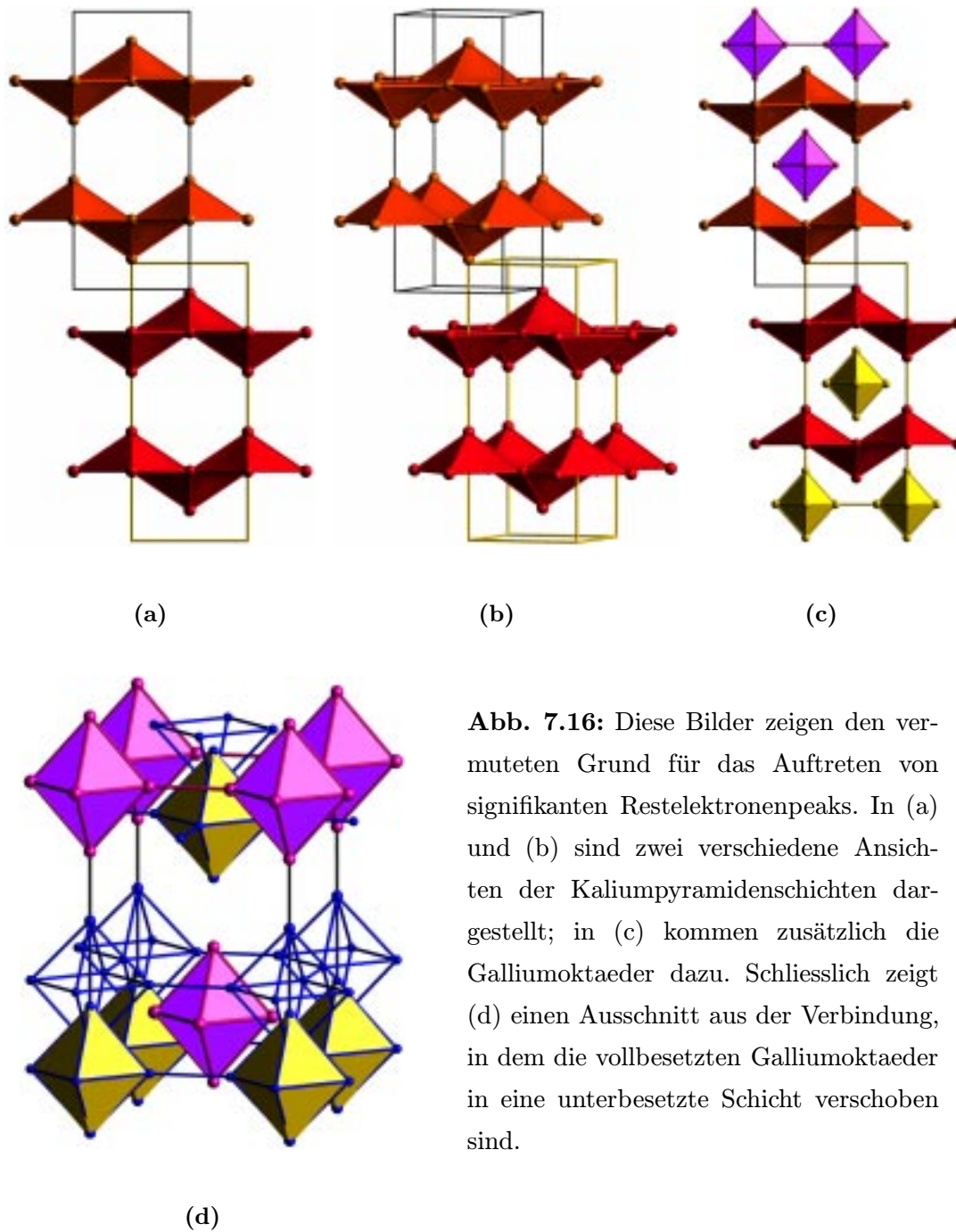
Abbildung 7.16(a) zeigt, wie die “unterbesetzte” Zwischenschicht entstehen könnte. Es wird angenommen, dass beim Wachsen des Kristalls einmal eine Doppelschicht des Kaliumpyramidennetzes entstand, die, damit keine allzugrossen Lücken im Kristallgitter entstanden, sowohl in a- wie auch in b-Richtung um den Betrag einer halben Elementarzelle verschoben wurde (vgl. die gelb dargestellte Einheitszelle in Abb. 7.16(a)). Danach wurde das übliche Bauprinzip weitergeführt, wie es auch im Bild der Einheitszelle zu sehen ist (siehe Abb. 7.15(a)). Die Zellparameter werden durch diese Verschiebung nicht beeinflusst, und die berechnete Verschiebung entspricht der dargestellten. Die in den Abbildungen 7.15(b),





**Abb. 7.15:** COLTURE-Bilder der Zelle von  $K_2Ga_3$ . Abbildung (a) zeigt die Einheitszelle, in der rechten Abbildung sind zusätzlich ineinanderverschachtelte Oktaeder zu sehen; diese entsprechen den Lagen der Restelextronenpeaks aus der Strukturlösung.

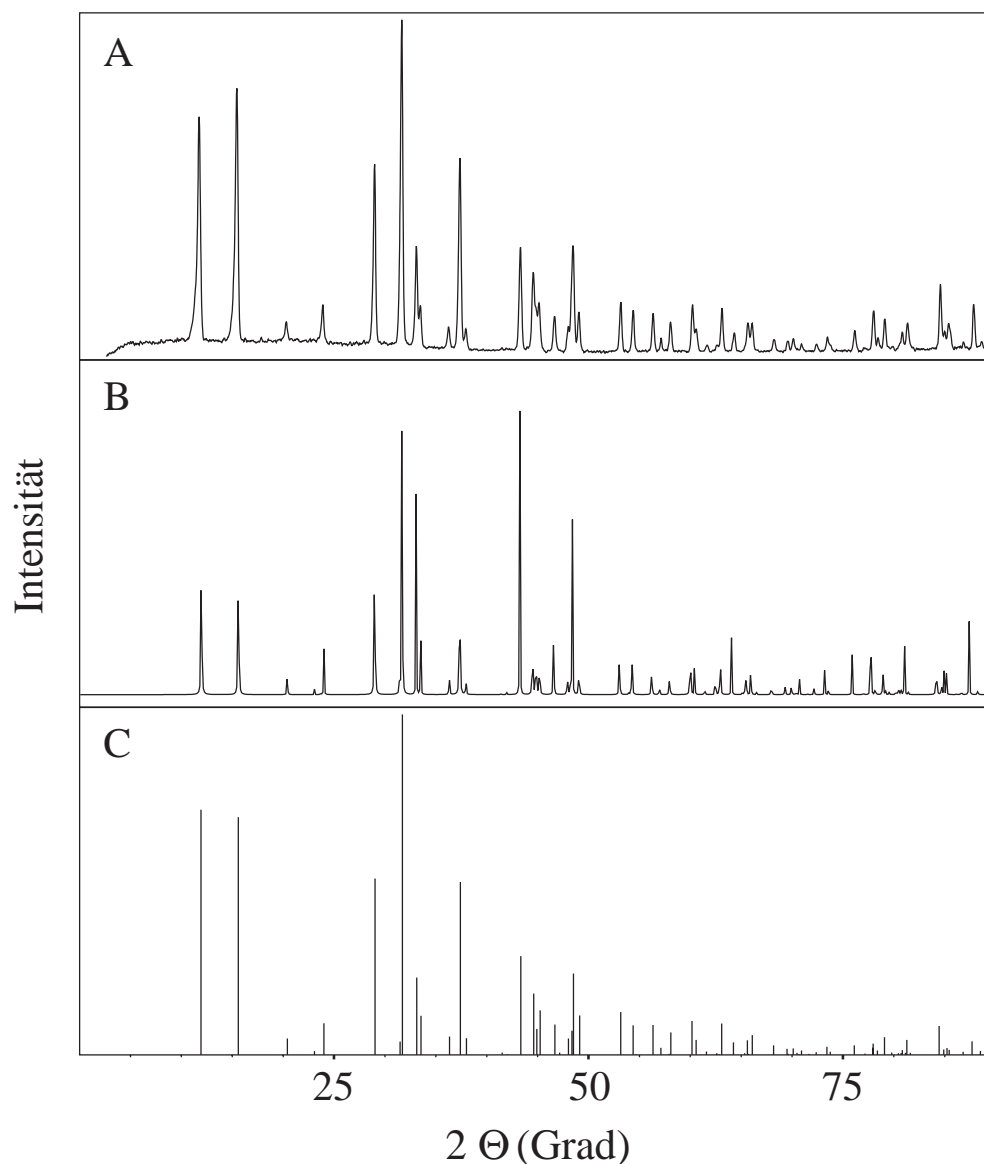
7.16(c) und 7.16(d) zu sehenden, ineinanderverschachtelten Oktaederschichten entstehen durch die auf der Höhe  $\frac{1}{2}$  liegende Spiegelebene in der ursprünglichen Zelle. Durch diese Verschiebung entstehen verzerrte  $K_6$ -Oktaeder. Die hohe Oxidationsempfindlichkeit lässt vermuten, dass die Bildung solcher Oktaeder-Zwischenschichten durch eine kleine Sauerstoffaufnahme erzeugt wird. Das ebene Netz aus über Einfachbindungen verknüpften  $Ga_6$ -Oktaedern ist ein Ausschnitt aus der  $CaB_6$ -Struktur, in der die Oktaeder über alle Ecken verknüpft sind. Damit wird die Phase als  $Ca^{2+}B_6^{2-}$  beschrieben. In  $K_2Ga_3$  sind zwei der sechs verknüpfenden Bindungen durch freie Elektronenpaare ersetzt, wodurch eine um



**Abb. 7.16:** Diese Bilder zeigen den vermuteten Grund für das Auftreten von signifikanten Restelektronenpeaks. In (a) und (b) sind zwei verschiedene Ansichten der Kaliumpyramidenschichten dargestellt; in (c) kommen zusätzlich die Galliumoktaeder dazu. Schliesslich zeigt (d) einen Ausschnitt aus der Verbindung, in dem die vollbesetzten Galliumoktaeder in eine unterbesetzte Schicht verschoben sind.

zwei Stufen höhere Ladung resultiert:  $(K^+)_4 (Ga_6)^{4-}$ .

Die Verbindung konnte aus den Elementen in stöchiometrischen Verhältnissen praktisch phasenrein hergestellt werden. Abbildung 7.17 illustriert dies mit Hilfe der Zusammenstellung von gemessenen und berechneten Diffraktogrammen sehr



**Abb. 7.17:** Pulverdiffraktogramme von  $K_2Ga_3$ .

A: Gemessenes Pulverdiffraktogramm des Produktes, aus dem auch der gemessene Kristall entnommen wurde.

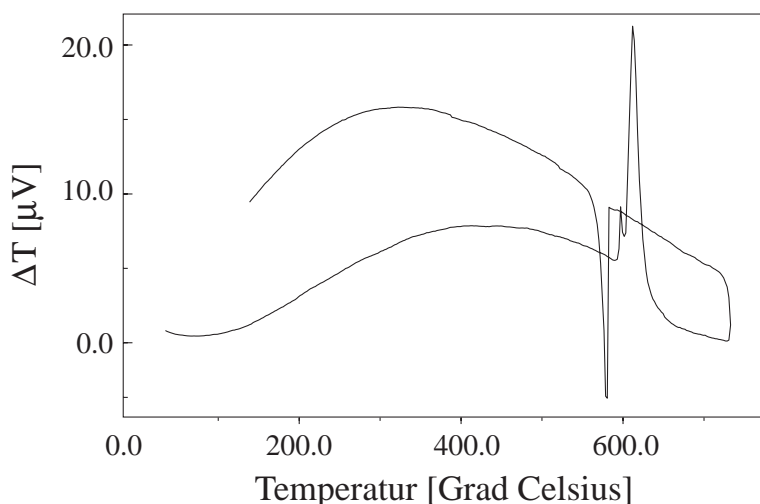
B: Aus den Vierkreismessdaten (Reflexeintensitäten) berechnetes Pulverdiffraktogramm.

C: Aus den Resultaten der Strukturlösung berechnetes Strichdiagramm.

schön. Teil A zeigt ein gemessenes Pulverdiffraktogramm, wobei keinerlei Korrekturen vorgenommen wurden. Direkt darunter in Teil B ist ein mit Hilfe der Reflexintensitäten aus der Vierkreisdiffraktometermessung berechnetes Diagramm abgebildet, in Teil C schliesslich das Strichdiagramm, das mit den Koordinaten

aus den obigen Tabellen errechnet wurde. Es ist offensichtlich, dass die Lage der Linien sehr gut übereinstimmt, was natürlich auch das Strukturmodell bestätigt.

Auch die DT-Analysen bestätigten die Reinheit des Produktes. Wie in Abbildung 7.18 zu sehen ist, sind beim Aufheizen (untere Kurve) zwei Peaks mit sehr unterschiedlichen Intensitäten zu sehen. Während der erste, kleine endotherme Effekt dem Schmelzen von  $\text{KGa}_3$  zugeordnet werden kann, muss der starke Schmelzpeak von  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  herrühren, was auch die neuesten Untersuchungen des binären Phasensystem durch Belin bestätigen [123].



**Abb. 7.18:** DTA-Kurve des Produktgemenges aus dem Stützpunkt Nr. 30 (Tab. 5.18). Gezeigt ist ein Zyklus, beim Aufheizen sieht man bei  $600^\circ$  einen kleinen Effekt, gefolgt von einem starken endothermen Effekt bei rund  $615^\circ$ .

Das Aufschmelzen der Verbindung ist grösstenteils irreversibel, in weiteren, nach dem abgebildeten Zyklus folgenden Durchgängen wurden die gemessenen Effekte immer kleiner. Beim Öffnen der DTA-Probenbehälter zeigte sich dann, dass durch das Erhitzen offenbar trotz des im Behälter vorherrschenden hohen Druckes Kalium aus der Schmelze absublimierte und sich an den Wänden der Ampulle anlagerte. Diese waren, wie auch bei mehreren Synthesen, von einer Schicht metallischen Kaliums bedeckt <sup>7</sup>. Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurden

<sup>7</sup> Bei den Synthesen dieser Verbindung hatte sich gezeigt, dass die Orientierung der Am-

Pillen gepresst und entweder bei 590 oder 600° getempert. Bei der niedrigeren der beiden Temperaturen führt das Tempern nicht zum Erfolg, die Pillen waren genauso brüchig wie vorher. Die höhere Temperatur hingegen führte zur Zersetzung der Verbindung, offenbar sublimierte Kalium ab. Die gemessene Leitfähigkeit war nicht nur wegen der Qualität der Pillen, sondern auch wegen der extremen Oxidationsempfindlichkeit der Substanz wenig aussagekräftig, bestätigte aber immerhin den erwarteten halbleitenden Charakter der Probe. Die nach der Messung aufgezeichneten Pulverdiffraktogramme zeigten eine klare Zersetzung der Probe, die Frage, ob dies vor, während oder nach der Messung geschah, konnte nicht mit Sicherheit geklärt werden. Mit Sicherheit können auch Korngrenzeneffekte die Messung verfälschen, da ein Tempern der gepressten Pille aus den eben erläuterten Gründen unmöglich war.

---

pullen während der Synthese eine Rolle spielt. In senkrecht stehenden Ampullen konnte die Verbindung nicht erhalten werden, während sie bei Synthesen in horizontalen Öfen, und infolgedessen liegenden Ampullen, fast phasenrein erhalten wurde. Ein Grund dafür könnte die unterschiedliche "Form" der Schmelze sein. In liegenden Ampullen kann sich die Schmelze nämlich über einen grösseren Bereich ausbreiten, in stehenden hingegen fliesst die Schmelze komplett an das untere Ende der Ampulle. Der grösste Teil der Schmelze ist also im zweiten Fall mit der Ampullenwand in Kontakt, und nur eine kleine Oberfläche steht mit der Gasphase in Kontakt. Genau umgekehrt ist dies bei liegenden Ampullen. Ausserdem dürfte das Temperaturprofil beim liegenden Rohrofen gleichmässiger sein, was eine selektive Abscheidung von Kalium zurückdrängt. Diese Beobachtungen könnten auch die Irreversibilität des Schmelzprozesses erklären, denn die Geometrie der Messapparatur für DT-Analysen erlaubt nur stehende Probenbehälter.

## 7.4 Die Phase $\text{K}_2\text{InGa}_2$

### 7.4.1 Präparatives

Die neue pseudobinäre Phase  $\text{K}_2\text{InGa}_2$  wurde aus einem stöchiometrischen Ansatz als einziges kristallines Produkt erhalten. Die genaue Synthesevorschrift ist in Kapitel 6 beschrieben.

Das inhomogen aussehende Produkt enthielt lange, flache Nadeln, die teilweise gebogen waren und an metallisches Glas erinnerten. Bruchstücke dieser Nadeln zeigten bei Präzessionsaufnahmen keine Reflexe. Ausserdem waren kleinere, quadratische Nadeln vorhanden, von denen ebenfalls Bruchstücke auf Ihre Kristallinität getestet wurden. Diese zeigten meist starke, wenn auch relativ grosse Reflexe, und ein guter Kristall wurde für die Röntgenstrukturmessung auf einem Vierkreisdiffraktometer ausgewählt.

### 7.4.2 Kristallstruktur

Die schon bei den Präzessionsaufnahmen festgestellten grossen Reflexe führten dann aber zu Problemen bei der Messung mit dem 4-Kreis Diffraktometer, musste doch wegen den breiten Peaks die Scanbreite auf rund  $5^\circ$  eingestellt werden. Ausserdem zersetzte sich der Kristall während der Messung, ein Problem, das schon von anderen in dieser Arbeit behandelten Phasen her bekannt war. Mehrere weitere getestete Kristalle zeigten dasselbe Verhalten.

Eine zweite Messung eines anderen Kristalls aus derselben Synthese wurde deshalb auf einem IPDS-Diffraktometer (Fa. STOE) durchgeführt. Dies führte endlich zu einem guten Datensatz, wohl nicht zuletzt wegen der kürzeren Messzeit, während der der Kristall stabil blieb. Die kristallographischen Daten und die Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 7.15 zusammengestellt. Aufgrund der Auslöschungsbedingungen wurde eine tetragonale Raumgruppe angenommen, die Lösung und Verfeinerung der Struktur wurde in  $P4_2/ncm$  vorgenommen. Ta-

**Tab. 7.15:** Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung von  $K_2InGa_2$ .

Zusammensetzung	$K_2InGa_2$
Formelgewicht [g/mol]	332.456
Kristallgröße [ $mm^3$ ]	0.2 x 0.2 x 0.15
Temperatur [K]	293
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_2/nm$ (Nr. 138)
Gitterkonstanten	$a = 9.004(1)\text{\AA}$ $c = 15.502(3)\text{\AA}$
Zellvolumen [ $\text{\AA}^3$ ]	1256.8(3)
Formeleinheiten pro Zelle	8
Dichte $\rho_{calc}$ [ $g/cm^3$ ]	3.514
Absorptionskoeffizient $\mu$ [ $mm^{-1}$ ]	13.323
Datensammlung	STOE IPDS-Flächendetektor
Monochromator; Wellenlänge	Graphit; $\lambda_{MoK\alpha} = 0.71073\text{\AA}$
Detektorabstand; $\phi_{Start} - \phi_{Ende}$ ; $\Delta\phi$	d = 90 mm; $\phi = 0 - 180^\circ$ ; $\Delta\phi = 2.3^\circ$
Messmethode; Belichtungszeit	Oszillation; t = 10 min
gemessener Winkelbereich [ $2\theta$ ]	$3.47^\circ \leq \theta \leq 22.59^\circ$
Bereich der Indices	$-8 \leq h \leq 9, -9 \leq k \leq 9, -16 \leq l \leq 16$
Anzahl gemessene Reflexe	5334
Anzahl unabhängige Reflexe	461, $R_{int.} = 0.0997$
Reflexe mit $F^2 > 4\sigma(F^2)$	334
Strukturlösung	direkte Methoden
Verfeinerung	<i>Shelxl93</i> , vollständige Matrix, kleinste Fehlerquadrate gegen $F^2$
Anzahl Daten	461
Anzahl Parameter	30
Anzahl Parametereinschränkungen	0
F(000)	1192.0
Wichtungsfaktoren	$g = 0.0755$ ; $k = 12.72$
GooF für $F^2$ <sup>a</sup>	1.132
R-Werte für $I > 4\sigma(I)$ <sup>a</sup>	$R1 = 0.0476$ , $wR2 = 0.1502$
R-Werte für alle Daten <sup>a</sup>	$R1 = 0.0604$ , $wR2 = 0.1590$
Restelektronendichte [ $e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	0.978 und -1.281

<sup>a</sup> Für die Definition der Gütefaktoren siehe Kapitel 3.2 ab Seite 63.

belle 7.16 zeigt die Atompositionen, Tabelle 7.17 die interatomaren Abstände und Tabelle 7.18 schliesslich die anisotropen Auslenkungsparameter.

**Tab. 7.16:** Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter mit den Standardabweichungen in Klammern sowie die Besetzungsfaktoren für  $K_2InGa_2$ .

Atom	x	y	z	$U_{iso}$ [10·pm <sup>2</sup> ]	Besetzung
In1	.4904(1)	.0095(1)	.1443(1)	40(1)	1
Ga1	.3515(2)	.3515(2)	.4938(1)	28(1)	1
Ga2	.1495(2)	-.3505(2)	0	29(1)	1
K1	1/4	1/4	.2653(4)	42(1)	1
K2	.5117(3)	-.0117(3)	.3919(3)	53(1)	1
K3	3/4	1/4	1/4	67(2)	1

**Tab. 7.17:** Interatomare Abstände für  $K_2InGa_2$  mit den Standardabweichungen in Klammern.

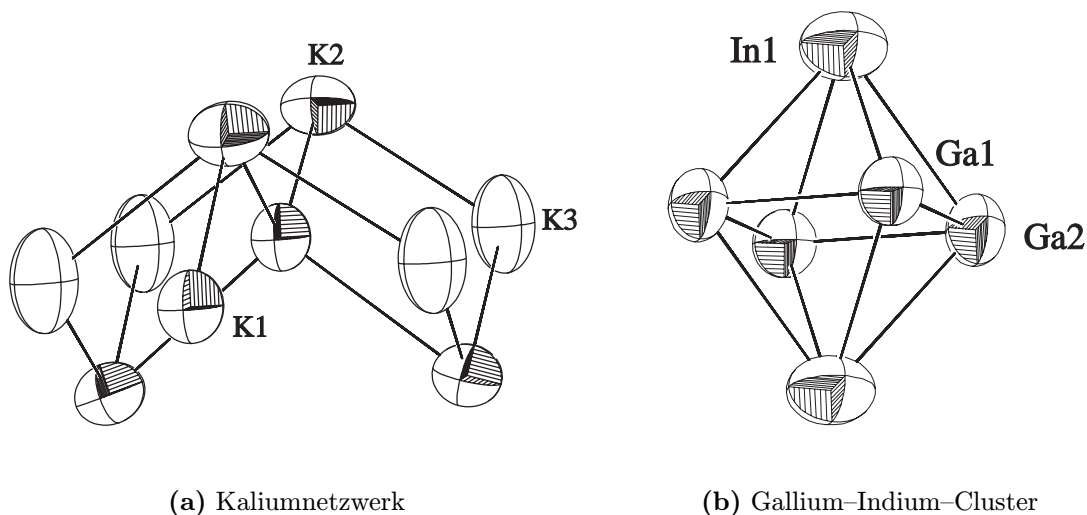
Atom	-	Paar	d [pm]	n	Atom	-	Paar	d [pm]	n
In1	-	Ga1	293.8(2)		K1	-	In1	359.0(2)	2
	-	Ga2	293.9(2)	2		-	In1	359.0(3)	
	-	K3	358.24(6)	2		-	Ga1	377.1(5)	
	-	K1	359.0(2)			-	K2	386.8(5)	2
	-	K1	359.0(3)			-	K2	389.2(5)	2
	-	K2	384.9(5)			-	K3	450.82(6)	2
Ga1	-	Ga1	258.4(4)		K2	-	K2	336.3(9)	
	-	Ga2	268.5(2)	2		-	Ga1	374.4(4)	2
	-	In1	292.9(2)			-	Ga2	377.1(2)	2
	-	In1	293.8(2)			-	Ga2	387.1(3)	2
	-	K2	374.4(4)	2		-	K3	387.3(3)	2
	-	K1	377.1(5)			-	K1	389.2(5)	
	-	K2	390.7(4)	2					
					K3	-	In1	358.24(6)	3
Ga2	-	Ga2	256.1(4)			-	K2	387.3(3)	
	-	Ga1	268.5(2)	2		-	K2	387.3(2)	
	-	In1	293.9(2)	2		-	K2	387.3(3)	
	-	K2	377.1(2)	2		-	K1	450.82(6)	3
	-	K2	387.1(3)	2					



**Tab. 7.18:** Koeffizienten der anisotropen Auslenkungsparameter mit den Standardabweichungen in Klammern für  $\text{K}_2\text{InGa}_2$ . Die Definition der  $U_{ij}$  ist auf Seite 63 zu finden. Alle Werte haben die Einheit  $10 \cdot \text{pm}^2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
In1	45(1)	$U_{11}$	29(1)	6(1)	$-U_{23}$	-2(1)
Ga1	27(1)	$U_{11}$	30(1)	-1(1)	$U_{23}$	0(1)
Ga2	26(1)	$U_{11}$	34(1)	-4(1)	$-U_{23}$	1(1)
K1	39(2)	$U_{11}$	48(3)	-1(2)	0	0
K2	59(2)	$U_{11}$	41(2)	7(2)	$-U_{23}$	2(1)
K3	46(2)	$U_{11}$	109(7)	0	0	0

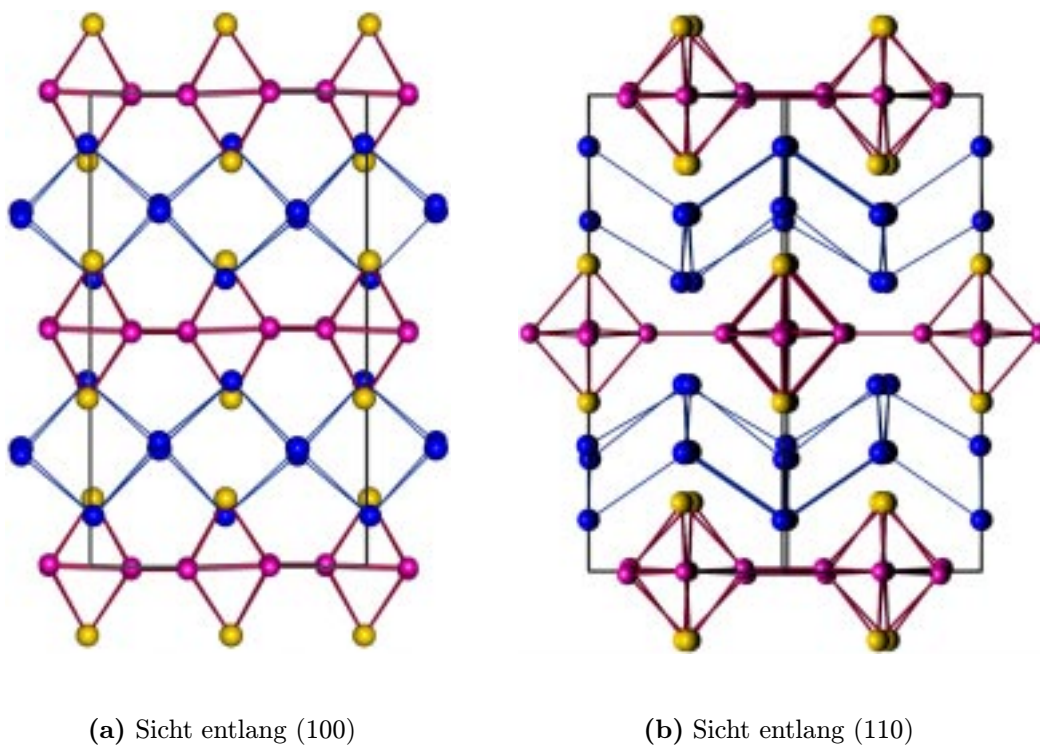
Abbildung 7.19 zeigt zwei verschiedene Ausschnitte aus der Struktur in Form von *Ortep*-Darstellungen. Wie auch in den COLTURE-Bildern der ganzen Zelle zu sehen ist, besteht eine grosse Ähnlichkeit zu den binären 2:3 Alkalimetallindiden und auch zum  $\text{BaAl}_4$ . Auf Seite 83 ist das zu  $\text{BaAl}_4$  isotype  $\text{SrGa}_4$  abgebildet, die Galliumatome in letzterem bilden wie das Aluminium im  $\text{BaAl}_4$  quadratische Pyramidennetze, deren Spitzen alternierend nach oben und unten weisen. In  $\text{K}_2\text{InGa}_2$  hingegen bilden, wie auch bei den schon erwähnten Alkaliindiden und -galliden, die Alkalimetallatome das quadratische Netz aus, natürlich kann man nicht mehr von Bindungen zwischen den Alkalimetallatomen sprechen, doch ist die Atomanordnung dieselbe. An der Stelle der Kationen in den Erdalkalimetallgalliden und -aluminiden liegen die schon bekannten Oktaeder, die über Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren Bindungen zu Schichten verknüpft sind. Gegenüber den analogen binären Verbindungen ist die Basis der tetragonalen Zelle in  $\text{K}_2\text{InGa}_2$  um fast 50% vergrössert, wohingegen die Länge der  $c$ -Achse im Vergleich mit  $\text{K}_2\text{Ga}_3$  nur um rund 5% zunimmt. Die Streckung der  $c$ -Achse lässt sich mit der grösseren Bindungslänge von Indium-Gallium erklären: Unter der Annahme, dass die längeren Oktaeder einfach die Achslänge in  $c$ -Richtung vergrössern, und unter Zuhilfenahme der Bindungsabstände lässt sich ausrechnen, dass ein Oktaeder jeweils um rund  $0.8\text{\AA}$  höher würde. Die Elementarzelle wird jedoch nur um etwa die Hälfte des erwarteten Betrages von insgesamt  $1.64\text{\AA}$  elongiert.



**Abb. 7.19:** Ortep-Bilder von ausgewählten Ausschnitten der Verbindung  $K_2InGa_2$ . Dargestellt sind Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, das besonders hervorgehobene Atom K3 in Abbildung (a) verursachte bei der Verfeinerung Probleme und hat grosse anisotrope Auslenkungsparameter, besonders in der  $c$ -Richtung (siehe auch Tab. 7.18).

Dies hängt sicherlich mit der Vergrößerung der Basis zusammen, die sich auch auf die veränderte Oktaederzusammensetzung zurückführen lässt. Das Kaliumgerüst reagiert auf die veränderte Umgebung ebenfalls durch eine Verzerrung, die dazu führt, dass die in der Ebene liegenden Atome (K1 und K3) sich etwas aus der idealen Lage entfernen. Auch die E13-Oktaeder kippen leicht aus der senkrechten Lage, und zwar in die entgegengesetzte Richtung wie die Pyramiden (siehe Abb. 7.21). Diese Kippbewegungen führen zu einer Erniedrigung der Symmetrie, tatsächlich muss deshalb die Basis der Zelle vergrößert werden. Die tetragonale Symmetrie bleibt aber erhalten. Zusätzlich kann aber durch das Kippen der beiden Strukturelemente eine dichtere Packung erreicht werden als durch eine lineare Stapelung, weshalb die  $c$ -Achse nicht im erwarteten Mass vergrößert wird.

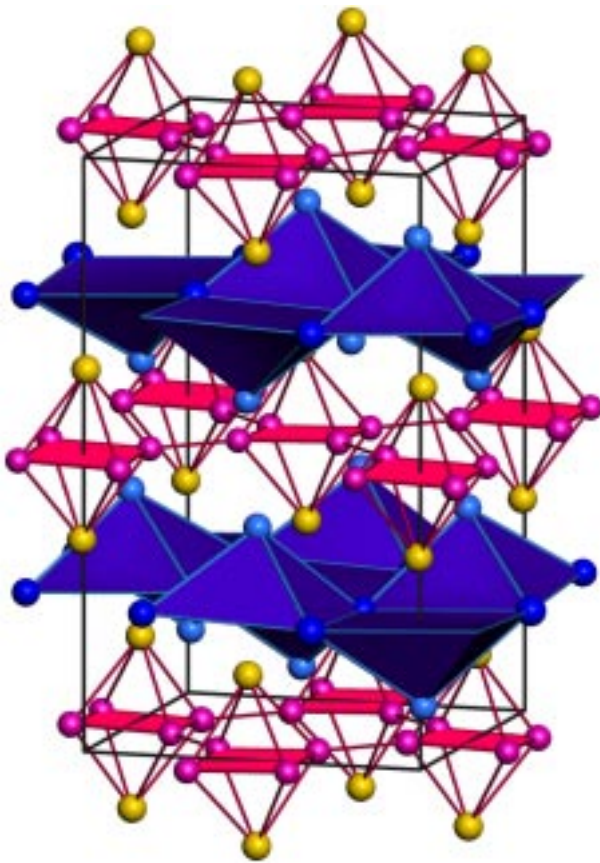
Vom elektronischen Standpunkt her kann die Verbindung auf dieselbe Art und Weise beschrieben werden wie die anderen 2:3-Alkali-Erdmetall-Phasen. Es handelt sich also um eine Zintl-Phase, bei der die Elektronen vom Kalium vollständig auf das Erdmetallgerüst übertragen werden. Gleichzeitig kann man das anioni-



**Abb. 7.20:** COLTURE-Bilder der Zelle von  $K_2InGa_2$ . In beiden Darstellungen kann man erkennen, dass sowohl die Oktaeder wie auch die Kaliumlagen minim von einer speziellen kristallographischen Lage entfernt sind, was zur Vergrößerung der Basis der Einheitszelle führt.

sche Teilgerüst als closo-Oktaeder nach den Wadeschen Regeln beschreiben. Isolierte solche Clustereinheiten würden 14 Gerüst-Bindungselektronen benötigen, man könnte die Einheit als  $In_2Ga_4^{8-}$  beschreiben. Durch die Bildung von exo-Bindungen wird die Ladung des Clusters vermindert, er wird quasi oxidiert. Die in der beschriebenen Struktur vorhandenen vier Exo-Bindungen führen also zu einer Verminderung der negativen Ladung um vier Elektronen, was zusammen mit den vier von den Kaliumatomen zur Verfügung gestellten Elektronen Ladungsneutralität bedeutet. Das Clusternetzwerk kann folglich als  ${}^2_{\infty}[In_2Ga_4^{4-}]$  beschrieben werden.

Interessant ist die eindeutige Verteilung von Indium und Gallium, und zwar so, dass Gallium die stärker dispersive Lage (höhere Koordination) einnimmt. Das widerspricht der üblichen Erfahrung — zum Beispiel in ternären Zintlphasen wie



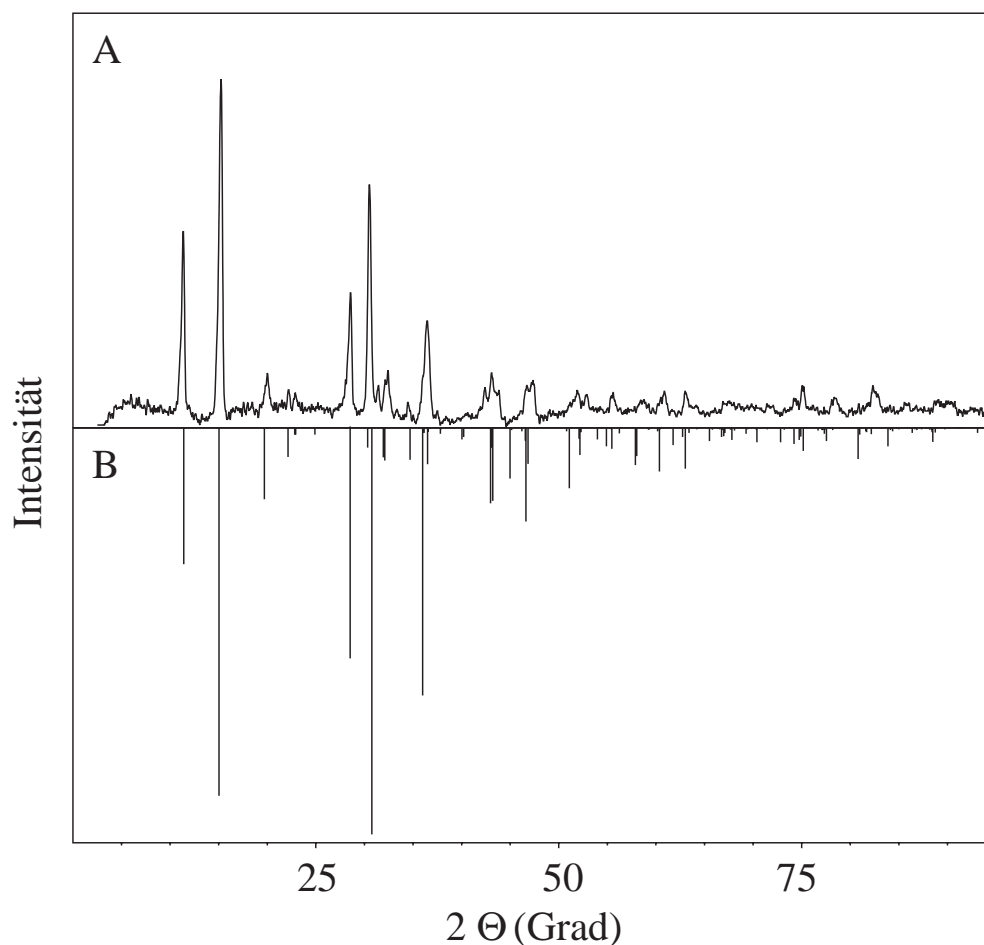
**Abb. 7.21:** COLTURE-Darstellung der Einheitszelle von  $K_2InGa_2$ . Zur Illustration der beschriebenen Kippbewegungen sind hier die Grundflächen der Oktaeder sowie die von Kalium gebildeten Pyramidennetze dargestellt.

$Ba_4SiAs_4$  u. a. m., wo immer die elektronegativeren Elemente die terminalen, also die weniger dispersiven Lagen einnehmen. Möglicherweise liegt beim Indiumgallid aber ein kooperativer Zwang vor:

1. Eine Mischbesetzung In/Ga in den (001)-Ebenen scheint aus geometrischen Gründen nicht gut zu sein, weil dadurch viele Verzerrungen eingeführt werden müssten.
2. Der komplette Tausch  $In \rightarrow Ga$  würde zu  $In_4Ga_2$ -Oktaedern führen, die dann eine noch grössere Aufweitung der ab-Ebene erzwingen würden, mit einer zu kleinen K-Teilstruktur.

Denkbar wäre allerdings ein entsprechendes Rb- bzw. Cs-Indid-Gallid.

Wie schon zu Beginn dieses Kapitels erwähnt, wurde die Verbindung  $K_2InGa_2$  zwar als einziges Produkt der Synthese gefunden, jedoch enthielt das Produktge-



**Abb. 7.22:** Pulverdiffraktogramme zu den Synthesen der pseudobinären Verbindung  $K_2InGa_2$ . A: Gemessenes Pulverdiffraktogramm des Produktes, aus dem auch der gemessene Kristall entnommen wurde.

B: Aus den Resultaten der Strukturbestimmung berechnetes Strichdiagramm.

menge auch noch amorphe Anteile in grösserer Menge, so dass die Qualität der gemessenen Pulverdiffraktogramme nicht besonders gut war (Abb. 7.22).

Trotzdem ist die Übereinstimmung mit dem aus der Strukturbestimmung berechneten Diagramm vor allem bei kleinen  $2\Theta$  gut, bei höheren Winkeln war die Intensität bei allen gemessenen Proben immer sehr schlecht, was wohl auf Absorptionseffekte einerseits und auf die amorphen Anteile in der Probe andererseits zurückzuführen sein dürfte. Die Abbildung 7.22 bestätigt aber sicher, dass andere kristalline Verunreinigungen nur als Spuren vorliegen. Dies wird auch von der DT-Analyse bestätigt, die sowohl beim Aufheizen wie auch beim Abkühlen nur

einen einzigen Effekt aufweist, der reversibel zu sein scheint. Der dem Schmelzpunkt entsprechende exotherme Peak beginnt etwa bei  $550^{\circ}$ , beim Abkühlen ist der Erstarrungspeak ab rund  $540^{\circ}$  zu sehen. Weitere thermische Effekte treten nicht auf.

# Literaturverzeichnis

- [1] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.*, **92**, 5397 (1990).
- [2] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 409–412 (1991).
- [3] R. Nesper, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.*, **170**, 138 (1985).
- [4] R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.*, **98**, 111 (1986).
- [5] H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.*, **174**, 182 (1986).
- [6] O. K. Andersen, *Phys. Rev.*, **12B**, 3060 (1975).
- [7] O. K. Andersen, O. Jepsen, D. Glötzel, “Highlights of Condensed Matter Theorie,” (1985).
- [8] H. L. Skriver, *The LMTO Method, Muffin–Tin Orbitals and Electronic Structure*, Springer Verlag, Berlin (1984).
- [9] M.-H. Wangbo, M. Evain, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffmann, *Program EHMACC: Extended Hückel Molecular and Crystal Calculations* ().
- [10] M.-H. Wangbo, M. Evain, T. Hughbanks, M. Kertesz, S. Wijeyesekera, C. Wilker, C. Zheng, R. Hoffmann, *Program EHPC: Extended Hückel Property Calculations* ().
- [11] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *TB–LMTO–ASA Program*, Stuttgart, Deutschland (1994).
- [12] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3528 (1983).
- [13] E. Dowty, *ATOMS, A Computer Program for Displaying Atomic Structures*, Kingsport, USA (1995).
- [14] K. Brandenburg, *Diamond – Informationssystem für Kristallstrukturen* (1996).
- [15] C. K. Johnson, in *Report ORNL-5138*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA (1976).
- [16] A. C. Larsin, F. L. Lee, Y. L. Page, M. Webster, J.-P. Charland, E. J. Gabe, *The NRCVAX Crystal Structure System with Interactive Version of ORTEP II*, Ottawa, Canada (1986).

- 
- [17] W. Furey, *PHASES, A Program for Electron Density Calculations*, Univ. of Pittsburgh, Dept. of Crystallography (1994).
- [18] S. T. Hyde, S. Andersson, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.*, **168**, 1 (1984).
- [19] L. Faelth, S. Andersson, *Z. Kristallogr.*, **160**, 313 (1982).
- [20] S. Andersson, S. T. Hyde, *Angew. Chem.*, **95**, 67 (1983).
- [21] Y. Schumacher, *Investigations of highly reactive Molecules in Zeolite-confined Materials*, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich (1996).
- [22] S. Leoni, *WStr3, A Program for Interactive Structure Generation and Periodic Nodal Surfaces*, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich (in Vorbereitung).
- [23] B. W. Kernighan, D. M. Ritchie, *Programmieren in C*, Carl Hanser Verlag (1990).
- [24] S. Oualline, *Practical C Programming*, O'Reilly & Associates, Inc. (1991).
- [25] T. Jell, A. von Reeken, *Objektorientiertes Programmieren mit C++: Eine Einführung*, Carl Hanser Verlag, München, Deutschland (1991).
- [26] D. Heller, *Motif Programming Manual*, Band 6 von *The Definitive Guides to the X Window System*, O'Reilly & Associates, Inc. (1991).
- [27] A. Nye, *Xlib Programming Manual*, Band 2 von *The Definitive Guides to the X Window System*, O'Reilly & Associates, Inc. (1991).
- [28] A. Nye, *Xlib Reference Manual*, Band 3 von *The Definitive Guides to the X Window System*, O'Reilly & Associates, Inc. (1991).
- [29] A. Nye, T. O'Reilly, *X Toolkit Intrinsics Programming Manual*, Band 4 von *The Definitive Guides to the X Window System*, O'Reilly & Associates, Inc. (1991).
- [30] D. Flanagan, *X Toolkit Intrinsics Reference Manual*, Band 5 von *The Definitive Guides to the X Window System*, O'Reilly & Associates, Inc. (1991).
- [31] J. Neider, T. Davis, M. Woo, *OpenGL programming guide: The official guide to learning OpenGL*, Addison-Wesley Publishing Company, erste Auflage (1993).
- [32] J. Wernecke, *The Inventor Mentor: Programming Object-Oriented 3D Graphics with Open Inventor*, Addison-Wesley Publishing Company, zweite Auflage (1993).
- [33] J. Wernecke, *The Inventor Toolmaker: Extending Open Inventor*, Addison-Wesley Publishing Company, zweite Auflage (1994).
- [34] M. Dal Cin, J. Lutz, T. Risse, *Programmierung in Modula-2*, B. G. Teubner, Stuttgart, Deutschland, zweite Auflage (1986).



- [35] G. M. Sheldrick, *SHELXL93, A Program for the Refinement of Crystal Structures*, Univ. Göttingen (1993).
- [36] R. Nesper, *STRUKTUR*, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich (1995).
- [37] P. Hofmann, *Colture – Interaktive Visualisierung von Festkörperstrukturen* (1995).
- [38] J. D. Foley, A. van Dam, S. K. Feiner, J. F. Hughes, *Computer Graphics – Principles and Practice*, Addison–Wesley Systems Programming Series, Addison–Wesley Publishing Company, zweite Auflage (1990).
- [39] N. Drakos, M. E. Hennecke, H. Swan, E. Ihler, J. Krinke, A. Schott, R. Moore, *Program L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X<sub>2</sub>HTML*, University of Leeds, Leeds, LS2 9JT, England (1996).
- [40] E. Tilton, C. Steadman, T. Jones, *Weaving the Web: Designing and Managing an effective Website*, Addison–Wesley Publishing Company (1996).
- [41] National Center for Supercomputing Applications, *NCSA Mosaic – An Internet information browser and world wide web client*, University of Illinois, Urbana–Champaign, USA (1996).
- [42] M. Wörle, *Boride, Boridcarbide und B/C/N–Verbindungen der Alkali und Erdalkalimetalle (Synthese, Struktur und Eigenschaften)*, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich (1995).
- [43] C. Kronseder, T. Fässler, *Unpublished results*, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich ().
- [44] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 721–728 (1993).
- [45] A. Currao, S. Wengert, R. Nesper, J. Curda, H. Hillebrecht, *Z. Anorg. allg. Chem.*, **622**, 501–508 (1996).
- [46] R. Nesper, *Prog. Solid State Chem.*, **20**, 1–45 (1990).
- [47] S. M. Kauzlarich, Redakteur, *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl–Phases and Ions.*, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland (1996).
- [48] E. Perenthaler, *AVERAG*, Doktorarbeit, Univ. Karlsruhe (1982).
- [49] STOE & CIE GmbH, *STADI P – Powder Software Package*, 6100 Darmstadt, Deutschland (1990).
- [50] Y. L. Page, *Acta Crystallogr.*, **A46 Supp.**, C454 (1990).
- [51] W. R. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, in *Report ORNTL-TM-306*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, USA (1971).

- [52] G. M. Sheldrick, *Crystallographic Computing*, **3**, 175–189 (1985).
- [53] P. E. Werner, *TREOR-4: Trial and error program for indexing of unknown powder patterns*, Stockholm, Sweden (1984).
- [54] Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., *SHELXTL PLUS*, Release 4.0, Madison, USA (1990).
- [55] B. Predel, K. Hülse, *J. Less-Common Met.*, **63**, 45–56 (1979).
- [56] M. L. Fornasini, M. Pani, *Acta Crystallogr.*, **42C**, 394–396 (1986).
- [57] G. Bruzzone, *Bollettino scientifico della facolta di chimica industriale di bologna*, **24**, 113–132 (1966).
- [58] M. L. Fornasini, *Acta Crystallogr.*, **39C**, 943–946 (1983).
- [59] M. L. Fornasini, F. Merlo, *Rev. Chim. Min.*, **16**, 458–464 (1979).
- [60] K. Schubert, F. Gauzzi, K. Frank, *Z. Metallkd.*, **54(7)**, 422–429 (1963).
- [61] G. Bruzzone, M. L. Fornasini, F. Merlo, *J. Less-Common Met.*, **60**, 59–63 (1978).
- [62] A. Iandelli, *J. Less-Common Met.*, **135**, 195–198 (1987).
- [63] K. Frank, K. Schubert, *J. Less-Common Met.*, **20**, 215–221 (1970).
- [64] M. L. Fornasini, F. Merlo, *Z. Kristallogr.*, **187**, 111–115 (1989).
- [65] G. Bruzzone, *Acta Crystallogr.*, **18**, 1081–1082 (1965).
- [66] P. I. Kripyakevich, E. I. Gladyshevskii, D. I. Dsyana, *Soviet physics-crystallography*, **10**, 392–394 (1965).
- [67] F. Merlo, M. L. Fornasini, *J. Less-Common Met.*, **119**, 45–61 (1986).
- [68] M. L. Fornasini, M. Pani, *J. Alloys Compd.*, **205**, 179–181 (1994).
- [69] M. Ellner, T. Gödecke, G. Duddek, B. Predel, *Z. Anorg. allg. Chem.*, **463**, 170–178 (1980).
- [70] G. S. Smith, K. F. Mucker, Q. Johnson, D. H. Wood, *Acta Crystallogr.*, **25B**, 549–553 (1969).
- [71] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Anorg. allg. Chem.*, **539**, 33–38 (1986).
- [72] G. S. Smith, Q. Johnson, D. H. Wood, *Acta Crystallogr.*, **25B**, 554–557 (1969).
- [73] G. Bruzzone, M. L. Fornasini, F. Merlo, *J. Less-Common Met.*, **154**, 67–77 (1989).
- [74] G. Bruzzone, F. M. L, F. Merlo, *Z. Kristallogr.*, **185**, 179 (1988).

- [75] U. Häussermann, R. Nesper, *J. Alloys Compd.*, **218**, 244–254 (1994).
- [76] U. Häussermann, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen an aluminiumhaltigen intermetallischen Phasen*, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich (1995).
- [77] U. Häussermann, S. Wengert, R. Nesper, *Angew. Chem.*, **106**, 2250–2154 (1994).
- [78] U. Häussermann, S. Wengert, P. Hofmann, A. Savin, O. Jepsen, R. Nesper, *Angew. Chem.*, **106**, 2147–2150 (1994).
- [79] U. Häussermann, M. Wörle, R. Nesper, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11789–11797 (1996).
- [80] A. Iandelli, *Z. Anorg. allg. Chem.*, **330**, 221 (1964).
- [81] A. Grüttner, Doktorarbeit, Universität Stuttgart (1982).
- [82] S. Wengert, Doktorarbeit, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich (1997).
- [83] G. J. Miller, F. Li, H. F. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3739–3745 (1992).
- [84] F. Laves, *Naturwissenschaften*, **31**, 94 (1943).
- [85] C. Roehr, *Metallreiche A–M–Oxide*, Doktorarbeit, Technische Hochschule Darmstadt (1996).
- [86] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.*, **11**, 184 (1958).
- [87] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.*, **12**, 483 (1959).
- [88] R. Nesper, J. Curda, *Unpublished results*, Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich ().
- [89] Q. Liu, R. Hoffmann, J. D. Corbett, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9360–9364 (1994).
- [90] W. Müller, J. Stöhr, *Z. Naturforsch. B*, **32B**, 631–636 (1977).
- [91] J. Stöhr, W. Müller, H. Schäfer, *Stud. Inorg. Chem.*, **3**, 753–756 (1983).
- [92] J. Stöhr, H. Schäfer, *Z. Anorg. allg. Chem.*, **474**, 221–225 (1981).
- [93] S. P. Yatsenko, K. A. Chuntunov, S. I. Alyamovskiy, E. N. Diyeva, *Russian Metallurgy*, **1**, 131–133 (1973).
- [94] H. Nowotny, F. Holub, *Monatshefte für Chemie*, **91**, 877–887 (1960).
- [95] C. Belin, *Rev. Chim. Min.*, **21** (3), 263–271 (1984).
- [96] C. Belin, R. Ling, *J. Solid State Chem.*, **45**, 290–292 (1982).

- [97] J. Stöhr, H. Schäfer, *Rev. Chim. Min.*, **19**, 122–127 (1982).
- [98] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1 (1976).
- [99] U. Frank, W. Müller, *Z. Naturforsch.*, **30b**, 316 (1975).
- [100] F. H. Herbststein, B. L. Averbach, *Acta Metallurgica*, **4**, 407–413 (1956).
- [101] D. W. Levinson, *Acta Metallurgica*, **3**, 194–295 (1955).
- [102] D. Hardie, R. N. Parkins, *Philos. Mag.*, **4**, 815–825 (1959).
- [103] S. H. Kellington, D. Loveridge, J. M. Titman, *J. Phys. D*, **2** (2), 1162–1163 (1969).
- [104] V. V. Kinzhibalo, E. V. Mel'nik, O. F. Zmiy, *Russian Metallurgy*, **4**, 192–196 (1979).
- [105] H. Pauly, A. Weiss, H. Witte, *Z. Metallkd.*, **59**, 414–418 (1968).
- [106] C. Widauer, *Zur Donordotierung von C<sub>60</sub>*, Diplomarbeit, ETH Zürich (1994).
- [107] F. E. Wang, A. J. King, F. A. Kanda, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2142–2145 (1962).
- [108] F. E. Wang, F. A. Kanda, A. J. King, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2138–2142 (1962).
- [109] F. Rohrer, Persönliche Mitteilung, (1996).
- [110] F. E. Wang, F. A. Kanda, C. F. Miskell, A. J. King, *Acta Crystallogr.*, **18**, 24–31 (1965).
- [111] R. G. Ling, C. Belin, *Acta Crystallogr.*, **B38**, 1101–1104 (1982).
- [112] U. Frank–Cordier, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B*, **37B**, 127–135 (1982).
- [113] U. Frank–Cordier, G. Cordier, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B*, **37B**, 119–126 (1982).
- [114] G. Bruzzone, *Acta Crystallogr.*, **25B**, 1206–1207 (1969).
- [115] E. Rinck, *Comptes Rendus Hebdomadaire des Seances de l'academie des sciences*, **192**, 1378–1381 (1931).
- [116] F. A. Kanda, R. M. Stevens, D. V. Keller, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3867–3872 (1965).
- [117] E. Rinck, P. Feschotte, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **252**, 3592–3594 (1961).
- [118] P. Feschotte, *Annales de Chimie*, **6**, 1029–1070 (1961).
- [119] S. P. Yatsenko, *J. Chim. Phys.*, **74**, n° 7-8, 836–843 (1977).
- [120] C. Belin, R. G. Ling, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **294**, Série II, 1083–1086 (1982).

- [121] C. Belin, R. G. Ling, *J. Solid State Chem.*, **45**, 290–292 (1982).
- [122] C. Belin, *Acta Crystallogr.*, **B36**, 1339–1343 (1980).
- [123] M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi, C. Belin, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **311**, Série II, 69–72 (1990).
- [124] S. P. Yatsenko, E. I. Gladishevskii, K. A. Chuntonov, Y. P. Yarmolyuk, Y. N. Grin, *Kristallografiya*, **28**, 809–810 (1983).
- [125] W. Klemm, D. Kunze, Redakteure, *Proceedings of the International Symposium on Alkali Metals*. London Chemistry Society (1967).
- [126] R. Tümmel, W. Klemm, *Z. Naturforsch.*, **376**, 44–63 (1970).
- [127] S. P. Yatsenko, K. A. Chuntonov, S. I. Alyamovskiy, *Russian Metallurgy*, **3**, 196–198 (1973).
- [128] R. G. Ling, C. Belin, *Z. Anorg. allg. Chem.*, **480**, 181–185 (1981).
- [129] J. H. N. van Vucht, *J. Less-Common Met.*, **108**, 163–175 (1985).
- [130] R. E. Marsh, F. H. Herbstein, *Acta Crystallogr.*, **39B**, 280–287 (1983).
- [131] C. Belin, *Acta Crystallogr.*, **37B**, 2060–2062 (1981).
- [132] S. P. Yatsenko, K. A. Chuntonov, *Russian Metallurgy*, **6**, 109–112 (1973).
- [133] R. Nesper, Persönliche Mitteilung, (1996).
- [134] P. Villars, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3105 (1988).
- [135] S. Sevov, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.*, **103**, 114–130 (1993).
- [136] E. Zintl, S. Neumayr, *Z. Phys. Chem. B*, **20**, 272–275 (1933).
- [137] S. Sevov, J. D. Corbett, *Z. Anorg. allg. Chem.*, **619**, 128–132 (1993).
- [138] S. P. Yatsenko, K. A. Tschuntonow, A. N. Orlov, Y. P. Yarmolyuk, Y. N. Hryn, *J. Less-Common Met.*, **108**, 339–343 (1985).
- [139] K. A. Chuntonov, L. Z. Melekhov, A. N. Kuznetsov, A. N. Orlov, G. G. Ugodnikov, S. P. Yatsenko, *J. Less-Common Met.*, **83**, 143–153 (1982).
- [140] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.*, **203**, 150–151 (1993).
- [141] P. Feschotte, E. Rinck, *Compt. Rend.*, **243**, 1525–1528 (1956).
- [142] W. Blase, G. Cordier, M. Somer, *Z. Kristallogr.*, **194**, 150 (1991).
- [143] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **30**, 4875–4877 (1991).
- [144] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.*, **198**, 281–282 (1992).

- [145] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch.*, **49b**, 721–728 (1994).
- [146] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9089–9094 (1993).
- [147] S. C. Sevov, J. E. Ostenson, J. D. Corbett, *J. Alloys Compd.*, **202**, 289–294 (1993).
- [148] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.*, **32**, 1059–1061 (1993).
- [149] D. R. Gardner, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem.*, **108**, 3032–3033 (1996).
- [150] T. Fässler, Persönliche Mitteilung, (1997).
- [151] T. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.*, **33**, 5380 (1994).
- [152] M. Tillard-Charbonnel, Persönliche Mitteilung, (1997).
- [153] M. Tillard-Charbonnel, N. Chouaibi, C. Belin, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **312, Série II**, 1113–1116 (1991).
- [154] C. Häussermann, R. Nesper, *Angew. Chem.*, **107**, 1593 (1995).
- [155] R. Nesper, Persönliche Mitteilung, (1997).

# Dankwort

Meinem Doktorvater Herrn Professor Dr. Reinhard Nesper danke ich für sein grosses Interesse an der vorliegenden Arbeit, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die mir zugestandene ausserordentliche Freiheit bei der Durchführung der Arbeit.

Bei Prof. Dr. Max Dobler bedanke ich mich herzlich für die Übernahme des Korreferats.

Dr. Antonio Currao und Dr. Michael Woerle waren mir bei Problemen bei der Lösung von Kristallstrukturanalysen eine grosse Hilfe, wofür ich mich bedanken möchte. Ausserdem hat mich Dr. Currao in die unergründlichen Tiefen der Administration von *MS-DOS* und *MS-Windows* eingeweiht.

Dr. Andrew Torda hat mich zu Beginn dieser Arbeit bei scheinbar unlösbaren Computerproblemen unterstützt, weswegen auch ihm grosser Dank gebührt.

Ich möchte mich bei Dr. Steffen Wengert herzlich bedanken für seine Versuche, mir die Geheimnisse der theoretischen Festkörperchemie etwas näher zu bringen. Ausserdem haben wir in den letzten fünf Jahren zusammen sehr viel über die Administration von Unix-Maschinen gelernt, oft in gemeinsam durchgestandenen SuperGAU's.

Christian Mensing, Dr. Michael Spahr und Dieter von Arx waren mir eine grosse Hilfe bei Messungen aller Art, den beiden letzteren danke ich besonders für die Durchführung der SQUID Messungen.

Meinen langjährigen Büropartnern Dr. Yvonne Schumacher, Dr. Antonio Currao, Christina Häussermann und Petra Bitterli danke ich für die vielen aufbauenden und motivierenden Gespräche und die guten Arbeitsbedingungen in unserem kleinen Büro.

Alle bisher nicht erwähnten Mitglieder der Arbeitsgruppe von Prof. Nesper haben mir ab und zu bei der Lösung von Problemen aller Art geholfen und haben ebenfalls zum ausgezeichneten Arbeitsklima im Arbeitskreis beigetragen.

Ausserdem möchte ich mich bei Evelyne Rügger und Roger Meier für das Durchsehen und Korrigieren von Teilen der vorliegenden Arbeit bedanken.





# Lebenslauf

Am 26. Februar 1966 kam ich als erstes von zwei Kindern des Rudolf Hofmann und der Rosy Hofmann, geborene Lenzin, in Oftringen zur Welt.

Die Primarschule besuchte ich bis zur dritten Klasse in Oftringen, ab der vierten bis und mit der fünften Klasse in Folge eines Wohnortswechsels in Rothrist. Am selben Ort besuchte ich anschliessend vier Jahre die Bezirksschule. 1982 trat ich in die Kantonsschule Zofingen ein, die ich vier Jahre später mit der Maturität Typus C (Schwerpunkt Naturwissenschaften) abschloss.

Ein daran anschliessendes Zwischenjahr diente zur Absolvierung des obligatorischen Miliärdienstes und diverser kleiner Arbeitseinsätze als Temporärarbeiter.

Im Herbst 1986 begann ich das Studium der Chemie an der ETH Zürich, das ich 1991 mit dem Diplom in den Fächern metallorganische Chemie, bioanorganische Chemie, theoretische Organische Chemie und Kristallographie abschloss.

Im an das Studium anschliessenden Zwischenjahr habe ich zusammen mit einem befreundeten Zimmermann den bisher unbenutzten Dachstock eines 250 Jahre alten Hauses zu einer Wohnung umgebaut, was praktisch alle dabei auftretenden Arbeiten beinhaltete und sehr lehrreich und auch befriedigend war.

1992 habe ich dann die vorliegende Dissertation begonnen, unter der Leitung von Prof. Dr. Reinhard Nesper. Während der Dissertation habe ich einerseits Studenten in den Grundpraktika betreut, andererseits war ich für die Betreuung der in der Gruppe vorhandenen Unix-Rechner zuständig. Zusätzlich habe ich 1995 ein Nachdiplomstudium in Informatik (mit dem Schwerpunkt Datenbanken und Applikationen) in Angriff genommen, das ich leider wegen einer unfallbedingten dreimonatigen Arbeitsunfähigkeit im Frühjahr 1996 bisher nicht beenden konnte.

Patrick Hofmann

Zürich, im April 1997