



Fakultät für Chemie

Fachgebiet: Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

**Synthese und Charakterisierung von (Poly-)antimoniden  
und die Darstellung von N-dotiertem ZnO**

Dipl.-Chem. Magnus Josef Benedikt Greiwe

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie  
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Thomas F. Fässler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Tom Nilges
2. Univ.-Prof. Dr. Hubert A. Gasteiger

Die Dissertation wurde am 13.05.2014 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 16.06.2014 angenommen.



Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von August 2010 bis April 2014 an der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Tom Nilges durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Tom Nilges danke ich für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Themenstellung, sein stetes Interesse und seine hilfreichen Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitates gekennzeichnet.

Garching, den 08.05.2014

**Für meine Eltern  
und meine Geschwister**

## **Danksagung**

Bei der Erstellung dieser Arbeit ist mir, neben der Durchführung von Messungen auch Hilfe in Form von Ratschlägen und Anregungen zuteil geworden. Dafür möchte ich mich bei allen Beteiligten bedanken, insbesondere bei:

Herrn Prof. Dr. T. Nilges für die wissenschaftliche Betreuung, das Überlassen des Themas dieser Arbeit sowie die ständige Diskussionsbereitschaft und intensive Betreuung.

Herrn Dr. Oliver Osters für die Messungen sowohl am Einkristalldiffraktometer als auch die Impedanzmessungen und die anschließenden Hilfestellungen bei den Auswertungen und die regen Diskussionen zum Thema dieser Arbeit.

Herrn Dr. E. Herdtweck für die speziellen Messungen am Einkristalldiffraktometer und die regen Diskussionen zur Lösung der Probleme.

Herrn André Utrap M. Sc. für die Messungen am Einkristalldiffraktometer und die unzähligen regen Diskussionen über die Lösung der Probleme.

Frau Marianne Köpf M. Sc. für die Messungen am Impedanzmessstand.

Frau Andrea V. Hoffmann M. Sc. für die magnetischen Messungen am SQUID.

Herrn J. Kudermann für die TGA-MS Messungen.

Herrn Dipl.-Ing. (FH) Leonhard Hörth für die Unterstützung beim Zeichnen der Lichtbogenapparatur.

Dem Arbeitskreis Prof. Dr. H. A. Gasteiger für die Bereitstellung der Messapparaturen und im speziellen Dr. M. Piana und Dominik Haering M. Sc. für die Durchführung der elektrochemischen Messungen.

Herrn Dr. Magnus Buchner für die NMR-Messungen.

Frau Dipl.-Chem. Nadine Eckstein, Frau Carolin Grotz M. Sc. und Herrn Michael Zeilinger M. Sc. für die DSC- bzw. DTA-Messungen.

Dem gesamten Arbeitskreis Prof. Dr. T. F. Fässler für die freundliche Aufnahme an der TU München und die regen Diskussionen und sowie Anmerkungen im Rahmen des Mitarbeiterseminars.

Der ganzen Arbeitsgruppe Fluorchemie für die technische Unterstützung in der Anfangszeit, die regen Diskussionen und Hilfestellungen.

Frau Nadine Eckstein für die kollegiale Atmosphäre im Labor, die durch viele freundliche Forschungspraktikanten unterstützt wurde.

Ein besonderer Dank gilt meinen Masterstudentinnen Ilona Krüger M. Sc., Franziska Baumer M. Sc. und meinem Bachelorstudenten Maximilian Kraus B. Sc.. Es war ein wunderbares und erfolgreiches Arbeiten mit Euch.

Ich danke der ganzen Arbeitsgruppe für das kollegiale Arbeiten und die konstruktiven Diskussionen zum Thema dieser Arbeit.

Zudem danke ich allen meinen Forschungspraktikanten, die mich im Rahmen meiner Arbeit unterstützt haben: Stephanie Bretzke, Eva Hahn, Stefan Rudel, Anna Greiwe, Alexander Pfaudler, Vanessa J. Bukas, Matthias Grübel, Franziska Baumer, Hannah Schreyer, Maximilian Baumgartner, Sizhou Liu.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und mich im Rahmen dieser Arbeit immer unterstützt und begleitet haben.



## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue und bekannte Verbindungen im binären System  $T_xSb_y$  ( $T =$  Übergangsmetall) und im ternären System  $M_xT_ySb_z$  ( $M =$  Hf, Zr) in Hochtemperaturofensynthesen und mittels Lichtbogenschmelzen dargestellt. Die synthetisierten Proben wurden auf ihren Einsatz als potentiell Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien geprüft, und deren elektronische Leitfähigkeit und magnetische Verhalten bei tiefen Temperaturen getestet. Das Augenmerk lag auf dem Bindungscharakter des Antimonnetzwerkes. Hierzu wurden sowohl kovalente als auch intermetallische Netzwerke miteinander verglichen.

Im ternären System  $M_xT_ySb_z$  ( $M =$  Zr, Hf;  $T =$  Cu, Ni, Pd) gibt es sowohl Verbindungen mit einem kovalenten Bindungsanteil im Antimonnetzwerk als auch Vertreter, die einen metallischen Charakter aufweisen. Deswegen wurden sowohl die bekannten Vertreter als auch neue Vertreter in diesem System untersucht. Verbindungen, die phasenrein dargestellt werden konnten, wurden auf ihr Verhalten als potentiell Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien überprüft.  $Zr_3TSb_7$  ( $T =$  Ni, Pd) und  $Zr_2TSb_3$  ( $T =$  Cu, Pd) verhalten sich wie bereits untersuchte Antimonide und zersetzen sich zu binären Antimoniden bzw. zu  $Li_3Sb$  und in die jeweiligen Übergangsmetalle.

Die magnetischen Messungen an den dargestellten Verbindungen deuten auf ein für Metalle typisches Verhalten hin. Bei  $Zr_3NiSb_7$  konnte anhand von ZFC-FC-Messungen eine Volumensupraleitung von 2% mit einer Sprungtemperatur von 10,9 K festgestellt werden. Die geringe Volumensupraleitung spricht für eine Nebenphase mit diesem Verhalten.

Des Weiteren konnten  $Hf_{10}NiSb_{18}$ ,  $Zr_5NiSb_9$  und  $Zr_4CuSb_7$  erstmals durch gezielte Variation der Synthesebedingungen synthetisiert und strukturell beschrieben werden. All diese Verbindungen sind Homöotype zum  $Hf_5Sb_9$  Strukturtyp. Im Falle von  $Zr_4CuSb_7$  ist eine röntgenographisch phasenreine Darstellung gelungen und die Eigenschaften dieser Verbindung wurden untersucht. Mittels *ex situ* Pulverröntgenbeugung konnte gezeigt werden, dass sich  $Zr_4CuSb_7$  während der Lithiierung zersetzt, aber bei Delithierung bis zum 20. Zyklus wieder bildet.

Im System der binären Antimonide konnten Verbindungen vom Typ  $M_xSb_y$  ( $M =$  Hf, Zr) dargestellt werden. Durch gezielte Dotierung mit Ni und/oder Fe konnten supraleitende Phasen mittels ZFC-FC-Messungen im quasibinären System  $M_xSb_y$  ( $M =$  Hf, Zr) nachgewiesen werden.

Es ist gelungen mit Fe oder Ni Substitutionsvarianten von CrSb<sub>2</sub> herzustellen. Cr<sub>2</sub>Ni<sub>0,3</sub>Sb<sub>3,7</sub> wurde als potentielltes Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien getestet und eine Kapazität von 98% (520 mAh·g<sup>-1</sup>) der theoretischen Kapazität im 2. Zyklus erreicht. Alle untersuchten Verbindungen weisen darauf hin, dass ein kovalenter Charakter der Antimonbindung zu einem stabileren Zyklierungsverhalten gegenüber Lithium führt.

Neue Verbindungen in den quaternären Systemen Cu-Hg-Sb-X (X = Br, I) konnten bei dem Versuch, Antimon auf dem gleichen Wege zur Reaktion zu bringen, wie es für die früheren Vertreter der V. Hauptgruppe (P, As) möglich ist, nachgewiesen werden. Dabei konnte die Gerüststruktur [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]<sub>4</sub>[CuX<sub>3</sub>]<sub>4</sub>X<sub>2</sub> (X = Br, I) als erste Verbindung im System Hg-Sb-X, welche aus zwei sich interpenetrierenden Netzwerken [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und [CuX<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> besteht, nachgewiesen werden. Diese Struktur verfügt über ein Br<sub>2</sub>-Molekül bei dem erstmals ein Br-Br-Abstand bei Raumtemperatur aus Einkristalldaten bestimmt werden konnte. Ein anderes Teilprojekt dieser Arbeit verfolgte das Ziel, eine mit Stickstoff dotierte Variante des ZnO (Wurtzit-Struktur) zu synthetisieren. Derzeitige Methoden für die Darstellung von Oxonitriden basieren meist auf Hochtemperatur- und Hochdrucksynthesen. Eine sanfte Herstellungsmethode laut *Mapa* und *Gopinath* bildet die *Solution Combustion Method* (SCM). Aufgrund zahlreicher Versuche konnte gezeigt werden, dass es mit Hilfe dieser Methode nicht möglich ist dieses Ziel zu erreichen. Bei der Synthese konnte eine neue Phase beobachtet werden, welche sich aus Harnstoff bildet und nach Aufarbeitung als Isocyanursäure identifiziert werden konnte.

## Abstract

This thesis focused on the investigation of novel and known materials in the binary system  $T_xSb_y$  ( $T$  = transition metal) and in the ternary system  $M_xT_ySb_z$  ( $M$  = Hf, Zr). The compounds were tested as anode materials for lithium-ion-batteries. In addition, the electronic conductivity and the magnetic behavior at low temperatures were tested. Main focus of this work was on the bonding situation in the antimony networks. To compare the results of the characterization of known or novel metallic/covalent compounds, all materials were synthesized and characterized either by solid state synthesis in a muffle furnace or by arc melting.

In the ternary system  $M_xT_ySb_z$  ( $M$  = Hf, Zr;  $T$  = Cu, Ni, Pd), all compounds show covalent as well as metallic bonding character. Phase pure  $Zr_3TSb_7$  ( $T$  = Ni, Pd) and  $Zr_2TSb_3$  ( $T$  = Cu, Pd), were tested as potential anode materials for lithium-ion batteries. During electrochemical cycling these ternary compounds invariably convert to  $Li_3Sb$  and the respective transition metals.

Magnetic measurements of these materials show typical behaviour of intermetallic compounds. In a ZFC-FC-measurement of  $Zr_3NiSb_7$  a superconductive phase with 2 vol% superconducting material at  $T_c = 10.9$  K could be detected. The low volume superconductivity indicates that a side phase is responsible for this behaviour.

Ternary  $Hf_{10}NiSb_{18}$ ,  $Zr_5NiSb_9$  and  $Zr_4CuSb_7$  were also synthesized by systematic variation of the synthesis conditions. The crystal structures were solved and showed a similar structure to the  $Hf_5Sb_9$  structure type. In the case of  $Zr_4CuSb_9$ , phase purity was detected by X-ray powder diffraction and the physical properties were measured. Due to *ex-situ* X-ray powder diffraction it was shown that the compound is disintegrating during lithiation and is re-formed during delithiation up to the 20<sup>th</sup> cycle.

$M_xSb_y$  ( $M$  = Hf, Zr) as representatives of binary antimonides were synthesized. Through Fe and/or Ni doping superconducting Phases have been found.

Furthermore binary chromium-antimonides with partial Fe or Ni substitution were prepared.  $Cr_2Ni_{0.3}Sb_{3.7}$  was tested as potential anodic material and a capacity of 98% ( $520 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) of the theoretical capacity in the 2<sup>nd</sup> cycle was measured. All compounds indicated that antimonies with a covalent bonding character are more stable against lithium intercalation than the intermetallic ones.

New compounds in the quaternary system Cu-Hg-Sb-X ( $X$  = Br, I) were obtained by using the reaction conditions for the earlier (lighter) elements of the V. main group (P, As). In

the new structure  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$  ( $X = \text{Br, I}$ )  $\text{X}_2$  a barbell of the halide is present. This structure is the first example in the system Hf-Sb-X which shows two different interpenetrated networks:  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]^{2+}$  and  $[\text{CuX}_3]^{2-}$ . For the first time it has been possible to calculate the Br-Br bond length by X-ray single crystal measurements at room temperature.

Another topic of this work was to test the solution combustion method (SCM) in order to gain ZnO (Wurtzite structure) with nitrogen defects at the oxygen position. Standard synthesis methods for oxonitrides require high temperature or high pressure procedures. A softer synthesis method is the solution combustion method published by *Mapa* and *Gopinath*. The results of various experiments in cooperation with *Stefan Söllradl* yielded no intercalation of nitrogen defects into ZnO but a new phase was found which is identified as isocyanuric acid after reprocessing.

## Inhalt

1. Einleitung .....	1
2. Stand der Forschung zu (Poly-)Antimoniden und Motivation .....	4
3. Experimentelle Methoden.....	8
3.1. Darstellung der Verbindungen.....	8
3.1.1. Verwendete Chemikalien .....	8
3.1.2. Präparative Vorbereitung der Edukte .....	9
3.1.3. Lichtbogenschmelzen .....	10
3.1.4. Glühbehandlung im Röhren- und Muffelofen.....	12
3.1.5. Schmelzen als Reaktionsmedien .....	13
3.1.6. Chemische Transportreaktionen.....	13
3.1.7. Synthese in der Mikrowelle.....	14
3.2. Röntgenographische Methoden .....	14
3.2.1. Röntgenbeugung an Pulvern.....	14
3.2.2. Röntgenbeugung am Einkristall mit anschließender Strukturlösung und Verfeinerung .....	15
3.2.3. Röntgenbeugung an Pulvern mit anschließender Rietveld- Verfeinerung .....	18
3.3. Bestimmung der magnetischen Eigenschaften mit anschließender Auswertung.....	20
3.4. Rasterelektronenmikroskopie mit EDX-Analyse (Energy Dispersive Analysis of X-rays).....	22
3.5. Impedanzspektroskopie .....	22
3.6. Thermische Analysen .....	23
3.7. Elektrochemische Bestimmung der Verbindungen .....	23
3.7.1. Präparation der Zellen .....	24
3.7.2. Elektrochemische Messungen .....	25
3.8. <sup>121</sup> Sb-Mößbauer-Spektroskopie .....	25
3.8.1. Der Mößbauer-Effekt .....	26
3.9. NMR-Spektroskopie.....	27
4. Darstellung von Polyantimoniden mittels chemischer Transportreaktion und Schmelzen als Reaktionsmedium .....	28
4.1. Einleitung.....	28
4.2. Synthesen nach dem Prinzip des chemischen Transports und Schmelzen als Reaktionsmedium.....	28
4.3. Ergebnisse der chemischen Transportreaktionen und der Metallschmelzen .....	29
4.4. Diskussion .....	31

5. Polyantimonide.....	33
5.1. Die Polyantimonide $M_3TSb_7$ ( $M = Zr, Hf; T = Ni, Pd$ ) .....	33
5.1.1. Einleitung .....	33
5.1.2. Synthese von $M_3TSb_7$ ( $M = Zr, Hf; T = Ni, Pd$ ).....	33
5.1.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung an $M_3TSb_7$ ( $M = Zr, Hf; T = Ni, Pd$ ) .....	34
5.1.4. Kristallchemie von $M_3TSb_7$ ( $M = Zr, Hf; T = Ni, Pd$ ).....	35
5.1.5. Leitfähigkeitsmessungen von $M_3TSb_7$ ( $M = Zr, Hf; T = Ni, Pd$ ) .....	37
5.1.6. Elektrochemische Messungen an $Zr_3TSb_7$ ( $T = Ni, Pd$ ).....	38
5.1.7. Magnetische Eigenschaften von $M_3TSb_7$ ( $M = Zr, Hf; T = Ni, Pd$ ) Verbindungen .....	39
5.2. Die neuen Verbindungen $Zr_5NiSb_9$ , $Zr_4CuSb_7$ und $Hf_{10}NiSb_{18}$ .....	42
5.2.1. Einleitung .....	42
5.2.2. Synthese von $Zr_5NiSb_9$ , $Zr_4CuSb_7$ und $Hf_{10}NiSb_{18}$ .....	42
5.2.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung an $Zr_5NiSb_9$ , $Zr_4CuSb_7$ und $Hf_{10}NiSb_{18}$ .....	42
5.2.4. Kristallchemie von $Zr_5NiSb_9$ , $Zr_4CuSb_7$ und $Hf_{10}NiSb_{18}$ .....	43
5.2.5. Elektronische-, elektrochemische und magnetische Messungen an $Zr_4CuSb_7$ .....	46
6. Antimonide.....	51
6.1. Die binären Antimonide $M_xSb_y$ ( $M = Hf, Zr; x = 1, 2, 3; y = 2, 3$ ) .....	51
6.1.1. Literaturüberblick der binären Zirkoniumantimonide .....	51
6.1.2. Synthese von $Zr_3Sb$ und $MSb_2$ ( $M = Hf, Zr$ ).....	52
6.1.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung binärer Antimonide .....	53
6.1.4. Kristallchemie .....	55
6.1.5. Magnetische Eigenschaften von $M_3Sb$ und $MSb_2$ ( $M = Hf, Zr$ ).....	56
6.2. Die ternären Antimonide $Zr_2TSb_3$ ( $T = Cu, Pd$ ), $Hf_2PdSb_3$ und $Hf_4Pd_4Sb$ .....	59
6.2.1. Einleitung .....	59
6.2.2. Synthese von $M_2TSb_3$ ( $M = Zr, Hf; T = Cu, Pd$ ) und $Hf_4Pd_4Sb$ .....	59
6.2.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung von $M_2TSb_3$ ( $M = Zr, Hf; T = Cu, Pd$ ) und $Hf_4Pd_4Sb$ .....	59
6.2.4. Kristallchemie von $M_2TSb_3$ ( $M = Hf, Zr; T = Cu, Pd$ ) und $Hf_4Pd_4Sb$ .....	63
6.2.5. Elektrochemische Charakterisierung von $Zr_2TSb_3$ ( $T = Cu, Pd$ ).....	65
6.3. Die feste Lösung $Cr_2Ni_xSb_{4-x}$ und $Cr_{2-x}Fe_xSb_4$ .....	67
6.3.1. Markasitstrukturen des Antimons .....	67
6.3.2. Synthese von $Cr_2Ni_xSb_{4-x}$ und $Cr_{2-x}Fe_xSb_4$ .....	67
6.3.3. Phasenanalyse durch Röntgenpulverbeugung von $Cr_2Ni_xSb_{4-x}$ und $Cr_{2-x}Fe_xSb_4$ .....	68
6.3.4. Einkristallröntgenbeugung an $Cr_2Ni_xSb_{4-x}$ und $Cr_{2-x}Fe_xSb_4$ .....	69

6.3.5. Kristallchemie von $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$ .....	71
6.3.6. Elektrochemische Charakterisierung von $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$ .....	72
6.4. Die Halb-Heusler-Phase $\text{HfNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Sb}$ .....	74
6.4.1. Einleitung .....	74
6.4.2. Synthese der Verbindungen $M\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ( $M = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) .....	75
6.4.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung von $M\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ( $M = \text{Hf},$ $\text{Zr}$ ) .....	76
6.4.4. Kristallchemie von $\text{HfFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Sb}$ .....	77
7. Gerüststrukturen des Antimons .....	80
7.1. Stand der Forschung .....	80
7.2. Synthesen der Verbindung $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{X}_2$ ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) .....	80
7.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung von $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{X}_2$ ( $X =$ $\text{Br}, \text{I}$ ).....	81
7.4. Kristallchemie von $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$ ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ).....	83
7.5. $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauer-Spektroskopie der Verbindungen $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$ ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ).....	87
8. Darstellung und Charakterisierung von nanopartikulärem „ $\text{ZnO@N}$ “ mittels SCM (Solution Combustion Method).....	90
8.1. Stand der Forschung .....	90
8.2. Synthese von nanopartikulärem „ $\text{ZnO@N}$ “ .....	91
8.3. Mechanismus der Pyrolyse und anschließende Bildung der Isocyanursäure .....	92
8.4. Untersuchungen der Versuchsreihen von nanopartikulärem „ $\text{ZnO@N}$ “ .....	94
8.4.1. Pulverröntgenographische Untersuchungen .....	94
8.4.2. Einkristallstrukturuntersuchung von Isocyanursäure .....	97
8.4.3. NMR, Elementaranalyse und TGA-MS Untersuchungen an Cyanursäure .....	98
9. Zusammenfassung und Ausblick.....	100
10. Eigene Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit .....	104
11. Literaturverzeichnis .....	104
12. Anhang .....	109

## Abbildungsverzeichnis

**Abbildung 2.1.:** Elementarzelle des Skutterudits  $\text{CoAs}_3$ . Abbildung erstellt nach *Ackermann* und *Wold*.

**Abbildung 2.2.:** Elementarzelle des Markasits  $\text{FeS}_2$ . Abbildung erstellt nach *Chattopadhyay* und *von Schnering*.

**Abbildung 3.1.:** Zeichnung: selbstgebaute Lichtbogenapparatur mit einem wassergekühlten Kupferblock. Grundlage war eine handgefertigte Skizze von *Thomas Fickenscher* (Westfälische Wilhelms-Universität Münster).

**Abbildung 3.2.:** Zeichnung der Duranschutzummantelung der Lichtbogenapparatur. In Anlehnung an eine Zeichnung von *Thomas Fickenscher* (Westfälische Wilhelms-Universität Münster).

**Abbildung 3.3.:** Schematischer Aufbau einer Halb-Zelle zur Messung der elektrochemischen Eigenschaften. Graphik übernommen und angepasst aus der Diplomarbeit von *Pia Janssen*.

**Abbildung 3.4.:** Erzeugung des angeregten Zustandes von  $^{121}\text{Sb}$  durch den radioaktiven Zerfall von  $^{121\text{m}}\text{Sn}$ .

**Abbildung 4.1.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm eines Ansatzes der nominellen Einwaage  $\text{Mo:Sb}$  von 1:6 (oben) mit 13 mg  $\text{AgI}$  als Transportreagenz. Theoretisch berechnetes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Sb}$  (unten). ( $\text{Cu- K}_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $10 - 90^\circ 2\theta$  Messbereich, 10 min. Belichtungszeit) Die mit # gekennzeichneten Reflexe resultieren von  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .

**Abbildung 4.2.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm eines Ansatzes der nominellen Einwaage  $\text{PSb}$  (oben) mit  $\text{Pb}$  als Metallschmelze. Theoretisch berechnetes Pulverdiffraktogramm von  $\text{Sb}$  (unten). ( $\text{Cu- K}_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $7 - 80^\circ 2\theta$  Messbereich,  $0,015^\circ$  step, 3 s / step Belichtungszeit) Die mit # gekennzeichneten Reflexe resultieren von  $\text{Pb}_5[\text{PO}_4]_3\text{OH}$ . Die mit + gekennzeichneten Reflexe lassen sich nicht zuordnen und eine Indizierung war nicht möglich.

**Abbildung 5.1.:** Gesamtübersicht von  $M_3\text{TSb}_7$  mit den einzelnen Polyedern der  $M$ - und der  $T$ -Atome.

**Abbildung 5.2.:** Arrhenius-Diagramme der Verbindungen  $M_3\text{TSb}_7$  ( $M = \text{Zr, Hf}$ ;  $T = \text{Ni, Pd}$ ).

**Abbildung 5.3.:** Zykelvoltamogramme von  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$  (links) und  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$  (rechts).

**Abbildung 5.4.:** ZFC- FC-Diagramme für  $\text{Zr}_3\text{TSb}_7$  oben und FC-Diagramme für  $\text{Hf}_3\text{TSb}_7$  unten.

**Abbildung 5.5.:** **Abbildung 5.5.:** Strukturausschnitte von  $Zr_5NiSb_9$  (links),  $Hf_5Sb_9$  (mitte) und  $Zr_4CuSb_7$  (rechts) mit Blick entlang der Diagonalen (oben). Eingezeichnet ist der mittlere Teil der Struktur, der vergleichbar ist mit dem PbFCl-Typ. Antimonnetzwerk der Grundstruktur  $Hf_5Sb_9$  (mitte) und die gefüllten Varianten dieses Netzwerks in  $Hf_{10}NiSb_{18}$  und  $Zr_5NiSb_9$  (links) und die gefüllte und partiell substituierte Variante in  $Zr_4CuSb_9$  (rechts) unten. Eingezeichnet ist das von den Autoren vorgestellte T-förmige Netzwerk.

**Abbildung 5.6.:** Koordinationspolyeder der Hafniumlagen in  $Hf_{10}NiSb_{18}$  (links) und der Zirkoniumlage in  $Zr_5NiSb_9$  (rechts).

**Abbildung 5.7.:** Koordinationspolyeder des Zirkoniums in  $Zr_4CuSb_7$ .

**Abbildung 5.8.:** Arrhenius-Diagramm der Verbindung  $Zr_4CuSb_7$ .

**Abbildung 5.9.:** Zykelvoltamogramm (links) und spezifische Kapazität von  $Zr_4CuSb_7$  der ersten neun Zyklen.

**Abbildung 5.10.:** Pulverdiffraktogramme von  $Zr_4CuSb_7$ . Links ist die Anode nach 20 Zyklen entladen gezeigt und rechts ist sie nach 20 Zyklen mit Lithium beladen. Oben ist das gemessene Pulverdiffraktogramm und unten das theoretisch berechnete von  $Zr_4CuSb_7$ . Die mit # gekennzeichneten Reflexe sind Aluminium und die mit + gekennzeichneten Kupfer zuzuordnen, welche von der Messzelle und dem Stromsammelerrühren. Diese Reflexe sind messbedingt. Zusätzlich ist ein Ausschnitt zwischen  $26^\circ$  bis  $40^\circ$   $2\theta$  im rechten Diffraktogramm gezeigt.

**Abbildung 5.11.:** Spezifische Kapazität von  $Zr_4CuSb_7$  nach 100 Zyklen.

**Abbildung 5.12.:** FC-Diagramm von  $Zr_4CuSb_7$  bei einem angelegten Feld von 15 Oe.

**Abbildung 6.1.:** Binäres Phasendiagramm von Zirkonium und Antimon. Abbildung angelehnt an *H. Okamoto*.

**Abbildung 6.2.:** Rietveld-Analyse der nominellen Einwaage  $Zr_3Sb$  bei 298 K (Cu  $K_{\alpha 1}$ , Messbereich  $1-121^\circ 2\theta$ ,  $0,5^\circ$  Schrittweite, 10 s Belichtungszeit 4 Ranges um  $0,015^\circ 2\theta$  versetzt). Die Bragg-Positionen der einzelnen Phasen sind mit senkrechten Strichen markiert. Die unterste Linie zeigt die Differenz  $I(obs) - I(calc)$ . Die Gütefaktoren betragen  $Goof = 1,69$ ;  $R_p = 0,0346$ ;  $R_{wp} = 0,0523$ .

**Abbildung 6.3.:** Struktur von  $Zr_3Sb$  (mitte) und die drei Struktur motive dieser Verbindung.

**Abbildung 6.4.:** FC-Messung von  $Zr_3Sb$  (links) sowie  $Hf_3Sb$  (rechts) bei einem externen Magnetfeld von 15 Oe. Die dargestellten Messwerte wurden diamagnetisch korrigiert.

**Abbildung 6.5.:** FC-Messung von  $ZrSb_2$  (links) sowie von  $HfSb_2$  (rechts) bei einem externen Magnetfeld von 15 Oe. Die dargestellten Messwerte wurden diamagnetisch korrigiert.

**Abbildung 6.6.:** ZFC- (schwarze Vierecke) und FC-Messung (Kreise) von einem Ansatz mit der nominellen Einwaage Zr:Ni:Sb 1:0,05:2 (0,12 Vol.-% supraleitende Phase,  $T_c \sim 9,5$  K,  $H = 15$  Oe) und einem Ansatz mit der nominellen Einwaage Zr:Fe:Sb 2:1:3 (1,3 Vol.-% supraleitende Phase,  $T_c \sim 9,5$  K,  $H = 15$  Oe). Die dargestellten Messwerte wurden diamagnetisch korrigiert.

**Abbildung 6.7.:** Rietveld-Graph von  $Zr_2CuSb_3$  bei 298 K (Cu  $K_{\alpha 1}$ , Messbereich  $5,015 - 115,01^\circ 2\theta$ ,  $0,1^\circ$  Schrittweite, 10 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Die Bragg-Positionen sind mit senkrechten Strichen markiert. Die unterste Linie zeigt die Differenz  $I(obs) - I(calc)$ . Die Gütefaktoren betragen  $Goof = 1,84$ ;  $R_p = 0,0595$ ;  $R_{wp} = 0,0823$ ;  $RI(all) = 0,0646$ ;  $wR2(all) = 0,0872$ . Alle Atomlagen wurden isotrop verfeinert.

**Abbildung 6.8.:** Rietveld-Graph von  $Zr_2PdSb_3$  bei 298 K (Cu  $K_{\alpha 1}$ , Messbereich  $5,015 - 115,01^\circ 2\theta$ ,  $0,1^\circ$  Schrittweite, 10 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Die Bragg-Positionen sind mit senkrechten Strichen markiert. Die unterste Linie zeigt die Differenz  $I(obs) - I(calc)$ . Die Gütefaktoren betragen  $Goof = 1,07$ ;  $R_p = 0,0505$ ;  $R_{wp} = 0,0645$ ;  $RI(all) = 0,0610$ ;  $wR2(all) = 0,0481$ . Alle Atomlagen wurden isotrop verfeinert.

**Abbildung 6.9.:** Schnitt durch den reziproken Raum, in der Ebene  $[1;1;0,5]$ , berechnet aus Daten der Einkristallmessung, mit denen nur die gemittelte Struktur  $Hf_2PdSb_3$  berechnet werden konnte.

**Abbildung 6.10.:** Struktur von  $M_2TSb_3$  ( $M = Hf, Zr$ ;  $T = Cu, Pd$ ).  $Sb_2$ -Koordinationspolyeder links, und eingezeichnetem PbFCI-Block.

**Abbildung 6.11.:** Gesamtübersicht der Struktur  $Hf_4Pd_4Sb$  oben links. Der Pd-Sb-Strang entlang  $a$  ist unten links abgebildet. Rechts sind die Koordinationspolyeder der Hf und Pd Atome gezeigt. Alle eingezeichneten Linien zwischen den Atomen stellen Wechselwirkungen zwischen diesen dar.

**Abbildung 6.12.:** Zyklovoltamogramme von  $Zr_2CuSb_3$  (links) und  $Zr_2PdSb_3$  (rechts).

**Abbildung 6.13.:** Ternäres Phasendiagramm aus Cr-Ni-Sb. Eingezeichnet sind alle Punkte welche eingewogen wurden.

**Abbildung 6.14.:** Röntgenpulverdiffraktogramm einer Phase der nominellen Einwaage  $Cr_2Ni_{0,5}Sb_{4,5}$  oben, im Vergleich zu dem theoretischen Pulverdiffraktogramm  $Cr_2Ni_{0,3}Sb_{3,7}$  unten. Die mit # gekennzeichneten Reflexe sind  $NiSb^{[1]}$  zuzuordnen. Messung bei Raumtemperatur. Messparameter:  $20^\circ - 80^\circ 2\theta$  Messbereich,  $0,015^\circ 2\theta$  Schrittweite, 3 s/Schritt belichtet.

**Abbildung 6.15.:** Auftragung der Zellparameter aus Literaturdaten und Einkristallmessungen der festen Lösung  $Cr_2Ni_xSb_{4-x}$  (links) und  $Cr_{2-x}Fe_xSb_4$  (rechts). Ein Vegardartiger Anstieg der Zellparameter ist erkennbar.

**Abbildung 6.16.:** Darstellung der Struktur von  $Cr_2Ni_{0,3}Sb_{3,7}$  mit Elementarzelle (Mitte). Die Koordinationspolyeder von Cr (links) und der Sb/Ni-Lage (rechts).

**Abbildung 6.17.:** Zyklovoltamogramm von  $Cr_2Ni_{0,3}Sb_{3,7}$  (links) und Stabilität rechts.

**Abbildung 6.18.:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eine Kristalls der Zusammensetzung  $Hf_{0,93}Zr_{0,07}Ni_{0,68}Fe_{0,32}Sb$ .

**Abbildung 6.19.:** Elementarzelle von  $\text{HfFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}$  (Mitte) und die Koordinationspolyeder von Hf und Sb (links) und von Fe/Ni (rechts).

**Abbildung 6.20.:** Röntgenpulverdiffraktogramm von Phasen der nominellen Einwaagen  $\text{Zr/Hf:Fe:Ni:Sb}$  von 1:0,4:0,6:1 oben im Vergleich zu dem theoretischen Pulverdiffraktogramm  $\text{HfFe}_{0,825}\text{Ni}_{0,175}\text{Sb}$  unten. Die mit # gekennzeichneten Reflexe sind nicht identifizierten Nebenphasen zuzuordnen. Messung bei Raumtemperatur. Messparameter:  $22,5^\circ - 70^\circ 2\theta$ ,  $0,015^\circ 2\theta$  Schrittweite, 4 s/Schritt belichtet.

**Abbildung 7.1.:** Phasenbildung nach dem Tempern bei 623 K eines  $\text{HgBr}_2\text{:Sb:Cu}$  Ansatzes. Die gut zu erkennende Nebenphase (CuBr) kann mechanisch mittels eines Spatels vom Produkt abgetrennt und die Zielverbindung pulverröntgenographisch untersucht werden.

**Abbildung 7.2.:** Anionennetzwerk bestehend aus  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$  (rechts) der Br1- und Br2-Lage sowie die Br3-Lage (links) von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$ .

**Abbildung 7.3.:** Kationennetzwerk bestehend aus  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]^{2+}$  der Hg1-3 und Sb1- und Sb2-Lage (rechts). Resultierender Käfig aus Hg und Sb mit eingelagertem Doppeltetraeder  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$  (mitte) und die eckenverknüpften Tetraeder sowie das Hg-Sb-Netz entlang der *b*-Achse in einer Elementarzelle (links).

**Abbildung 7.4.:** Übersicht der  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  Struktur entlang der *c*-Achse links. Blick entlang der *c*-Achse (rechts) mit anisotropen Auslenkungsparametern bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Abbildung 7.5.:** Doppeltetraeder aus Kupferbromid mit anisotropen Auslenkungsparametern bei 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Abbildung 7.6.:**  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauerspektren der Verbindungen  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  (oben) und  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$  (unten). Durch die farbigen Kurven (blau für Antimon und grün für die Verunreinigung) sind die beiden Spektren angepasst.

**Abbildung 8.1.:** Molekülstruktur der Isocyanursäure.

**Abbildung 8.2.:** Schematische Darstellung aller Hauptprodukte bei der pyrolytischen Zersetzung von Harnstoff. Erstellt nach *Eichelbaum et al.*

**Abbildung 8.3.:** Röntgenpulveraufnahmen von den synthetisierten Produkten in den entsprechenden molaren Verhältnissen von Zinknitratsexahydrat zu Harnstoff (im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 10) (oben) und von theoretischem ZnO (unten). Die einzelnen Aufnahmen wurden auf einem *Stoe Stadi P* mit  $130^\circ$  IP Detektor bei 298 K aufgenommen (Messbereich  $2 - 128^\circ 2\theta$ , Belichtung: 9 min). Das Auftreten einer Nebenphase ist mit Pfeilen gekennzeichnet.

**Abbildung 8.4.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer Isocyanursäure Probe (oben) und theoretisches Röntgenpulverdiffraktogramm von Isocyanursäure (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $0,015^\circ$  Schrittweite, 10 s Belichtungszeit, 3 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt).

**Abbildung 8.5.:** Kristallstruktur der Isocyanursäure mit eingezeichneter Elementarzelle.

**Abbildung A 1.:** Rietveld-Plot von  $Zr_3NiSb_7$  bei 298 K (Cu  $K_{\alpha 1}$ , Messbereich  $5,015 - 115,01^\circ 2\theta$ ,  $0,1^\circ$  Schrittweite, 10 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Die Bragg-Positionen sind mit senkrechten Strichen markiert. Die unterste Linie zeigt die Differenz  $I(obs) - I(calc)$ . Die Gütefaktoren betragen  $R_p = 0,0732$ ;  $R_{wp} = 0,1002$ ;  $RI(all) = 0,1048$ ;  $wR2(all) = 0,1037$ .

**Abbildung A 2.:** Rietveld-Plot von  $Zr_3PdSb_7$  bei 298 K (Cu  $K_{\alpha 1}$ , Messbereich  $5,015 - 115,01^\circ 2\theta$ ,  $0,1^\circ$  Schrittweite, 10 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Die Bragg-Positionen sind mit senkrechten Strichen markiert. Die unterste Linie zeigt die Differenz  $I(obs) - I(calc)$ . Die Gütefaktoren betragen  $R_p = 0,0599$ ;  $R_{wp} = 0,0786$ ;  $RI(all) = 0,0977$ ;  $wR2(all) = 0,0808$ .

**Abbildung A 3.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer  $Hf_3NiSb_7$  Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $Hf_3NiSb_7$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $0,5^\circ$  Schrittweite, 80 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Fremdreﬂexe einer nicht identifizierten Nebenphase sind mit # gekennzeichnet.

**Abbildung A 4.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer  $Hf_3PdSb_7$  Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $Hf_3PdSb_7$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $0,5^\circ$  Schrittweite, 80 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt).

**Abbildung A 5.:** Kapazität gegen die Zyklenzahl von  $Zr_3NiSb_7$  (links) und  $Zr_3PdSb_7$  (rechts).

**Abbildung A 6.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer  $Zr_5NiSb_9$  Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $Zr_5NiSb_9$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich  $2^\circ - 90^\circ 2\theta$ ,  $0,015^\circ$  Schrittweite, 6 s Belichtungszeit pro Schritt).

**Abbildung A 7.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer  $Hf_{10}NiSb_{18}$  Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $Hf_{10}NiSb_{18}$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich  $2^\circ - 90^\circ 2\theta$ ,  $0,015^\circ$  Schrittweite, 6 s Belichtungszeit pro Schritt).

**Abbildung A 8.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer  $Zr_4CuSb_7$  Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $Zr_4CuSb_7$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich  $2^\circ - 120^\circ 2\theta$ ,  $0,015^\circ$  Schrittweite, 200 s Belichtungszeit pro Schritt).

**Abbildung A 9.:** Bei RT gemessenes (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $Zr_3Sb$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $0,5^\circ$  Schrittweite, 5 s Belichtungszeit). Fremdreﬂexe von identifizierbaren Nebenphasen sind mit # gekennzeichnet.

**Abbildung A 10.:** Bei RT gemessenes (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $Hf_3Sb$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $0,5^\circ$  Schrittweite, 75 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Fremdreﬂexe von nicht identifizierbaren Nebenphasen sind mit # gekennzeichnet.

**Abbildung A 11.:** Bei RT gemessenes (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{ZrSb}_2$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $0,5^\circ$  Schrittweite, 4 s Belichtungszeit, Messbereich von  $2^\circ - 90^\circ 2\theta$ ).

**Abbildung A 12.:** Bei RT gemessenes (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{HfSb}_2$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $0,5^\circ$  Schrittweite, 75 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt).

**Abbildung A 13.:** Bei RT gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) eines Ansatzes mit der nominellen Einwaage Zr:Ni:Sb 1:0,05:2 und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{ZrSb}_2$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $0,5^\circ$  Schrittweite, 100 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt).

**Abbildung A 14.:** Bei RT gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) eines Ansatzes mit der nominellen Einwaage Zr:Fe:Sb 2:1:3 und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{ZrSb}_2$  (Mo  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $0,2^\circ$  Schrittweite, 50 s Belichtungszeit, 3 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Fremdreﬂexe von nicht identifizierbaren Nebenphasen sind mit # gekennzeichnet.

**Abbildung A 15.:** Kapazität gegen die Zyklenzahl von  $\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$  (links) und  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$  (rechts).

**Abbildung A 16.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$  Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $1^\circ$  Schrittweite, 7 s Belichtungszeit). Fremdreﬂexe von nicht identifizierbaren Nebenphasen sind mit # gekennzeichnet.

**Abbildung A 17.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm eines Ansatzes der nominellen Einwaage Cr:Fe:Sb 1:1:4 (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,64}\text{Sb}_4$  (Mo  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $4^\circ - 86^\circ 2\theta$  Messbereich, 11 min. Belichtungszeit).

**Abbildung A 18.:** Bei RT gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) eines Ansatzes mit der nominellen Einwaage  $\text{HgBr}_2\text{:Cu:Sb}$  3:2:2 und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  (Mo  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $4 - 86^\circ 2\theta$  Messbereich, 15 min Belichtungszeit, 2 Ranges, Quarz-Monochromator, *Huber G670*).

**Abbildung A 19.:** Bei RT gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) eines Ansatzes mit der nominellen Einwaage  $\text{HgI}_2\text{:Cu:Sb}$  3:1:2 und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$  (Mo  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $4 - 86^\circ 2\theta$  Messbereich, 15 min Belichtungszeit, 2 Ranges, Quarz-Monochromator, *Huber G670*).

**Abbildung A 20.:** Bei RT gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) eines Ansatzes mit der nominellen Einwaage  $\text{HgBr}_2\text{:Cu:Sb}$  3:2:2 nach der Synthese und nach einem Pressversuch bei 2t und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  (Mo  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $4 - 86^\circ 2\theta$  Messbereich, 15 min. Belichtungszeit, 2 Ranges, Quarz-Monochromator, *Huber G670*).

**Abbildung A 21.:** NMR-Spektren von a:  $^1\text{H}$ -NMR bei 400 MHz, b:  $^{13}\text{C}$ -NMR bei 100 MHz und c:  $^{15}\text{N}$ -NMR bei 41 MHz. Die mit # gekennzeichneten Peaks sind dem Lösemittel  $\text{DMSO-D}_6$  zuzuordnen.

**Abbildung A 22.:** Ionenströme gegen die Temperatur der Zersetzung der Isocyanursäure



## Tabellenverzeichnis

**Tabelle 3.1.:** Zur Synthese der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substanzen.

**Tabelle 5.1.:** Verfeinerte und indizierte Zellparameter der Verbindungen  $M_3TSb_7$  ( $M = \text{Hf, Zr}; T = \text{Ni, Pd}$ ).

**Tabelle 5.2.:** EDX-Messungen einer angeschliffenen Tablette einer röntgenographisch phasenreinen Probe der Zusammensetzung  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$ . Durchgeführt von *Dipl.-Chem. Konrad Schäfer* an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. Dargestellt sind nur Messwerte, die nicht der nominellen Zusammensetzung  $\text{Zr:Ni:Sb } 3:1:7$  entsprechen. Standardabweichung ist nicht angegeben.

**Tabelle 6.2.:** Aus Pulverdaten ermittelte Zellparameter von  $\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$  und  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$ .

**Tabelle 6.2.:** Lage-, Besetzungsparameter und isotrope Auslenkungsparameter aus ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) einer Einkristallmessung  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle 6.3.:** Lage-, Besetzungsparameter und isotrope Auslenkungsparameter aus ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) einer Einkristallmessung  $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,64}\text{Sb}_4$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Das Cr/Fe-Verhältnis wurde aus EDX-Messungen festgehalten und in der Verfeinerung festgehalten.

**Tabelle 6.4.:** Tabelle der Markasitstrukturen und der gemischt besetzten Markasite.

**Tabelle 6.5.:** Bekannte Verbindungen im System  $MTSb$  und festen Lösungen des Typs  $MT_{1-x}T'_x\text{Sb}$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}; T = \text{Fe, Co, Ni}$ ).

**Tabelle 7.1.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen bei 293 K von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle 8.3.:** Indizierte Zellparameter von  $\text{ZnO}$ , erhalten aus Ansätzen mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen von Zinknitrathexahydrat zu Harnstoff. (Raumgruppe  $P6_3mc$ , Nr. 186). Die Daten wurden auf einem *Stoe Stadi P* mit  $130^\circ$  IP Detector bei 298 K gemessen.

**Tabelle A 1.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus Einkristallmessungen von  $M_3TSb_7$  ( $M = \text{Hf, Zr}; T = \text{Ni, Pd}$ ).

**Tabelle A 2.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 3.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 4.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 5.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 6.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 7.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 8.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 9.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 10.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 11.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 12.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 13.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 14.:** Absolute elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$  und  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$  zwischen 324 und 443 K.

**Tabelle A 15.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$ ,  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$ ,  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{1+x}\text{Sb}_{18}$  und  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$ .

**Tabelle A 16.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 17.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{1,48(4)}\text{Sb}_{18}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 18.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 19.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 20.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 21.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{1,48(4)}\text{Sb}_{18}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 22.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 23.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 24.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 25.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{1,48(4)}\text{Sb}_{18}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 26.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 27.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 28.:** Absolute elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$  zwischen 311 und 454 K.

**Tabelle A 29.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_3\text{Sb}$ .

**Tabelle A 30.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_3\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 31.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_3\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 32.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_3\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 33.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus Pulver-Rietveld-Verfeinerungen von  $\text{Zr}_2\text{TSb}_3$  ( $T = \text{Ni, Cu}$ ).

**Tabelle A 34.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 35.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 36.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 37.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 38.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$ .

**Tabelle A 39.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 40.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 41.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 42.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von  $\text{Hf}_4\text{Pd}_4\text{Sb}$ .

**Tabelle A 43.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_4\text{Pd}_4\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 44.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_4\text{Pd}_4\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 45.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Hf}_4\text{Pd}_4\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 46.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$ .

**Tabelle A 47.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 48.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,64}\text{Sb}_4$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 49.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 50.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,64}\text{Sb}_4$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 51.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von  $\text{Fe}_{0,8(1)}\text{Ni}_{0,2(1)}\text{HfSb}$ .

**Tabelle A 52.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Fe}_{0,8(1)}\text{Ni}_{0,2(1)}\text{HfSb}$  ( $U_{11} = U_{22} = U_{33}$ ;  $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ ). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 53.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen von  $\text{Fe}_{0,8(1)}\text{Ni}_{0,2(1)}\text{HfSb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 54.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ).

**Tabelle A 55.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen bei 293 K von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 56.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen bei 120 K von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 57.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen bei 293 K von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 58.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 59.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  bei 120 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 60.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$ . Aus Einkristallmessungen bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 61.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 62.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  bei 120 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 63.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$  bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 64.:** Linienbreiten ( $\Gamma$ ) der  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauermessung von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ )

**Tabelle A 65.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von Cyanursäure ( $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$ ).

**Tabelle A 66.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von Cyanursäure ( $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$ ). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 67.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von Cyanursäure ( $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$ ). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

**Tabelle A 68.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{ \AA}$  aus Einkristallmessungen von Cyanursäure ( $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$ ). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.



## 1. Einleitung

1991 wurde von der Bundesregierung das Stromeinspeisegesetz zur Förderung regenerativ erzeugten Stroms verabschiedet. 2000 wurde das Stromeinspeisegesetz durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz abgelöst.<sup>[2]</sup> Unter dem Eindruck der Nuklearkatastrophe in Fukushima im März 2011 entschied die Bundesregierung den schrittweisen Ausstieg aus der Stromgewinnung aus Kernkraftwerken bis 2022.<sup>[3]</sup> Nach Berechnungen der *future matters AG* werden die fossilen Brennstoffe bis 2050 nur noch einen geringen Teil der Energieerzeugung ausmachen.<sup>[4]</sup> Da aber die regenerativen Energien von regionalen Faktoren wie Sonnenscheindauer oder auch Windaufkommen abhängen, wird es umso wichtiger, über die Speicherung erneuerbarer Energien nachzudenken.

Laut *Prof. Dr. E. R. Weber*<sup>[5]</sup> und *Prof. Dr. M. Winter*<sup>[6]</sup> gibt es eine Vielzahl an verschiedenen Methoden, regenerativ erzeugte Energie zu speichern.

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Energieversorgung in Deutschland dezentral geregelt ist. Die im Netz vorhandene sogenannte Blindleistung wird durch mehrere Großkraftwerke kontrolliert. Die Großkraftwerke sind mit großen Schwungrädern ausgestattet, mit deren Hilfe Schwankungen im Stromnetz aufgrund von Überproduktion ausgeglichen werden können. Beide Forscher zeigen im Zusammenhang mit der Überproduktion von Strom unterschiedliche Lösungen zur Speicherung überschüssiger Energie auf.

So nennen sie unter anderem Pumpspeicherkraftwerke und Druckluftspeicher, Lithium-Ionen-Batterien, Redox-Flow-Batterien, chemische Speicher oder thermische Speicher. Herr *Prof. Weber* weist auch auf das Modell einer Schwungrad-Speicherung hin, welches dazu dienen könnte, die Frequenz im Stromnetz aufrecht zu erhalten.<sup>[5]</sup> Dabei ist laut *Prof. Weber* und *Prof. Winter* darauf zu achten, dass die Speicherdauer bei der Speicherung von Energie ein wichtiger zu berücksichtigender Faktor ist. Je nach geplantem Verwendungszweck muss die Methode somit angepasst werden.

Nach *Prof. Winter* haben Batterien als Medium zur Speicherung von Energie den Vorteil, dass sie variabel gebaut werden können, das heißt jede Batterie kann so groß gebaut werden, wie es im Einzelfall erforderlich ist. Einzig die Kosten sind der regulierende Faktor.<sup>[6]</sup> Die Frage ist also, wie die Kosten für die Herstellung von Batterien reduziert werden können. Eine Kostenreduktion kann erreicht werden, in dem Materialien gefunden werden, die entweder sehr preiswert sind oder aber eine so hohe Energiedichte aufweisen, dass sie nur in geringen Mengen benötigt werden.

Ein weiterer zu berücksichtigender Aspekt im Rahmen der Energiewende ist, dass der Strom vom Produktionsstandort zum Verbraucher gelangen muss.<sup>[2]</sup> Dieser Aspekt kommt besonders bei Solar- bzw. Windkraft zum Tragen, da diese Technik stark von Standortfaktoren abhängt. Dies bedeutet für die Situation in Deutschland, dass die Windenergie von Norden nach Süden und die Solarenergie von Süden nach Norden gelangen muss.

Nach Aussage von *B. Legler* gilt dieses nicht nur für Deutschland, sondern kann auf ganz Europa übertragen werden.<sup>[4]</sup> Der erzeugte Strom muss damit über weite Strecken transportiert werden. Beim Wechselstromtransport gehen nach Aussage von *Prof. Weber* auf 1000 km ca. 30% verloren.<sup>[5]</sup> Bei langen Stromtransporten sollte daher auf die Gleichstromübertragung gesetzt werden, bei der nur ca. 3% auf 1000 km verloren gehen.<sup>[5]</sup>

An dieser Stelle sollte auch überlegt werden, ob es nicht sinnvoll sein könnte, leitende Materialien einzusetzen, die keinen elektrischen Widerstand besitzen, wodurch der Transportverlust nahe Null liegen würde. Dies wäre bei der Verwendung von supraleitenden Materialien gegeben, welche sich durch die Eigenschaft auszeichnen, unterhalb einer bestimmten Temperatur (der sogenannten Sprungtemperatur), keinen elektrischen Widerstand mehr zu besitzen. Derzeit werden diese Materialien aber nur in Spezialanwendungen verwendet, da diese eine starke Kühlung erfordern.

Ein weiterer, aufgrund des Erneuerbare-Energien-Gesetzes zu betrachtender Aspekt ist die Energierückgewinnung, dabei geht es um die Nutzung von Energie welche z.B. in Gaskraftwerken als thermische Energie ungenutzt bleibt und nicht in Form von Strom genutzt wird.<sup>[2]</sup> In diesem Zusammenhang bietet es sich an, die Einsatzmöglichkeiten von Thermoelektrika zu untersuchen, da diese die Fähigkeit besitzen aus thermischer Energie Strom zu gewinnen. Dabei wird durch thermoelektrische Materialien eine Temperaturdifferenz in Potentialdifferenz umgesetzt, welche in Form von elektrischer Energie genutzt werden kann. Ein Beispiel hierfür ist die Gewinnung von Energie in einem Personenkraftfahrzeug bei  $80 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ , wobei die Abwärme des Motors, welche durch die Verbrennung fossiler Energieträger entsteht, für die Versorgung des Bordnetzes genutzt wird.<sup>[7]</sup>

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die Speicherung, Weiterleitung und Rückgewinnung von Energie zentrale Herausforderungen im Zuge der Energiewende darstellen. Die Festkörperchemie kann hierzu einen wertvollen Beitrag in Form von neuen Materialien liefern, da so die Rückgewinnung, Weiterleitung und Speicherung von Energie optimiert werden kann. Die bereits bekannten Materialien, welche zu diesem Zweck genutzt werden können, kommen zu einem großen Teil aus diesem Bereich der Chemie. Es erscheint sinnvoll, die

bekanntem Phänomene auf weitere Elementkombinationen zu übertragen und zu verbessern, um die Kosten zu senken und so die Umsetzung der Energiewende voranzutreiben. Diese Arbeit soll grundlegende Konzepte im Bereich der Übergangsmetall-Antimonide und Polyantimonide, welche als potentiell Anodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien in Betracht kommen liefern, um die Ergebnisse auf weitere Verbindungen zu transferieren. Der Transfer sollte dabei zu den leichteren (billigeren) Metallen für potentielle Anoden oder zu den schwereren Materialien (billigeren) für potentielle Thermoelektrika erfolgen. Zudem weisen einige Antimonide supraleitende Eigenschaften auf, so dass es gerade in diesem Bereich zweckmäßig ist, die Eigenschaften dieser Materialien zu erforschen, um potentielle Kandidaten für Energiematerialien innerhalb dieser Stoffklasse zu finden.

### 2. Stand der Forschung zu (Poly-)Antimoniden und Motivation

Gängige Lithium-Ionen-Batterien nutzen auf der Anodenseite meistens Graphit als Aktivmaterial. Anstelle des Graphits kommen jedoch auch andere Elemente wie Silizium in Frage. Beim Einsatz von Graphit als Anode beruht die Lithium-Aufnahme des Materials beim Entladen auf der Interkalation von  $\text{Li}^+$  in die Kohlenstoffschichten. Bei dieser Interkalation kommt es zu einer Volumenausdehnung der Anode. Diese Ausdehnung sollte möglichst gering gehalten werden, da in einer gewöhnlichen Batterie das Gehäuse die Begrenzung bildet und somit nur begrenzt Platz für eine Volumenausdehnung zur Verfügung steht. Da Kohlenstoff aber nur eine theoretische Kapazität von  $372 \text{ mA}\cdot\text{h}^{-1}$  liefert,<sup>[8]</sup> erscheint es sinnvoll, den Kohlenstoff durch vielversprechendere Elemente oder Verbindungen zu ersetzen. Als alternative Anodenmaterialien kommen die Elemente Phosphor (theoretische Kapazität von  $2596 \text{ mA}\cdot\text{h}^{-1}$ )<sup>[9]</sup>, Antimon (theoretische Kapazität von  $660 \text{ mA}\cdot\text{h}^{-1}$ ) und Silizium (theoretische Kapazität von  $4200 \text{ mA}\cdot\text{h}^{-1}$ )<sup>[10]</sup> in Betracht. Diese Elemente weisen für sich genommen höhere Kapazitäten auf als Graphit. Aufgrund dessen sind sowohl die Elemente selbst, als auch binäre Übergangsmetallverbindungen dieser Elemente Gegenstand der Forschung. Dabei geht es in erster Linie um Zyklenstabilität und die Vermeidung von Nebenreaktionen im System. Zudem ist ein Schwerpunkt die Stabilitäten als Elektrodenmaterial dieser Elemente bzw. Verbindungen zu erhöhen.

Im Vordergrund der Forschung standen bislang Verbindungen wie  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ .<sup>[11]</sup> Eine Reihe von Antimoniden wie  $\text{InSb}$  oder  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  wurden auf ihre Reaktion mit Lithium, ihr elektrochemisches Potential und ihre Volumenausdehnung hin untersucht. Dabei wurden Volumenausdehnungen mit einem Faktor von 1,42 und 1,93 festgestellt.<sup>[12]</sup> Im Gegensatz dazu liegt die Volumenausdehnung des Graphits bei bis zu 1,1.<sup>[13]</sup>

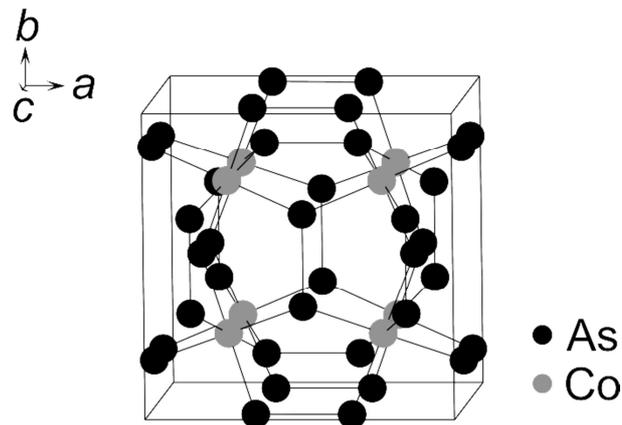
Es wurden auch kompositische Materialien des Antimons untersucht. Dabei sind Mischungen wie  $\text{Sn/SnSb}$  betrachtet worden, die aus zwei aktiven Phasen bestehen.<sup>[14]</sup> Bei den Untersuchungen an  $\text{SnSb}$ , bei denen durch Optimierung der Synthesen die Partikelgrößen eingestellt<sup>[15]</sup> oder durch mechanische oder elektrochemische Synthesemethoden nanokompositische Materialien aus  $\text{SnSb/C}$  hergestellt werden konnten, wurden Kapazitäten von  $550 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  erreicht.<sup>[16]</sup> Es wurden darüber hinaus Untersuchungen an  $\text{InSb}$ , welche in der Zinkblende-Struktur kristallisiert, durchgeführt. In diese Verbindung kann Lithium interkaliert werden, so dass formal eine Phase der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{InSb}$  entsteht.<sup>[17]</sup> Diese Verbindung setzt sich aber bei weiterem Zyklieren zum Endprodukt  $\text{Li}_3\text{Sb}$  um,

welches nicht gut zyklisiert. Der gleiche Mechanismus dieser Konversionsreaktion ist für  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  nachgewiesen worden. Es kommt zur Zersetzung in Cu und  $\text{Li}_3\text{Sb}$ .<sup>[18]</sup> Diese Zersetzung wurde ebenso für  $\text{ZnSb}$  bei der Interkalation mit Lithium nachgewiesen.<sup>[19]</sup> Wenn das Material aber amorph als Komposit  $\text{ZnSb}/\text{C}$  eingesetzt wurde, konnte über 200 Zyklen eine Kapazität von  $550 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  beobachtet werden. Darüber hinaus gibt es eine Reihe von Nano-strukturierten Antimoniden mit akzeptablen Eigenschaften, die im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt werden sollen.<sup>[III]</sup>

In den letzten Jahren wurden zunehmend komplexere Strukturen des Antimons untersucht. Dabei kommen sowohl ternäre als auch multinäre Verbindungen in Frage. Beispiele hierfür sind die Verbindungen  $\text{CoSbS}$ <sup>[20]</sup>,  $\text{Sn}_x\text{SbNi}$ <sup>[21]</sup>,  $\text{AgSbSn}$ <sup>[22]</sup>,  $\text{TiSnSb}$ <sup>[23]</sup> oder auch  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{SnSb}$ .<sup>[24]</sup> Bei diesen Verbindungen werden Kapazitäten für  $\text{TiSnSb}$  von  $550 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  nach dem 250. Zyklus erreicht.<sup>[23]</sup> Alle vorangegangenen Antimonide zeigen die Zersetzung zu  $\text{Li}_3\text{Sb}$ .<sup>[III]</sup>

Die Standardanode Graphit funktioniert über eine Interkalation des Lithiums in die einzelnen Kohlenstoffschichten. Dadurch werden diese nicht zerstört und es kommt wie schon beschrieben zu einer Volumenausdehnung. Um dieses Konzept der Interkalation zwischen einzelnen Schichten auf das Antimon anzuwenden, ist es sinnvoll, auch polyantimonidische Systeme zu untersuchen. Dabei kommen polyantimonidische Netzwerke oder auch Antimon-Hanteln in Betracht. Um festzulegen, ab wann von einem Polyantimonid gesprochen werden kann, kommt das Konzept der Bindungsstärke bzw. Bindungslänge zur Anwendung. *Jeitschko et al.* wendeten dieses Konzept z.B. auf  $\text{Dy}_2\text{Sb}_5$  an.<sup>[25]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wird von einem Polyantimonid gesprochen, wenn die Verbindung Bindungsstärken von größer als  $0,48$  bzw. einen Bindungsabstand von bis zu  $3,1 \text{ \AA}$  aufweist.

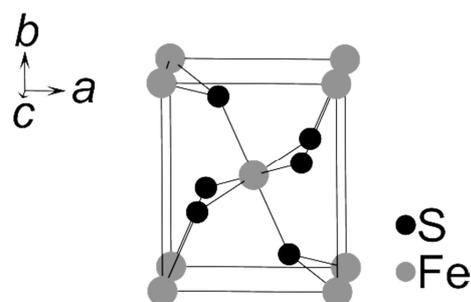
Eine Klasse dieser Polyantimonide bilden die Skutterudite. Die Grundstruktur eines Skutterudites ist in Abbildung 2.1 dargestellt, welche aus Antimonhanteln aufgebaut ist.



**Abbildung 2.1.:** Elementarzelle des Skutterudits CoAs<sub>3</sub>. Abbildung erstellt nach *Ackermann und Wold*.<sup>[26]</sup>

Zu dieser Klasse gehört auch die untersuchte Verbindung CoSb<sub>3</sub>, welche eine Kapazität von 180 mAh·g<sup>-1</sup> nach dem 20. Zyklus aufweist.<sup>[27]</sup> Es wurden zudem ternäre Skutterudite wie CoFe<sub>3</sub>Sb<sub>12</sub> auf ihr elektrochemisches Verhalten untersucht. Dabei zeigt die Verbindung eine Kapazität von 560 mAh·g<sup>-1</sup> im ersten Zyklus, die auf 250 mAh·g<sup>-1</sup> bis zum 20. Zyklus abfällt.<sup>[28]</sup>

Es gibt mehrere Untersuchungen zu einer 2. Verbindungsklasse der sogenannten Markasite. In Abbildung 2.2 ist der Markasit-Strukturtyp (FeS<sub>2</sub>) dargestellt.



**Abbildung 2.2.:** Elementarzelle des Markasits FeS<sub>2</sub>. Abbildung erstellt nach *Chattopadhyay und von Schnering*.<sup>[29]</sup>

Die Markasitstrukturen des Antimons enthalten eine Antimonhantel. Elektrochemisch untersuchte Verbindungen sind CrSb<sub>2</sub>, FeSb<sub>2</sub>, NiSb<sub>2</sub> und das CoSb<sub>2</sub>. Die Untersuchungen zu CrSb<sub>2</sub><sup>[30]</sup> und FeSb<sub>2</sub><sup>[31]</sup> zeigen unterschiedliche Kapazitäten von bis zu 500 mAh·g<sup>-1</sup> (FeSb<sub>2</sub>) im ersten Zyklus. Beide Verbindungen zersetzen sich zu Li<sub>3</sub>Sb. Es konnte gezeigt

werden, dass die Kapazität durch Variation der Präparation gesteigert werden konnte.<sup>[32]</sup> Die Verbindung  $\text{NiSb}_2$  konnte ebenfalls zyklisiert werden und zeigt eine Kapazität von  $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  bis zum 100. Zyklus.<sup>[33]</sup> Die Autoren stellten  $\text{NiSb}_2$  über eine Solvothermal-synthese zusammen mit Graphen her.  $\text{CoSb}_2$ , welches ebenfalls über eine Solvothermal-synthese hergestellt wurde, zeigt die besten Kapazitäten bis zu  $600 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (bis zum 20. Zyklus).<sup>[34]</sup> Wenn  $\text{NiSb}_2$  aber durch eine Hochtemperatursynthese hergestellt wird, zeigt es eine stabile reversible Zyklisierung bis zum 15. Zyklus, mit einer Kapazität von  $500 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .<sup>[35]</sup>

Beschäftigt man sich mit (poly-)antimonidischen Verbindungen, ist es sinnvoll, auch die anderen Eigenschaften, wie Leitfähigkeit und magnetisches Verhalten dieser Verbindungen zu charakterisieren, um alle Eigenschaften zu bestimmen. So zeigen verschiedene ternäre, mit Übergangsmetallen (ÜM) gefüllte, Skutterudite des Typs  $\text{ÜMR}_4\text{Sb}_{12}$  (R = Seltene Erden), interessante magnetische Eigenschaften. Zudem weisen einige Skutterudite halbleitende Eigenschaften auf, weshalb sie auch auf diese hin untersucht werden sollten.

Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluss des Übergangsmetalls in den Markasitstrukturen zu verifizieren. Da reine Markasite bereits untersucht wurden, soll geklärt werden, ob die Übergangsmetalle substituiert werden können. Wenn eine Mischung der Übergangsmetalle möglich ist, ist zu prüfen, wie viel Übergangsmetall substituiert werden kann.

Da nach derzeitigem Kenntnisstand noch keine Verbindungen mit einem Antimon-Netzwerk als potentiell Anodenmaterial getestet wurden, soll in dieser Arbeit versucht werden, Antimon-Verbindungen zu finden und zu untersuchen, die ein Antimon-Netzwerk aufweisen. Dabei geht es um Netzwerke wie z.B. in  $\text{Hf}_5\text{Sb}_9$ <sup>[36]</sup> oder  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$ .<sup>[37]</sup> Diese weisen ein zweidimensionales Antimon-Netzwerk auf, das entweder eben oder gewellt vorliegt. Details zu den Verbindungen sind in Kapitel 5 und 6 beschrieben.

Da Antimonverbindungen, wie schon erwähnt, interessante magnetische Eigenschaften aufweisen und auch als potentielle Materialien für thermoelektrische Anwendung in Betracht kommen, sollen die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen auf diese Eigenschaften untersucht und diskutiert werden.

Ein weiterer Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Versuch, ein Stickstoff dotiertes „ $\text{ZnO@N}$ “ (Wurtzit-Struktur) zu reproduzieren. Aufgrund einer Kooperation zwischen *Stefan Söllradl* und *Prof. Dr. R. Niewa* soll die von *Mappa* und *Gopinath*<sup>[38]</sup> vorgestellte Synthese reproduziert und mit weiteren Charakterisierungsmethoden untersucht werden, um die Dotierung mit Stickstoff eindeutig nachzuweisen.

### 3. Experimentelle Methoden

#### 3.1. Darstellung der Verbindungen

##### 3.1.1. Verwendete Chemikalien

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurden aus den entsprechenden Elementen oder Elementkombinationen synthetisiert. Die zur Synthese verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3.1 aufgeführt, weiterhin sind die Herkunft und ihr Reinheitsgrad (Herstellerangaben) angegeben.

**Tabelle 3.1.:** Zur Synthese der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substanzen.

Substanz	Hersteller	Form	Reinheit* (atom%)
Antimon	Chempur	Granalien 1 - 3 mm	99,999
Antimon(III)-chlorid	Alfa Aesar	Pulver	99+
Antimon(III)-iodid	eigene Herstellung		
Blei	Fluka AG	Stangen	99,999
Blei(II)-iodid	Alfa Aesar	Pulver	98,5
Cadmium	ABCR	Pulver	99,99
Chrom	Chempur	Granulat 1 – 3 mm	99,94+
Cobalt	Chempur	Pulver	99,9
Eisen	Chempur	Flocken	99,9
Gold(I)iodid	Chempur	Pulver	99,99
Harnstoff	Chempur	Kugeln	98+
n-Hexan	ACROS	flüssig	> 95%
Indium	Chempur	Stücke	99+
Kupfer	Chempur	Granalien 2 – 6 mm	99,999
Nickel	Chempur	Draht 0,5 mm	99+
Nickel(II)-iodid	Chempur	Pulver	99,5
Mangan	Chempur	Stücke 3 – 12 mm	99,99

---

Fortsetzung Tabelle 3.1

Molybdän	Chempur	Pulver	99,95
Palladium	Chempur	Pulver	99,9+
Phosphor (Rot)	Chempur	Stücke	99,999+
Quecksilber	Chempur	Flüssigkeit	99,999
Quecksilber(II)-bromid	Chempur	Pulver	99+
Quecksilber(II)-iodid	Chempur	Pulver	99
Rubidium(I)-bromid	Fluka	Pulver	> 98
Salzsäure	Merck	Lösung	37
Silber	Haereus	Stücke	99,99
Silberiodid	Chempur	Pulver	99,9
Titan	Chempur	Draht	99,8
Vanadium	Chempur	Pulver	99,5+
Wasserstoffperoxid	Merck	Lösung	30
Wolfram	Chempur	Pulver	99,9
Yttrium	Chempur	Stücke	99,9
Zinknitrat Hexahydrat	Chempur	Pulver	98+
Zirkonium	ABCR / Alfa Aesar	Granalien / Pulver	99,8/k.A.
Zinn	Chempur	Granulat	99,999

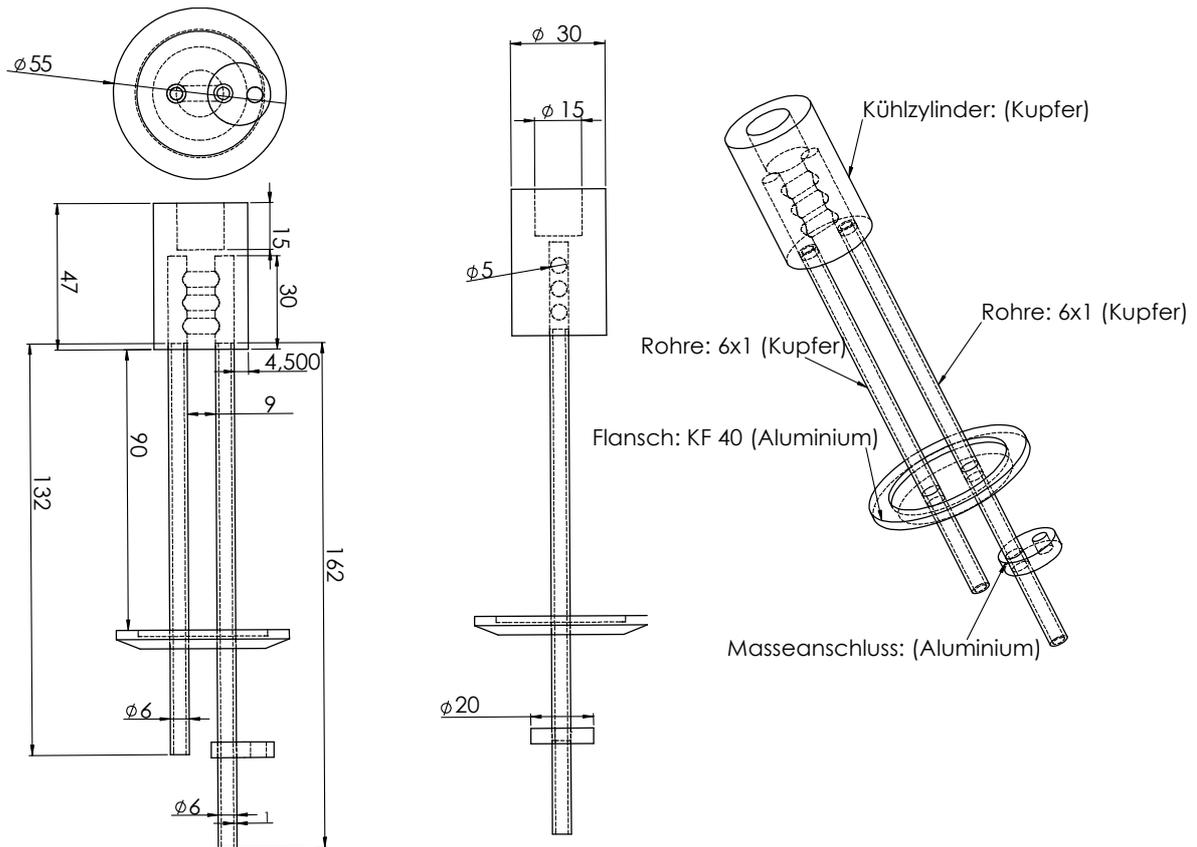
\* Herstellerangaben

### 3.1.2. Präperative Vorbereitung der Edukte

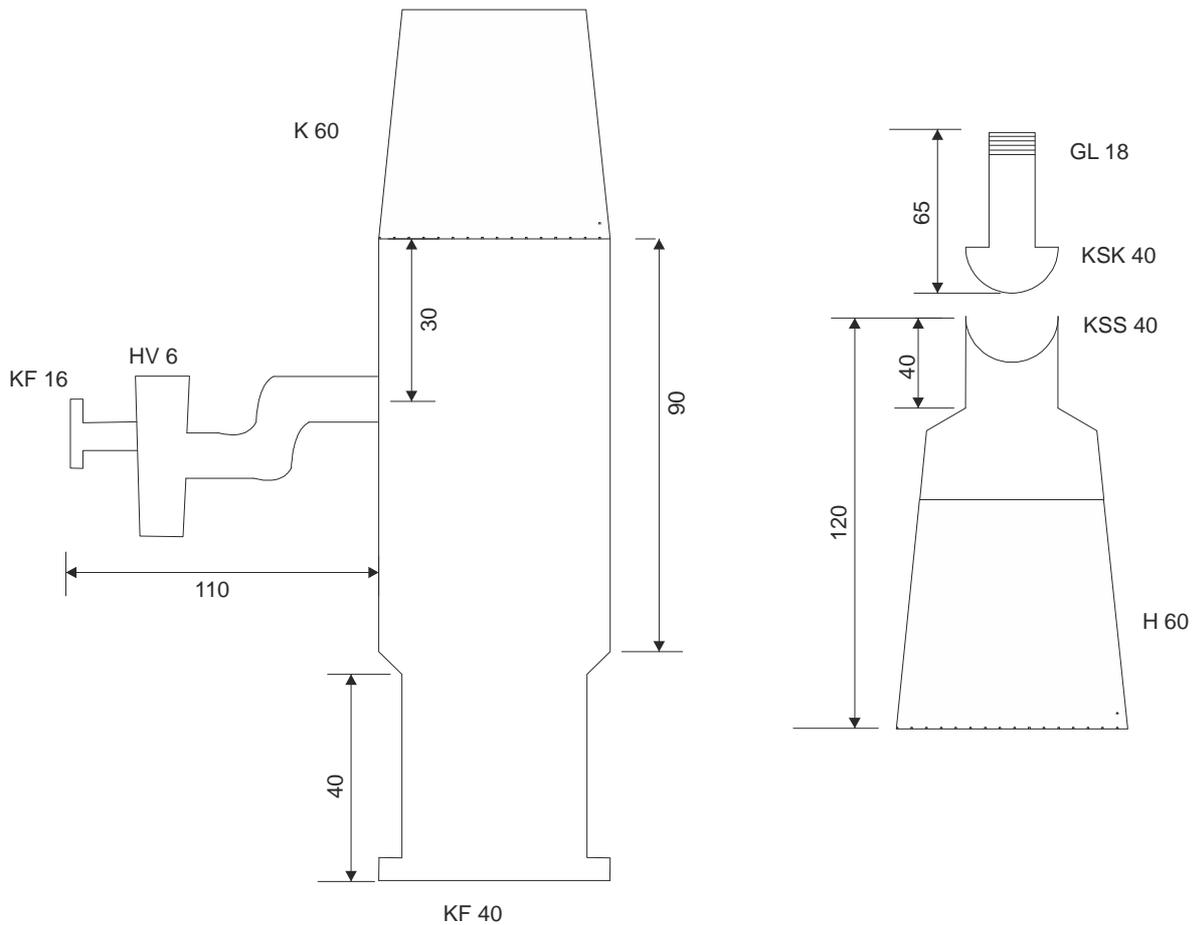
Alle Substanzen wurden in der vom Hersteller gelieferten Form verwendet. Die einzige Ausnahme bildet Zirkonium. Es wurde vor Verwendung in einer Lichtbogenapparatur zu Kugeln verschmolzen. Die Einwaage der Elemente erfolgte bei klassischen festkörperchemischen Methoden in den idealen Verhältnissen der zu synthetisierenden Verbindung oder bei Präparation im Lichtbogenofen mit einem 10 %igen Massenüberschuss an Antimon, da sich Antimon aufgrund des relativ niedrigen Siedepunktes (1908 K) verflüchtigen kann. Die Ansatzgrößen der Synthesen lagen zwischen 0,3 bis 2,5 g bei einer Messgenauigkeit von 0,1 mg, wobei die Einwaage mittels einer Analysenwaage (*Kern AEJ*) durchgeführt wurde.

#### 3.1.3. Lichtbogenschmelzen

Mit der in Abbildung 3.1 dargestellten Lichtbogenapparatur wurden die verwendeten Elemente sowohl gereinigt, als auch direkt zur Reaktion gebracht. Bei der Benutzung eines Lichtbogenofens wird unter Verwendung eines Hochfrequenzgenerators (*Lorch, Handy TIG 210-DC*) ein starkes elektrisches Feld erzeugt. Dieses entlädt sich kontinuierlich und erzeugt dabei Temperaturen oberhalb von 3000 K. Zur stufenlosen Regulierung der Leistung ist ein Fußpedal an den Generator angeschlossen. Die Lichtbogenschweißapparatur besteht aus einem *Duran*<sup>®</sup>-Glas geschützten Probenraum (siehe Abbildung 3.2). In dem Probenraum befindet sich ein wassergekühlter Kupferblock als Anode (siehe Abbildung 3.1) und eine kommerziell erhältliche mit  $\text{CeO}_2$  dotierte Wolframelektrode als Kathode. Die zu schmelzenden Proben werden in einen Kupfertiegel gelegt, welcher wiederum in die Aussparung des Kupferblocks eingesetzt wird. Die Probenkammer wird zunächst dreimal evakuiert und mit Argon gespült. Nach dem dritten Durchgang wird ein Argondruck von ca. 650 mbar eingestellt. Das verwendete Argon wird über ein Molekularsieb, Silikagel und einen Titanschwamm (870 K) geleitet, um Spuren von Wasser und anderen gasförmigen Verunreinigungen zu beseitigen. Die Proben wurden dreimal von beiden Seiten mit einem Leistungsstrom von 40 - 90 A aufgeschmolzen.



**Abbildung 3.1.:** Zeichnung: selbstgebaute Lichtbogenapparatur mit einem wasser-gekühlten Kupferblock. Grundlage war eine handgefertigte Skizze von *Thomas Fickenscher* (Westfälische Wilhelms-Universität Münster).



**Abbildung 3.2.:** Zeichnung der Duranschutzummantelung der Lichtbogenapparatur. In Anlehnung an eine Zeichnung von *Thomas Fickenscher* (Westfälische Wilhelms-Universität Münster).

Die Vorteile des Lichtbogenschweißens liegen zum einen darin, dass die Apparatur ein kontaktfreies Arbeiten bei der Synthese ermöglicht. Zum anderen können sowohl schnell hohe Temperaturen als auch eine rasche Abkühlung der Reaktionsprodukte erreicht werden.

#### 3.1.4. Glühbehandlung im Röhren- und Muffelöfen

Die Röhren- und Muffelöfen werden sowohl zum Tempern als auch für verschiedene Syntheserouten (siehe Bsp. Kapitel 4.) verwendet. Bei den Proben, die im Lichtbogenofen synthetisiert werden, kommen die Öfen zum Zwecke des Temperns zum Einsatz. Das Tempern dient dazu, aus den Proben eine homogene Pulverprobe zu gewinnen. Bei den Röhrenöfen handelt es sich um (Eigenbau-) Widerstandsöfen, welche in der Institutswerkstatt der *Westfälische Wilhelms-Universität Münster* gefertigt wurden. Die Temperatursteuerung dieser Röhrenöfen wird von einer programmierbaren Steuerung (*Cal Controls LTD., Typ*

9500P) übernommen, welche die Temperatur im Inneren des Ofens mittels eines NiCr/Ni-Thermoelements (*Typ K*) bestimmt. Die Programmierung der Steuerung erfolgte über einen Computer und die *Calgrafix*-Software.<sup>[4]</sup>

Die Kammer der Muffelöfen (*Nabertherm, L3/11; HTC 03/15*) wird hingegen je nach Modell entweder von der Seite oder von unten erhitzt. Die Temperatursteuerung in den Muffelöfen übernimmt eine integrierte Steuereinheit (*Nabertherm, P330; P320; B180*), welche die Temperatur über ein NiCr/Ni-Thermoelement (*Typ K*) bestimmt. Sowohl beim Tempern als auch bei den Synthesen in diesen Öfen werden die Proben in Kieselglasampullen ( $\varnothing$  10 – 15 mm, Wandstärke 1 – 2,5mm) unter Vakuum eingeschmolzen. Je nach Syntheseweg werden die Proben in liegender oder stehender Position in diesen Öfen zur Reaktion gebracht.

### 3.1.5. Schmelzen als Reaktionsmedien

In dieser Arbeit wurde versucht, metastabile Phasen mittels Schmelzmittel herzustellen. Dazu wurden die Metalle Indium, Zinn und Blei als auch ein Gemisch aus KCl oder NaCl verwendet. Die Reaktionen mittels Schmelzmittel ermöglichen es, bei niedrigen Temperaturen und unter kinetisch-kontrollierten Reaktionsbedingungen zu arbeiten und so Einkristalle zu synthetisieren. Dennoch ist es schwierig diese zu separieren. Diese Technik ist aus dem Übersichtsartikel von *Kanatzides et al.*<sup>[39]</sup> entnommen.

Ansätze, die mit Metallen als Schmelzmittel synthetisiert wurden, konnten direkt in Kieselglasampullen eingeschmolzen und in einem Muffelofen zur Reaktion gebracht werden. Im Falle von Blei und Indium werden diese Schmelzmittel durch ein äquimolares Gemisch aus Essigsäure und Wasserstoffperoxid gelöst. Der Rückstand wird mehrfach mit entsalztem Wasser gewaschen und mit verdünnter oder konzentrierter Säure gewaschen. Im Falle von Zinn wird zum Lösen verdünnte Salzsäure eingesetzt.

Im Falle der Salzschnmelzen werden diese Proben direkt in Kieselglasampullen unter Vakuum eingeschweißt. Nach der Reaktion in einem Muffelofen werden diese Schmelzmittel mit entsalztem Wasser gelöst.

### 3.1.6. Chemische Transportreaktionen

Arsen und Phosphor lassen sich über Transportreaktionen zur Reaktion bringen. Deshalb sollte versucht werden, ob sich Antimon in etwa so verhält wie die beiden früheren Elemente der Gruppe 14. Deshalb wurden Reaktionsführungen gewählt, durch die polyionische Netzwerke dieser synthetisiert werden können. Hierbei handelt es sich um chemische

Transportreaktionen. Diese Reaktionsführung ist dem Übersichtsartikel von *M. Binnewies et al.* entnommen.<sup>[40]</sup> Bei diesen Reaktionen werden alle Halogenide, die in Tabelle 3.1 aufgeführt sind, als mögliche Transportreagenzien getestet. Es wird ein Elementgemisch, bestehend aus einem Übergangsmetall und Antimon in einer Ansatzgröße von 0,5 g abgewogen und in eine Kieselglasampulle gegeben. Hinzu werden zwischen 0,2 und 10 mg eines Elementhalogenids eingewogen. Diese Ampullen werden unter Vakuum verschlossen und liegend in einem Muffel- oder Röhrenofen bei Temperaturen zwischen 670 – 1273 K zur Reaktion gebracht.

#### **3.1.7. Synthese in der Mikrowelle**

Für die Festkörpersynthese in der Mikrowelle wurde eine Labormikrowelle *ETHOS One* der Firma *MLS GmbH* verwendet. Um eine möglichst gute Kopplung zu gewährleisten, wurde die Synthese nur mit pulverförmigen Edukten durchgeführt. Diese wurden zuerst in einem Achatmörser fein verrieben und durchmischt. Anschließend wurden die Edukte in eine Kieselglasampulle gegeben und unter Vakuum verschlossen. Um eine stabile senkrechte Ausrichtung der befüllten Ampulle in der Mikrowelle zu gewährleisten, wurde die Ampulle senkrecht in ein mit Glaswolle gefülltes Becherglas, in dessen Mitte ein Schamottrohr platziert ist, gestellt. Die Befüllung des Becherglases mit Glaswolle und dem Schamottrohr fungiert dabei auch als Splitterschutz.

#### **3.2. Röntgenographische Methoden**

Die dargestellten Proben wurden mittels Pulverröntgendiffraktometrie untersucht. Durch Auswerten der erhaltenen Pulverdiffraktogramme konnten Rückschlüsse auf die Zellparameter der dargestellten Phase erhalten und Aussagen über eventuelle Nebenphasen getroffen werden. Die Charakterisierung der Einkristalle erfolgte durch die zur Verfügung stehenden Einkristall-Diffraktometer (*Oxford X-Calibur*, *Stoe IPDS II T* und *Bruker Apex II*).

##### **3.2.1. Röntgenbeugung an Pulvern**

Die Charakterisierung pulverförmiger Proben wurde mittels Transmissionsmessungen durchgeführt. Hierzu wurden die Proben in einem Achatmörser verrieben. Ein Teil des Pulvers wurde auf einen Klebestreifen (*Scotch<sup>®</sup> Magic Tape<sup>™</sup> 810*, *3M*) aufgetragen und mit einem weiteren Klebestreifen bedeckt. Die so präparierten Proben wurden in einen Flachpräparateträger (Firma *Stoe*) eingespannt und auf einem *Stoe Stadi P* mit monochromatischer Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , Ge(111)-Monochromator) in Transmissionsgeometrie vermessen. Als Detektoren dienten ein Image Plate Detektor und ein Mythen 1K

Detektor. Als Bildträger wurden sowohl ein Image Plate auf BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Basis als auch ein eindimensionaler Silizium-Streifen verwendet. Der Image Plate Detektor wurde nach einer typischerweise 11 minütigen Belichtungszeit im Gerät ausgelesen. Bei dem Mythen 1K Detektor wurden Belichtungszeiten von 7 bis 15 Minuten verwendet. Der Mythen 1K Detektor liest die Photonen mit einer Auslesezeit von 0,3 ms direkt aus. Bei Proben, die Eisen bzw. Quecksilber enthielten, wurde von den voran genannten Transmissionsmessungen geringfügig abgewichen. Es kamen ein *Stoe Stadi P* und ein *HUBER G670*, welche beide mit Mo- K<sub>α1</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ , Ge-Monochromator) ausgestattet sind, zum Einsatz. Der Unterschied zwischen diesen beiden Geräten liegt in der Präparation der Proben. Die Pulver wurden zwischen zwei Folien (*SpectroCertified*<sup>®</sup> *Thin-Film Sample Supports MYLAR*<sup>®</sup> *POLYESTER FILM*) auf einem Flachpräparateträger (*HUBER*) eingespannt und in Transmission gemessen. Als Bildträger wurde ein Image Plate auf BaFBr:Eu<sup>2+</sup>-Basis verwendet. Dieser wird direkt im Gerät ausgelesen und gelöscht. Im Falle des *Stoe Stadi P* Gerätes kam ein *Mythen 1K* Detektor zum Einsatz.

Zum Auswerten der gemessenen Daten wurden diese in das Programmpaket *WinX<sup>POW</sup>* importiert und dort ausgewertet.

### 3.2.2. Röntgenbeugung am Einkristall mit anschließender Strukturlösung und Verfeinerung

Ein Teil der dargestellten Verbindungen wurde in eine Petrischale gegeben und unter einem Stereomikroskop (*Nikon, Typ SMZ645*), das mit einer externen Lichtquelle (*SCHOTT, KL 1500 compact*) ausgestattet ist, auf mögliche Einkristalle untersucht. Geeignete Kristalle wurden mit Nagellack auf Kieselglasfäden ( $\varnothing 0,02 - 0,04 \text{ mm}$ , Länge ca. 9 mm), welche mit Bienenwachs in Messingzylindern verankert waren, geklebt. Der Messingzylinder wurde auf den Goniometerkopf des *Oxford X-Calibur* (Mo K<sub>α</sub>-Strahlung) eingespannt. Mit einer Messroutine konnten sowohl die Qualität der Kristalle bestimmt als auch eine Indizierung der Zellparameter durchgeführt werden. Kriterien für die Qualität der Kristalle waren ausreichende Streuintensität, scharfe und runde Reflexform und das Nichtvorhandensein von verdoppelten Reflexen. Die Zellbestimmung der jeweiligen Kristalle erfolgte über die Routine des Programmpaketes *RED*; diese ermöglichte eine Auswahl, welche Kristalle für eine Langzeitmessung geeignet sind.

Die so ausgewählten Kristalle wurden auf einem Einkristalldiffraktometer *IPDS II T* (Firma *Stoe*) gemessen. Dieses ist ein Zweikreisdiffraktometer-System, das mit einem Flächendetektor von 340 mm Durchmesser und mit monochromatischer Mo K<sub>α1</sub>-Strahlung

ausgestattet ist. Aufgrund der verschiedenen Kristallformen und unterschiedlichem Bedeckungsgrad mit Nagellack wurden die gemessenen Kristalle mit Hilfe der Programme *X-Red*<sup>[6]</sup> und *X-SHAPE*<sup>[7]</sup> auf Basis von symmetrieäquivalenten Reflexen korrigiert.

Kristalle, die einer Messung unter Kühlung unterzogen wurden, sind auf einem Einkristalldiffraktometer *Apex II* (Firma *Bruker*), das mit einer Drehanode ausgestattet ist, gemessen worden. Dieses Einkristalldiffraktometer ist mit einem CCD-Chip (Charge-coupled divice) ausgestattet.

Die Lösung und Verfeinerung der Strukturen durch die so gemessenen Datensätze erfolgte mit dem Programm *Jana2006*<sup>[41]</sup> und dem darin enthaltenen Strukturlöseprogramm *SUPERFLIP*.<sup>[42]</sup> Hierbei arbeitet das Programm *SUPERFLIP* mit dem *Random Walk Modell*, um das Phasenproblem zu lösen. Unter Phasenproblem versteht man den Wegfall der Phaseninformation einer Streuwelle. Da prinzipiell nur die Intensitäten dieser Wellen gemessen werden können, ist es notwendig, die Phasenverschiebungen ( $\Phi_n$ ) zu kennen, um die Elektronendichten mittels Fouriersynthese, einer Einkristallstruktur, berechnen zu können. Diese Elektronendichte  $p$  lässt sich für jeden beliebigen Punkt *XYZ* in einer Elementarzelle berechnen, wie aus Gl. 1 zu entnehmen ist.

$$p_{XYZ} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-i2\pi(hX+kY+lZ)} \quad (\text{Gl. 1})$$

Hierbei stehen  $V$  für das Elementarzellvolumen,  $2\pi(hX_n+kY_n+lZ_n)$  für die Phasenverschiebung  $\Phi_n$  der Streuwelle der Atomsorte  $n$  ( $i$  = imaginärer Zahlenanteil) und  $F_{hkl}$  für den Strukturfaktor, der für jeden einzelnen Reflex einer Struktur wie folgt berechnet werden kann.<sup>[43]</sup>

$$F_{hkl} = \sum_n f_n \{ \cos 2\pi(hX_n + kY_n + lZ_n) + i \sin 2\pi(hX_n + kY_n + lZ_n) \} \quad (\text{Gl. 2})$$

$f$  steht bei der vorstehenden Gleichung für den Atomformfaktor. Bei der Messung der Einkristalle kann nur das Quadrat des Strukturfaktors und nicht die Phasenverschiebung beobachtet werden. Dieses Problem nennt man auch das Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse. Es gibt zwei Rechenmodelle, die dieses Problem lösen können: Zum einen die direkten Methoden und zum anderen die Methode des Charge flipping.

Bei den direkten Methoden wird berücksichtigt, dass es einen Zusammenhang zwischen Reflexgruppen und deren Intensitäten gibt. Da diese Methode in der vorliegenden Arbeit

keine Anwendung fand, soll auf dieses Prinzip der Strukturlösung nicht weiter eingegangen werden.

Die Methode des Charge flipping ist in das Programmpaket *Jana2006*<sup>[41]</sup> implementiert und nennt sich Superflip („charge flipping in superspace“). Bei dieser Methode werden den beobachteten Strukturformfaktoren  $F_{\text{obs}}(H)$  für die Beträge der Phasenverschiebung zuerst (0-ter Zyklus) Zufallszahlen  $\Phi_{\text{rand}}(H)$  angenommen (*random-walk-Modell*).<sup>[44]</sup>

$$F_{n=0}(H) = |F_{\text{obs}}(H)| e^{i\Phi_{\text{rand}}(H)} \quad (\text{Gl. 3})$$

Der Index  $i$  steht dabei für einen Bereich in der Elektronendichtekarte, welcher in ein  $N_1 \times N_2 \times N_3 = N_{\text{pix}}$  großes Raster unterteilt ist. Danach werden die Elektronendichten  $p_n$  für jeden dieser Bereiche durch inverse Fourier-Transformation von  $F_n$  berechnet ( $n = n$ -ter Berechnungszyklus). Im nächsten Schritt werden dann neue Elektronendichten berechnet, indem die beobachteten Reflexe mit Intensitäten unterhalb einer bestimmten Intensitätsgrenze (frei wählbar, in der Regel  $3\sigma$ ) variiert werden. Reflexe oberhalb dieses Grenzwertes werden nicht geändert. Daraus werden durch Fourier-Transformation temporäre Strukturformfaktoren berechnet ( $G_n(H)$ ). Im nächsten Berechnungszyklus werden dann neue Strukturformfaktoren ( $F_{n+1}$ ) berechnet, indem die beobachteten Strukturformfaktoren  $F_{\text{obs}}$  in Bezug zu den Phasenverschiebungen  $\Phi_G$  bzw. den berechneten Strukturformfaktoren  $G_n$  gesetzt werden. Bei den beobachteten Reflexen wird wieder zwischen Reflexen bzw. Strukturformfaktorbeträgen mit einer Intensität ober- und unterhalb der  $\delta$  - Grenze unterschieden. Diese Berechnungszyklen werden so lange wiederholt, bis die berechneten Strukturformfaktoren in möglichst guter Übereinstimmung zu den beobachteten Strukturformfaktoren liegen bzw. der berechnete Restwert ( $R$ -Wert) nicht mehr durch weitere Rechenzyklen verbessert werden kann. Das Programm gibt dann eine Strukturlösung aus, welche in den folgenden Schritten verfeinert werden kann.

Bei der Strukturverfeinerung durch das Programmpaket *Jana2006*<sup>[41]</sup> kommt eine Vollmatrixverfeinerung nach dem Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate auf Basis von  $F^2$ -Werten zum Einsatz. Als Gütefaktoren dienen dabei der  $R$ -Wert  $R1$  ( $R$  für engl. residual, Restwert), der gewichtete  $wR2$ -Wert und der  $GoF$ -Wert (Goodness of Fit). Diese Werte lassen sich nach den Formeln Gl. 4 – Gl. 6 berechnen.

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} |F_o| - |F_c|}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (\text{Gl. 4})$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)}} \quad (\text{Gl. 5})$$

Hierbei stehen  $F_o$  für den beobachteten und  $F_c$  für den berechneten Strukturformfaktor.

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum w \Delta^2}{m-n}} \quad (\text{Gl. 6})$$

Wobei  $m$  für die Anzahl der Reflexe,  $n$  für die Anzahl der Parameter und  $\Delta = |F_o^2 - F_c^2|$  stehen. Der Gewichtungsfaktor  $w$  für den  $wR2$ -Wert lässt wie folgt berechnen:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + (bP)} \quad \text{mit} \quad P = \frac{1}{3} \max(0, F_o^2) + \frac{2}{3} F_c^2 \quad (\text{Gl. 7})$$

Die Parameter  $a$  und  $b$  werden mittels einer automatischen Optimierung durch das Programm *Jana2006*<sup>[41]</sup> angepasst. Diese Optimierung folgt einer möglichst gleichen Verteilung der Differenzen über alle Beugungswinkel und Intensitätsbereiche. Der Parameter  $\sigma$  steht für die Standardabweichung der gemessenen Intensitäten und wird mit Hilfe der Zählstatistik der Diffraktometermessung ermittelt.  $\sigma^2(F_o^2)$  bedeutet also, dass gegen die quadrierten  $F_o$ -Daten verfeinert wird. Bei nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen muss mit Hilfe des *Flack-Parameters*<sup>[45]</sup> die Struktur noch auf das Vorliegen eines Inversionszwilling hin untersucht werden. Der *Flack-Parameter*  $x$  lässt sich nach folgender Formel berechnen:

$$G^2(h, k, l, x) = (1 - x) |F(h, k, l)|^2 + x |F(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})|^2 \quad (\text{Gl. 8})$$

Ein Inversionszwilling liegt bei einem Wert von  $x > 0$  vor. Dieser Wert gibt an, in welchem relativen Verhältnis die entsprechende Kristallstruktur zur invertierten Struktur vorliegt.

### 3.2.3. Röntgenbeugung an Pulvern mit anschließender Rietveld-Verfeinerung

Anhand der gemessenen Pulverdiffraktogramme kann die Struktur mit Hilfe der Rietveld-Verfeinerung verifiziert werden. Um ein geeignetes Pulverdiffraktogramm aufnehmen zu können, wurden die Proben unter n-Hexan in einem Achatmörser verrieben. Dieses Pulver wurde auf eine Acetat-Folie (Firma *Stoe*) gegeben. Fixiert wurde das Pulver mit einem auf Wasserbasis basierendem Leim (Firma *Stoe*) und anschließend mit einer weiteren Acetat-

Folie bedeckt. Nach dem Trocknen des Leims wird die Probe in einem Flachpräparateträger befestigt und auf einem *Stoe Stadi P*, ausgestattet mit einem *Mythen IK* Detektor, gemessen. Die Messzeiten lagen zwischen 12 und 36 h. Es wurden mindestens drei *Ranges* aufgenommen, wobei jeder *Range* um  $0,001^\circ 2\theta$  verschoben startete. Es wurde eine Schrittweite von höchstens  $0,1^\circ 2\theta$  verwendet und Messzeiten von mindestens 3 s pro Schrittweite. Die verschiedenen *Ranges* wurden mittels des Programmpakets *WinX<sup>POW</sup>* mit der Funktion *addRanges* addiert. Mit dem so erhaltenen Diffraktogramm wurde eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt, oder die Struktur wurde direkt aus dem erhaltenen Pulver gelöst und mittels der Rietveld-Methode verfeinert. Die Rietveld-Verfeinerung ist eine Least-Squares-Verfeinerung, die eine Verfeinerung der Struktur an dem beobachteten Diagramm zulässt. Hierzu stehen freie Parameter wie z.B. die Strukturparameter (Gitterkonstanten, Atomkoordinaten usw.) und die Untergrund- und Profil-Parameter zur Verfügung. Das Grundprinzip dieses Verfahrens liegt in der Minimierung der Differenz  $S$ .

$$S = \sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2 \quad (\text{Gl. 9})$$

Hierbei stehen die Parameter  $i$  für den  $i$ -ten Schritt ( $\theta$ ) der Messung,  $y_i$  für die Intensität am Ort  $i$ ,  $y_{io}$  für die beobachtete Intensität am Ort  $i$ ,  $y_{ic}$  für die berechnete Intensität am Ort  $i$ ,  $w_i$  für den Wichtungsfaktor:  $\frac{1}{w} = \sigma_i^2$  und  $\sigma_i$  für die Standardabweichung des Messwertes  $y_i$ . Die berechnete Intensität am Ort  $i$  wird dabei über die folgende Gleichung berechnet.

$$y_{ic} = s \sum_k m_k L_k |F_k|^2 G(2\theta_i - 2\theta_k) + y_{ib} \quad (\text{Gl. 10})$$

Bei dieser Gleichung stehen die Variablen  $s$  für den Skalierungsfaktor,  $k$  für den Bragg-Reflex,  $m_k$  für die Flächenhäufigkeit,  $L_k$  für den Lorentz-Polarisations-Faktor,  $F_k$  für den Strukturfaktor:  $F_{\vec{k}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(\vec{k}\vec{x}_j)}$ ,  $G(\Delta\theta_{ik})$  für die Profildfunktion des Reflexes  $k$  und  $y_{ib}$  für die Untergrundintensität am Ort  $i$ . Als Gütefaktoren bei der Rietveld-Verfeinerung dienen die sogenannten Profil- $R$ -Werte  $R_p$  und der gewichtete Profil- $R$ -Wert  $R_{wp}$  und der Goodness of Fit ( $GoF$ ). Diese Werte berechnen sich wie folgt:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (\text{Gl. 11})$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (\text{Gl. 12})$$

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_E} \quad (\text{Gl. 13})$$

Der  $R_E$  steht dabei für den „Expected“  $R$ -Wert, der sich wie folgt berechnen lässt:

$$R_E = \sqrt{\frac{(N-P)}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (\text{Gl. 14})$$

Dabei stehen die Buchstaben  $N$  für die Zahl der Beobachtungen und  $P$  für die Zahl der freien Parameter.

### 3.3. Bestimmung der magnetischen Eigenschaften mit anschließender Auswertung

Die magnetischen Messungen der in dieser Arbeit dargestellten Substanzen wurden von *Andrea V. Hoffmann M. Sc.* an einem *MPMS-XL-5 SQUID-Magnetometer* (engl.: superconducting quantum interference device, *Quantum Design*) durchgeführt. Hierbei werden die Proben in einem Achatmörser zu einem Pulver verrieben und ca. 50 mg Probe wird in eine Gelatinekapsel (*Kapselwelt.de*, Größe 4,14 x 5,1 mm) eingewogen, welche in der Mitte eines Plastikstrohhalmes fixiert wird. Zur korrekten Auswertung ist es wichtig, sowohl die genaue Masse der Kapsel als auch der Probe zu bestimmen. Die wichtigsten ermittelten Rohdaten enthalten die Temperatur [K], das verwendete Magnetfeld  $H$  [G], das gemessene magnetische Moment [ $M_{gem}/emu$ ] und den Fehler des gemessenen magnetischen Moments. Es wurden je nach Verbindung verschiedene Messprogramme durchgeführt. Dabei kamen feldabhängige Messungen, die in den Temperaturbereichen von 4 K bis 50 K durchgeführt wurden, als auch ZFC-FC- (Zero-field cooled-Field cooled) Messungen zum Einsatz.

Diese Daten werden dann mittels des Programms *Origin 8.6G*<sup>[46]</sup> korrigiert. Die Korrektur ist erforderlich, da das gemessene magnetische Moment noch durch den diamagnetischen Anteil der Gelatinekapsel verfälscht wird. Hierzu wird der diamagnetische Wert der Gelatinekapsel ( $X_D^K = -3,927 \cdot 10^{-7} emu \cdot g^{-1}$  welcher gemittelt von einer Reihe vermessener leerer Kapseln stammt) nach folgender Gleichung (siehe Gl. 15) korrigiert. Hierin enthalten ist das Leergewicht der Gelatinekapsel ( $m_K$ ). Die Dichte der Kapsel wird als 1 gesetzt. Daraus folgt:

$$M_{korr} = M_{gem} - H * m_K * X_D^K \quad (\text{Gl. 15})$$

Um nach den Messungen die molare Suszeptibilität der Probe berechnen zu können, benötigt man die nachfolgende Gleichung:

$$X_{mol} = \frac{M_{korrr} * M_{mol}}{M_{Gew.}^P * H} \quad (\text{Gl. 16})$$

Die gemessene magnetische Suszeptibilität ( $X_{mol}$ ) setzt sich immer aus einem paramagnetischen und einem diamagnetischen Anteil zusammen (siehe Gl. 17).

$$X_{mol,gem} = X_p + X_D \quad (\text{Gl. 17})$$

Der Wert für  $X_D$  kann in Standardwerken nachgeschlagen werden.<sup>[47]</sup> Die in dieser Arbeit im Rahmen der diamagnetischen Korrektur angewendeten Werte sind der Literatur entnommen. Der diamagnetische Anteil einer Probe berechnet sich jeweils aus der Summe der einzelnen Elementwerte unter Berücksichtigung der Zusammensetzung.

Um eine Aussage treffen zu können, wieviel Volumenprozent der gemessenen Probe supraleitende Eigenschaften aufweisen bzw. wie die magnetischen Eigenschaften effektiv sind, müssen die Messwerte diamagnetisch korrigiert werden. Dazu muss die molare Suszeptibilität  $X_{mol}^P$  in die magnetische Volumensuszeptibilität anhand der nachstehenden Gleichung 18 umgerechnet werden.

$$X_V = \frac{X_{mol}^P * \rho}{M_{mol}} \quad (\text{Gl. 18})$$

Die Messungen der Suszeptibilität bilden das magnetische Verhalten der jeweiligen Substanz in Abhängigkeit der Temperatur ab. Bei den ZFC-FC-Messungen handelt es sich um einen Test auf Supraleitfähigkeit und der Meißner-Ochsenfeld-Effekt kann beobachtet werden, bei dem das externe magnetische Feld aus dem Material verdrängt wird.

Zudem können auch Messungen durchgeführt werden, bei denen die Feldstärke bei konstanter Temperatur variiert wird, um beispielsweise die kritische Feldstärke einer supraleitenden Verbindung zu bestimmen.

#### **3.4. Rasterelektronenmikroskopie mit EDX-Analyse (Energy Dispersive Analysis of X-rays)**

Zur Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit und Morphologie als auch zur quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung der in dieser Arbeit dargestellten Substanzen wurden sowohl ein *JOEL JSM-5900LV*, an dem eine EDX-Einheit von *Oxford Instruments* (Typ *INCA x-act*) angeschlossen ist, als auch ein Tabletop-Gerät der Firma *JEOL JCM-6000*, an dem ein *JED*-System angeschlossen ist, verwendet. Das Tabletop Gerät besteht aus einer EDS (**e**nergy **d**ispersive **X**-ray spectroscopy)-Basis und einem EDS-Detektor. Es wurden sowohl entstandene Phasen als auch die röntgenographisch untersuchten Einkristalle gemessen. Hierzu wurden die zu messenden Proben auf einen Aluminiumträger unter Verwendung einer elektrisch leitfähigen Polymerfolie geklebt. Die Zusammensetzung der gemessenen Proben konnte je nach Gerät auf eine Genauigkeit von bis zu 2 At.-% bestimmt werden. Dabei können nur Elemente mit einer höheren Ordnungszahl als 4 berücksichtigt werden, da die Elemente mit einer niedrigeren Ordnungszahl nicht detektiert werden können. Bei den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff sind die Genauigkeiten jedoch wesentlich geringer. Grund hierfür ist, dass die Elemente Sauerstoff und Stickstoff zum Teil in der Probenkammer zurückbleiben und Kohlenstoff Bestandteil des Trägermaterials ist und damit eine Aussage über ihren Gehalt nicht zuverlässig möglich ist. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Elemente Zirkonium und Hafnium (aus Tabelle 3.1) auf ihre Reinheit untersucht wurden. Dabei stellte sich heraus, dass Zirkonium zu 0,5(3)% mit Hafnium und Hafnium mit bis zu 8(2)% Zirkonium verunreinigt ist. Wenn eine Verunreinigung bei den gemessenen Einkristallen festgestellt wurde, wird dieses explizit erwähnt.

#### **3.5. Impedanzspektroskopie**

Röntgenographisch phasenreine Proben wurden impedanzspektroskopisch von *Dr. Oliver Osters* und *Marianne Köpf M. Sc.* untersucht. Hierzu wurden die Proben fein verrieben und mit einem Presswerkzeug der *MASSEN GmbH* und einer hydraulischen, manuellen Presse zu einer Tablette mit einem Durchmesser von 6 mm verpresst. Die Messungen erfolgten mit einem *hp 4192A LF* Impedanz Analysator (*Hewlett-Packard*) mit Platinelektroden im Stickstoffstrom. Der Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz wurde bei Temperaturen von 228 bis 338 K gemessen.

Bei einer Auftragung des Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur bekommt man einen linearen Verlauf. Nach Gleichung (siehe Gl. 19) kann hieraus die Aktivierungsenergie  $E_A$  aus der Steigung berechnet werden.<sup>[48]</sup>

$$\log \sigma_{spez} = \log \sigma_0 + \left( -\frac{E_A}{\ln 10 k_b} \right) \frac{1}{T} \quad (\text{Gl. 19})$$

Die Messungen werden mit dem Programm *IMP*<sup>[49]</sup> gesteuert. Die Auswertung der Impedanzspektren erfolgt mit dem Programm *ZVIEW*<sup>[50]</sup> und anschließender Weiterverarbeitung mit dem Programm *ORIGIN 8.6G*.<sup>[46]</sup>

### 3.6. Thermische Analysen

Zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften wurden *DTA*-Messungen (*DTA* = *Differenz-Thermoanalyse*) unter Verwendung einer *DTA DSC 404 Pegasus* der Firma *Netzsch* von *Michael Zeilinger M. Sc. (AK Fässler, Lehrstuhl Anorganische Chemie, TU München)* durchgeführt. Die Temperaturkalibrierung erfolgte anhand von Li, In, Sn, Zn, Al, Ge und Au als Standards. Es wurden ca. 10 mg fein verriebene Probe in einen Niobtiegel gegeben und im Lichtbogenofen verschweißt. Die Messungen fanden unter Stickstoffatmosphäre mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  statt.

Zur Bestimmung der thermischen Eigenschaften der Isocyanursäure wurde eine *TGA* (Thermogravimetrie) *STA 409 PC* mit angeschlossener *MS* (Mass Spectrometry) *QMS 403 C* von *Netzsch* verwendet. Diese Messungen wurden von *Jürgen Kudermann* durchgeführt. Für diese Messungen werden ca. 11 mg Isocyanursäure in einen Aluminiumoxidtiegel eingewogen und im Argonstrom mit einer Heizrate von  $3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  aufgeheizt.

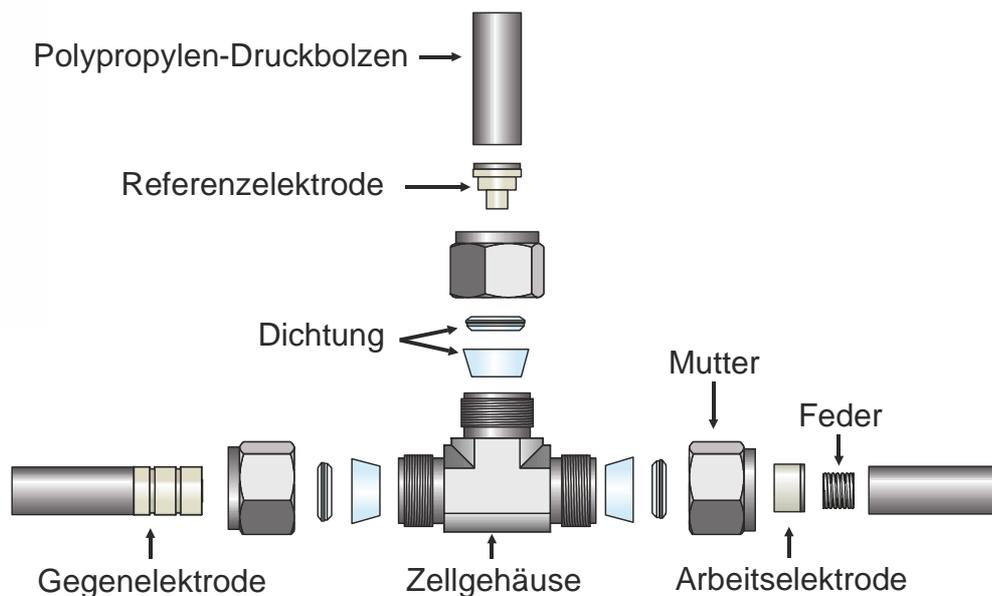
### 3.7. Elektrochemische Bestimmung der Verbindungen

Die in dieser Arbeit phasenrein dargestellten Proben wurden im Arbeitskreis *Gasteiger* von *Dr. Michele Piana, Dr. Oliver Osters, Alma Dorantes B. Sc.* und *Dipl. Phys. Dominik Haering* zu Anoden verarbeitet, die in Polypropylen T-Halbzellen (*Swagelok SS316*) gegen Lithium eingebaut werden. Zum Einsatz kamen verschiedene Separatoren. Es wurden Zellimpedanz, Leerlaufspannung, Zyklovoltametrie und galvanostatische Zyklisierung mit Potentiallimitierung gemessen.

#### 3.7.1. Präparation der Zellen

Zur Herstellung der zu messenden Anode werden 85% des Aktivmaterials, 10% SUPER C65 (*TIMCAL*) und 5% HSV900 (*Kynar*) und NMP (1-Methyl-2-pyrrolidon, *Sigma Aldrich*, Anhydrous, 99,5%) zu einer dickflüssigen Suspension für 3 h bei 313 K verrührt. Als stromableitendes Material diente Kupferfolie, welche vorher mit Ethanol gereinigt wurde. Die erstellte Suspension wird mittels einer Spaltstange in einer definierten dünnen Schicht (80  $\mu\text{m}$ ) auf die gereinigte Folie aufgetragen. Die erhaltene Elektrodenbeschichtung wird auf einer Heizplatte 12 h bei 333 K getrocknet. Aus dieser Platte werden mittels Stanzwerkzeug ( $\varnothing = 10 \text{ mm}$ ) Elektroden gestanzt und in einem *BÜCHI*-Ofen für 3 h bei 393 K getrocknet. Mittels einer Feinwaage wird die aufgetragene Masse des Aktivmaterials bestimmt und berechnet.

Die so präparierten Anoden werden gegen Lithium als Gegen- und Referenzelektroden gemessen. Die Anordnung der Zellbestandteile ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Als Elektrolyt wird LP30 (*Merck*), das aus einem Gemisch von 1 M  $\text{LiPF}_6$  in EC (Ethylencarbonat) und DMC (Dimethylcarbonat) im Verhältniss 1:1 besteht, verwendet. Als Separatoren werden je zwei Celgard<sup>®</sup> 2325, Whatmann Glasfaserfilter oder Glasfaserfilter 691 (*VWR*) eingesetzt.



**Abbildung 3.3.:** Schematischer Aufbau einer Halb-Zelle zur Messung der elektrochemischen Eigenschaften. Graphik übernommen und angepasst aus der Diplomarbeit von Pia Janssen.<sup>[51]</sup>

### 3.7.2. Elektrochemische Messungen

Die elektrochemischen Messungen werden mit einem Potentiostat *VMP3* der Firma *Biologic* in einer 3-Elektroden-Anordnung durchgeführt. Die Zyklovoltammetrie wurde bei Raumtemperatur mit einer Scanrate von  $0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  vorgenommen, die Potentialgrenzen waren  $0,3 \text{ V}_{\text{Li}}$  und  $1,8 \text{ V}_{\text{Li}}$ . Abweichungen sind explizit im Text erwähnt. Um die Ergebnisse einordnen zu können, wurden nach folgender Gleichung (siehe Gl. 20) die theoretischen Kapazitäten für die dargestellten Substanzen berechnet.<sup>[52]</sup> Diese beziehen sich in allen Berechnungen immer auf Antimon gemäß der entsprechenden Summenformeln, da davon ausgegangen werden kann, dass ein Antimon mit drei Lithium zu  $\text{Li}_3\text{Sb}$  reagiert.

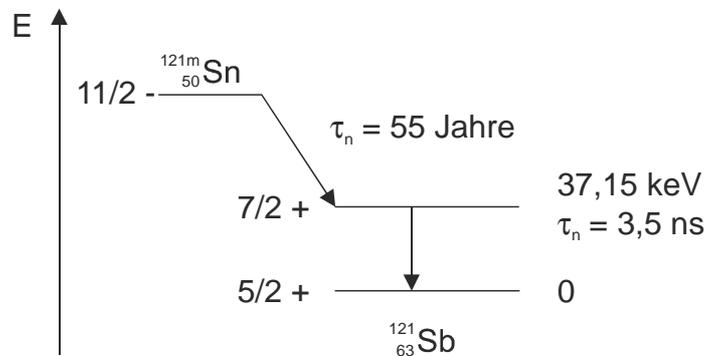
$$\frac{Q}{m} = \frac{zF}{M} \left[ \frac{\text{As}}{g} \right] \quad (\text{Gl. 20})$$

Dabei stehen  $Q$  für die Ladungsmenge,  $z$  für die Anzahl der übertragenen Ladungsträger,  $F$  für die Faraday-Konstante,  $M$  für die molare Masse und  $m$  für die Masse.

### 3.8. $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauer-Spektroskopie

Die Messungen der Sb-Mößbauer-Spektroskopie wurden von *Dipl. Chem. Florian Winter* aus dem *Arbeitskreis Prof. Pöttgen Westfälische Wilhelms-Universität Münster* in Trans-

missionsgeometrie durchgeführt.  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauer-Spektroskopie wird mit  $\gamma$ -Quanten mit einer Energie von 37,15 keV betrieben. Der angeregte Zustand von  $^{121}\text{Sb}$  entsteht bei dem in Abbildung 3.4 dargestellten Zerfall von  $^{121\text{m}}\text{Sn}$  zu  $^{121}\text{Sb}$ . Die Proben wurden leicht gemörsert, mit  $\alpha$ -Quarz vermischt, und in dünnwandige PVC-Container gegeben. Eingewogen wurde auf ca. 10 mg des  $^{121}\text{Sb}$ -Kerns pro Quadratcentimeter des Porbencontainers berechnet. Die Messungen wurden mittels eines Badkryostaten bei 78 K durchgeführt und die Datensammlung erfolgte mit Hilfe des Programms *Wissoft*.<sup>[53]</sup> Die Anpassung der Spektren zur Bestimmung der Isomerieverschiebung ( $\delta$ ), Linienbreite ( $\Gamma$ ) und Quadrupolaufspaltung ( $\Delta E_Q$ ) sowie deren graphische Darstellung wurde mit der Software *Normos*<sup>[54]</sup> durchgeführt.



**Abbildung 3.4.:** Erzeugung des angeregten Zustandes von  $^{121}\text{Sb}$  durch den radioaktiven Zerfall von  $^{121\text{m}}\text{Sn}$ .

#### 3.8.1. Der Mößbauer-Effekt

Der Mößbauer-Effekt ist nach seinem Erfinder *Rudolf Ludwig Mößbauer* benannt und beschreibt die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption von  $\gamma$ -Quanten. Bei diesem Effekt wird der Zerfall von radioaktiven Nukliden in seine Tochterkerne ausgenutzt, bei dem diese unter Emission von  $\gamma$ -Quanten in den Grundzustand übergehen.<sup>[55]</sup> Dieser Effekt funktioniert nur in Festkörpern, da es bei Emission und Absorption aufgrund des Impulserhaltungssatzes eine Rückstoßenergie ( $E_R$ ) gibt. Diese Energie wird im Festkörper nicht von einem einzelnen Atom oder einer Molekülgruppe, sondern vom gesamten Medium aufgenommen, weswegen es in Flüssigkeiten und Gasen unmöglich ist, diese Messmethode anzuwenden. Diese  $E_R$  lässt sich nach der Gleichung (siehe Gl. 21) beschreiben, wobei  $M$  die Masse des Festkörpers darstellt.

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (\text{Gl. 21})$$

Da die Rückstoßenergie in einem Festkörper vernachlässigt werden kann, treten relevante Rückstoßeffekte immer nur dann auf, wenn der  $\gamma$ -Übergang von Phononenübergängen begleitet ist. Die Kerne, die diesen Effekt aufweisen, zeigen eine endliche Wahrscheinlichkeit für sogenannte Null-Phononen-Prozesse. Hierbei treten keine Schwingungsübergänge auf, welcher mit dem Lamb-Mößbauer-Faktor  $f$  angegeben wird. Ist die Energiedifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand zwischen dem Absorber und der Quelle nicht genau gleich, erfolgt keine Resonanz. Um also die Intensität der Absorption und Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Entropie mittels  $\gamma$ -Emissionsspektroskopie zu messen, ist es erforderlich, die Energie der  $\gamma$ -Emissionsenergie kontinuierlich zu variieren. Diese Variation wird unter Ausnutzung des Doppler-Effekts realisiert. Dabei werden die Quelle und der Absorber in eine Relativbewegung zu einander versetzt. Da es bei dieser Spektroskopiemethode geringe natürliche Linienbreiten vieler Kernübergänge gibt, ist eine gute Auflösung realisierbar. Die aus einem so aufgenommenen Mößbauer-Spektrum erhältlichen Größen lassen Aussagen zu unterschiedlichen elektrostatischen und magnetischen Wechselwirkungen zu. Eine ausführliche Beschreibung der so beobachtbaren Wechselwirkungen findet sich in der Literatur.<sup>[56]</sup>

### 3.9. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden von *Dr. Magnus Buchner* an einem *Bruker Avance III 400* Spektrometer durchgeführt. Für die Messungen wurden 10,8 mg der zu messenden Substanz in deuteriertem Dimethylsulfoxid (DMSO-D<sub>6</sub>) gelöst. Es wurden ein <sup>1</sup>H (bei 400 MHz), ein <sup>13</sup>C (bei 100 MHz) und ein <sup>15</sup>N (bei 41 MHz) Spektrum aufgenommen. Über die Verschiebung und die Kopplungen in diesen Spektren können Aussagen über die chemische Umgebung der jeweiligen Atomkerne getroffen und somit strukturelle Zusammenhänge geklärt werden.

## 4. Darstellung von Polyantimoniden mittels chemischer Transportreaktion und Schmelzen als Reaktionsmedium

### 4.1. Einleitung

Die Grundidee dieser Arbeit ist es, bestehende Synthesemethoden der frühen Elemente der V. Hauptgruppe auf das Element Antimon zu übertragen, bei denen Polyantimonide synthetisiert werden sollen.

Die ersten Ideen hierbei basieren auf Ansätzen, welche es möglich machen, Elementmodifikationen der frühen Elemente der V. Hauptgruppe zu synthetisieren, zum Beispiel um die Synthese von schwarzem Phosphor mittels chemischer Transportreaktionen.<sup>[57]</sup> Bei dieser Reaktion werden Zinn(IV)iodid und Iod als Transportreagenzien eingesetzt. Dieser Mechanismus wurde auf die Synthese des schwarzen Arsens angewendet. Dabei wurde festgestellt, dass als chemisches Transportreagenz in diesem Fall Blei(II)iodid verwendet werden sollte und es nur zu Mischungen aus Arsen und Phosphor führt.<sup>[58]</sup> Auf diese Weise wurden beim Phosphor verschiedene Strukturvarianten gefunden. Aufgrund dessen soll dieses Prinzip der Synthese auf Antimon übertragen werden.

Die zweite Idee dieser Arbeit ist es, Ansätze nach Vorschriften gemäß eines Übersichtsartikels von *Kanatzidis et al.* zu versuchen.<sup>[39]</sup> Dieser Artikel zeigt eine Möglichkeit auf, neue intermetallische Phasen zu synthetisieren. Da dieses Verfahren bereits auf Phosphide angewendet wurde, wie dem Beispiel der Verbindungen  $RERh_6P_4$  ( $RE = Sc, Yb, Lu$ ) zu entnehmen ist,<sup>[50]</sup> soll versucht werden, neue intermetallische Antimonide mittels dieser Synthesemethode zu synthetisieren.

### 4.2. Synthesen nach dem Prinzip des chemischen Transports und Schmelzen als Reaktionsmedium

Das Prinzip der chemischen Transportreaktionen wurde auf Antimon angewendet. Als Transportreagenzien wurden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Halogenide eingesetzt. Dazu wurde Antimon sowohl als Pulver, als auch in Form von Granalien mit einem Übergangsmetall in eine Kieselglasampulle gegeben. Hinzu wurde von dem entsprechenden Elementhalogenid zwischen 2 und 20 mg hinzugewogen. Die Kieselglasampulle wurde unter Vakuum abgeschmolzen und entweder waagrecht oder senkrecht in einem Ofen platziert. Anschließend wurden Temperaturprogramme zwischen 673 – 973 K durchgeführt.

#### 4. Darstellung von Polyantimoniden mittels chemischer Transportreaktion und Schmelzen als Reaktionsmedium

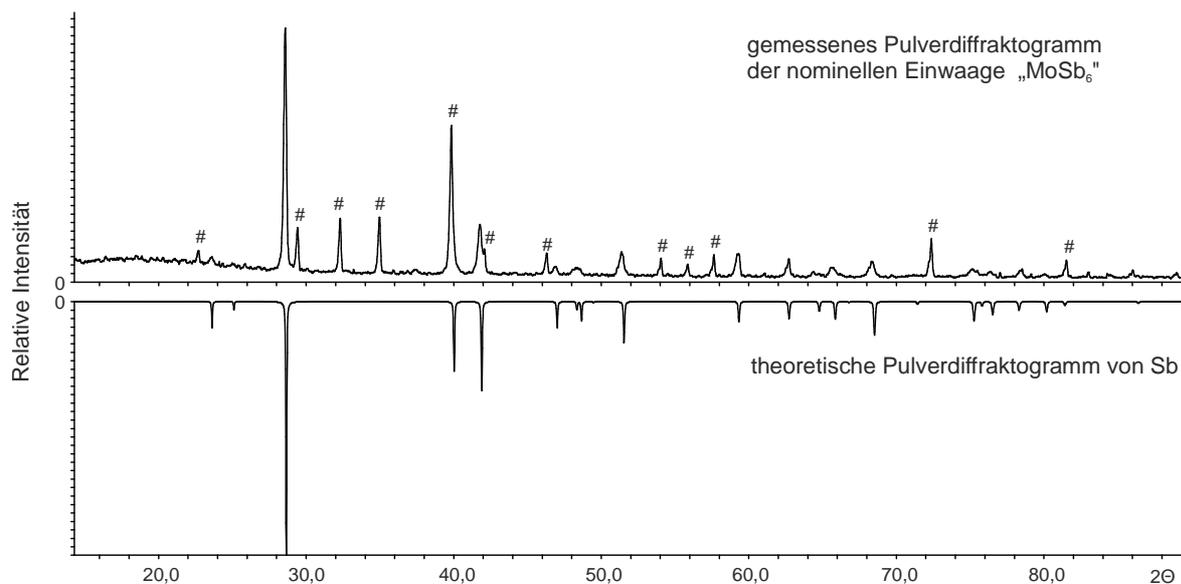
---

Die Synthesen mittels Metallschmelzen wurden mit Antimon und einem Übergangsmetall in den idealen Verhältnissen eingewogen. Hinzu kam ein Überschuss an Indium, in einem Massenverhältnis Sb/ÜM : In oder Sn von 1 : 4. Nach der Synthese welche zwischen Temperaturen von 473 bis 873 K durchgeführt wurden, wurde die Ampulle geöffnet und in ein Gemisch aus Wasserstoffperoxid (35%ig) und Essigsäure (Verhältnis 1 : 1) gegeben. Im Falle von Zinn als Reaktionsmedium wurde der Regulus in verdünnte Salzsäure gegeben. In beiden Fällen beobachtete man das Lösen des Regulus. Dies wurde nach 3 – 7 Tagen abgebrochen und die Überreste entweder mit entsalztem Wasser oder mit etwas konzentrierter Salzsäure gewaschen. Bei letzterer Methode werden die Rückstände zudem nochmals mit entsalztem Wasser gewaschen.

#### **4.3. Ergebnisse der chemischen Transportreaktionen und der Metallschmelzen**

Stellvertretend für fast alle Reaktionen, die nach dem Prinzip des chemischen Transports durchgeführt wurden, soll ein Beispielansatz aufgezeigt werden. Bei dieser Reaktion sollte das Transportverhalten von Molybdän und Antimon mit Hilfe der Transportreagenzien AgI, SbI<sub>3</sub>, AuI und NiI<sub>2</sub> untersucht werden. Als Gesamteinwaage der Elemente Antimon und Molybdän wurden ca. 0,8 g eingewogen. Hinzugewogen wurden bei jedem Ansatz zwischen 10 und 20 mg des jeweiligen Transportmittels. Die verschlossenen Ampullen wurden auf 973 K aufgeheizt und mit einer Kühlrate von 2 K·h<sup>-1</sup> auf 873 K abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Ampulle für weitere 6 Tage im Ofen belassen.

#### 4. Darstellung von Polyantimoniden mittels chemischer Transportreaktion und Schmelzen als Reaktionsmedium

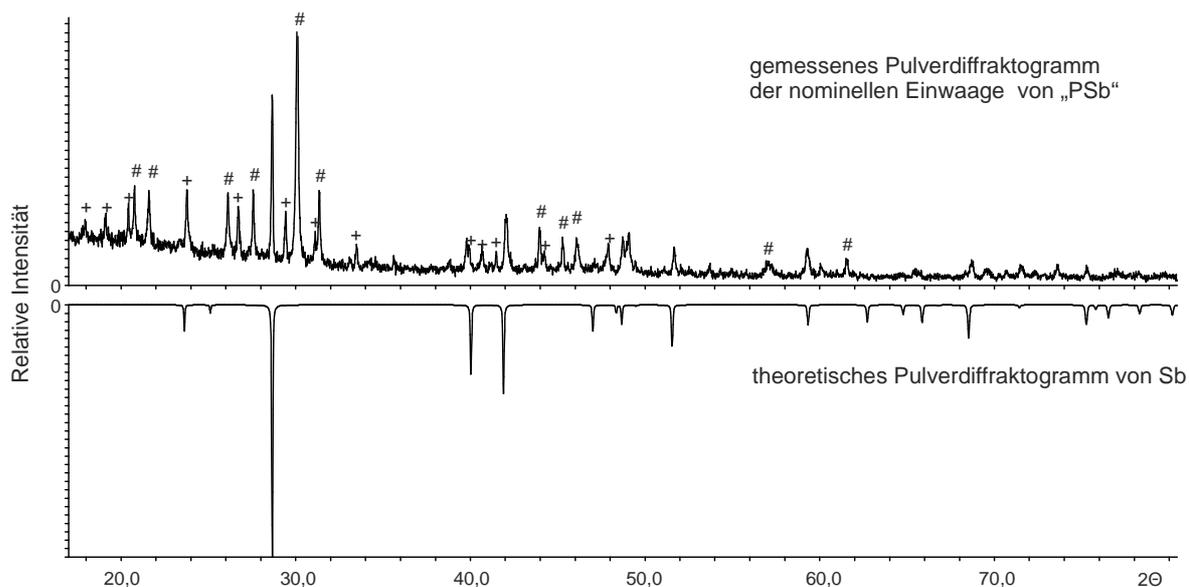


**Abbildung 4.1.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm eines Ansatzes der nominellen Einwaage Mo:Sb von 1:6 (oben) mit 13 mg AgI als Transportreagenz. Theoretisch berechnetes Pulverdiffraktogramm von Sb (unten).<sup>[59]</sup> (Cu-  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, 10 – 90°  $2\theta$  Messbereich, 10 min. Belichtungszeit) Die mit # gekennzeichneten Reflexe resultieren von  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ .<sup>[60]</sup>

In Abbildung 4.1 ist das zugehörige Pulverdiffraktogramm gezeigt und weist nur die bekannten Verbindungen von  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  und Sb auf. Weiterhin wurden Quecksilberhalogeniden eingesetzt. Hierauf wird speziell in Kapitel 7 eingegangen, da es hierbei zu unerwarteten Ergebnissen kam.

Im Folgenden wird ein Beispiel für eine Reaktion in einer Metallschmelze aufgezeigt. Der Versuch zeigt die Synthese eines Mischkristalls aus Phosphor und Antimon. Dazu wurden Antimon und Phosphor im Verhältnis 1 : 1 eingewogen. Hierzu wurde dieselbe Masse an Blei eingewogen und in einer Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Die Ampulle wurde in einen Ofen gestellt und mit einer Aufheizrate von  $100 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  auf 973 K aufgeheizt. Nach 7 Tagen wurde der Ofen abgeschaltet und der Regulus nach dem Abkühlen in einer Lösung aus Essigsäure und Wasserstoffperoxid 1 : 1 gelöst. Der Löserückstand wurde nach 5 Tagen mit entsalztem Wasser gewaschen. In Abbildung 4.2 ist das Pulverdiffraktogramm dieses Ansatzes gezeigt.

#### 4. Darstellung von Polyantimoniden mittels chemischer Transportreaktion und Schmelzen als Reaktionsmedium



**Abbildung 4.2.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm eines Ansatzes der nominellen Einwaage PSb (oben) mit Pb als Metallschmelze. Theoretisch berechnetes Pulverdiffraktogramm von Sb (unten).<sup>[59]</sup> (Cu-  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, 7 – 80° 2θ Messbereich, 0,015° step, 3 s / step Belichtungszeit) Die mit # gekennzeichneten Reflexe resultieren von  $Pb_5[PO_4]_3OH$ .<sup>[61]</sup> Die mit + gekennzeichneten Reflexe lassen sich nicht zuordnen und eine Indizierung war nicht möglich.

Dieses Pulverdiffraktogramm weist die charakteristischen Reflexe für die beiden Substanzen Antimon und  $Pb_5[PO_4]_3OH$ , zudem können Reflexe einer Fremdphase identifiziert werden. Das  $Pb_5[PO_4]_3OH$  entsteht beim lösen des Regulus mit Essigsäure und Wasserstoffperoxid. In dieser Lösung entstehen die Edukte, wie Bleiacetat, das *S. Brückner et al.* für die Synthese von  $Pb_5[PO_4]_3OH$  eingesetzt haben. Es ist also auch aus den Elementen möglich das Blei-Hydroxylapatit zu erhalten.<sup>[62]</sup>

#### 4.4. Diskussion

Die Versuche mittels Transportreaktionen oder Metallschmelzen als Reaktionsmedium neue polyantimonidische Verbindungen darzustellen, zeigten ein anderes Verhalten als bei den früheren Elementen der V. Hauptgruppe. Es ist über chemischen Transport z.B. möglich, schwarzen Phosphor<sup>[63]</sup> oder auch schwarzes Arsen<sup>[58]</sup> mit etwas Phosphor herzustellen.

So wurde in dem gezeigten Beispiel bei dem Versuch Molybdän und Antimon mit verschiedenen Transportreagenzien zur Reaktion zu bringen kristallines  $Mo_3Sb_7$  und Sb nachgewiesen.  $Mo_3Sb_7$  ist aber nicht transportiert worden. Was bei den Ansätzen aufgefallen

#### 4. Darstellung von Polyantimoniden mittels chemischer Transportreaktion und Schmelzen als Reaktionsmedium

---

ist, ist die Tatsache, dass sehr kristalline Proben bei diesen Ansätzen entstanden. Diese enthielten aber in allen Fällen die bereits in der Literatur beschriebenen Antimonverbindungen.

Die Versuche Metallschmelzen als Reaktionsmedium einzusetzen, zeigten ebenfalls entweder die vollständige Lösung der Schmelzreguli oder die beschriebenen Verbindungen des Antimons. Das gezeigte Diffraktogramm (Abbildung 4.2), welches aus einer Bleischmelze mit den Elementen Phosphor und Antimon entstanden ist, weist aber Reflexe auf, welche nicht indiziert werden konnten. Es wäre daher sinnvoll zu versuchen, Antimon und Phosphor in einer Schmelze zur Reaktion zu bringen, da nicht geklärt ist, woraus die Fremdphase besteht.

## 5. Polyantimonide

### 5.1. Die Polyantimonide $M_3TSb_7$ ( $M = \text{Zr, Hf}$ ; $T = \text{Ni, Pd}$ )

#### 5.1.1. Einleitung

2008 publizierten *Romaka et al.* die Verbindung  $Zr_3NiSb_7$  als ein antimonreiches Derivat des  $ZrSb_2$ .<sup>[37]</sup> Die Autoren jener Veröffentlichung wogen die Elemente in einem nominalen Verhältnis Zr:Ni:Sb von 3:1:6 ein. Dabei benutzten sie einen 5 Gew.-%igen Überschuss an Antimon. Die so eingesetzten Elemente wurden im Lichtbogenofen aufgeschmolzen. Zum Tempern wurde die Probe für 720 h bei 948 K gehalten und in Eiswasser abgeschreckt. Die Autoren konnten die Struktur mittels Einkristallmessung in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit  $a = 17,5165(2)$  Å,  $b = 3,9266(4)$  Å und  $c = 14,3968(2)$  Å lösen und die Zusammensetzung mittels EDX bestätigen. Da die Eigenschaften von  $Zr_3NiSb_7$  bislang nicht bestimmt wurden, wird die Verbindung im Rahmen dieser Arbeit reproduziert und auf ihr Leitfähigkeitsverhalten sowie als potentielles Anodenmaterial für Lithium-Ionen-Batterien hin untersucht. Außerdem wird versucht, durch Substitution Zirkonium durch Hafnium und Nickel durch Palladium zu ersetzen.

#### 5.1.2. Synthese von $M_3TSb_7$ ( $M = \text{Zr, Hf}$ ; $T = \text{Ni, Pd}$ )

Die Synthese von  $M_3TSb_7$  ( $M = \text{Zr, Hf}$ ;  $T = \text{Ni, Pd}$ ) wurde in Anlehnung an die Synthese von *Romaka et al.*<sup>[37]</sup> durchgeführt. Das Zirkonium wurde vor der Synthese im Lichtbogen aufgeschmolzen, um eventuelle Verunreinigungen der Oberfläche zu vermeiden. Die Elemente wurden im Verhältnis  $M:T:Sb$  von 3:1:7 (+ 0,7 Überschuss Sb) eingewogen. Der 10 Gew.-% Überschuss an Antimon ist notwendig, um den Verlust an Antimon, welches bei der Synthese verdampft, auszugleichen. Da das Palladium als Pulver vorliegt, wurde es zuallererst zu einer Tablette gepresst. Die Mischung wurde im Lichtbogenofen bei 70 A aufgeschmolzen und der Schmelzregulus zurückgewogen, um die Verluste von Antimon zu bestimmen. Der Verlust an Antimon lag zwischen 5 und 14 Gew.-%. Bei Proben mit 5 Gew.-% Verlust konnte Antimon im Pulverdiffraktogramm nachgewiesen werden und bei Proben mit mehr als 10 Gew.-% Verlust, konnten Phasengemenge im Röntgenpulverdiffraktogramm festgestellt werden. Der Regulus wurde im Achatmörser fein verrieben. Das entstandene Pulver wurde in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen und bei 998 K für sieben Tage im Röhrenofen getempert.

### 5.1.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung an $M_3TSb_7$ ( $M = \text{Zr, Hf}; T = \text{Ni, Pd}$ )

Geeignete Kristalle der Verbindungen  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$ ,  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$ ,  $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$  und  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$  wurden aus den getemperten Proben selektiert und mittels Nagellack auf Kieselglasfäden fixiert. Die Qualität der Kristalle wurde mit dem *Oxford XCalibur* Diffraktometer bestimmt. Die Intensitätsdaten der Hf-Verbindungen wurden mit dem XCalibur (CCD-Detektor der Firma *Oxford*) und die Intensitätsdaten der Zr-Verbindungen auf einem *Stoe IPDS II* gesammelt. Die Datensätze der Hf-Verbindungen wurden einer empirischen und die der Zr-Verbindungen einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Die relevanten kristallographischen Details der Datensammlung und deren Auswertung sind in Tabelle A 1 aufgeführt. Alle Kristalle konnten in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) verfeinert werden. Die Strukturen wurden mit dem Programm *Jana2006*<sup>[42]</sup> unter Anwendung anisotroper Auslenkungsparameter für jede Lage verfeinert. Um die Zusammensetzung der einzelnen Kristalle zu bestimmen, wurden in einer Reihe von Zyklen die Besetzungsparameter verfeinert. Im Rahmen der zweifachen Standardabweichung sind alle Lagen voll besetzt. Die ideale Zusammensetzung wurde für die weiteren Zyklen angenommen und eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab zum Teil signifikanten Restelektronendichten, welche nicht zugeordnet werden konnten. Die verfeinerten Lageparameter, interatomare Abstände und anisotrope Auslenkungsparameter sind in den Tabellen A 2 - A 13 aufgeführt.

Aus den Beugungsmustern kann auf eine Isotypie dieser Verbindungen geschlossen werden.

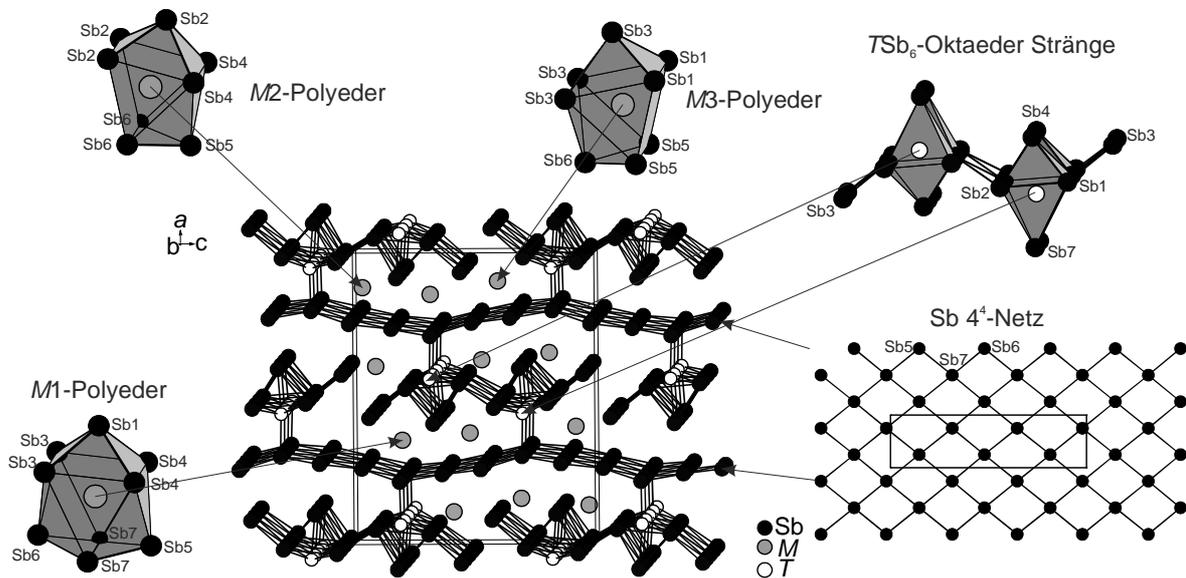
In Tabelle 5.1 sind die Zellparameter der vier Verbindungen aufgeführt. Bei den Proben mit Zr wurden diese durch eine Rietveld-Verfeinerung bestimmt (Rietveld-Graph siehe Abbildung A 1 – 2), im Falle der Hf-Verbindungen wurden die Zellparameter mittels des Programmpakets *Stoe WinXPow*<sup>[64]</sup> (siehe Abbildung A 3 – 4) berechnet.

**Tabelle 5.1.:** Verfeinerte Zellparameter der Verbindungen  $M_3TSb_7$  ( $M = \text{Hf, Zr}; T = \text{Ni, Pd}$ ).

Verbindung	$\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$	$\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$	$\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$	$\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$
$a$ (Å)	17,5322(2)	17,6510(2)	17,3860(6)	17,4423(7)
$b$ (Å)	3,92841(4)	3,95110(3)	3,9219(1)	3,9357(1)
$c$ (Å)	14,4054(2)	14,5471(2)	14,4328(5)	14,5416(7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	992,14(2)	1014,53(2)	984,12(6)	997,99(7)

### 5.1.4. Kristallchemie von $M_3TSb_7$ ( $M = \text{Zr, Hf}$ ; $T = \text{Ni, Pd}$ )

Die Struktur der isotypen Verbindungen soll anhand einer allgemeinen Strukturbeschreibung erklärt werden. Dabei stehen die Variablen  $M$  für Hf oder Zr und  $T$  für die Elemente Ni oder Pd. Die Abstände der einzelnen Atomlagen werden anhand von Einkristalldaten diskutiert. Ein Ausschnitt der Struktur  $M_3TSb_7$  ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Antimon bildet in den Verbindungen ein gewelltes  $4^4$ -Netz mit Abständen von 3,099(1) Å (in  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$ ) bis zu 3,179(1) Å (in  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$ ) aus. Diese Abstände sind etwas länger als die Abstände in  $\alpha$ -Antimon mit 2,908 Å in einer Schicht, aber kürzer als der Abstand zwischen den Schichten mit 3,355 Å. Die Abstände in dem bereits veröffentlichten  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$  liegen zwischen 3,138 Å und 3,139 Å<sup>[37]</sup> und somit in guter Übereinstimmung zu diesen Ergebnissen.



**Abbildung 5.1.:** Gesamtübersicht von  $M_3TSb_7$  mit den einzelnen Polyedern der  $M$ - und der  $T$ -Atome.

$T$  ( $T = \text{Ni, Pd}$ ) ist in  $M_3TSb_7$  von sechs Antimonatomen umgeben und bildet somit einen verzerrt oktaedrisches Koordinationspolyeder. Die  $M$ -Sb Abstände bewegen sich in den Verbindungen im Bereich von 2,656(1) – 2,803(1) Å in  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$ , 2,576(1) – 2,708(1) Å in  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$ , 2,568(2) – 2,709(2) Å in  $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$  und 2,648(1) – 2,795(1) Å in  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$  und liegen somit in den gleichen Größenordnungen.

Der kürzeste Abstand liegt immer zwischen  $M$  und der Sb7-Lage (siehe Abbildung 5.1), welche eine Lage des  $4^4$ -Netzes ist. Die  $TSb_6$ -Oktaeder sind über Kanten verknüpft und bilden einen endlosen Strang aus  $[TSb_2Sb_{4/2}]_\infty$  entlang der  $b$ -Achse aus. Zwei dieser Stränge sind verbunden zu einem Doppelstrang, welcher auf beiden Seiten mit der Sb3-Lage

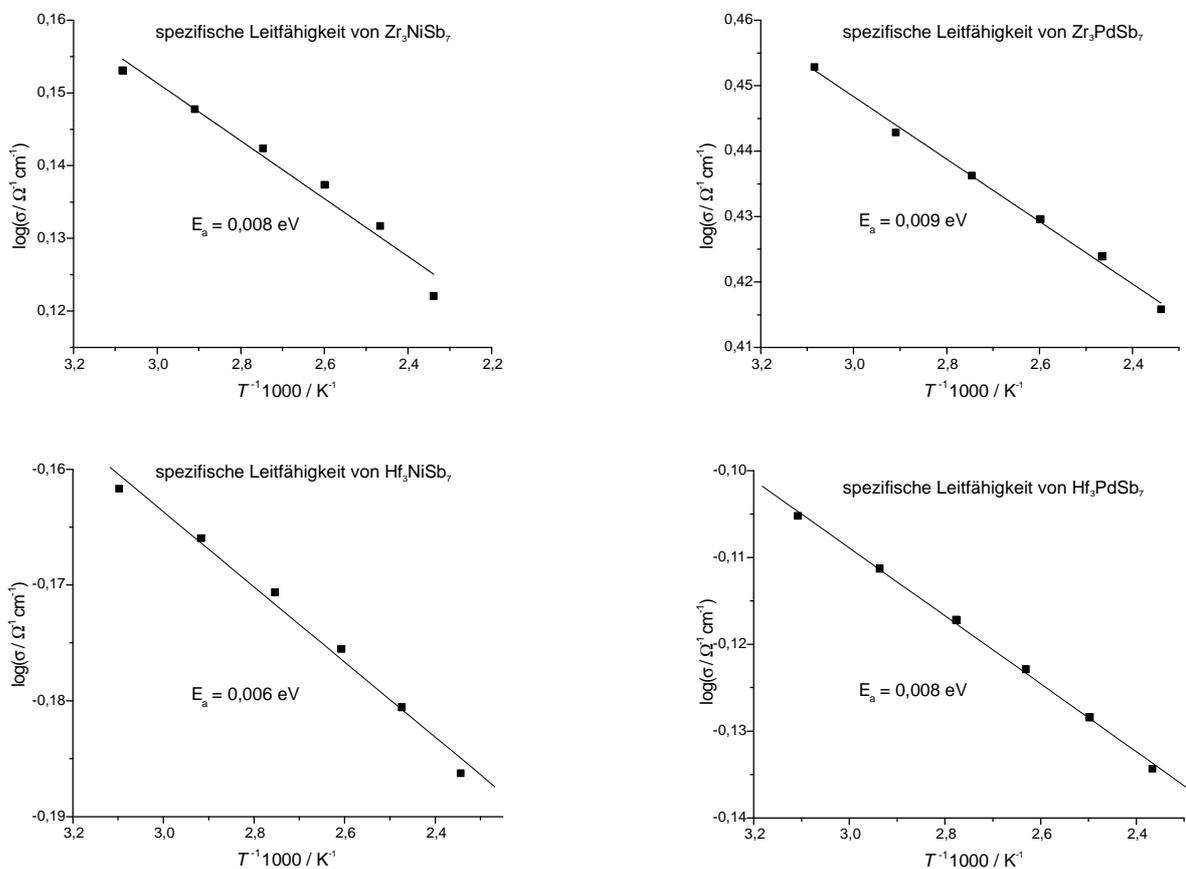
verbunden ist. Die Abstände zwischen den Oktaedern und der Endlage Sb<sub>3</sub> liegen bei 3,2124(4) Å in Zr<sub>3</sub>PdSb<sub>7</sub>, 3,2607(1) Å in Zr<sub>3</sub>NiSb<sub>7</sub>, 3,258(1) Å in Hf<sub>3</sub>NiSb<sub>7</sub> und 3,2189(9) Å in Hf<sub>3</sub>PdSb<sub>7</sub> und sind somit in derselben Größenordnung, jedoch abhängig vom jeweiligen Übergangsmetall.

Die *M*-Atome (*M* = Hf, Zr) befinden sich zwischen den 4<sup>4</sup>-Netzen und den *T*/Sb Doppelsträngen. Es werden drei kristallographisch unterschiedliche Lagen für die *M*-Atome realisiert. Die nächsten Nachbarn sind ausschließlich Sb-Atome mit Abständen von 2,963(1) – 3,189(1) Å in Zr<sub>3</sub>PdSb<sub>7</sub>, 2,9463(8) – 3,1576(9) Å in Zr<sub>3</sub>NiSb<sub>7</sub>, 2,9315(8) – 3,126(1) Å in Hf<sub>3</sub>NiSb<sub>7</sub> und 2,9403(7) – 3,162(1) Å in Hf<sub>3</sub>PdSb<sub>7</sub>, welche gut mit Literaturwerten von beispielsweise Zr<sub>11</sub>Sb<sub>18</sub> (2,80 – 3,20 Å) übereinstimmen. Wenn man nun die erste Koordinationssphäre der *M* Atome betrachtet (Abstände bis zu 3,2 Å), können zwei verschiedene Koordinationspolyeder beschrieben werden. Zum einen bilden die Lagen *M*2 und *M*3 ein zweifach überkapptes trigonales Prisma mit Sb aus und die *M*1-Lage bildet ein dreifach überkapptes trigonales Prisma mit Sb aus. Die Abstände der *M*-Atome variiert zwischen 3,9137(8) Å für Hf<sub>3</sub>NiSb<sub>7</sub> bis zu 3,9450(2) Å für Zr<sub>3</sub>PdSb<sub>7</sub>. Alle relevanten Abstände sind in den Tabellen A 10 – A 13 angegeben. Von allen gemessenen Einkristallen wurden EDX-Analysen durchgeführt. Dabei wurde jeder Kristall an drei verschiedenen Punkten gemessen und ein Mittelwert gebildet. Die theoretische Zusammensetzung sollte bei *M*:*T*:Sb 27,3:9,1:63,6 liegen und stimmt somit gut mit den gemessenen Werten der Kristalle, von Zr<sub>3</sub>PdSb<sub>7</sub> 26(3):11(2):63(4), Zr<sub>3</sub>NiSb<sub>7</sub> 25(4):12(3):63(7), Hf<sub>3</sub>PdSb<sub>7</sub> 23(3):9(1):68(4); und Hf<sub>3</sub>NiSb<sub>7</sub> 28(1):8(1):64(1), überein.

Vergleicht man die Zellvolumina der vier gemessenen Einkristalle miteinander, so steigen diese mit dem größeren Atomradius des Palladiums bzw. Zirkoniums. So ist das Zellvolumen von Zr<sub>3</sub>PdSb<sub>7</sub> größer als Zr<sub>3</sub>NiSb<sub>7</sub>, da Palladium einen Atomradius von 1,376 Å und Nickel einen von 1,246 Å besitzt.<sup>[65]</sup> Dieser Trend ist identisch bei den Hf<sub>3</sub>*TSb*<sub>7</sub> (*T* = Ni, Pd) Verbindungen. Da Hafnium aufgrund der Lanthanoiden Kontraktion einen Atomradius von 1,564 Å besitzt und damit etwas kleiner ist als Zirkonium (1,60 Å), sind die Volumina der Hf<sub>3</sub>*TSb*<sub>7</sub> (*T* = Ni, Pd) auch kleiner als die der entsprechenden Zr<sub>3</sub>*TSb*<sub>7</sub> (*T* = Ni, Pd) Verbindungen. Der Trend der unterschiedlichen Volumina spiegelt sich in den Abständen der einzelnen Atome wieder (siehe Tabellen A 10 - A 13), so sind die Abstände der Atome mit kleinerem Radius kürzer.

### 5.1.5. Leitfähigkeitsmessungen von $M_3TSb_7$ ( $M = \text{Zr, Hf}$ ; $T = \text{Ni, Pd}$ )

Die Charakterisierung der dargestellten Verbindungen  $M_3TSb_7$  ( $M = \text{Hf, Zr}$ ;  $T = \text{Ni, Pd}$ ) fand mit Hilfe der Impedanzspektroskopie an den röntgenographisch phasenreinen Proben statt, um festzustellen, ob es sich um nichtleitende, halbleitende oder leitende Substanzen handelt. Dazu wurden fein verriebene Substanzen zu einer Tablette mit einem Durchmesser von 6 mm gepresst. Es wurden dabei Dichten für  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$  von  $7,56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , für  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$  von  $7,21 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , für  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$  von  $9,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  und für  $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$  von  $9,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  realisiert, welche jeweils ca. 90% der röntgenographischen Dichte entspricht. In allen Fällen wurde in einem Temperaturfenster von 320 bis 430 K gemessen. In Abbildung 5.2 sind die Arrhenius-Graphen der Verbindungen aufgetragen.



**Abbildung 5.2.:** Arrhenius-Diagramme der Verbindungen  $M_3TSb_7$  ( $M = \text{Zr, Hf}$ ;  $T = \text{Ni, Pd}$ ).

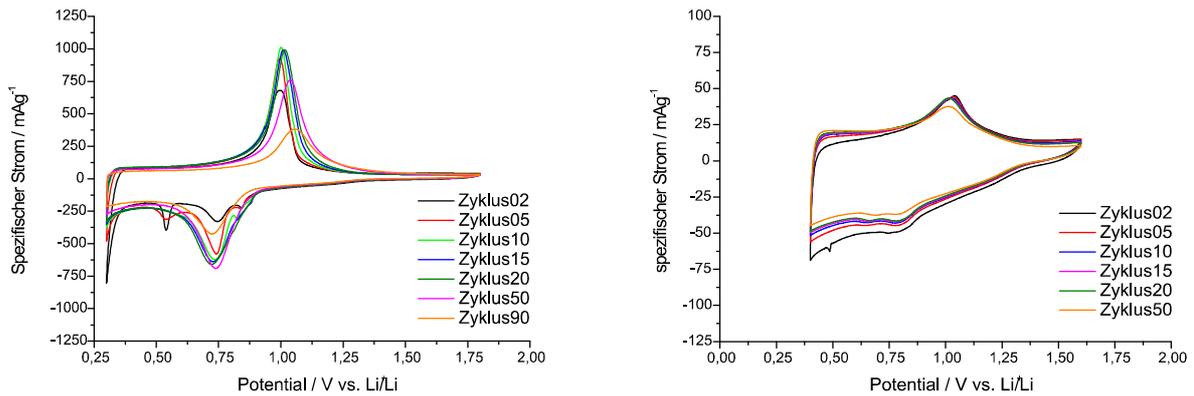
Die Messungen zeigen einen Abfall der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, was auf einen metallischen Leiter hindeutet. Die totale elektrische Leitfähigkeit liegt für  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$  im Bereich von  $2,84 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , für  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$  im Bereich von  $1,43 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , für  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$  im

Bereich von  $0,78 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  und für  $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$  im Bereich von  $0,69 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Diese Werte liegen um vier Größenordnungen tiefer als für  $\text{Zr}_6\text{NiSb}_2$ <sup>[66]</sup> und drei Größenordnungen unterhalb derer für  $\text{ZrNiSb}$ .<sup>[67]</sup> Die Aktivierungsenergien der Verbindungen liegen im vergleichbaren Bereich von ca. 0,008 eV. Alle absoluten Leitfähigkeiten sind in Tabelle A 14 aufgeführt. Die Messungen weisen darauf hin, dass es bei den Verbindungen mit kleineren Zellvolumina und kürzeren Bindungsabständen im Antimon  $4^4$ -Netz zu schlechteren Leitfähigkeiten kommt. Das spricht dafür, dass die kovalenten Wechselwirkungen der Antimonatome zu einem schlechteren metallischem Verhalten führen, da nicht mehr alle Elektronen als Ladungsträger zur Verfügung stehen.

### 5.1.6. Elektrochemische Messungen an $\text{Zr}_3\text{TSb}_7$ ( $T = \text{Ni}, \text{Pd}$ )

Für die elektrochemischen Messungen von  $\text{Zr}_3\text{TSb}_7$  ( $T = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) wurde, wie in Kapitel 3 beschrieben, vorgegangen. Die Massenbeladung an Aktivmaterial lag bei ca.  $2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Als Separator kam in diesen Fällen Celgard<sup>®</sup> 2325 zum Einsatz. Die Scanrate der Zyklovoltametrie lag bei  $0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  und das Potential zwischen  $0,3 \text{ V}_{\text{Li}}$  und  $1,8 \text{ V}_{\text{Li}}$  für  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$  und zwischen  $0,4 \text{ V}_{\text{Li}}$  und  $1,6 \text{ V}_{\text{Li}}$  für  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$ .

In Abbildung 5.3 sind die Zyklovoltamogramme der Verbindungen gezeigt. Dabei zeigt  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$  drei Peaks bei  $0,55, 0,75$  und  $0,8 \text{ V}_{\text{Li}}$  während der zweiten Lithiierung. Die Peaks bei  $0,55$  und  $0,8 \text{ V}_{\text{Li}}$  können nach dem fünften Zyklus nicht mehr beobachtet werden. Der Peak bei  $0,75 \text{ V}_{\text{Li}}$  ist bis zum 50. Zyklus stabil und wird bis zum 90. Zyklus zunehmend kleiner. Da es in der Literatur binäre Substanzen wie  $\text{NiSb}$  und  $\text{Ni}_3\text{Sb}$ <sup>[68]</sup> gibt, die bei galvanostatischer Zyklisierung in derselben Spannungsregion ein Plateau aufweisen, ist davon auszugehen, dass sich die Verbindung  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$  in binäre Komponenten zersetzt und diese als Aktivmaterial fungieren. Hierzu sind in-situ Röntgenpulverexperimente sinnvoll, die im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Die Stabilitätskurve über die Zyklenzahl ist in Abbildung A 5 (links) zu sehen. Es werden nur 24% (30. Zyklus) der theoretischen Kapazität von  $475 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  bezogen auf Antimon erreicht, und es kommt bei weiterem Zykeln zu einem Kapazitätsverlust von 48% verglichen mit dem 1. Zyklus.



**Abbildung 5.3.:** Zyklovoltamogramme von  $Zr_3NiSb_7$  (links) und  $Zr_3PdSb_7$  (rechts).

Die Probe  $Zr_3PdSb_7$  in Abbildung 5.3 weist nur den Peak bei  $0,75 V_{Li}$  auf und ist reversibel. Es liegt aber fast keine Redoxreaktion bis zum 20. Zyklus verglichen mit  $Zr_3NiSb_7$  vor. Bis zum 50. Zyklus sinkt die Kapazität etwas. Die Kapazitätskurve über die Zyklenzahl ist in Abbildung A 5 (rechts) zu sehen. Es werden in diesem Fall 1% der theoretischen Kapazität von  $457 mA \cdot h \cdot g^{-1}$  bezogen auf Antimon erreicht. Es ist zu vermuten, dass der zugesetzte Kohlenstoff hier als Aktivmaterial fungiert.

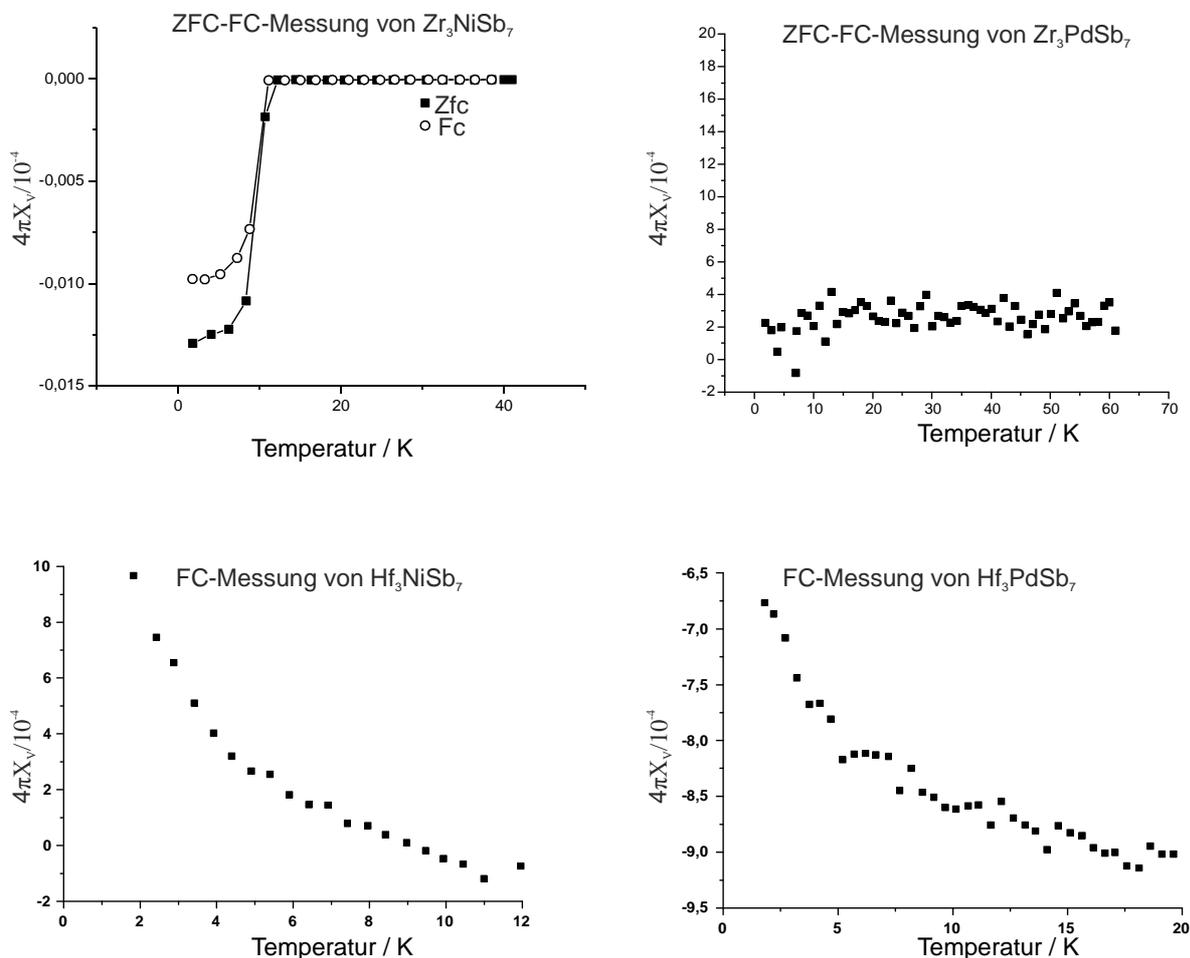
In beiden Fällen kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Peak bei  $0,75 V_{Li}$  um die Reaktion zwischen Li und Sb zu  $Li_3Sb$  handelt, welche zu der formalen Reaktionsgleichung  $Sb + 3Li \rightarrow Li_3Sb$  führt.<sup>[69]</sup> Beide Verbindungen werden somit in einer Konversionsreaktion zu  $Li_3Sb$  umgesetzt.

### 5.1.7. Magnetische Eigenschaften von $M_3TSb_7$ ( $M = Zr, Hf$ ; $T = Ni, Pd$ ) Verbindungen

Die dargestellten Verbindungen wurden auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Hierzu wurden sie, wie in Kapitel 3 dargestellt, in einem SQUID vermessen. Wie aus Abbildung 5.4 hervorgeht, zeigt die Probe  $Zr_3NiSb_7$  eine Sprungtemperatur von  $T_c = 10,9 K$  und eine Volumensupraleitung von 2,02%. Es lässt sich aufgrund der geringen Volumensupraleitung darauf schließen, dass die Probe mit einer nicht identifizierten Phase verunreinigt ist, da ansonsten eine Volumensupraleitung von bis zu 100% festgestellt worden wäre. Die entsprechende Palladium-Verbindung zeigt hingegen nur diamagnetisches Verhalten (siehe Abbildung 5.4 rechts oben). Da das verwendete Zr mit Hf verunreinigt ist (siehe Kapitel 3.4), wurden die Hf-Verbindungen ebenfalls auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Dabei verhält sich die Verbindung  $Hf_3NiSb_7$  wie ein Pauli-Paramagnet (was aus dem annähernd temperaturunabhängigen Verhalten hervorgeht) wie

## 5. Polyantimonide

in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Verbindung aus  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$  zeigt den gleichen Kurvenverlauf, aber da  $\chi_v$  im negativen Bereich liegt, muss diese Probe noch eine diamagnetische Verunreinigung beinhalten, welche bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht identifiziert werden konnte.



**Abbildung 5.4.:** ZFC-FC-Diagramme für  $\text{Zr}_3\text{TSb}_7$  oben und FC-Diagramme für  $\text{Hf}_3\text{TSb}_7$  unten.

Da die Verbindungen das für Metalle typische magnetische Verhalten bei tiefen Temperaturen aufweisen sollten noch Suszeptibilitätsmessungen durchgeführt werden, um das magnetische Verhalten über einen großen Temperaturbereich zu bestimmen. Zudem sollten bei der Probe  $\text{Zr:Ni:Sb}$  3:1:7 weitere Untersuchungen zu der supraleitenden Phase durchgeführt werden, um genau sagen zu können, um welche Verbindung es sich handelt. Im Rahmen einer Masterarbeit von *Franziska Baumer* konnte für eine röntgenographisch Phasenreine  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$  Probe ebenfalls Supraleitung festgestellt werden. Diese Probe wies aber

nur eine Volumensupraleitung von 0,23% auf. Auch der Versuch  $Zr_3NiSb_7$  mit Sauerstoff zur Reaktion zu bringen (was ebenfalls in der Masterarbeit von *Franziska Baumer* durchgeführt wurde), brachte keine weiteren Erkenntnisse zur nicht identifizierten supraleitenden Phase.

Die hier gezeigte Probe, wurde nach einem Anschliff eines gepressten Pulvers, mittels EDX Messungen von *Dipl.-Chem. Konrad Schäfer* untersucht (siehe Tabelle 5.2). Dabei stellte sich heraus, dass die Probe mit Eisen verunreinigt ist. Zudem konnten verschiedene Zusammensetzungen gefunden werden, welche auf Zusammensetzungen von Zr:Ni:Sb von 25:1:7; 25:3:7 oder 4:1:4 schließen lassen. Es lassen sich auch Zusammensetzungen feststellen mit Verhältnissen von Zr:Ni:Fe:Sb 25:2:1:7 oder 20:0,3:0,6:4. Zudem wurden Zusammensetzungen festgestellt, die auf „ $Zr_3Ni_{1-x}Fe_xSb_7$ “ schließen lassen. Diese hier gezeigten Zusammensetzungen und weitere Versuche die supraleitende Phase zu isolieren sind unter anderem im Rahmen der Masterarbeit von *Franziska Baumer* durchgeführt worden und in Kapitel 6 gezeigt.

**Tabelle 5.2.:** EDX-Messungen einer angeschliffenen Tablette einer röntgenographisch phasenreinen Probe der Zusammensetzung  $Zr_3NiSb_7$ . Durchgeführt von *Dipl.-Chem. Konrad Schäfer* an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster. Dargestellt sind nur Messwerte, die nicht der nominellen Zusammensetzung Zr:Ni:Sb 3:1:7 entsprechen. Standardabweichung ist nicht angegeben.

Spektrum	Fe	Ni	Zr	Sb
1	0,47	98,16		1,27
2	25,80	0,91	69,59	3,71
3			97,10	2,90
4	4,88	8,75	23,50	62,87
5	2,80	8,92	29,91	58,37
6			97,86	2,14
7		2,32	75,41	22,26
8	1,35	0,95	94,03	3,66
9	0,99	2,37	74,32	22,32
10		4,15	62,30	33,55
11	0,70		92,60	6,70
12	2,36	1,70	80,48	15,46
13		12,63	43,27	44,10
14	0,98	11,19	28,11	59,72

## 5.2. Die neuen Verbindungen $Zr_5NiSb_9$ , $Zr_4CuSb_7$ und $Hf_{10}NiSb_{18}$

### 5.2.1. Einleitung

Im Jahre 2004 wurde von *Assoud et al.*<sup>[36]</sup> eine neue binäre Phase im System Hafnium-Antimon vorgestellt. In  $Hf_5Sb_9$  bildet das Antimon ein T-förmiges Netzwerk aus. Die Autoren stellten die Verbindung als eine Überstruktur der  $HfSb_2$  ( $TiAs_2$ -Typ) Struktur vor. Dieses Netzwerk lässt sich als eine Schichtstruktur verstehen, bei der zwischen einzelnen Schichten ein intermetallisches Netzwerk aus Hafnium und Antimon auftritt.

Bei den Versuchen  $Zr_2TSb_3$  (siehe Kapitel 6.2) mit verschiedenen Übergangsmetallen darzustellen fiel auf, dass sich bei einigen Proben Reflexe im Pulverdiffraktogramm zeigten, die mit den literaturbekannten Verbindungen nicht erklärt werden konnten. Aufgrund dessen wurden die Synthesebedingungen der Versuche in Kapitel 6.2 so variiert, dass diese Nebenphasen gezielt dargestellt und die Strukturen mittels Einkristall Röntgendiffraktometrie bestimmt werden konnten.

### 5.2.2. Synthese von $Zr_5NiSb_9$ , $Zr_4CuSb_7$ und $Hf_{10}NiSb_{18}$

Die Synthese der Verbindungen  $Zr_5NiSb_9$ ,  $M_{10}NiSb_{18}$  ( $M = Hf, Zr$ ) und  $Zr_4CuSb_7$  wurde in Anlehnung an die Synthese von *Assoud et al.* durchgeführt. Das Zirkonium wurde vor der Synthese im Lichtbogenofen aufgeschmolzen, um eventuelle Verunreinigungen der Oberfläche zu vermeiden. Bei den Verbindungen  $M_{10}NiSb_{18}$  ( $M = Hf, Zr$ ) wurde ein Verhältnis von M:T:Sb von 5:1:9 (+0,9 Überschuss Antimon) eingewogen. Dieser Überschuss von 10 Gew.-% Antimon dient dazu, den Verlust an Antimon, welches bei der Synthese verdampft, auszugleichen. Die restlichen Elemente wurden entsprechend der erwarteten Zusammensetzung eingewogen. Die Mischungen wurden im Lichtbogenofen bei 70 oder 90 A aufgeschmolzen und der Schmelzregulus zurückgewogen, um den Verlust von Antimon zu bestimmen. Der Verlust an Antimon lag bei allen Ansätzen zwischen 5 und 10 Gew.-%. Die Reguli wurden im Achatmörser fein verrieben. Die entstandenen Pulver wurden in Kieselglasampullen unter Vakuum eingeschmolzen und bei 1073 K getempert. Anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet.

### 5.2.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung an $Zr_5NiSb_9$ , $Zr_4CuSb_7$ und $Hf_{10}NiSb_{18}$

Geeignete Einkristalle der Verbindungen  $Zr_5NiSb_9$ ,  $Zr_4CuSb_7$ ,  $Hf_{10}NiSb_9$  und  $Zr_{10}Ni_{1,48(4)}Sb_9$  wurden aus den getemperten Proben selektiert und mittels Nagellack auf

Kieselglasfäden fixiert. Die Qualität der Kristalle wurde mit einem *Oxford XCalibur* Einkristalldiffraktometer bestimmt. Die Intensitätsdaten wurden dann entweder auf diesem Diffraktometer, oder auf einem *Stoe IPDS II* Einkristalldiffraktometer gesammelt. Die Datensätze des *Oxford XCalibur* sind einer empirischen Absorptionskorrektur unterzogen, während die Datensätze des *IPDS II* mittels numerischer Absorptionskorrektur korrigiert wurden. Die relevanten kristallographischen Details der Datensammlung und deren Auswertung sind in den Tabellen A 15 aufgeführt. Die Kristalle konnten alle tetragonal verfeinert werden, die von  $Zr_5NiSb_9$ ,  $Hf_{10}NiSb_{18}$  und  $Zr_{10}Ni_{1,48(4)}Sb_{18}$  in der Raumgruppe  $P4/n$  (Nr. 85), der Kristall  $Zr_4CuSb_7$  in der Raumgruppe  $P4bm$  (Nr. 100). Die Strukturen wurden mit dem Programm *Jana2006*<sup>[41]</sup>, unter Anwendung anisotroper Auslenkungsparameter für jede Lage verfeinert. Um die Zusammensetzung der einzelnen Kristalle zu bestimmen, wurden in einer Reihe von Zyklen die Besetzungsparameter verfeinert. Im Rahmen der zweifachen Standardabweichung waren die Lagen für  $M$  ( $M = Zr, Hf$ ) und  $Sb$  voll besetzt. Die Lagen für  $Ni$  waren in  $Hf_{10}NiSb_{18}$  und  $Zr_{10}Ni_{1,48(4)}Sb_{18}$  jeweils nur zu 50% bzw. 74% besetzt. Die ideale Zusammensetzung wurde für die weiteren Zyklen angenommen und eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab für  $Zr_{10}Ni_{1,48(4)}Sb_{18}$  Restelektronendichten von bis zu  $> 20 e^-/\text{\AA}^3$  welche in diesem Fall nicht zugeordnet werden konnten. Das höchste Maximum mit  $28,91 e^-/\text{\AA}^3$  liegt bei  $x = 0,103085$ ,  $y = 0,296449$ ,  $z = 0,496054$  und befindet im  $PbFCl$ -Block. Das kleinste Minimum mit  $-12,38 e^-/\text{\AA}^3$  liegt bei  $x = 0,000057$ ,  $y = 0,5$ ,  $z = 0,843667$  und befindet sich zwischen dem Antimonnetzwerk und dem  $PbFCl$ -Block. Alle versuche die Struktur in anderen Raumgruppen zu verfeinern, änderten nichts an der hohen Restelektronendichte. Es sollten weitere Kristalle vermessen werden, die eine bessere Qualität aufweisen. Die verfeinerten Lageparameter, interatomare Abstände und anisotrope Auslenkungsparameter sind in den Tabellen A 16 – A 27 aufgeführt.

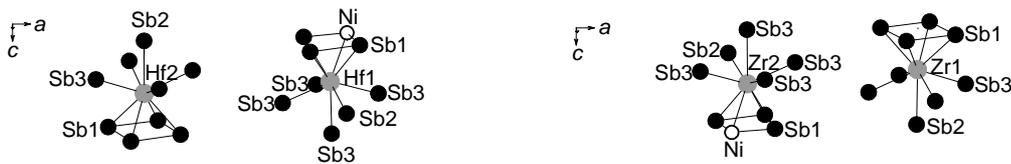
Die Beugungsmuster aus den Röntgenpulveraufnahmen weisen eine Isotypie der Verbindungen auf.  $Zr_4CuSb_7$  konnte phasenrein dargestellt werden. Die Röntgenpulveraufnahmen, mit Angabe der Messbedingungen, und die indizierten Zellparameter der Verbindungen  $Zr_5NiSb_9$ ,  $Hf_{10}NiSb_{18}$  und  $Zr_4CuSb_7$  sind in den Abbildungen A 6 – A 8 gezeigt.

#### 5.2.4. Kristallchemie von $Zr_5NiSb_9$ , $Zr_4CuSb_7$ und $Hf_{10}NiSb_{18}$

Der strukturelle Aufbau von  $Zr_5NiSb_9$ ,  $Hf_{10}NiSb_{18}$  ist homöotyp. Aufgrund dessen sollen sie gemeinsam beschrieben und mit dem verwandten Strukturtyp  $Hf_5Sb_9$ <sup>[36]</sup> verglichen werden. Aufgrund dessen ist es sinnvoll sie so zu beschreiben, wie *Assoud et al.*  $Hf_5Sb_9$  diskutiert haben.<sup>[36]</sup> Der im vorherigen Kapitel vorgestellte Kristall mit der verfeinerten

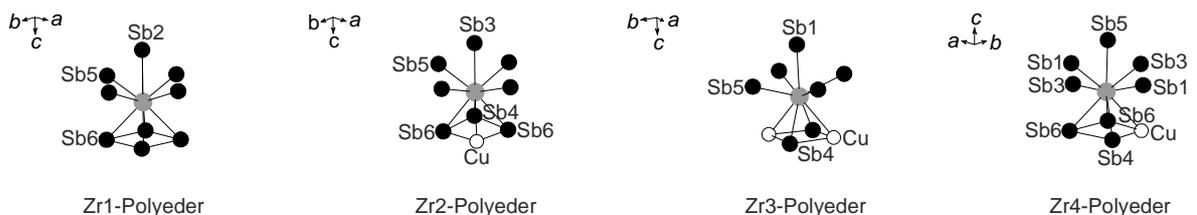


Die beiden Metalle  $M$  ( $M = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) besetzen in den hier diskutierten Strukturen die gleichen Lagen wie Hafnium in  $\text{Hf}_5\text{Sb}_9$ . In der ursprünglichen Struktur  $\text{ZrSiS}$ <sup>[72]</sup> ist der Koordinationpolyeder des  $M$  Atoms ein verzerrtes, einfach überkapptes quadratisches Antiprisma aus Antimon- und Nickelatomen. Da es sich bei  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$  um eine Füllungsvariante des  $\text{Hf}_5\text{Sb}_9$ -Strukturtyps handelt, finden sich gleiche Polyeder (siehe Abbildung 5.6 (links)). Aufgrund der Füllung der Struktur sind es zwei neunfach koordinierte Hafniumlagen. Die  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$ -Struktur ist isotyp zu der Hafniumstruktur und bildet wie in Abbildung 5.6 (rechts) gezeigt, ebenfalls die beiden neunfach koordinierte  $M$ -Lagen aus.



**Abbildung 5.6.:** Koordinationspolyeder der Hafniumlagen in  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$  (links) und der Zirkoniumlage in  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$  (rechts).

In  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$  bewegen sich die Abstände des  $M$ -Atoms zu den Antimonlagen von  $2,996(1) - 3,065(3) \text{ \AA}$  für den Hf1-Polyeder und  $2,897(2) - 3,054(1) \text{ \AA}$  für den Hf2-Polyeder. In  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$  bewegen sich diese Abstände von  $3,0482(6) - 3,177(2) \text{ \AA}$  für den Zr1-Polyeder und  $2,9229(9) - 3,0075(9) \text{ \AA}$  für den Zr2-Polyeder. Diese Abstände liegen alle im Bereich der  $\text{Hf}_5\text{Sb}_9$  Struktur, bei der sich diese zwischen  $2,89 - 3,19 \text{ \AA}$  bewegen.<sup>[36]</sup> Die Abstände von Hafnium/Zirkonium zu Nickel liegen bei  $3,0623(6) \text{ \AA}$  im Hf2-Polyeder und bei  $3,0901(8) \text{ \AA}$  für den Zr2-Polyeder. Die Abstände für die Zr-Polyeder in  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$  liegen im Bereich von  $2,925(3) - 3,160(2) \text{ \AA}$  und sind damit vergleichbar zu  $\text{Hf}_5\text{Sb}_9$ . Symmetriebedingt weist  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$  vier unterschiedliche Zr-Polyeder auf, die in Abbildung 5.7 dargestellt sind.



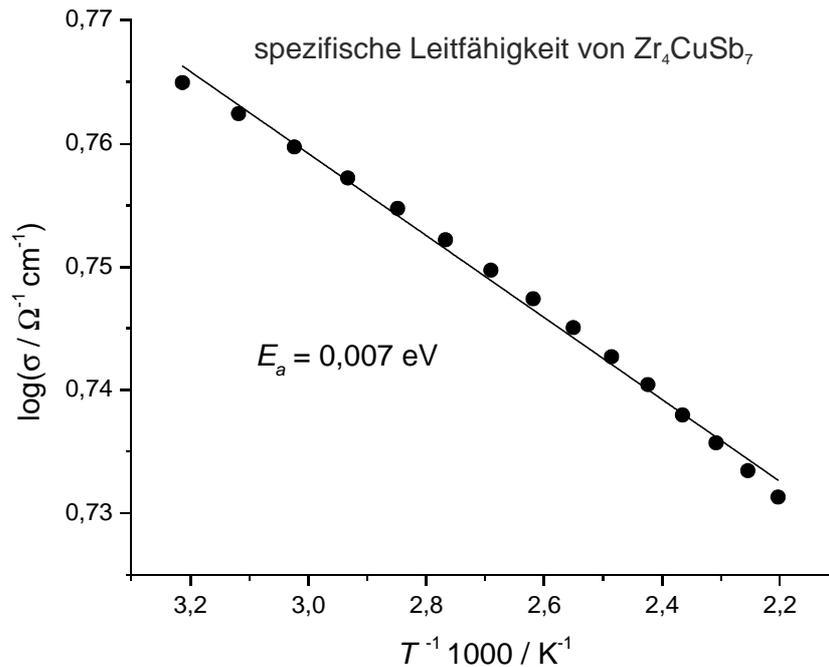
**Abbildung 5.7.:** Koordinationspolyeder des Zirkoniums in  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$ .

Der weit aus interessantere Aspekt der hier diskutierten Verbindungen findet in dem als T-förmig bezeichnetem Antimonnetzwerk statt.<sup>[36]</sup> Gemäß dem ZrSiS-Strukturtyp sollte die Antimonlage ein  $4^4$ -Netz ausbilden. Da beim  $\text{Hf}_5\text{Sb}_9$  aber 20% dieses Netzes nicht besetzt sind, handelt es sich um ein  $4.8^2$ -Netz. In  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$  und  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$  werden die Lücken in den acht Ringen entweder partiell, zu 50% in  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$ , oder vollständig von Nickel besetzt. Diese Lückenfüllung ist in Abbildung 5.5 links unten dargestellt. Bei  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$  verhält es sich etwas anders. Bei dieser Verbindung wird das Antimonnetz nicht nur gefüllt, sondern auch partiell substituiert.

Die Sb-Sb-Abstände in den unterschiedlichen Verbindungen liegen in  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$  bei  $2,962(1) \text{ \AA}$ , in  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$   $2,9924(6) \text{ \AA}$  und in  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$  zwischen  $2,9756(8) \text{ \AA}$  und  $2,9899(8) \text{ \AA}$ . Diese Abstände liegen alle im Bereich für das T-förmige Netzwerk in  $\text{Hf}_5\text{Sb}_9$ , bei dem die Abstände zwischen  $2,99 \text{ \AA}$  und  $3,03 \text{ \AA}$  liegen.<sup>[70]</sup> Von allen gemessenen Einkristallen wurden EDX-Analysen durchgeführt. Dabei wurde jeder Kristall an drei verschiedenen Punkten gemessen und ein Mittelwert gebildet. Die theoretische Zusammensetzung für  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$  sollte bei 33,3:6,7:60,0 liegen und stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit den gemessenen Werten von 39(8):6(5):55(6) (EDX) überein. Für  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$  ist die theoretische Zusammensetzung Hf:Ni:Sb bei 34,5:3,4:62,1 und stimmt tendenziell mit den gemessenen Werten von 29(6):5(2):66(5) überein. Für  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$  errechnet man eine Zusammensetzung Zr:Cu:Sb von 33,3:8,3:58,3 welche gut mit den gemessenen Werten von 34(1):8(1):58(1) übereinstimmen.

### **5.2.5. Elektronische-, elektrochemische und magnetische Messungen an $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$**

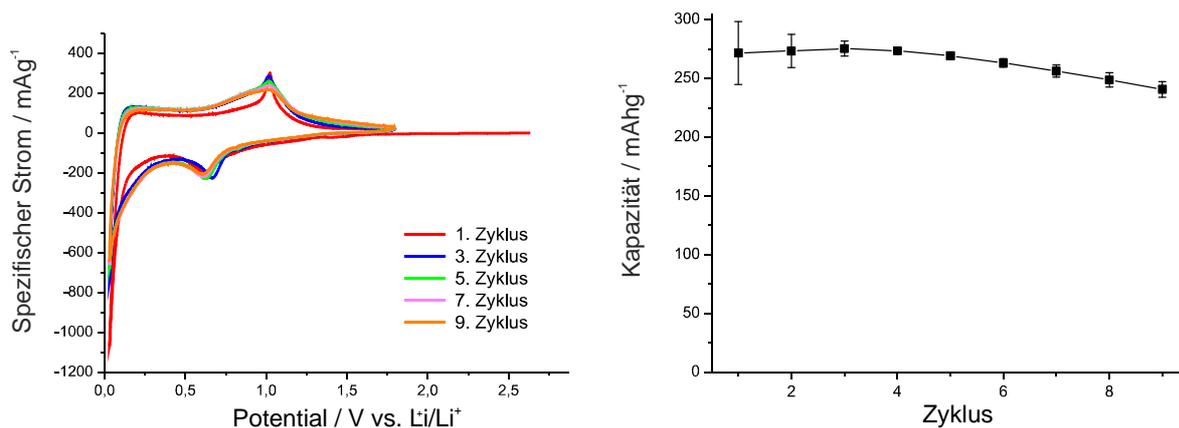
Die Verbindung  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$  konnte röntgenographisch phasenrein dargestellt werden. Aufgrund dessen wurden an der Probe die elektrischen, magnetischen und elektrochemischen Eigenschaften bestimmt. Die elektrischen Eigenschaften wurden mittels Impedanzspektroskopie gemessen. Dazu wurde die Substanz fein verrieben und zu einer Tablette mit einem Durchmesser von 6 mm gepresst. Es wurde dabei eine Dichte von  $6,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  realisiert, welche in etwa 77% der kristallographischen Dichte entspricht. Die Messung erfolgte in einem Temperaturfenster von ca. 310 bis 455 K. In Abbildung 5.8 ist der Arrhenius-Graph der Verbindung aufgetragen.



**Abbildung 5.8.:** Arrhenius-Diagramm der Verbindung  $Zr_4CuSb_7$ .

Die Verbindung zeigt einen Abfall der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, was auf einen metallischen Leiter hindeutet. Die absolute elektrische Leitfähigkeit liegt für  $Zr_4CuSb_7$  im Bereich von  $5,82 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 311 K. Dieser Wert ist um Größenordnungen niedriger als im  $Hf_5Sb_9$ , bei dem die Leitfähigkeit bei  $320 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (320 K) liegt.<sup>[70]</sup> Die Aktivierungsenergie liegt bei 0,006 eV. Absolute Leitfähigkeiten sind in Tabelle A 28 aufgeführt.

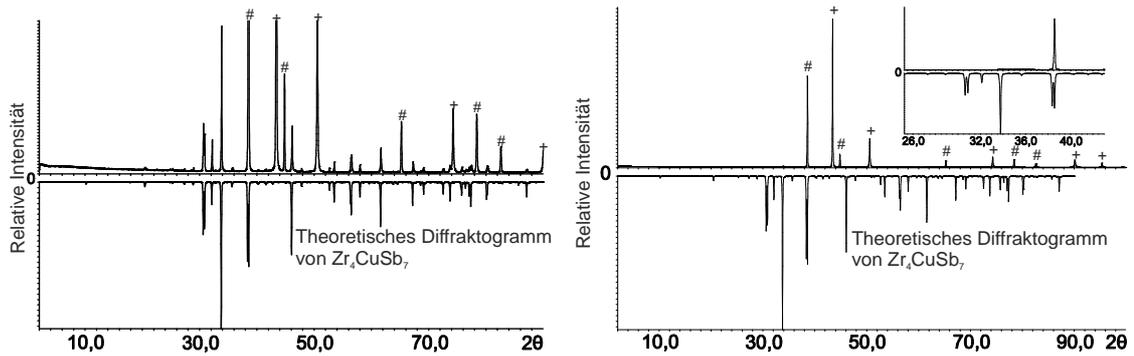
Für die elektrochemischen Messungen an  $Zr_4CuSb_7$  wurde wie in Kapitel 3 beschrieben vorgegangen. Die Massenbeladung an Aktivmaterial lag zwischen  $3,4$  und  $4,7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Als Separator kam in diesen Fällen Glasfaserwolle zum Einsatz. Die Scanrate lag bei  $0,5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  und das Potential zwischen  $0,03 \text{ V}_{Li}$  und  $1,8 \text{ V}_{Li}$ . In Abbildung 5.9 sind Zyklovoltammogramme und die spezifische Kapazität von zwei getesteten Halbzellen wiedergegeben.



**Abbildung 5.9.:** Zykl voltammogramm (links) und spezifische Kapazität von  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$  der ersten neun Zyklen.

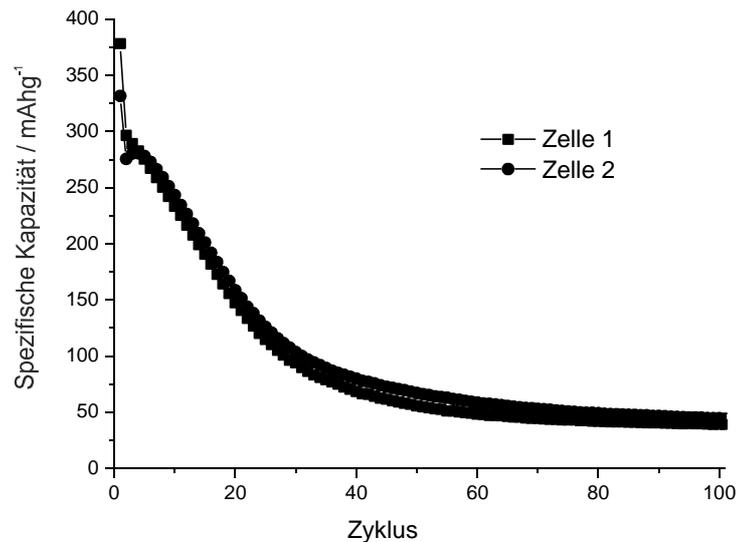
Der Peak bei ca.  $0,75 \text{ V}_{\text{Li}}$ , welcher in allen Zyklen zu sehen ist, weist auf die Lithiierung von Antimon hin. Dieser Peak ist, wie auch schon für die Verbindungen  $\text{Zr}_3\text{TSb}_7$  ( $T = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) gezeigt, ein Hinweis darauf, dass sich die Substanz in seine binären Verbindungen zersetzt. Abbildung 5.9 (rechts) zeigt die spezifische Kapazität in Abhängigkeit der Zyklenzahl. Im ersten Zyklus wurde eine spezifische Kapazität von  $275 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  erzielt, was 63% der theoretischen Kapazität entspricht.

Nach 20. Zyklen wurde eine Pulverröntgenuntersuchung des Anodenmaterials durchgeführt (siehe Abbildung 5.10). Aufgrund der Messbedingungen wurden Reflexe von Aluminium, das als Auflagenmaterial und Schutz vor Luftsauerstoff dient, als auch Reflexe von Kupfer, welches das Kollektormaterial ist, festgestellt. Es wurden Pulverdiffraktogramme der entladenen Anode (siehe Abbildung 5.10 links) und der mit Lithium beladenen Elektrode nach dem 20. Zyklus vermessen (Abbildung 5.10 rechts). Bei der entladenen Zelle sind die Hauptreflexe von  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$  gut erkennbar. Nach dem Beladen dieser Verbindung mit Lithium verhält sich diese röntgenamorph. Dies ist daran zu erkennen, dass die Hauptreflexe in der lithiierten Form nicht erkennbar sind (siehe Abbildung 5.10 rechts). Daraus lässt sich schließen, dass die Fernordnung mit interkaliertem Lithium verloren geht. Es können aus diesen Messungen keine Rückschlüsse gezogen werden, ob es sich dabei um Interkalation oder Konversion in binäre Phasen handelt. Die Änderung der Nah- bzw. Fernordnung wirkt sich nicht negativ auf die Kapazität aus.



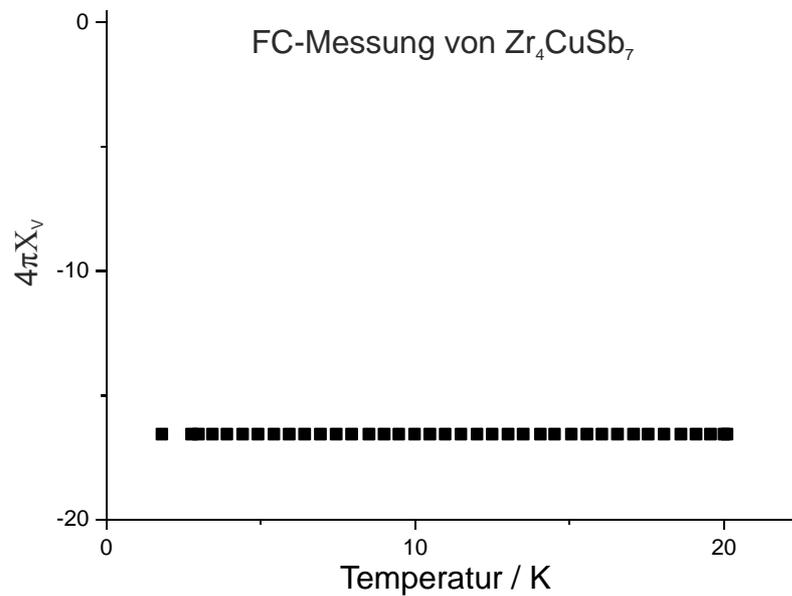
**Abbildung 5.10.:** Pulverdiffraktogramme von  $Zr_4CuSb_7$ . Links ist die Anode nach 20 Zyklen entladen gezeigt und rechts ist sie nach 20 Zyklen mit Lithium beladen. Oben ist das gemessene Pulverdiffraktogramm und unten das theoretisch berechnete von  $Zr_4CuSb_7$ . Die mit # gekennzeichneten Reflexe sind Aluminium und die mit + gekennzeichneten Kupfer zuzuordnen, welche von der Messzelle und dem Stromsammler herrühren. Diese Reflexe sind messbedingt. Zusätzlich ist ein Ausschnitt zwischen  $26^\circ$  bis  $40^\circ$   $2\theta$  im rechten Diffraktogramm gezeigt.

Es lässt sich also festhalten, dass  $Zr_4CuSb_7$  in den ersten 20 Zyklen durch das interkalieren von Lithium zerstört wird und sich bei Delithierung wieder bildet. Daraufhin wurden 100 Zyklen getestet (siehe Abbildung 5.11). Bei dieser Messung verliert das Material jedoch drastisch an Kapazität welche um 85% bis zum 100. Zyklus abnimmt. Dies deutet auf eine Zersetzung der Verbindung oder auf Kontaktierungsprobleme während der Zyklisierung hin.



**Abbildung 5.11.:** Spezifische Kapazität von  $Zr_4CuSb_7$  nach 100 Zyklen.

$\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$  ist auch auf sein magnetisches Verhalten bei tiefen Temperaturen untersucht worden. Hierzu wurde wie in Kapitel 3 erwähnt vorgegangen. Wie aus Abbildung 5.12 hervorgeht, zeigt die Verbindung ein diamagnetisches Verhalten in der dargestellten FC-Messung. Dieses Verhalten deutet auf Cu(I) hin, da bei Cu(II) oder Cu(0) pauliparamagnetisches Verhalten zu erwarten ist. Da kein ferromagnetisches Verhalten beobachtet wird handelt es sich auch nicht um eine Legierung wie Ni-Cu, die dieses Verhalten aufweist.<sup>[73]</sup> Diese Vermutung des Cu(I) sollte mittels Suszeptibilitätsmessungen über einen größeren Temperaturbereich überprüft werden, um Cu(II) und Cu(0) eindeutiger ausschließen zu können.



**Abbildung 5.12.:** FC-Diagramm von  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$  bei einem angelegten Feld von 15 Oe.

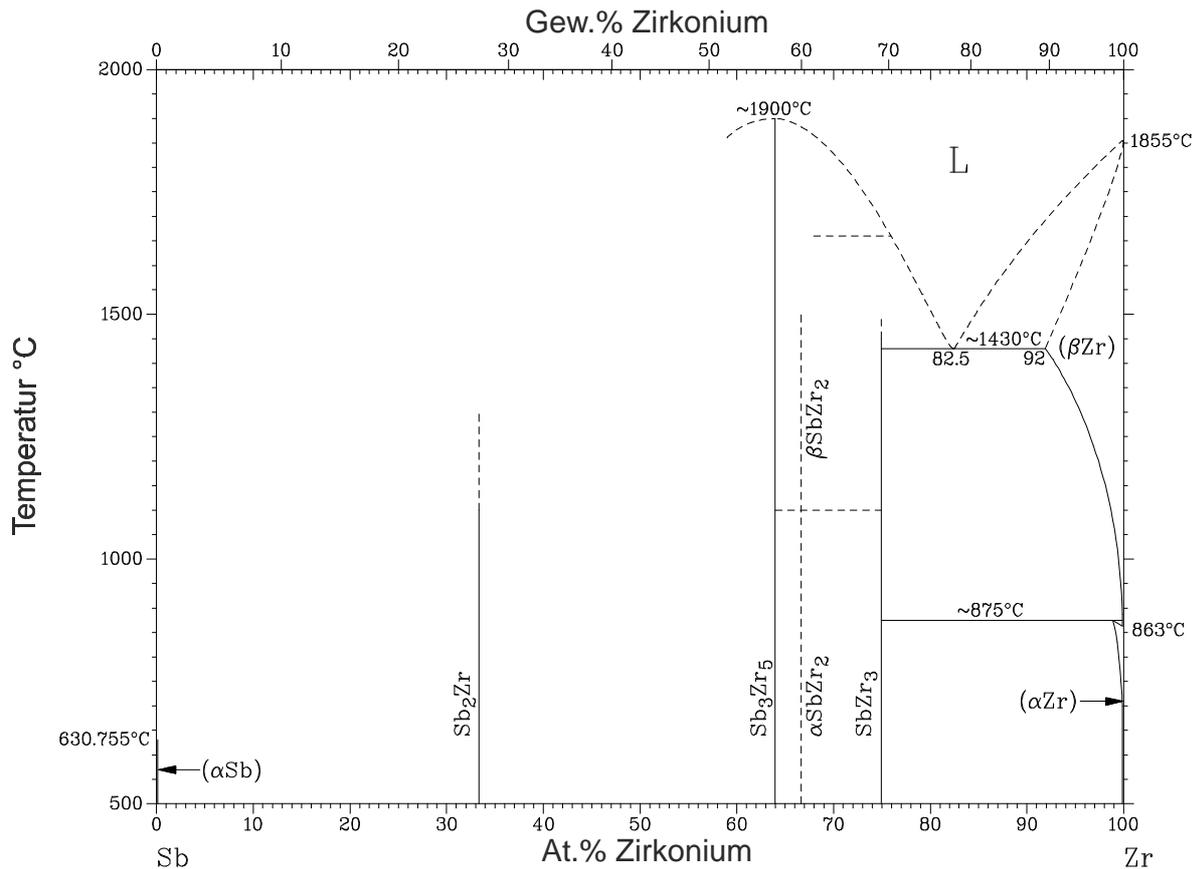
## 6. Antimonide

### 6.1. Die binären Antimonide $M_xSb_y$ ( $M = \text{Hf, Zr}$ ; $x = 1, 2, 3$ ; $y = 2, 3$ )

#### 6.1.1. Literaturüberblick der binären Zirkoniumantimonide

In der Literatur sind einige binäre Antimonide beschrieben worden. Als das Zr-reichste Antimonid wurde  $Zr_3Sb$  erstmals von *Schuber et al.* in einer kurzen Mitteilung (1964) erwähnt.<sup>[74]</sup> 1965 wurde diese Verbindung sowie ihre Eigenschaften mit weiteren binären Systemen, darunter auch weitere zirkoniumärmere Zirkoniumantimonide, wie  $ZrSb_2$ , ausführlich beschrieben.<sup>[75]</sup> Im Jahre 1988 veröffentlichten *Garcia et al.* eine ausführliche Abhandlung über die bis dahin bekannten Verbindungen im System Zr-Sb.<sup>[76]</sup> Die Autoren synthetisierten  $Zr_3Sb$  im Lichtbogenofen und zeigten, dass sich  $Zr_3Sb$  unmittelbar bei der Synthese bildet. Anschließende Temperschritte üben nach dieser Studie nur einen Einfluss auf die enthaltenen Nebenphasen aus. Es gelang ihnen jedoch nicht röntgenographisch phasenreine Proben der Verbindung darzustellen. *Okamoto* fasste 1993 alle Ergebnisse in dem System Zirkonium-Antimon zusammen und erarbeitete ein Phasendiagramm (siehe Abbildung 6.1).<sup>[77]</sup>

Im Jahre 2001 schrieben die Autoren *Morozkin et al.* zwei Studien zu den ternären Systemen Dy-Zr-Sb<sup>[78]</sup> sowie Sm-Zr-Sb<sup>[79]</sup> bei 1070 K. Die Autoren benutzten  $Zr_3Sb$  als Ausgangsverbindung, erwähnen aber nicht den Reinheitsgrad der dargestellten Vorstufe. Bei den Untersuchungen konnten die Autoren im System Dy-Zr-Sb die Verbindung  $DyZrSb$  nachweisen, während im System Sm-Zr-Sb keine neue ternäre Verbindung nachgewiesen werden konnte.



**Abbildung 6.1.:** Binäres Phasendiagramm von Zirkonium und Antimon. Abbildung angelehnt an *H. Okamoto*.<sup>[77]</sup>

*Schubert et al.* bestimmten als erste die Zellparameter des binären  $Zr_3Sb$  nur aus Pulverdaten.<sup>[74]</sup> Da sowohl  $Zr_3Sb$  als auch  $MSb_2$  ( $M = Hf, Zr$ ) häufig als Nebenphase bei den Reaktionen entstanden ist, sind diese Verbindungen dargestellt und magnetisch vermessen worden. Dies geschah in der Masterarbeit von *Franziska Baumer*. Es ist gelungen, einen Einkristall der Verbindung  $Zr_3Sb$  zu isolieren und zu verfeinern.

Zudem soll in diesem Kapitel der Arbeit versucht werden, durch gezielte Verunreinigung der binären Antimonide mit Nickel und/oder Eisen, die Nebenphase (siehe Tabelle 5.2) aus Kapitel 5.1, welche supraleitendes Verhalten aufweist, zu identifizieren und magnetisch zu vermessen.

### 6.1.2. Synthese von $Zr_3Sb$ und $MSb_2$ ( $M = Hf, Zr$ )

Die Elemente Zf, Hf und Sb wurden im jeweiligen idealen Verhältnis eingewogen und ein 10 Gew.%iger Überschuss an Antimon hinzugegeben. Die Proben wurden im Lichtbogenofen bei einem Strom von 80 A zusammenschmolzen. Zudem wurde versucht, das  $Zr_3Sb$

in der Mikrowelle zu synthetisieren (Masterarbeit *Franziska Baumer*). Dazu wurden die Elemente im idealen Verhältnis eingewogen und bei 1100 W für 10 s zur Reaktion gebracht.

Es wurde in diesen Versuchsreihen zudem versucht, die bekannten Antimonide mit etwas Fe oder Ni zu dotieren. Hierzu wurden diese Elemente jeweils zu mindestens 10 mg eingewogen, um zu untersuchen, ob es sich bei der supraleitenden Phase aus Kapitel 5.1 um eine Nebenphase mit einem dieser Elemente handelt.

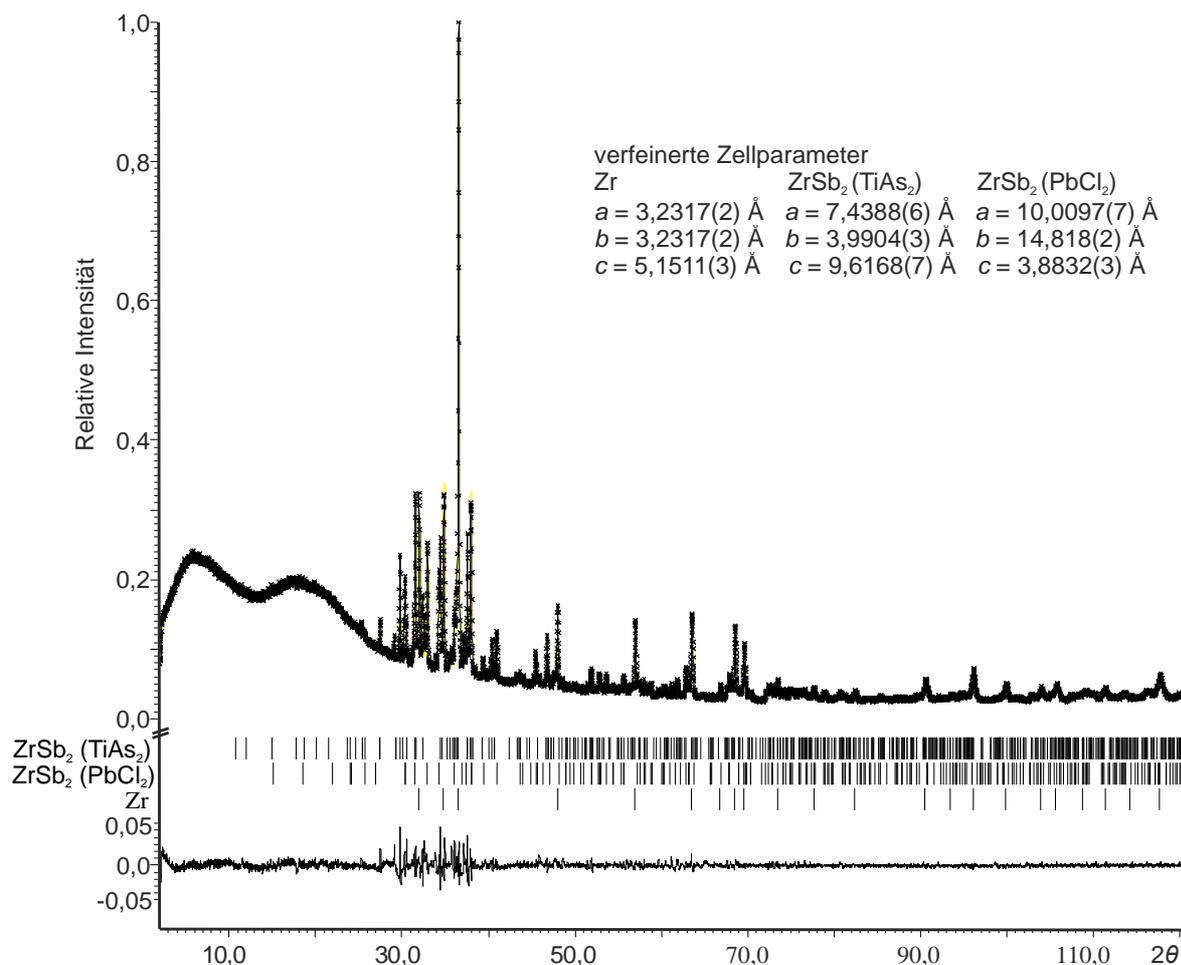
### 6.1.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung binärer Antimonide

Geeignete Kristalle der Verbindung  $Zr_3Sb$  konnten aus einem Ansatz der nominellen Einwaage Zr:Ni:Fe:Sb von 74:2:1:22 selektiert werden und mittels Nagellack auf einem Kieselglasfaden fixiert werden. Die Qualität der selektierten Kristalle wurde mittels eines *Oxford XCalibur* Einkristalldiffraktometers bestimmt, und anschließend Daten gesammelt. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen. Die relevanten kristallographischen Details der Datensammlung und der Auswertung sind in Tabelle A 29 aufgeführt. Die kristallographischen Daten und Verfeinerungsdaten aus dieser Einkristallmessung sind in den Tabellen A 30 – 32 aufgeführt. Die Kristalle konnten in der Raumgruppe  $I\bar{4}$  (Nr. 82) verfeinert werden. Die Struktur wurde mit dem Programm *Jana2006*<sup>[41]</sup> unter Anwendung anisotroper Auslenkungsparameter für jede Lage verfeinert. Um die Zusammensetzung des Kristalls zu bestimmen, wurden in einer Reihe von Zyklen die Besetzungsparameter verfeinert. Im Rahmen der dreifachen Standardabweichung sind alle Lagen voll besetzt. Die ideale Zusammensetzung wurde für die weiteren Zyklen angenommen und eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab keine signifikanten Restelektronendichten. Die so festgestellte Zusammensetzung konnte an dem gemessenen Kristall mittels EDX-Analyse bestätigt werden. Wert von 77(1):23(1) stimmt gut mit theoretischem Verhältnis Zr:Sb - 75:25 überein.

Die weiteren Verbindungen welche synthetisiert wurden, konnten mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert werden. Die einzelnen Pulveraufnahmen von  $Zr_3Sb$ ,  $Hf_3Sb$ ,  $ZrSb_2$ ,  $HfSb_2$ , Zr:Ni:Sb 1:0,05:2 und Zr:Fe:Sb 2:1:3 sind unter Angabe der Messbedingungen in den Abbildungen A 9 bis A 14 dargestellt.

Bei dem Versuch der Synthese von  $Zr_3Sb$  in der Mikrowelle fiel im Pulverdiffraktogramm auf, dass nicht die gewünschte Verbindung synthetisiert wurde, sondern ein Gemisch aus Zr,  $ZrSb_2$  ( $PbCl_2$ -Strukturtyp)<sup>[76]</sup> und  $ZrSb_2$  ( $TiAs_2$ -Strukturtyp).<sup>[79]</sup> Aufgrund dessen wurde eine längere Röntgenpulveraufnahme durchgeführt. Diese Aufnahme wurde einer

Rietveld-Verfeinerung unterzogen (siehe Abbildung 6.2). Es wurden die aus der Literatur bekannten Zellparameter für die Verfeinerung verwendet (Zr:  $a = 3,244(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,244(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,168(6) \text{ \AA}$  <sup>[80]</sup>; ZrSb<sub>2</sub> (PbCl<sub>2</sub>):  $a = 7,393(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 3,9870(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 9,581(1) \text{ \AA}$  <sup>[76]</sup>; ZrSb<sub>2</sub> (TiAs<sub>2</sub>):  $a = 9,948(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 14,932(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,875(1) \text{ \AA}$  <sup>[79]</sup>). Bei der Verfeinerung der drei Phasen ergab sich ein Verhältnis von Zr : ZrSb<sub>2</sub>(PbCl<sub>2</sub>) : ZrSb<sub>2</sub>(TiAs<sub>2</sub>) 90,19(9) : 8,76(1) : 1,05(1) Atom%.



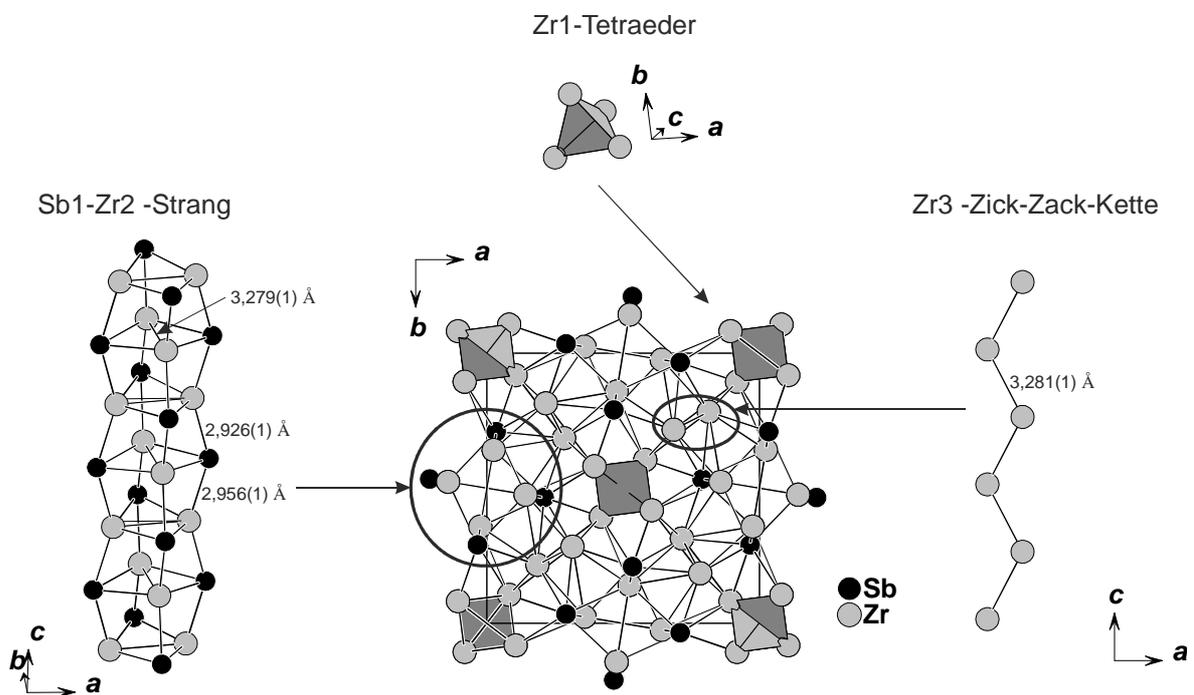
**Abbildung 6.2.:** Rietveld-Analyse der nominellen Einwaage Zr<sub>3</sub>Sb bei 298 K (Cu K<sub>α1</sub>, Messbereich 1 - 121° 2θ, 0,5° Schrittweite, 10 s Belichtungszeit 4 Ranges um 0,015° 2θ versetzt). Die Bragg-Positionen der einzelnen Phasen sind mit senkrechten Strichen markiert. Die unterste Linie zeigt die Differenz  $I(obs) - I(calc)$ . Die Gütefaktoren der Profilanpassung betragen  $Goof = 1,69$ ;  $R_p = 0,0346$ ;  $R_{wp} = 0,0523$ .

ZrSb<sub>2</sub> im PbCl<sub>2</sub>-Typ ist die kinetisch stabilisierte Modifikation, während es sich im TiAs<sub>2</sub>-Typ um die thermodynamisch stabile Modifikation handelt. Mittels Mikrowellensynthese ist es also möglich beide Modifikationen gleichzeitig zu synthetisieren. Es ist denkbar, die

Synthesebedingungen so zu modifizieren, dass alleine die kinetisch stabile Form erhalten wird.

#### 6.1.4. Kristallchemie

Aus einem Ansatz der nominellen Einwaage Zr:Ni:Fe:Sb von 74:2:1:22 (Zusammensetzung aus EDX-Messwerten aus Kapitel 5.1) konnten einige Kristalle der Verbindung  $Zr_3Sb$  isoliert werden. Diese kristallisieren in der Raumgruppe  $\bar{I}4$  (Nr. 82) mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Struktur kann anhand der vier Atomlagen in drei unterschiedliche Struktur motive unterteilt werden. Diese Struktur motive sind in Abbildung 6.3 zu sehen.



**Abbildung 6.3.:** Struktur von  $Zr_3Sb$  (mitte) und die drei Struktur motive dieser Verbindung.

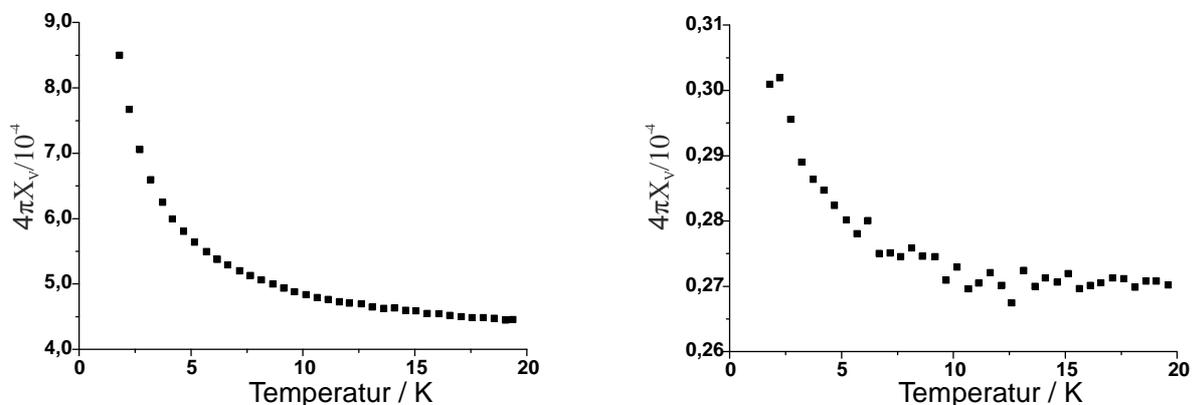
Die Zr2-Atomlage bildet zusammen mit der Sb-Lage einen Strang, bestehend aus vier Zick-Zack-Ketten (Abbildung 6.3 links). Die Zick-Zack-Kette besteht alternierend aus Sb bzw. Zr-Atomen. Die Kette besitzt dabei einen Zr-Sb Abstand von 2,926(1) - 2,956(1) Å. Diese vier Ketten sind wiederum durch einen Zr-Kontakt von 3,279(1) Å miteinander verbunden. Diese Ketten befinden sich in der Elementarzelle auf den Kantenmitten und alternieren entlang der  $c$ -Achse.

Das zweite Strukturelement dieser Verbindung bilden die Zr1-Atome. Diese bilden verzerrte Tetraeder aus, die über jede Ecke mit benachbarten Sb-Zr2-Strängen über Zr-Zr- (3,296(1) Å) bzw. Sb-Zr-Bindungen (2,904(1) Å) verknüpft sind. In den so entstehenden Hohlräumen sitzen gegeneinander verkippte Zick-Zack-Ketten aus Zr3-Atomen mit einem Zr-Zr-Abstand von 3,281(1) Å. Auch diese Zick-Zack-Ketten sind über Bindungen mit den anderen beiden Strukturmotiven verknüpft, so dass sich, wie in Abbildung 6.3 (mitte) gezeigt, ein dichtes Netzwerk ergibt.

Bei den beobachteten Atomabständen handelt es sich um kovalente Bindungen bzw. um Bindungen mit einem hohen kovalenten Bindungsanteil. Die Abstände von 3,037(1) – 3,232(2) Å liegen im selben Bereich bekannter binärer Zr-Sb-Verbindungen wie z.B. ZrSb<sub>2</sub> oder ZrSb.<sup>[76]</sup> Der gemessene Einkristall wurde einer EDX-Analyse unterzogen. Die theoretische Zusammensetzung sollte bei Zr:Sb bei 75:25 in At.% sein und stimmt somit gut mit den gemessenen Werten von 77(1):23(1) überein. Es konnte in keinem Kristall mit dieser Analysemethode Eisen oder Nickel nachgewiesen werden.

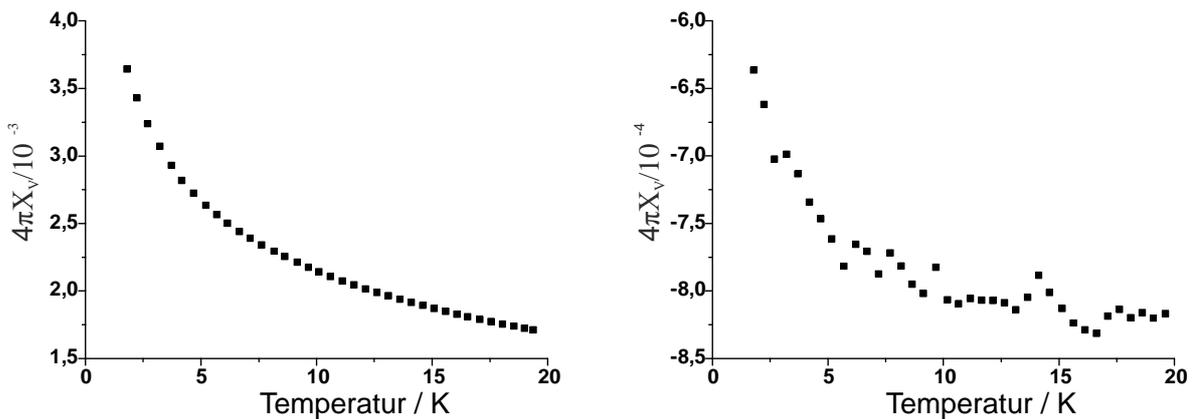
### 6.1.5. Magnetische Eigenschaften von $M_3Sb$ und $MSb_2$ ( $M = Hf, Zr$ )

Die Verbindungen  $M_3Sb$  ( $M = Hf, Zr$ ) wurden, wie in Kapitel 3 beschrieben, in einem SQUID-Magnetometer bei tiefen Temperaturen vermessen. Hierzu wurde eine ZFC- bzw. FC-Messung durchgeführt. Der Graph in Abbildung 6.4 zeigt eindeutig den Verlauf eines Paramagneten. Dabei ist  $\chi_v$  unabhängig vom angelegten Feld  $H$ . Aufgrund dessen ist in der Abbildung auch nur die FC-Messung gegen die Temperatur gezeigt. Da beide Messungen in der Größenordnung von  $10^{-4}$  liegen, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen Verbindungen um Pauli-Paramagneten handelt.



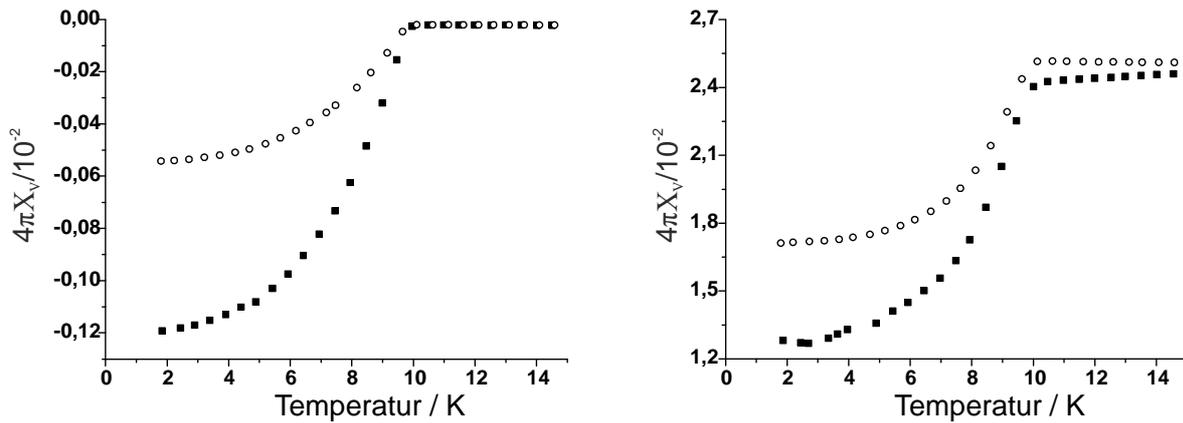
**Abbildung 6.4.:** FC-Messung von  $Zr_3Sb$  (links) sowie  $Hf_3Sb$  (rechts) bei einem externen Magnetfeld von 15 Oe. Die dargestellten Messwerte wurden diamagnetisch korrigiert.

Auch die Verbindungen  $MSb_2$  ( $M = \text{Hf}, \text{Zr}$ ), welche im Strukturtyp  $\text{TiAs}_2$  kristallisieren, zeigen den typischen Verlauf einer paramagnetischen Substanz. Aufgrund dessen ist in Abbildung 6.5 nur die FC-Messung gegen die Temperatur gezeigt. Die Messergebnisse liegen eine Zehnerpotenz niedriger als die  $M_3\text{Sb}$ -Verbindungen, liegen jedoch immer noch im Bereich eines Pauli-Paramagneten. Die Probe  $\text{HfSb}_2$  muss noch eine diamagnetische Nebenphase besitzen, da  $\chi_v$  im negativen Bereich liegt. Diese Nebenphase ist im Pulverdiffraktogramm zu erkennen, konnte aber nicht identifiziert werden.



**Abbildung 6.5.:** FC-Messung von  $\text{ZrSb}_2$  (links) sowie von  $\text{HfSb}_2$  (rechts) bei einem externen Magnetfeld von 15 Oe. Die dargestellten Messwerte wurden diamagnetisch korrigiert.

In Abbildung 6.6 sind die magnetischen Messungen der beiden nominellen Zusammensetzungen „ $\text{ZrNi}_{0,05}\text{Sb}_2$ “ (links) und „ $\text{Zr}_2\text{FeSb}_3$ “ (rechts) zu sehen. Bei der Nickelverbindung konnte neben  $\text{ZrSb}_2$  im Pulverdiffraktogramm (siehe Abbildung A 14) eine nicht identifizierbare Nebenphase festgestellt werden. Die ZFC-FC-Messung zeigt für diese Probe eine Volumensupraleitung von 0,12% bei einer Sprungtemperatur von  $T_c = 9,9$  K.



**Abbildung 6.6.:** ZFC- (schwarze Vierecke) und FC-Messung (Kreise) von einem Ansatz mit der nominellen Einwaage Zr:Ni:Sb 1:0,05:2 (0,12 Vol.-% supraleitende Phase,  $T_c \sim 9,5$  K,  $H = 15$  Oe) und einem Ansatz mit der nominellen Einwaage Zr:Fe:Sb 2:1:3 (1,3 Vol.-% supraleitende Phase,  $T_c \sim 9,5$  K,  $H = 15$  Oe). Die dargestellten Messwerte wurden diamagnetisch korrigiert.

Der Ansatz mit der nominellen Einwaage Zr:Fe:Sb 2:1:3 enthält zusätzlich zur Hauptphase eine supraleitende Phase. Diese konnte zu 1,3 Vol.-% bestimmt werden, mit einer Sprungtemperatur von  $\sim 9,5$  K. Da die Werte für  $\chi_v$  aber im positiven Bereich liegen, muss davon ausgegangen werden, dass der Ansatz eine paramagnetische Verunreinigung enthält.

Es zeigt sich, dass die reinen binären Antimonide ein für Metalle typisches Verhalten aufweisen. Wenn diese mit Übergangsmetallen dotiert werden, stellt man supraleitendes Verhalten fest. Aufgrund dessen sollten hierzu weitere Untersuchungen stattfinden, um die supraleitenden Phasen bzw. Verbindungen eindeutig zu charakterisieren.

## 6.2. Die ternären Antimonide $Zr_2TSb_3$ ( $T = Cu, Pd$ ), $Hf_2PdSb_3$ und $Hf_4Pd_4Sb$

### 6.2.1. Einleitung

$Zr_2CuSb_3$  wurde von *Koblyuk et al.* als eigener Strukturtyp im Jahre 2001 veröffentlicht.<sup>[81]</sup> Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{4}m2$  mit den Zellabmessungen  $a = 3,9404(1)$  Å und  $c = 8,6971(2)$  Å. Da die Eigenschaften dieser Verbindung noch nicht geklärt sind, wurde sie reproduziert. Darüber hinaus soll versucht werden, in  $Zr_2CuSb_3$  das Kupfer durch Palladium zu substituieren und das Zirkonium durch Hafnium zu ersetzen. Des Weiteren soll in diesem Kapitel eine neue ternäre Verbindung im System Hf-Pd-Sb vorgestellt werden, die bei einer Synthese mit diesen Elementen entstanden ist.

### 6.2.2. Synthese von $M_2TSb_3$ ( $M = Zr, Hf$ ; $T = Cu, Pd$ ) und $Hf_4Pd_4Sb$

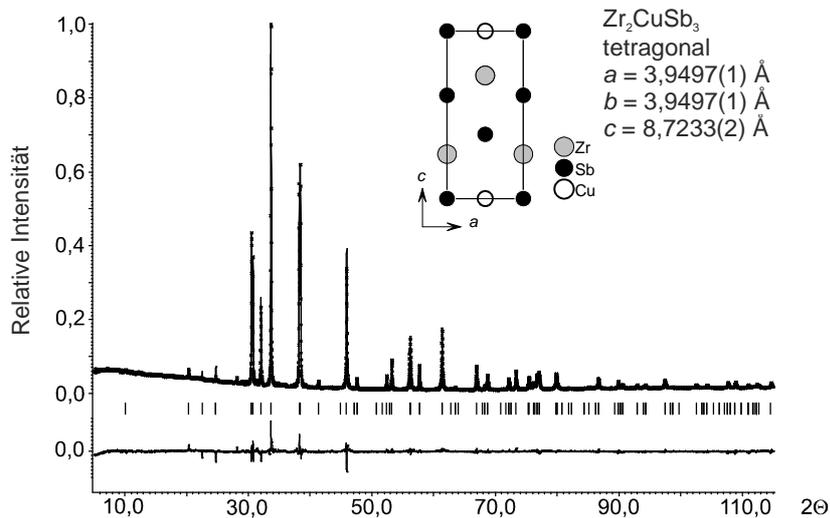
Die Synthese von  $M_2TSb_3$  ( $M = Zr, Hf$ ;  $T = Cu, Pd$ ) im Rahmen dieser Arbeit wurde in Anlehnung an die Synthese von *Koblyuk et al.* durchgeführt.<sup>[81]</sup> Das Zirkonium wurde vor der Synthese im Lichtbogen aufgeschmolzen, um eventuelle Verunreinigungen der Oberfläche zu vermeiden. Die Elemente wurden im Verhältnis  $M:T:Sb$  von 5:1:9 eingewogen. Zudem wurde ein Überschuss von 10 Gew.-% Sb eingewogen, um den Verlust an Antimon, welches bei der Synthese verdampft, auszugleichen. Da Palladium als Pulver vorliegt, wurde es zu einer Tablette gepresst. Die Mischung wurde im Lichtbogenofen bei 70 A aufgeschmolzen und der Schmelzregulus zurückgewogen, um den Verlust an Antimon zu bestimmen. Dieser lag zwischen 5 und 14 Gew.-%. Der Regulus wurde im Achatmörser fein verrieben. Das entstandene Pulver wurde in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen und bei 998 K im Röhrenofen getempert.

Die Verbindung  $Hf_4Pd_4Sb$  wurde bei der Synthese mit der nominellen Einwaage Hf:Pd:Sb 4:1:7 entdeckt. Die Edukte wurden im Lichtbogenofen bei einem angelegten Strom von 90 A aufgeschmolzen und bei einer Temperatur von 1173 K in einer zugeschmolzenen Kieselglasampulle für drei Tage getempert.

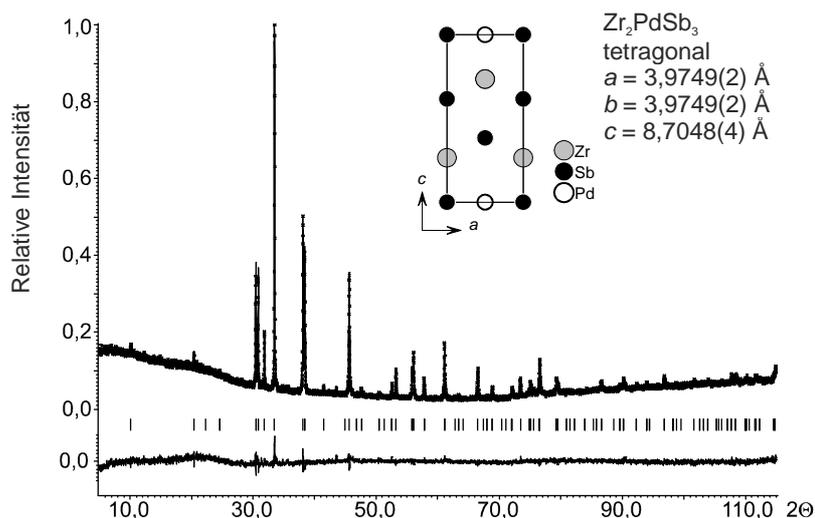
### 6.2.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung von $M_2TSb_3$ ( $M = Zr, Hf$ ; $T = Cu, Pd$ ) und $Hf_4Pd_4Sb$

Die Beugungsmuster aus den Pulverröntgendiffraktogrammen weisen auf eine Isotypie von  $M_2TSb_3$  ( $M = Zr, Hf$ ;  $T = Cu, Pd$ ) hin. Das Reflexmuster deutet auf die von *Koblyuk et al.*<sup>[81]</sup> veröffentlichte Struktur des  $Zr_2CuSb_3$  hin. Diese Struktur wurde als Ausgangspunkt

für die Rietveld-Verfeinerung gewählt. In Abbildung 6.7 und 6.8 sind die Rietveld-Graphen mit der Differenz-Fourier-Synthese dargestellt. Es wurden vier Messungen durchgeführt, bei denen jede Messung um  $0,001^\circ 2\theta$  verschoben startete. Die so erhaltenen Messergebnisse wurden addiert und für die Rietveld-Verfeinerung verwendet. Alle relevanten Verfeinerungsdaten sind den Tabellen A 33 – A37 zu entnehmen.



**Abbildung 6.7.:** Rietveld-Graph von  $Zr_2CuSb_3$  bei 298 K (Cu  $K_{\alpha 1}$ , Messbereich  $5,015 - 115,01^\circ 2\theta$ ,  $0,1^\circ$  Schrittweite, 10 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Die Bragg-Positionen sind mit senkrechten Strichen markiert. Die unterste Linie zeigt die Differenz  $I(obs) - I(calc)$ . Die Gütefaktoren betragen  $Goof = 1,84$ ;  $R_p = 0,0595$ ;  $R_{wp} = 0,0823$ ;  $RI(all) = 0,0646$ ;  $wR2(all) = 0,0872$ . Alle Atomlagen wurden isotrop verfeinert.



**Abbildung 6.8.:** Rietveld-Graph von  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$  bei 298 K (Cu  $K_{\alpha 1}$ , Messbereich  $5,015 - 115,01^\circ 2\theta$ ,  $0,1^\circ$  Schrittweite, 10 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Die Bragg-Positionen sind mit senkrechten Strichen markiert. Die unterste Linie zeigt die Differenz  $I(\text{obs}) - I(\text{calc})$ . Die Gütefaktoren betragen  $Goof = 1,07$ ;  $R_p = 0,0505$ ;  $R_{wp} = 0,0645$ ;  $RI(\text{all}) = 0,0610$ ;  $wR2(\text{all}) = 0,0481$ . Alle Atomlagen wurden isotrop verfeinert.

Das Pulverdiffraktogramm von  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$  ist in Abbildung A 16 gezeigt. Die einzelnen Zellparameter sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

**Tabelle 6.1.:** Aus Pulverdaten ermittelte Zellparameter von  $\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$  und  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$ .

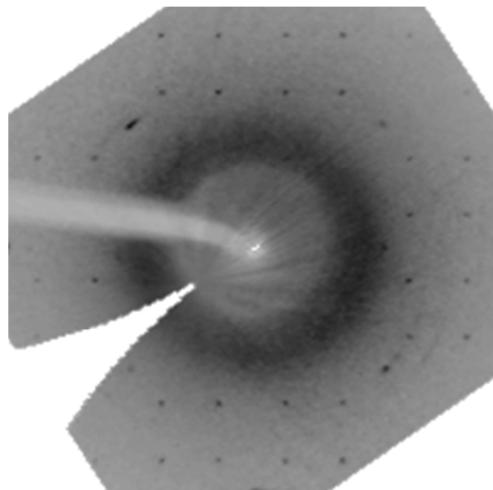
Verbindung	$\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$	$\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$	$\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$
$a$ (Å)	3,94967(8)	3,9749(2)	3,935(2)
$c$ (Å)	8,7233(2)	8,7048(4)	8,648(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	136,082(5)	137,54(1)	133,8(1)

Geeignete Kristalle der Verbindung  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$  wurden aus den getemperten Proben selektiert und mittels Nagellack auf Kieselglasfäden fixiert. Die Qualität der Kristalle wurde mit einem *Oxford XCalibur* Einkristalldiffraktometer bestimmt. Die Intensitätsdaten wurden auf einem *Stoe IPDS II* gesammelt. Bis zum jetzigen Zeitpunkt konnte die Struktur noch nicht eindeutig geklärt werden. Es ist gelungen eine gemittelte Struktur zu bestimmen, auf die im Folgenden mit den entsprechenden Problemen eingegangen werden soll.

Für die Indizierung wurden nur 47% der Reflexe verwendet, so dass die Struktur nur mit diesen in der Unterzelle gelöst wurde. Die weiteren Reflexe sprechen für eine Superstruktur, die bis zum heutigen Zeitpunkt nicht gelöst werden konnte. Es wurde eine numerische

Absorptionskorrektur durchgeführt. Die relevanten kristallographischen Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten der Einkristallmessung sind in Tabelle A 38 aufgeführt. Der Kristall konnte ebenso wie die Rietveld-Verfeinerungen in der Raumgruppe  $P\bar{4}m2$  (Nr. 115) gelöst und die Struktur verfeinert werden. Die Struktur wurde mit dem Programm *Jana2006*<sup>[41]</sup> unter Anwendung anisotroper Auslenkungsparameter für jede Lage verfeinert. Um die Zusammensetzung des Kristalls zu bestimmen, wurden in einer Reihe von Zyklen die Besetzungsparameter verfeinert. Im Rahmen der zweifachen Standardabweichung sind alle Lagen voll besetzt. Die ideale Zusammensetzung wurde für die weiteren Zyklen angenommen und eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab keine signifikanten Restelektronendichten. Die verfeinerten Lageparameter, interatomaren Abstände und anisotrope Auslenkungsparameter sind in den Tabellen A 38 – A 41 aufgeführt.

Bei der genauen Betrachtung der Gütefaktoren der Einkristallstrukturverfeinerung fällt auf, dass die Auslenkungsparameter der Palladiumlage nicht in der gleichen Größenordnung wie die der anderen Atomlagen sind. Daraufhin wurde der Reziproke Raum erstellt und versucht für dieses Problem eine Lösung zu finden. In Abbildung 6.9 ist der Reziproke Raum der Ebene  $[1;1;0,5]$  gezeigt.



**Abbildung 6.9.:** Schnitt durch den reziproken Raum, in der Ebene  $[1;1;0,5]$ , berechnet aus Daten der Einkristallmessung, mit denen nur die gemittelte Struktur  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$  berechnet werden konnte.

Auf dieser Ebene sollten keine Reflexe mehr erkennbar sein. Aufgrund des Auftretens der Reflexe wurde versucht die  $c$ -Achse zu verdoppeln, damit diese Reflexe berücksichtigt werden. Dies führte aber nicht zu einer sinnvollen Lösung der Struktur. Die EDX-Analyse

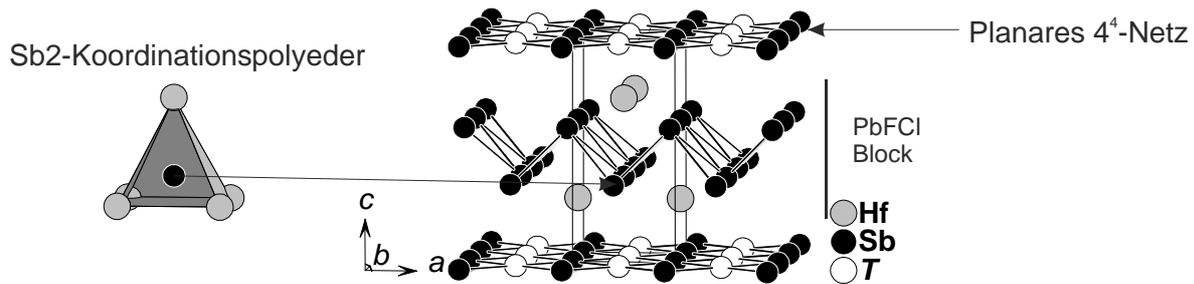
ergab die Werte Hf:Pd:Sb 34(4):6(3):60(2), welche für die Zusammensetzung „Hf<sub>3</sub>PdSb<sub>9</sub>“ sprechen würde und somit nicht zu der verfeinerten Zusammensetzung passt. Es sollten Hochtemperaturmessungen durchgeführt werden, um den Aristotyp zu identifizieren, um auf die vorliegenden Daten Rückschlüsse ziehen zu können.

Geeignete Kristalle der Verbindung Hf<sub>4</sub>Pd<sub>4</sub>Sb wurden aus der getemperten Probe selektiert und mittels Nagellack auf Kieselglasfäden fixiert. Die Qualität der Kristalle wurde mit einem *Oxford XCalibur* Einkristalldiffraktometer bestimmt. Intensitätsdaten wurden im Anschluss auf diesem Diffraktometer gesammelt. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die relevanten kristallographischen Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten der Einkristallmessung sind in Tabelle A 42 aufgeführt. Der Kristall konnte in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19) verfeinert werden. Die Struktur wurde mit *Jana2006*<sup>[41]</sup> unter Anwendung anisotroper Auslenkungsparameter für jede Lage verfeinert. Um die Zusammensetzung des Kristalls zu bestimmen, wurden in drei Zyklen die Besetzungsparameter frei verfeinert. Im Rahmen der Standardabweichung sind die Lagen für Hf und Pd besetzt und die Lage für Sb zu 25% besetzt. Somit ergibt sich eine ideale Zusammensetzung von Hf<sub>4</sub>Pd<sub>4</sub>Sb, welche durch EDX Ergebnisse an dem zuvor kristallographisch vermessenen Kristall bestätigt werden konnte. Die theoretische Zusammensetzung ist Hf:Pd:Sb 44,4:44,4:11,2 und die ermittelte Zusammensetzung ist Hf:Pd:Sb 43(2):47(8):10(2). Die ermittelten Werte stellen den Mittelwert einer Messung von drei Punkten dar.

Da es sich bei  $P2_12_12_1$  (Nr. 19) um eine nichtzentrosymmetrische Raumgruppe handelt wurde der Flackparameter bestimmt, welcher zu 0,41(9) verfeinert werden konnte.

#### 6.2.4. Kristallchemie von $M_2TSb_3$ ( $M = \text{Hf, Zr}$ ; $T = \text{Cu, Pd}$ ) und Hf<sub>4</sub>Pd<sub>4</sub>Sb

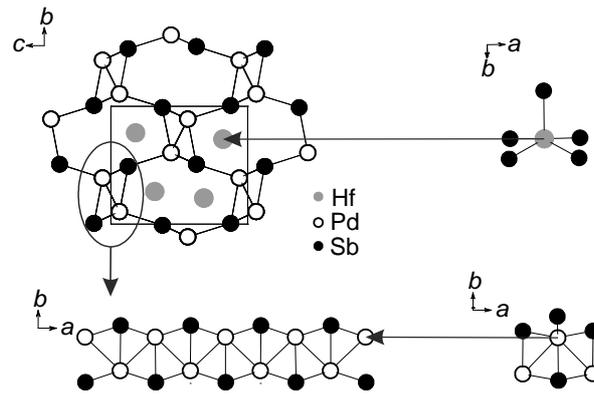
Alle Diskussionen in diesem Kapitel zu  $M_2TSb_3$  ( $M = \text{Hf, Zr}$ ;  $T = \text{Cu, Pd}$ ) beruhen auf Pulverröntgendaten und bei Hf<sub>2</sub>PdSb<sub>3</sub> auf Einkristalldaten. Wie in Abbildung 6.10 zu sehen ist, bildet Antimon ein planares 4<sup>4</sup>-Netz, wobei das Übergangsmetallatom die Lücken dieses Netzes besetzt. Die Abstände zwischen den Atomen  $T$  und Sb1 liegen im Bereich von 2,811(1) Å für Zr<sub>2</sub>PdSb<sub>3</sub>. Dieser Abstand ist etwas größer als der Abstand zwischen Pd und Sb in PdSb (2,737 Å).<sup>[82]</sup>



**Abbildung 6.10.:** Struktur von  $M_2TSb_3$  ( $M = \text{Hf, Zr}; T = \text{Cu, Pd}$ ). Sb2-Koordinationspolyeder links, und eingezeichnetem PbFCl-Block.<sup>[71]</sup>

In der Mitte der Struktur ist ein PbFCl artiger Block bestehend aus Antimon und dem jeweiligen Übergangsmetall zu sehen. Der Abstand zwischen diesen Sb-Atomen liegt bei  $3,466(2) \text{ \AA}$  für  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$ ,  $3,458(1) \text{ \AA}$  für  $\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$  und  $3,444(1) \text{ \AA}$  für  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$ . In der ersten Koordinationssphäre der Sb2-Atome liegen  $M$ -Atome, welche eine quadratische Pyramide bilden, die kantenverknüpft sind. Der Abstand zwischen der  $T$ -Lage ( $T = \text{Cu, Pd}$ ) und den  $\text{Zr}$ -Atomen ist  $3,048(2) \text{ \AA}$  für  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$ . Dieser Abstand ist etwas länger als in  $\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$  ( $3,040(1) \text{ \AA}$ ) und länger als bei  $\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$  ( $3,022 \text{ \AA}$ )<sup>[81]</sup>. Der entsprechende Abstand zwischen Pd und Hf in  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$  liegt bei  $3,0162(8) \text{ \AA}$ . Alle relevanten Abstände sind in der Tabelle A 36, A 37 und A 41 aufgeführt. Um die aus Rietveld Verfeinerungen erhaltenen Zusammensetzungen zu bestätigen, wurde eine EDX-Analyse von dem Material durchgeführt. Die Ergebnisse in At.-% sind Zr:Pd:Sb 34(5):15(4):51(5) für  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$  und Zr:Cu:Sb 39(6):16(6):45(8) für  $\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$ . Theoretisch zu erwartende At.-% Verhältnis ist Zr:T:Sb 33,3:16,7:50,0. Der gemessene Einkristall von  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$  zeigt ein Verhältnis von Hf:Pd:Sb 34(4):6(3):60(2), welche formal zu einer Zusammensetzung von „ $\text{Hf}_5\text{PdSb}_9$ “ führt. Das Ergebnis spiegelt die Einwaage wieder. Ziel war es dabei den Strukturtyp  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$  zu synthetisieren, welcher bei Einkristallmessungen aber wie gezeigt, nicht bestätigt werden konnte.

Die Struktur des  $\text{Hf}_4\text{Pd}_4\text{Sb}$  soll anhand der vollbesetzten Hf und Pd Lagen beschrieben werden und ist in Abbildung 6.11 dargestellt.



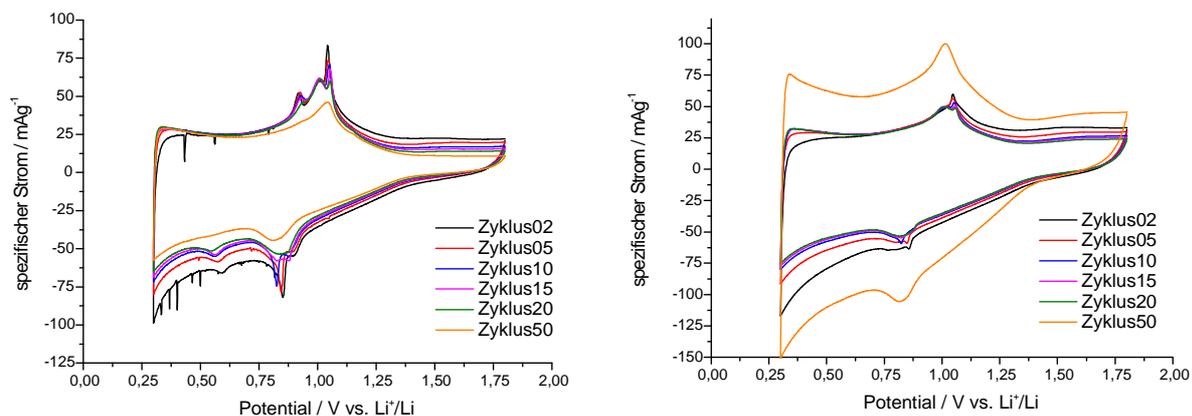
**Abbildung 6.11.:** Gesamtübersicht der Struktur Hf<sub>4</sub>Pd<sub>4</sub>Sb oben links. Der Pd-Sb-Strang entlang *a* ist unten links abgebildet. Rechts sind die Koordinationspolyeder der Hf und Pd Atome gezeigt. Alle eingezeichneten Linien zwischen den Atomen stellen Wechselwirkungen zwischen diesen dar.

Palladium bildet einen zick-zack-Strang entlang *a* aus mit einem Pd-Pd Abstand von 2,853(2) Å. Dieser Abstand ist länger als in elementarem Pd, bei dem der Pd-Pd Abstand bei 2,793 Å liegt.<sup>[83]</sup> Er liegt im Bereich der palladiumreichen Verbindung Pd<sub>20</sub>Sb<sub>7</sub>, bei der die Pd-Pd Abstände zwischen 2,6999 Å und 2,9695 Å liegen.<sup>[84]</sup> Jedes Pd-Atom dieser zick-zack-Kette ist tetraedrisch mit einem Abstand von 2,455(6) Å bis 2,565(2) Å von Sb umgeben. Diese kurzen Pd-Sb Abstände sind im Bereich der Pd-Sb Bindungsabstände von Pd<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub>, die zwischen 2,5784 Å und 2,9944 Å liegen.<sup>[85]</sup> Vier dieser Doppelstränge aus Pd und Sb bilden zusammen einen Achtring aus, in dessen mitten je zwei Hf-Atome liegen. Hf wird in diesen Ringen von fünf Sb umgeben, welche eine tetragonale Pyramide bilden. Die Hf-Sb Abstände sind zwischen 2,707(6) Å und 2,840(6) Å. Diese Hf-Sb Abstände sind im Bereich der Abstände in Hf<sub>3</sub>Sb, welche zwischen 2,8223 Å und 2,9869 Å sind.<sup>[86]</sup> Der gemessene Einkristall wurde einer EDX-Analyse unterzogen. Dazu wurde der Kristall an drei verschiedenen Stellen gemessen und ein Mittelwert gebildet. Die theoretische Zusammensetzung sollte bei Hf:Pd:Sb 44,4:44,4:11,2 sein und stimmt somit gut mit der gemessenen von 43(2):47(8):10(2) überein.

### 6.2.5. Elektrochemische Charakterisierung von Zr<sub>2</sub>TSb<sub>3</sub> (*T* = Cu, Pd)

Für die elektrochemischen Messungen der Verbindungen Zr<sub>2</sub>TSb<sub>3</sub> (*T* = Cu, Pd) wurde wie in Kapitel 3 beschrieben vorgegangen. Die Massenbeladung an Aktivmaterial lag bei ca. 2 mg cm<sup>-2</sup>. Als Separator kam in diesen Fällen *Whatman* Glasfaser Filter zum Einsatz. Die Scanrate lag bei 0,5 mV·s<sup>-1</sup> und das Potential wurde zwischen 0,3 V<sub>Li</sub> und 1,8 V<sub>Li</sub> festgelegt.

$Zr_2CuSb_3$  zeigt von allen in dieser Arbeit getesteten Substanzen das komplexeste Spektrum. Wie in Abbildung 6.12 (links) zu sehen ist, gibt es eine Vielzahl an Peaks. Die Peaks der ersten Zyklen weisen darauf hin, dass es sich bei der Reaktion mit  $Li^+$ -Ionen um einen irreversiblen Prozess handelt. Es wird eine Kapazität von 1% in bezug auf die theoretische Kapazität von  $395 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  des  $Zr_2CuSb_3$  erreicht.



**Abbildung 6.12.:** Zyklovoltamogramme von  $Zr_2CuSb_3$  (links) und  $Zr_2PdSb_3$  (rechts).

Bis zum 20. Zyklus sind ein kleiner Peak bei ca.  $0,6 \text{ V}_{Li}$  und ein großer Peak bei  $0,8 \text{ V}_{Li}$  zu erkennen. Das Potential in diesem Bereich steht in guter Übereinstimmung mit der Reaktion von Li mit  $Cu_2Sb$ , über die Zwischenstufe des  $Li_2CuSb$  bis hin zum Endprodukt  $Li_3Sb$ , was sowohl von *Morcrette et al.*<sup>[87]</sup> als auch von *Tan et al.*<sup>[88]</sup> bereits aufgezeigt wurde.

$Zr_2PdSb_3$  weist, wie sich der Abbildung 6.12 rechts entnehmen lässt, keine signifikante elektrochemische Performance auf. Im ersten Zyklus wird eine Kapazität von 3,5% in Bezug zur theoretischen Kapazität von  $369 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  von  $Zr_2PdSb_3$  erreicht. Es ist zu vermuten, dass der zugesetzte Kohlenstoff hier als Aktivmaterial fungiert. Der Peak bei ca.  $0,8 \text{ V}_{Li}$  weist auf die Reaktion von Sb mit Li zum  $Li_3Sb$  hin.<sup>[69]</sup> Dies entspricht einer Konversionsreaktion beim Zyklieren.

### 6.3. Die feste Lösung $\text{Cr}_2\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-x}$ und $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4$

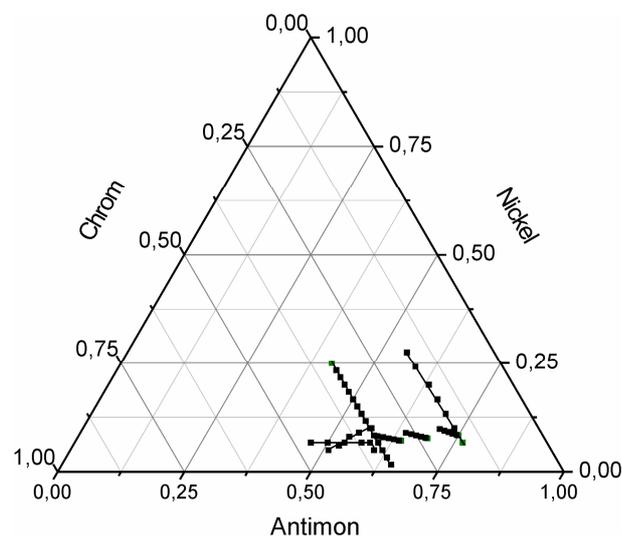
#### 6.3.1. Markasitstrukturen des Antimons

Die markasitartigen Verbindungen mit Antimon kommen als potentielles Anodenmaterial in Betracht. Wie bereits in Kapitel 2 gezeigt, wurden auf dem Gebiet einige Verbindungen untersucht. Als mögliche Markasite waren insbesondere  $\text{CrSb}_2$ <sup>[30]</sup> und  $\text{NiSb}_2$ <sup>[89]</sup> Bestandteile der Forschung. Da es, wie bereits in  $\text{CrNbNi}$ <sup>[90]</sup>,  $\text{Cr}_{10,08}\text{Ni}_{1,92}\text{P}_7$ <sup>[91]</sup> und  $\text{Cr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Sb}$ <sup>[92]</sup> um nur wenige zu nennen, gezeigt wurde, zu gemischt besetzten Cr und Ni Positionen kommen kann, besteht die Vermutung, dass es auch bei Antimon-Markasiten eine Mischbesetzung zwischen Cr und Ni Positionen geben kann. Zudem soll untersucht werden, welchen Einfluss dieses auf das Verhalten bei der Zyklisierung gegen Lithium hat.

Aufgrund dessen wurde das Phasendiagramm Cr-Ni-Sb systematisch untersucht und Ergebnisse hieraus auf das Phasendiagramm Cr-Fe-Sb zu übertragen.

#### 6.3.2. Synthese von $\text{Cr}_2\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-x}$ und $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4$

Alle Mischungen von Ausgangsverbindungen wurden in idealen Verhältnissen gemäß Abbildung 6.13 eingewogen und sowohl, wie in Kapitel 3 beschrieben, im Lichtbogen bzw. im Röhrenofen umgesetzt. Dabei wurden Ansatzgrößen zwischen 0,3 und 0,5 g gewählt.



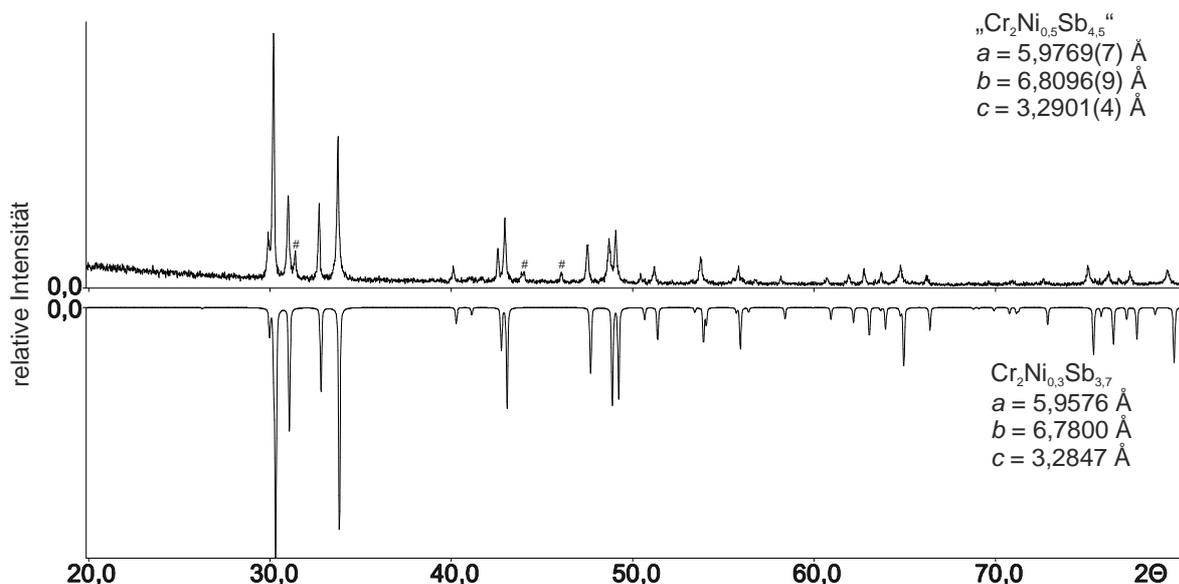
**Abbildung 6.13.:** Ternäres Phasendiagramm aus Cr-Ni-Sb. Eingezeichnet sind alle Punkte welche eingewogen wurden.

Um zu untersuchen, ob die Übergangsmetalle Cr und Fe mit einander mischen, wurden die Elemente im Verhältnis Cr:Fe:Sb von 1:1:4 in einer Gesamtmasse von 0,55 g eingewogen

und in eine Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen. Diese wurde innerhalb von 6 h auf 1373 K aufgeheizt und für 11 h bei der Temperatur gehalten. Anschließend wurde der Ofen ausgeschaltet, um eine möglichst schnelle Abkühlrate zu gewährleisten. Die Probe wurde in einem Achatmörser fein verrieben und das Pulver unter Vakuum wiederum in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen. Anschließend wurde sie innerhalb von 8 h auf 1073 K aufgeheizt und für 120 h getempert. Anschließend wurde eine Abkühlrate von  $323 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$  gewählt, um das Kristallwachstum zu fördern. Ein Großteil dieser Ansätze fanden im Rahmen der Masterarbeit von *Ilona Krüger* statt.

### 6.3.3. Phasenanalyse durch Röntgenpulverbeugung von $\text{Cr}_2\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-x}$ und $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4$

Alle Proben wurden mittels Pulverröntgenbeugung gemessen und deren Phasen bestimmt. Ein Beispiel ist in Abbildung 6.14 gezeigt und weist, wie alle dargestellten Proben, Reflexe von Nebenphasen auf. Diese Nebenphasen wurden zum Teil als binäre Nebenphasen identifiziert, bei denen es sich um  $\text{CrSb}^{[93]}$  bzw.  $\text{NiSb}^{[94]}$  handelt.



**Abbildung 6.14.:** Röntgenpulverdiffraktogramm einer Phase der nominellen Einwaage  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_{4.5}$  oben, im Vergleich zu dem theoretischen Pulverdiffraktogramm  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0.3}\text{Sb}_{3.7}$  unten. Die mit # gekennzeichneten Reflexe sind  $\text{NiSb}^{[1]}$  zuzuordnen. Messung bei Raumtemperatur. Messparameter:  $20^\circ - 80^\circ 2\theta$  Messbereich,  $0,015^\circ 2\theta$  Schrittweite, 3 s/Schritt belichtet.

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Phase mit der nominellen Einwaage Cr:Fe:Sb 1:1:4 ist in Abbildung A 17 dargestellt.

#### 6.3.4. Einkristallröntgenbeugung an $\text{Cr}_2\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-x}$ und $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4$

Geeignete Einkristalle wurden nach dem Tempern aus den Proben selektiert und mittels Nagellack auf Kieselglasfäden befestigt. Die Qualität und die Zellparameter der Kristalle wurden mittels eines *Oxford XCalibur* Einkristalldiffraktometer bestimmt. Geeignete Kristalle wurden zur vollständigen Datensammlung anschließend entweder auf dem vorgeannten Diffraktometer oder auf einem *Stoe IPDS II*-Diffraktometer gemessen. Die Datensätze vom *Oxford XCalibur* wurden einer empirischen, wohingegen die Datensätze vom *Stoe IPDS II* einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen wurden. Alle relevanten kristallographischen Daten und Messparameter sind den Tabellen A 46. zu entnehmen.

Die Daten können orthorhombisch indiziert werden und deuten auf Isotypie zu den binären Markasiten  $\text{CrSb}_2$ ,  $\text{NiSb}_2$  bzw.  $\text{FeSb}_2$  hin.<sup>[89]</sup> Die Kristalle konnten in der Raumgruppe *Pnmm* (Nr. 58) verfeinert werden. Die Struktur wurde mittels des Programms *Jana2006*<sup>[41]</sup> unter Anwendung anisotroper Auslenkungsparameter für beide Lagen verfeinert. Um die genaue Zusammensetzung zu bestimmen, wurden die Besetzungsparameter einzeln frei verfeinert. Dabei war die Cr-Lage im Rahmen der zweifachen Standardabweichung voll besetzt und die Sb-Lage signifikant unterbesetzt. Aus EDX-Daten geht hervor, dass die gemessenen Kristalle auch Ni enthalten. Die gemessenen EDX-Werte liegen bei 34(10) : 5(2) : 61(10) Cr:Ni:Sb. Aus dieser Beobachtung heraus wurde die Sb-Lage partiell mit Ni als gemischt besetzte Lage verfeinert so dass eine Zusammensetzung von  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,2(1)}\text{Sb}_{3,8(1)}$  berechnet werden konnte, welche gut mit den EDX-Werten übereinstimmt. Die abschließende Differenz-Fourier Synthese weist keine signifikanten Restelektronendichten auf (siehe Tabellen A 46). Die verfeinerten Lage- und Besetzungsparameter sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Im Falle der Kristalle die Cr und Fe enthielten wurde bei der Verfeinerung der Wert aus EDX-Messungen festgehalten, da es bei diesen Verfeinerungen möglich ist, dass jeweilige Übergangsmetall auf jede Lage zu verfeinern. Daraus resultiert eine Zusammensetzung von  $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,64}\text{Sb}_4$ . Die gemessenen EDX-Ergebnisse sind 18(2) : 14(2) : 68(2) Cr:Fe:Sb.

## 6. Antimonide

**Tabelle 6.2.:** Lage-, Besetzungsparameter und isotrope Auslenkungsparameter aus ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) einer Einkristallmessung  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckhoff-Lage	s.o.f.	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sb1/Ni1	4g	0,95(2)/0,05(2)	0	0,68228(6)	0,13796(5)	0,0099(3)
Cr1	2a	1	½	0	0	0,0070(3)

**Tabelle 6.3.:** Lage-, Besetzungsparameter und isotrope Auslenkungsparameter aus ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) einer Einkristallmessung  $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,64}\text{Sb}_4$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Das Cr/Fe-Verhältnis wurde aus EDX-Messungen festgehalten und in der Verfeinerung festgehalten.

Atom	Wyckhoff-Lag	s.o.f.	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sb1	4g	1	0,81702(4)	0,3594(4)	0	0,00900(7)
Cr1/Fe1	2a	0,55 / 0,45	0	0	0	0,0065(2)

Vereinzelt konnten auch Kristalle isoliert werden, die im NiAs-Strukturtyp kristallisieren. Dabei handelt es sich um die Kristalle mit einer formellen Zusammensetzung aus Übergangsmetall zu Antimon von 1:1, wobei in diesem Fall eine Mischbesetzung auf der Übergangsmetalllage zu beobachten ist.

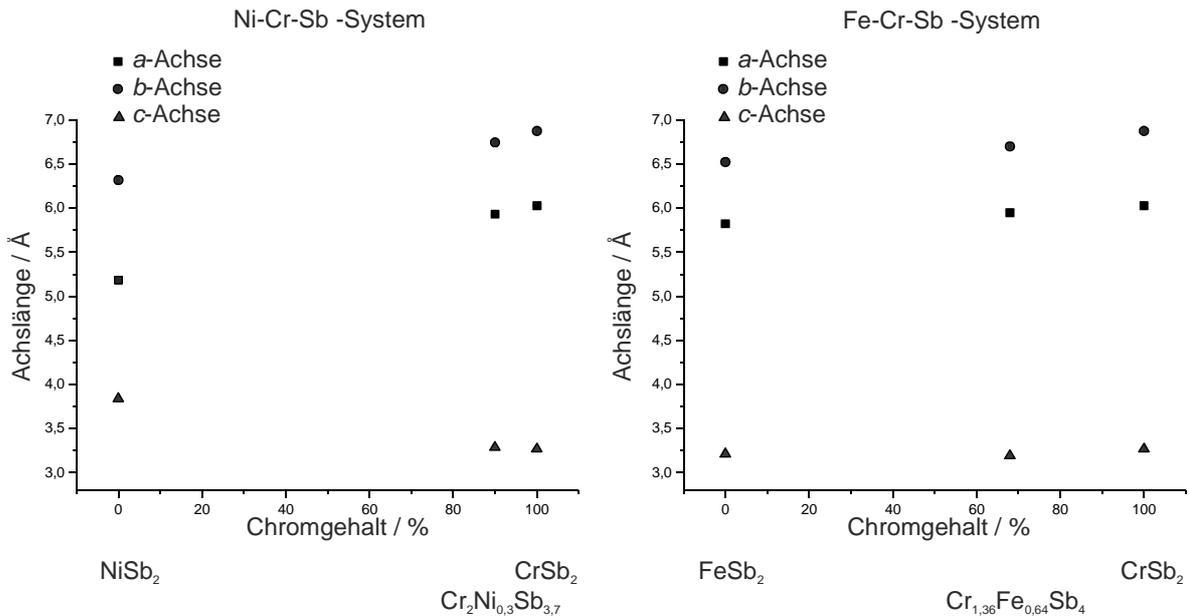
Die bekannten Markasite und die in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen sind in Tabelle 6.4 mit den entsprechenden Zellparametern aufgeführt. Die einzelnen Zellvolumen sprechen dafür, dass eine Substitution erfolgreich war, da sowohl die Verbindung mit substituiertem Antimon kleiner ist als die des reinen  $\text{CrSb}_2^{[95]}$ , als auch diejenige mit substituiertem Chrom zwischen den Volumina der reinen  $\text{CrSb}_2^{[95]}$  und der reinen  $\text{FeSb}_2$ -Parameter<sup>[96]</sup> liegt.

**Tabelle 6.4.:** Tabelle der Markasitstrukturen und der gemischt besetzten Markasite.

Zusammensetzung	$\text{CrSb}_2^{[95]\#}$	$\text{FeSb}_2^{[97]+}$	$\text{NiSb}_2^{[95]\#}$	$\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,6}^+$	$\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,64}\text{Sb}_4^+$
$a$ (Å)	6,0275(6)	5,823(1)	5,1837(6)	5,931(2)	5,9478(3)
$b$ (Å)	6,8738(9)	6,523(1)	6,318(1)	6,744(3)	6,6995(5)
$c$ (Å)	3,2715(7)	3,194(1)	3,8408(6)	3,288(2)	3,2158(7)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	135,54	121,32	125,80	131,5(1)	128,14(3)

+ Einkristalldaten, # Pulverdaten

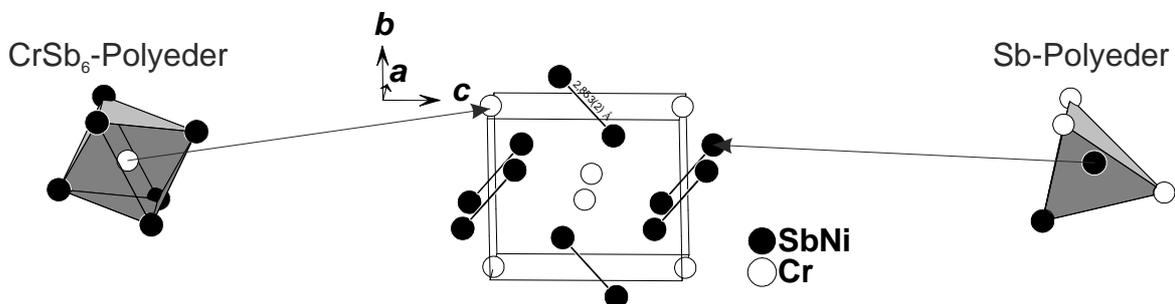
Werden die einzelnen Zellparameter aufgetragen, so ist wie der Abbildung 6.15 zu entnehmen ein vegardartiger Anstieg erkennbar. Dieser ist bei den gemischt besetzten Lagen zu erwarten.



**Abbildung 6.15.:** Auftragung der Zellparameter aus Literaturdaten und Einkristallmessungen der festen Lösung  $\text{Cr}_2\text{Ni}_x\text{Sb}_{4-x}$  (links) und  $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4$  (rechts). Ein vegardartiger Anstieg der Zellparameter ist erkennbar.

### 6.3.5. Kristallchemie von $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$

Die Markasite kristallisieren im  $\text{FeAs}_2$  Strukturtyp<sup>[96]</sup>, in der Raumgruppe  $Pnmm$  (Nr. 58). Da es sich bei  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,6}$  ebenfalls um ein Markasit handelt, kristallisiert die Verbindung ebenfalls in der Raumgruppe  $Pnmm$  (Nr. 58). Die mit Sb und Ni gemischt besetzte Lage (Wyckhoff Position 4g) wird in der folgenden Beschreibung nur als Antimonlage beschrieben. Hierbei bildet die Sb-Lage eine Sb-Sb-Hantel aus, wie der Strukturdarstellung in Abbildung 6.16 (Mitte) zu entnehmen ist.



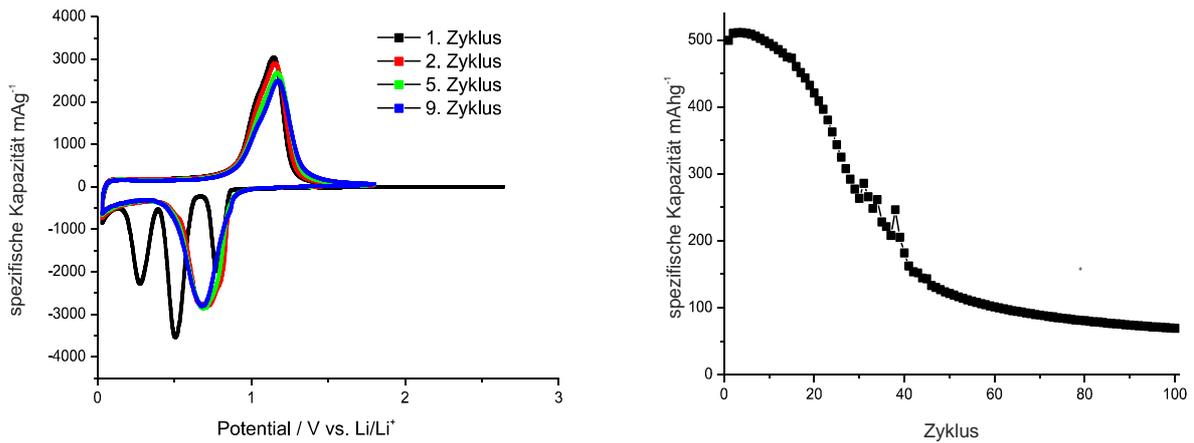
**Abbildung 6.16.:** Darstellung der Struktur von  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$  mit Elementarzelle (Mitte). Die Koordinationspolyeder von Cr (links) und der Sb/Ni-Lage (rechts).

Die Chrom-Lage ist in dieser Verbindung von sechs Sb-Atomen umgeben, welche ein ideales Oktaeder bilden (siehe Abbildung 6.16 links). Die Sb-Lage ist von drei Cr-Atomen und einem weiteren Sb-Atom umgeben, welche eine tetraedrische Umgebung ausbilden. Diese Tetraeder um Antimon sind eckenverknüpft und bilden Stränge entlang *a*. Bei der Kristallisation von  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$  ist die Mischbesetzung von Nickel und Chrom auf einer Lage erwartet worden. Entgegen dieser Vermutung bildet sich aber eine Mischbesetzung aus Antimon und Nickel auf einer Lage aus. Dies ist vergleichbar zu bekannten Verbindungen, bei denen es zwischen diesen Elementen zu einer Mischbesetzung kommt. Dabei handelt es sich z.B. um  $\text{Ni}_{1,65}\text{Sb}_{1,35}\text{Zr}_6$ <sup>[98]</sup> oder  $\text{Ni}_{1,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Zr}_6$ <sup>[99]</sup>. Im ternären System Cr-Ni-Sb dagegen sind bisher nur Mischbesetzungen auf der Übergangsmetalllage, wie z.B. bei  $\text{Cr}_{0,41}\text{Ni}_{0,59}\text{Sb}$ <sup>[100]</sup> und  $\text{Cr}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Sb}$ <sup>[92]</sup> beschrieben worden. Es wurden mehrere Kristalle einer EDX-Analyse unterzogen und jeweils an mehreren Stellen gemessen. Aus den erhaltenen Messwerten wurde ein Mittelwert gebildet. Die theoretische Zusammensetzung liegt dabei für  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$  bei 33,3(Cr):5(Ni):61,7(Sb). Gemessen wurden 34(10) Cr :5(2) Ni :61(10) Sb.

Auf die Struktur des  $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,64}\text{Sb}_4$ -Einkristalls soll hier nicht weiter eingegangen werden, da diese isostrukturell zu der beschriebenen Struktur ist, und über weitere Messungen wie z.B. Mößbauer genauer bestimmt werden sollte, auf welcher Lage das Fe lokalisiert ist. Der gemessene Einkristall wurde einer EDX-Analyse unterzogen. Für  $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,64}\text{Sb}_4$  ergibt sich eine berechnete Zusammensetzung von 22,7 (Cr) : 10,7 (Fe) : 66,6 (Sb). Die gemessenen Werte liegen bei 18(2) Cr : 14(2) Fe : 68(2) Sb.

### 6.3.6. Elektrochemische Charakterisierung von $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$

Für die elektrochemischen Messungen von  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$  wurde wie in Kapitel 3 beschrieben vorgegangen. Die Massenbeladung an Aktivmaterial lag bei  $1,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Es wurden Glasfaserseparatoren eingesetzt. Die Scanrate lag bei  $0,5 \text{ mV/s}$  und das Potential zwischen  $0,3 V_{\text{Li}}$  und  $1,8 V_{\text{Li}}$ . In Abbildung 6.17 ist auf der linken Seite das Zyklovoltamogramm von  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$  gezeigt. Im ersten Zyklus sind drei Peaks während der Lithiierung zu sehen, was auf einen dreistufigen Prozess deutet.



**Abbildung 6.17.:** Zykl voltamogramm von  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$  (links) und Stabilität rechts.

Ab dem zweiten Zyklus ist nur noch ein Peak vorhanden, der bei ca.  $0,75 \text{ V}_{\text{Li}}$  liegt. Dieser Peak ist auf die Lithiierung von Sb zurückzuführen und vergleichbar mit dem in Kapitel 5 gezeigten Peaks für die ternären Antimonide  $\text{Zr}_3\text{TSb}_7$  ( $T = \text{Ni}, \text{Pd}$ ). Die Stabilität über die Zyklenzahl ist in Abbildung 6.17 rechts dargestellt. Für reines  $\text{NiSb}_2$  als weiteren Vertreter der charakterisierten Markasitstrukturen wurden ebenfalls im ersten Zyklus mehrere Peaks festgestellt. Diese liegen bei ca.  $0,4 \text{ V}_{\text{Li}}$  und ca.  $0,6 \text{ V}_{\text{Li}}$  und sind ein Hinweis auf die im ersten Zyklus gezeigten Peaks. *Villevieille et al.* beschreiben diese Peaks als Bildung einer Solid Electrolyte Interface (SEI). Im nächsten Schritt soll sich nach Aussage der Autoren eine nicht identifizierbare Phase  $\text{Li}_x\text{NiSb}_2$  ausbilden, welche sich in  $\text{Li}_3\text{Sb}$  und elementares Nickel zersetzt.<sup>[89]</sup> Es kann also davon ausgegangen werden, dass diese Verbindung sich genauso verhält wie die bereits in der Literatur beschriebenen. Es werden 98% der theoretischen Kapazität von  $520 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  bezogen auf Sb erreicht, und es kommt zu einem Kapazitätsverlust von ca. 86% bis zum 100. Zyklus. Die Messungen weisen darauf hin, dass sich die Verbindung zersetzt, so dass nach 100 Zyklen nur noch  $\text{Li}_3\text{Sb}$  vorliegt. Es wäre auch möglich, dass es sich dabei um eine Volumenausdehnung, durch die ein Kontaktverlust entsteht, handelt. Die Kapazitäten in den ersten Zyklen sind wesentlich höher als die für die reine  $\text{CrSb}_2$  Verbindung, welche im ersten Zyklus bei  $350 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  liegt.<sup>[30]</sup> *Fernández-Madrigal et al.* beschreiben den Mechanismus für  $\text{CrSb}_2$  als eine Konversationsreaktion in Cr und  $\text{Li}_3\text{Sb}$ . Es sollen noch in situ Messungen mittels Pulverröntgendiffraktometrie unternommen werden, um den Mechanismus im 1. Zyklus nachzuvollziehen und damit zu zeigen, dass es sich um denselben Mechanismus wie im  $\text{NiSb}_2$  handelt und nicht um eine direkte Konversationsreaktion wie im  $\text{CrSb}_2$ .

## 6.4. Die Halb-Heusler-Phase $\text{HfNi}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Sb}$

### 6.4.1. Einleitung

Im System  $MT\text{Sb}$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ;  $T = \text{Fe, Co, Ni}$ ) gibt es einige bekannte Verbindungen, die entweder im  $\text{TiNiSi}$ -Strukturtyp oder im  $\text{MgAgAs}$ -Strukturtyp (Halb-Heusler-Phase) kristallisieren. Die verschiedenen Verbindungen sind in Tabelle 6.5 aufgeführt.

**Tabelle 6.5.:** Bekannte Verbindungen im System  $MT\text{Sb}$  und festen Lösungen des Typs  $MT_{1-x}T'_x\text{Sb}$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ;  $T = \text{Fe, Co, Ni}$ ).

$T$	MgAgAs-Strukturtyp $F\bar{4}3m$	TiNiSi-Strukturtyp $Pnma$
Fe	$\text{TiFeSb}$	$\text{ZrFe}_{0,67}\text{Sb}^{[101]}$ $\text{HfFe}_{0,5}\text{Sb}^{[102]}$
Co	$\text{TiCoSb}^{[103]}$ $\text{ZrCoSb}^{[104]}$ $\text{HfCoSb}^{[104]}$	
Ni	$\text{TiNiSb}^{[103]}$ $\text{HfNiSb}^{[102]}$	$\text{ZrNiSb}^{[67]}$ $\text{HfNi}_{0,5}\text{Sb}^{[102]}$ $\text{HfNiSb}^{[67]}$
Co/Ni	$\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) <sup>[105]</sup>	
Co/Fe	$\text{TiCo}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Sb}^{[106]}$	

Die Verbindungen im  $\text{MgAgAs}$ -Strukturtyp weisen bemerkenswerte Eigenschaften auf. Die im System  $M\text{CoSb}$  gefundenen Verbindungen wurden bereits ausführlich mittels Widerstands-, Seebeckkoeffizienten- und thermischen Leitfähigkeitsmessungen auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften hin untersucht.<sup>[107]</sup> Dabei zeigt sich, dass die Verbindung  $\text{TiCoSb}$  von allen drei Verbindungen den höchsten  $ZT$  Wert mit 0,027 bei 921 K besitzt. (Exkurs:  $ZT$  (*Figure of merit*) ist der Gütefaktor für Thermoelektrika und lässt sich nach folgender Gleichung berechnen:  $ZT = \frac{\sigma \cdot S^2}{\kappa} T$ . Dabei stehen  $\sigma$  für die elektrische Leitfähigkeit und  $S$  für den Seebeck-Koeffizienten, welche den Leistungsfaktor bilden.  $\kappa$  steht in dieser Gleichung für die Wärmeleitfähigkeit.) Dieser Wert konnte durch Substitution in  $\text{Ti}_{0,6}\text{Hf}_{0,4}\text{Co}_{0,87}\text{Ni}_{0,13}\text{Sb}$  signifikant auf  $ZT = 0,70$  ( $T = 900 \text{ K}$ ) erhöht werden.<sup>[108]</sup>

Bei der Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von TiFeSb ergab sich ein Curie-Weiss-paramagnetisches Verhalten ( $\mu_{\text{eff}} = 0,87 \mu_{\text{B}}$ )<sup>[109]</sup>, während TiNiSb ein Pauli-paramagnetisches Verhalten aufweist.<sup>[110]</sup>

2001 veröffentlichten *Tobola et al.* Metall-Halbleiter-Metall Übergänge im System  $\text{TiNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}$ .<sup>[111]</sup> Den Autoren ist es im gesamten Konzentrationsbereich  $0 \leq x \leq 1$  gelungen, phasenreine Verbindungen im MgAgAs-Strukturtyp zu erhalten. Dabei verhalten sich die Zellparameter vegardartig in Abhängigkeit des Substitutionsgrades  $x$ . Widerstandsmessungen zeigten, dass die Verbindung  $\text{TiNi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}$  analog zu TiCoSb halbleitende Eigenschaften aufweist. Der Seebeckkoeffizient wurde zu  $33 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  bestimmt. Bei Widerstandsmessungen von  $\text{TiNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Sb}$  und  $\text{TiNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Sb}$  konnte metallisches Verhalten beobachtet werden. Seebeck-Messungen ergaben sowohl für Fe- bzw. Ni-reiche Verbindungen einen Seebeckkoeffizienten nahe null, wohingegen für  $\text{TiNi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Sb}$  ein Seebeckkoeffizient von  $124 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  und für  $\text{TiNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Sb}$  von  $-112 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  gemessen wurde. Somit erfolgt im Bereich von  $x = 0,5$  eine Vorzeichenumkehrung und damit der Übergang von p- zu n-Leitung.

Ebenfalls 2001 publizierten *Stadnyk et al.* Daten zu  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  sowie die Ergebnisse der Seebeckkoeffizienten-, Widerstands- und Suszeptibilitätsmessungen dieser Verbindung.<sup>[105]</sup> Mit steigendem Ni-Gehalt sank sowohl der Widerstand von  $265 \mu\Omega$  als auch der Seebeckkoeffizient von  $-351 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  gegen null. Die Suszeptibilitätswerte lagen im Bereich von  $0,51 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  bis  $0,81 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  bei einem angelegten magnetischen Feld von 1 T für TiCoSb bzw.  $\text{TiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  ( $0,05 \leq x \leq 1$ ).

2008 folgte schließlich eine Publikation über die Halb-Heusler-Phase  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoSb}$ , welche Halbmetall-Ferromagnetismus für  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{CoSb}$  postuliert.<sup>[112]</sup> Dabei wurde unter Erhalt der Kristallstruktur bis zu 10% Titan durch Eisen ersetzt. Bereits mit einem Fe-Anteil von 1% konnte bei Raumtemperatur Ferromagnetismus nachgewiesen werden. Ein magnetisches Moment von  $0,32 \mu_{\text{B}}$  bei 5 K wurde pro Einheitszelle gemessen.

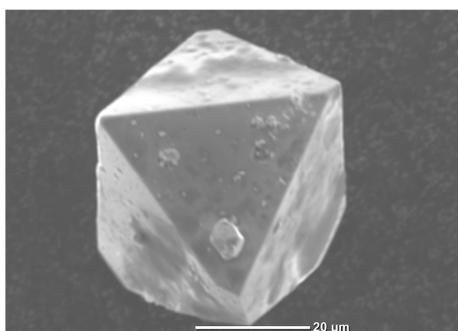
#### 6.4.2. Synthese der Verbindungen $M\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ( $M = \text{Hf}, \text{Zr}$ )

Die Synthese von  $M\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$  ( $M = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) erfolgte in der Masterarbeit von *Franziska Baumer* nach der aus EDX-Messungen eines isolierten Einkristalls ermittelten Zusammensetzung. Es wurde ein Verhältnis von  $M:\text{Fe}:\text{Ni}:\text{Sb}$  ( $M = \text{Hf}, \text{Zr}$ ) von 1:0,4:0,6:1 eingewogen, wobei in diesem Fall wieder ein 10 Gew.-%iger Überschuss an Sb hinzugegeben wurde. Die Ansatzmenge lag im Bereich von ca. 0,4 g für die Hf- und ca. 0,6 g für die Zr-Verbindung. Die eingewogenen Elemente wurden bei einem Leistungsstrom von 80 A im

Lichtbogenofen zur Reaktion gebracht. Der erhaltene Schmelzregulus wurde fein verrieben und in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen. Die Proben wurden bei 1073 K für sechs Tage getempert.

### 6.4.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung von $M\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Sb}$ ( $M = \text{Hf}, \text{Zr}$ )

Einige oktaedrische Kristalle, wie in Abbildung 6.18 gezeigt, konnten isoliert werden. Die Datensammlung der mit Nagellack auf einem Kieselglasfaden angebrachten Einkristalle fand auf einem *Oxford XCalibur* Diffraktometer statt.



**Abbildung 6.18.:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls der Zusammensetzung  $\text{Hf}_{0,93}\text{Zr}_{0,07}\text{Ni}_{0,68}\text{Fe}_{0,32}\text{Sb}$ .

Es konnte eine kubische Zelle mit  $a = 6,0463(5) \text{ \AA}$  indiziert und in der Raumgruppe  $F\bar{4}3m$  (Nr. 216) verfeinert werden. Alle Atomlagen konnten anisotrop verfeinert werden. Besetzungsparameter wurden einzeln nacheinander verfeinert. Die Atomlagen für  $M1$  ( $M = \text{Hf}$ ) und  $\text{Sb}1$  sind im Rahmen der dreifachen Standardabweichung voll besetzt. Bei der Verfeinerung der Besetzung der Übergangsmetallage (Wyckhoff Lage  $4d$ ) fiel auf, dass diese nicht voll mit Ni besetzt ist. Daraufhin wurde eine Mischbesetzung von Ni und Fe für die weitere Verfeinerung verwendet. Bei der freien Verfeinerung der Besetzungsparameter der Lage mit Fe/Ni ergab sich ein Verhältnis von  $0,2(1):0,8(1)$  Ni:Fe, woraus sich die Summenformel  $\text{HfNi}_{0,2(1)}\text{Fe}_{0,8(1)}\text{Sb}$  ableitet. EDX Messungen an dem gemessenen Kristall ergaben ein Verhältnis von Hf:Ni:Fe:Sb  $26(3):24(2):13(1):37(1)$ . Dies würde formale Zusammensetzung von „ $\text{Hf}_{0,70(2)}\text{Ni}_{0,65(2)}\text{Fe}_{0,35(1)}\text{Sb}$ “ ergeben. Der Kristall wurde an drei verschiedenen Punkten gemessen und ein Mittelwert aus allen Messungen gebildet. Es zeigen sich aber große Schwankungen zwischen den einzelnen Messungen. Diese können daher resultieren, dass die gemessenen Flächen nicht optimal zum Detektor ausgerichtet waren und so

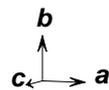
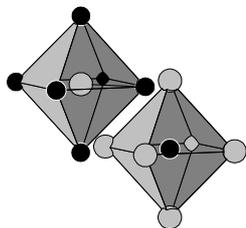
die Messwerte verfälscht wurden. Aufgrund dessen wird von der verfeinerten Zusammensetzung des Kristalls ausgegangen. Der in Abbildung 6.18 gezeigte Kristall wurde ebenfalls einer EDX-Analyse unterzogen und zeigt ein Verhältnis von Hf:Zr:Ni:Fe:Sb 28(6):2(1):23(3):11(2):36(2) was formal innerhalb der Fehlergrenzen der Summenformel  $\text{Hf}_{0,93(8)}\text{Zr}_{0,07(3)}\text{Ni}_{0,67(9)}\text{Fe}_{0,33(5)}\text{Sb}$  entspricht. Aufgrund der Verunreinigung mit Zirkonium wurde dieser Kristall nicht mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht.

Die kristallographischen Daten, Messparameter sowie Verfeinerungsdaten sind in Tabelle A 51 aufgeführt. Lageparameter sowie isotrope als auch anisotrope Auslenkungsparameter und die relevanten Abstände sind in Tabellen A 52 und A 53 aufgelistet.

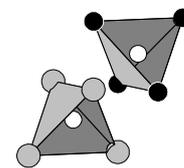
#### 6.4.4. Kristallchemie von $\text{HfFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Sb}$

$\text{HfFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Sb}$  stellt eine Halb-Heusler-Phase dar, welche im Folgenden beschrieben werden soll. Charakteristisch für diese Strukturen sind die halb besetzten Tetraederlücken, im Hafnium Antimon Netzwerk, welche in diesem Fall mit Ni und Fe besetzt sind. In Abbildung 6.19 ist die oktaedrische Koordination des Hafniums von Antimon und die tetraedrische Koordination der Mischlage gezeigt.

Koordinationspolyeder von Hf und Sb



Koordinationspolyeder von Fe/Ni

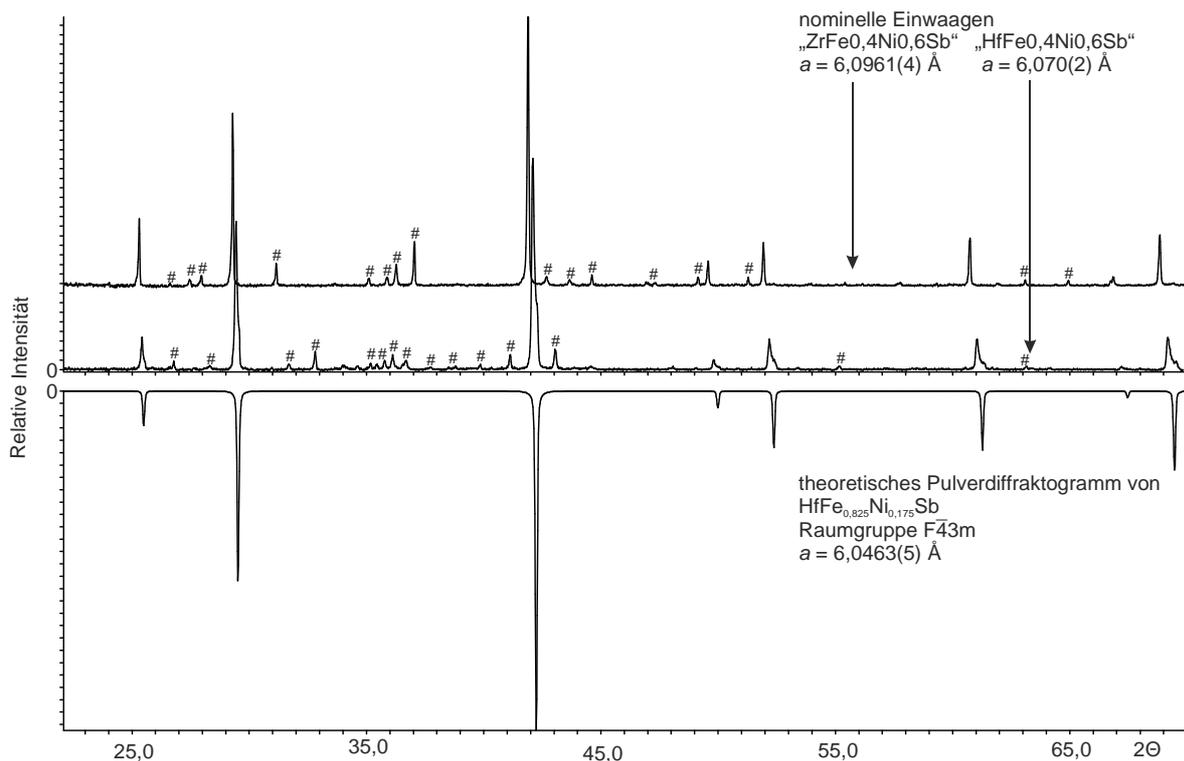


**Abbildung 6.19.:** Elementarzelle von  $\text{HfFe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}$  (Mitte) und die Koordinationspolyeder von Hf und Sb (links) und von Fe/Ni (rechts).

Die Atome der gemischt besetzten Lage bilden in dieser Struktur sowohl mit Hf als auch mit Sb Wechselwirkungen ( $2,6181(3) \text{ \AA}$ ) aus. Dieser Abstand ist etwas länger zwischen Ni und Sb ( $2,601(9) \text{ \AA}$ ), aber wesentlich kürzer als zwischen Hf und Ni ( $3,004(5) \text{ \AA}$ ) in  $\text{HfNiSb}$  (MgAgAs-Typ).<sup>[102]</sup> Der Abstand zwischen Antimon und Hafnium liegt bei  $3,0231(3) \text{ \AA}$  welcher gut mit der Summe der beiden Atomradien von  $3,014 \text{ \AA}$ <sup>[65]</sup> und gut mit dem Abstand zwischen Antimon und Hafnium in  $\text{HfCoSb}$  (MgAgAs-Typ) von  $3,020 \text{ \AA}$  übereinstimmt.<sup>[104]</sup> Der Abstand ist aber länger als der Antimon-Hafnium Abstand ( $2,601(9) \text{ \AA}$ ) in  $\text{HfNiSb}$  (MgAgAs-Typ).<sup>[102]</sup> Die hier verglichenen Strukturen sind aber

unterschiedlich, da in HfNiSb das Antimon die Tetraederlücken in einem Netzwerk aus Hafnium und Nickel besetzt. In dem hier beschriebenen Beispiel bilden aber Hafnium und Antimon das Netzwerk und die Übergangsmetalle besetzen die Tetraederlücken. Dies erklärt die unterschiedlichen Abstände zwischen den Atomen.

Aus den Röntgenpulvermessungen der Zirkonium-Probe (siehe Abbildung 6.20 oben), kann davon ausgegangen werden, dass diese Verbindung isotyp zu der beschriebenen Hafnium-Struktur ist.



**Abbildung 6.20.:** Röntgenpulverdiffraktogramm von Phasen der nominellen Einwaagen Zr/Hf:Fe:Ni:Sb von 1:0,4:0,6:1 oben im Vergleich zu dem theoretischen Pulverdiffraktogramm  $\text{HfFe}_{0,825}\text{Ni}_{0,175}\text{Sb}$  unten. Die mit # gekennzeichneten Reflexe sind nicht identifizierten Nebenphasen zuzuordnen. Messung bei Raumtemperatur. Messparameter:  $22,5^\circ - 70^\circ 2\theta$ ,  $0,015^\circ 2\theta$  Schrittweite, 4 s/Schritt belichtet.

In dem gemessenen Pulverdiffraktogramm der Hafniumverbindung ist eine Aufspaltung zu erkennen, welche nicht mit der kubischen Symmetrie beschrieben werden kann. Die Aufspaltung könnte auf eine Nebenphase hindeuten.

In dem bereits erwähnten Beispiel  $\text{TiFe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Sb}^{[111]}$  konnte mittels Mößbauerspektroskopie eine Fehlordnung im Kristallgitter nachgewiesen werden. Dabei wurden 6% Eisen auf der Antimonlage nachgewiesen. Inwieweit es bei diesen Beispielen zu einer Fehlordnung

kommt, sollte an phasenreinen Beispielen mittels Mößbauerspektroskopie untersucht werden. Zudem konnten *Tobola et al.* in diesem System eine Vorzeichenumkehrung beim Seebeckkoeffizienten nachweisen. Dies sollte für die unterschiedlichen Zusammensetzungen der hier gezeigten Verbindungen ebenfalls untersucht werden.

Die in der Literatur beschriebenen Verbindungen kristallisieren entweder im MgAgAs-Typ oder im TiNiSi-Typ. Es sollte der Substitutionsgrade untersucht werden, ob dieses Phänomen bei dem gezeigten Beispiel ebenso auftritt.

Phasenreine Proben im System  $\text{HfFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  und  $\text{ZrFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$  sollten zudem im Weiteren auf ihr magnetisches Verhalten untersucht werden. Es könnten interessante magnetische Eigenschaften auftreten, da Nickel und Eisen Ferromagnetismus aufweisen und es so zu Spinordnung kommen könnte.

## 7. Gerüststrukturen des Antimons

### 7.1. Stand der Forschung

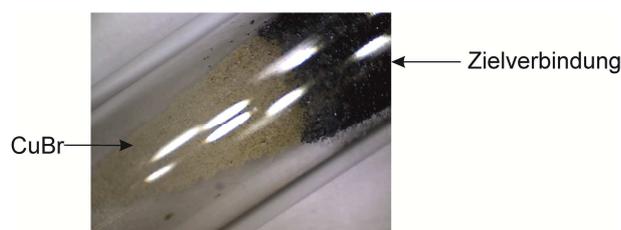
Bereits im Jahr 1964 veröffentlichten die Autoren *H. Puff* und *H. Gotta* die ersten Quecksilberantimonhalogenide Hg-Sb-Br und vermuteten eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Hg}_2\text{SbBr}_2$ . In einer späteren Veröffentlichung gehen die Autoren auf das thermische Verhalten der Verbindung  $\text{Hg}_2\text{SbBr}_2$  ein und konnten zeigen, dass  $\text{Hg}_2\text{SbBr}_2$  sich bei 453 K zersetzt.<sup>[113]</sup> Dieselben Autoren haben  $\text{Hg}_2\text{SbBr}_2$  in einem Artikel von 1966 publiziert und konnten zeigen, dass diese Verbindung thermisch sehr instabil ist.<sup>[114]</sup> Durch Ersatz von Brom durch Iod konnten sie  $\text{Hg}_4\text{Sb}_2\text{I}_3$  und  $\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{I}_4$  darstellen.<sup>[115]</sup> In ihrer Kurzzusammenfassung haben die Autoren die Phasen beschrieben. Die beschriebenen Verbindungen der Quecksilberantimonhalogenide ging weiter über  $\text{Hg}_5\text{Sb}_2\text{I}_6$ , welche über chemische Transportreaktionen dargestellt werden konnte und  $\text{Sb}_2^{4-}$ -Hanteln aufweist.<sup>[116]</sup> 1992 konnten die Autoren *Shevelkov et al.*  $\text{Hg}_7\text{Sb}_4\text{Br}_6$  herstellen. Sie synthetisierten diese Verbindung aus Quecksilber(II)bromid und elementarem Antimon und konnten zum ersten Mal ein  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4]^{4+}$  Kation nachweisen.<sup>[117]</sup> *Beck et al.* veröffentlichten im Jahre 2000  $\text{Hg}_6\text{Sb}_5\text{Br}_7$ ,  $\text{Hg}_6\text{As}_4\text{BiCl}_7$  und  $\text{Hg}_6\text{Sb}_4\text{BiBr}_7$ , die ein polikationisches Quecksilber-Pnictid-Netzwerk bilden.<sup>[118]</sup> Die Arbeitsgruppe um *H.-J. Deiseroth* veröffentlichte in den Folgejahren mehrere quarternäre Quecksilberantimonhalogenide. Sie konnten unter anderem neue Kationenteilstrukturen wie  ${}^3[\text{Sb}_2\text{Hg}_3]^+$  in  $\text{Sb}_2\text{Hg}_3\text{GaBr}_4$  nachweisen.<sup>[119]</sup> In dieser Verbindung treten Fehlordnung der Gegenionen in den entstehenden Hohlräumen auf.

In diesem Kapitel wird eine neue Verbindung vorgestellt, die aus den bereits bekannten Kationennetzwerk  ${}^3[\text{Sb}_2\text{Hg}_3]^+$  besteht. Hinzu kommt, dass sich ein Anionennetzwerk aus  ${}^3[\text{CuBr}_3]^{2-}$  in dieser Verbindung ausbildet, welches das Quecksilberantimonnetzwerk interpenetriert.

### 7.2. Synthesen der Verbindung $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{X}_2$ ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ )

Aus Ansätzen in Kapitel 4 (chemische Transportreaktionen) konnten einige Kristalle selektiert werden. Diese wurden einer EDX-Analyse unterzogen und im idealen Verhältnis eingewogen. Hierzu wurden die Edukte  $\text{HgX}_2 : \text{Cu} : \text{Sb}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) im Verhältnis 3:2:2 eingewogen und in Kieselglasampullen unter Vakuum und  $\text{N}_2$ -Kühlung eingeschmolzen. Diese wurden im Muffelofen für 12 h auf 573 K aufgeheizt und anschließend für sechs Tage bei 753 K getempert. Beim Abkühlen wurden die Kieselglasampullen bereits bei 373 K aus

dem Ofen genommen und damit abgeschreckt. Dieser Schritt wurde unternommen, da die entstehende Nebenphase  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  bei dieser Temperatur noch im flüssigen Zustand vorliegt und so durch leichtes kippen der Ampulle abgetrennt werden kann. Das so entstandene Produkt wurde in einem Achatmörser vorsichtig homogenisiert, wiederum in eine Kieselglasampulle unter Vakuum eingeschmolzen und bei 613 K für sechs Tage getempert. Dieser Schritt wurde unternommen, um überschüssige  $\text{CuX}$ -Verbindungen durch Sublimation abzutrennen (siehe Abbildung 7.1 gelber Bereich).



**Abbildung 7.1.:** Phasenbildung nach dem Tempern bei 623 K eines  $\text{HgBr}_2$ :Sb:Cu Ansatzes. Die gut zu erkennende Nebenphase ( $\text{CuBr}$ ) kann mechanisch mittels eines Spatels vom Produkt abgetrennt und die Zielverbindung pulverröntgenographisch untersucht werden.

### 7.3. Einkristall- und Pulverröntgenbeugung von $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{X}_2$ ( $X = \text{Br}, \text{I}$ )

Geeignete Kristalle der Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) wurden aus den getemperten Proben selektiert und mittels Nagellack auf Kieselglasfäden fixiert. Die Qualität der Kristalle wurde mit einem *Oxford XCalibur* Einkristalldiffraktometer bestimmt und die Intensitätsdaten anschließend auf einem *Stoe IPDS II* gesammelt. Die Datensätze wurden einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Relevanten kristallographischen Daten sind in Tabelle A 54 aufgeführt. Es konnte eine Lösung in der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  (Nr. 167) gefunden werden. Die Strukturen wurden mit dem Programm *Jana2006*<sup>[41]</sup> unter Anwendung anisotroper Auslenkungsparameter für jede Lage verfeinert. Aufgrund von großen Auslenkungsparametern der X-Atome wurden Messungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt. Dazu wurden die gemessenen Kristalle auf einem *Apex II* Einkristalldiffraktometer bei 120 K ein weiteres Mal gemessen. Für die Brom-Verbindung konnte keine Phasenumwandlung detektiert werden. Bei der Iod-Verbindung hingegen kam es zu einer Phasenumwandlung, die eine Ausordnung der X-Atome erwarten lassen.

**Tabelle 7.1.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen bei 293 K von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckhoff-Lage	Occ.( $<1$ )	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hg1	18e		$\frac{2}{3}$	0,5817(1)	0,083333	0,0471(7)
Hg2	18e		0,6191(1)	$\frac{2}{3}$	0,916667	0,0535(8)
Hg3	36f		0,48951(8)	0,7351(1)	0,25991(6)	0,0533(7)
Sb1	36f		0,5355(1)	0,9540(1)	0,01671(6)	0,0239(8)
Sb2	12c		0	0	0,0612(1)	0,0254(8)
Br1	36f		0,9679(2)	0,2055(2)	0,0073(1)	0,039(1)
Br2	36f		0,2505(3)	0,8072(3)	0,0058(3)	0,137(3)
Cu1	36f	0,67(2)	0,4434(6)	0,9409(6)	0,7067(4)	0,121(7)
Br3	18e	0,66(1)	0,076(11)	0,076(1)	$\frac{3}{4}$	0,19(1)

Die mittels EDX-Analyse gefundene Zusammensetzung für  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  ergab eine Zusammensetzung von Hg:Sb:Cu:Br 29(2):25(4):12(5):34(2). Diese Zusammensetzung wurde als Startpunkt für die Verfeinerung der Zusammensetzung gewählt. Um die gemessene Zusammensetzung der Kristalle zu bestimmen, wurden die Besetzungsparameter in einer Reihe von Zyklen frei verfeinert. Die im Folgenden diskutierten Lagen sind mit ihren Koordinaten, Besetzungsfaktoren und äquivalenten Auslenkungsparameter in Tabelle 7.1 aufgeführt. Bei diesen Verfeinerungen stellte sich heraus, dass jede Hg- und Sb-Lage (Wyckhoff-Lagen 18e, 36f und 12c) im Rahmen der dreifachen Standardabweichung voll besetzt ist. Die X1- und X2-Lage (Wyckhoff-Lagen 36f) sind im Rahmen derselben Standardabweichung ebenfalls voll besetzt. Die Cu- (Wyckhoff-Lage 36f) und X3-Lage (Wyckhoff-Lage 36e) hingegen zeigen eine deutliche Unterbesetzung. Es konnten beide Lagen auf eine  $2/3$ -Besetzung verfeinert werden. Die so ermittelte Zusammensetzung von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  (theoretisches Verhältnis Hg:Sb:Cu:Br 31,6:21,1:10,5:36,8) stimmt gut mit den gemessenen EDX-Werten überein. Die Besetzung der X3-Lage spricht in diesem Fall dafür, dass es sich dabei um eine  $X_2$ -Hantel handelt. Diese rotiert auf der dreizähligen Lage und kann somit nicht genau lokalisiert werden. Im Rahmen der Strukturklärung wird davon ausgegangen, dass es sich um eine Halogenhantel handelt, da die Abstände auf X-X Bindung schließen lassen.

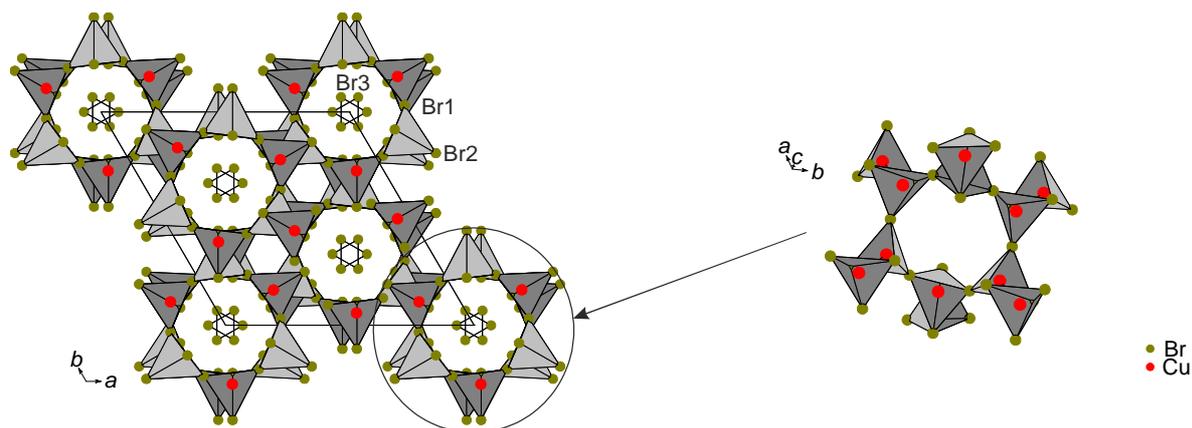
Beim Verreiben im Achatmörser von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  wurde ein bräunliches Gas beobachtet, das stechend riecht, zudem konnten Quecksilber Kugeln festgestellt werden, was auf eine Zerstörung der Verbindung unter Druck hindeutet. Um die Druckempfindlichkeit der Verbindungen zu zeigen, wurde etwas Substanz mittels einer Presse und eines

6 mm Presswerkzeuges bei einem Druck von 2 t gepresst. Auf der erhaltenen Tablette konnten kleine Quecksilberkugeln festgestellt werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass Quecksilber bei Druck aus der Probe austritt. Das anschließend aufgenommene Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung A 20 gezeigt und weist das Reflexmuster von  $\text{CuBr}^{[120]}$  und  $\text{Hg}_7\text{Sb}_4\text{Br}_6^{[117]}$  auf.

Da es sich bei der dargestellten Verbindung von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) wie gezeigt um eine druckempfindliche Struktur handelt, ist es schwer, eine Röntgenpulveraufnahme zu erhalten. Die größeren Kristallite wurden leicht im Mörser zerdrückt, bis zu einer Größe von ca. 0,05 mm, und gemessen. Bei  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  wurde ein bräunliches Gas beobachtet, das stechend riecht und ein Indiz für  $\text{Br}_2$  ist. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme sind in Abbildung A 18 – A 19 gezeigt.

#### 7.4. Kristallchemie von $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$ ( $X = \text{Br}, \text{I}$ )

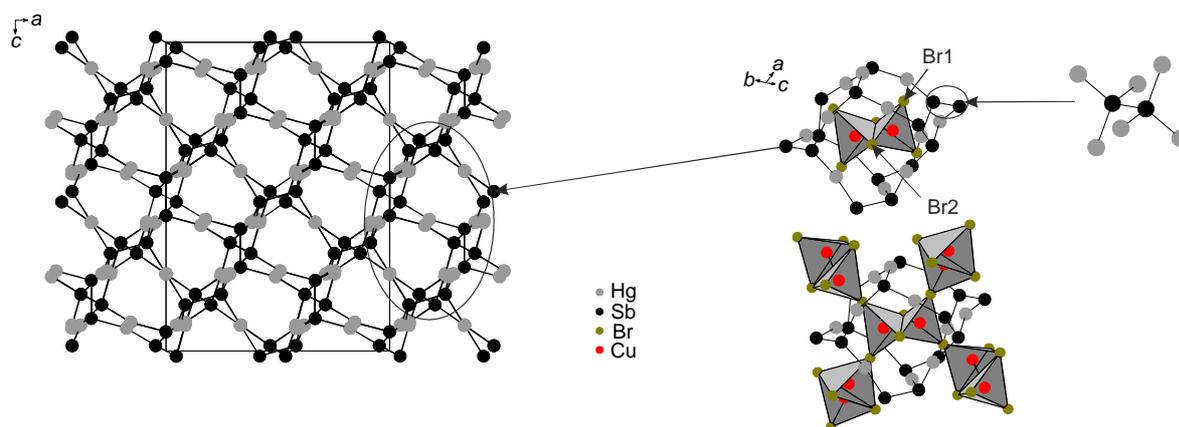
Da die beiden Verbindungen von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) isotyp zueinander sind, soll die Struktur anhand des Bromderivates diskutiert werden. Alle ermittelten Abstände ergeben sich aus einer Messung bei 293 K. Es handelt sich bei dieser Struktur um zwei interpenetrierende Netzwerke aus  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]^{2+}$ -Einheiten und  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$ -Doppeltetraedern. In Abbildung 7.2 ist das Netzwerk der Doppeltetraeder zu sehen. Dieses Netz entsteht durch sechs miteinander eckenverknüpfte Tetraeder, die in der  $a/b$ -Ebene liegen. Diese wird von der Br1-Lage realisiert. Über die Br2-Lage sind die Tetraeder wiederrum entlang der  $c$ -Achse kantenverknüpft. In der Abbildung 7.2 ist zudem die Br3-Lage eingezeichnet, welche in den entstehenden Hohlräumen der Doppeltetraeder entlang der  $c$ -Achse Platz findet. Die Abstände zwischen dem Cu- und den Br-Atomen liegen im Bereich von 2,41(1) – 2,44(1) Å für die Cu-Br1-Bindungen und 2,83(1) – 2,84(1) Å für die Cu-Br2-Bindungen. Diese Abstände sind ähnlich zu denen in  $\text{CuBr}_2$ , bei der die Abstände der ersten Koordinationssphäre bei 2,414(3) Å liegen<sup>[121]</sup> oder wie in  $\text{CuBr}$ , bei der Kupfer ebenfalls tetraedrisch von Brom umgeben ist, bei der ein Cu-Br-Abstand von 2,487(2) Å realisiert wird.<sup>[120]</sup>



**Abbildung 7.2.:** Anionennetzwerk bestehend aus  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$  (rechts) der Br-1 und Br-2-Lage sowie die Br-3-Lage (links) von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$ .

Der Cu-Cu-Abstand bei den Doppeltetraedern liegt bei  $2,72(1) \text{ \AA}$ , welcher etwas länger ist, als in elementarem Kupfer ( $2,546 \text{ \AA}$ ).<sup>[122]</sup> Der Abstand ist aber vergleichbar mit dem in CuBr ( $2,786 \text{ \AA}$ ), welches im PbO-Strukturtyp kristallisiert und nur bei hohem Druck realisiert wird.<sup>[123]</sup> Es fällt auf, dass die entsprechenden Abstände nur in Hochdruckmodifikationen des Kupferbromids aufzufinden sind. Hieraus kann ein interner Druck, der durch das  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]^{2+}$  Netzwerk aufgebaut wird und auf die  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$  Teilstruktur wirkt, abgeleitet werden.

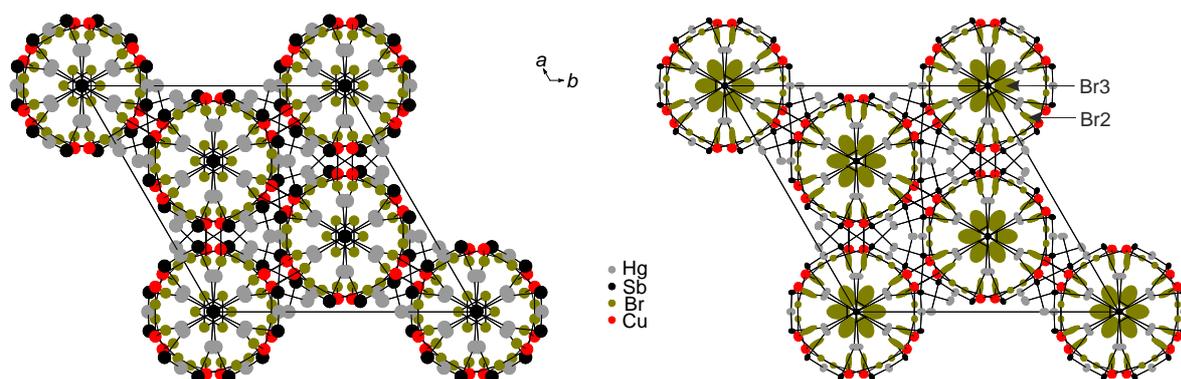
In Abbildung 7.3 ist das Kationennetzwerk von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  gezeigt.



**Abbildung 7.3.:** Kationennetzwerk bestehend aus  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]^{2+}$  der Hg1-3 und Sb1- und Sb2-Lage (rechts). Resultierender Käfig aus Hg und Sb mit eingelagertem Doppeltetraeder  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$  (mitte) und die eckenverknüpften Tetraeder sowie das Hg-Sb-Netz entlang der *b*-Achse in einer Elementarzelle (links).

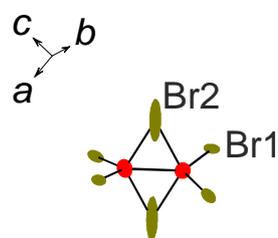
Das Kationennetzwerk der Verbindung von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  setzt sich aus  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]^{2+}$ -Einheiten zusammen.  $\text{Sb}_2$  bildet eine Hantel mit einer Bindungslänge von  $2,741(4) \text{ \AA}$  aus. An jedes Sb-Atom binden jeweils drei Hg-Atome mit Abständen zwischen  $2,632(2) - 2,644(2) \text{ \AA}$  (für die Bindungen zwischen Sb1 und Hg1–3). Sb2 hingegen ist nur an die Hg3-Lage gebunden, bei der ein Abstand von  $2,628(2) \text{ \AA}$  realisiert wird. Die Hg-Atome entlang einer Sb-Hantel sind gestaffelt angeordnet. Wenn man davon ausgeht, dass Antimon maximal 3- geladen sein kann und man aufgrund des Umstandes, dass eine Bindung zwischen den Sb-Atomen existiert, kommt man formal auf die Ladung dieser Hantel von  $[\text{Sb}_2]^{4-}$ . Wenn man weiter davon ausgeht, dass das Quecksilber in diesem Fall 2+ geladen ist und man es zusammen mit der Antimonhantel betrachtet, erhält man das Fragment  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]^{2+}$ . Die Abstände dieses Fragmentes lassen sich gut mit den in der Literatur beschriebenen Abständen für dieses Fragment vergleichen. So liegt der Sb-Sb-Abstand bei  $2,7683 \text{ \AA}$  und der Sb-Hg-Abstand bei  $2,6511 \text{ \AA}$  in  $\text{Hg}_7\text{Sb}_4\text{Br}_6$  (auch ein  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]^{2+}$  Fragment), welches von *Shevelkov et al.* beschrieben wurde,<sup>[117]</sup> oder den Abständen von  $2,777 \text{ \AA}$  für die Sb-Sb-Bindung und die Sb-Hg-Abstände von  $2,644 \text{ \AA}$  in der von *Deiseroth et al.* vorgestellten Struktur des  $[\text{Hg}_6\text{Sb}_4][\text{InBr}_6]\text{Br}$ .<sup>[124]</sup> In der zuletzt genannten Verbindung bilden die  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]^{2+}$ -Fragmente, genauso wie in der hier diskutierten Struktur des  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$ , einen verzerrt würfelförmigen Käfig aus. Jede Fläche dieses Würfels wird dabei von sechs Sb- und vier Hg-Atomen gebildet. Wie in Abbildung 7.3 (mitte) zu sehen ist, kommt in einem dieser Würfel ein Doppeltetraeder des  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$  zu liegen. Zudem ist in der Abbildung die dreidimensionale Verknüpfung der nächsten  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$  Doppeltetraeder dargestellt. Die verzerrten Würfel sind flächenverknüpft, wodurch sich ein dreidimensionaler Aufbau, wie in Abbildung 7.3 (links) dargestellt, ergibt. Der entstehende Hohlraum in diesen Würfeln bietet dem Kupferbromid aber so wenig Platz, dass dieses nur die Abstände der Hochdruckmodifikation aufweisen kann. So kann davon gesprochen werden, dass das Hg-Sb-Netz einen Druck auf das Anionennetzwerk ausübt.

Aus diesen zwei verschiedenen dreidimensionalen Netzwerken aus  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]^{2+}$  und  $[\text{CuBr}_3]^{2-}$  ergibt sich dann die Struktur in Abbildung 7.4.



**Abbildung 7.4.:** Übersicht der  $[Hg_3Sb_2]_4[CuBr_3]_4Br_2$  Struktur entlang der  $c$ -Achse (links). Blick entlang der  $c$ -Achse (rechts) mit anisotropen Auslenkungsparametern bei 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie in der Abbildung 7.4 zu sehen ist, weichen die Auslenkungsparameter der Br2- und Br3-Lage von denen der anderen Lagen ab. Bei der Br2-Lage handelt es sich um die Kantenverknüpfung der Doppeltetraeder wie in Abbildung 7.5 gezeigt, so dass diese Lage entweder zum einen, zum anderen oder zu beiden Tetraedern gehört, wodurch es zu unterschiedlichen Abständen kommt und somit einen größeren gemittelten Aufenthaltsbereich aufzeigt. Das liegt daran, dass die Cu-Lage zu 66% besetzt ist.



**Abbildung 7.5.:** Doppeltetraeder aus Kupferbromid mit anisotropen Auslenkungsparametern bei 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Br3-Lage hingegen ist eine Br<sub>2</sub>-Hantel. Da diese Lage auf einer dreizähligen Symmetrie liegt ist davon auszugehen, dass diese Hantel um die dreizählige Achse rotiert, so dass die Lage formal nur zu 66% besetzt sein kann. Der frei verfeinerte Besetzungsparameter für diese Lage liegt bei 66%, was diese Annahme unterstützt. Aufgrund der dreizähligen Symmetrie muss das Atom an drei Punkten in der Elementarzelle vorkommen. Wenn eine Hantel auf diesen drei Punkten rotiert, können also nur 66% besetzt sein. Zudem spricht für diese Annahme, dass beim Vermahlen der Substanz bräunliche Gase und ein stechender

Geruch festgestellt wurde, was auf elementares Brom schließen lässt. Darüber hinaus stimmt der Abstand dieser Br-Atome, der bei 2,23(2) Å liegt (Messtemperatur 120 K), gut mit einer Br-Br Bindung in  $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]^{2-}$  von 2,29 – 2,34 Å überein.<sup>[125]</sup> Dieser Abstand liegt zudem im Bereich von elementarem (festem) Brom, der bei 2,268 Å in einer Schicht und bei 4,480 Å zwischen den Schichten (Messtemperatur 123 K)<sup>[126]</sup> liegt. Der gemessene Kristall wurde an drei Punkten mittels EDX-Analyse untersucht und ein Mittelwert aus diesen Messungen gebildet. Die theoretische Zusammensetzung für  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  liegt bei 31,6 (Hg) : 21,1 (Sb) : 10,5 (Cu) : 36,8 (Br). Die gemessene Zusammensetzung ist Hg:Sb:Cu:Br 29(2) : 25(4) : 12(5) : 34(2) und stimmen somit gut mit den errechneten Werten überein.

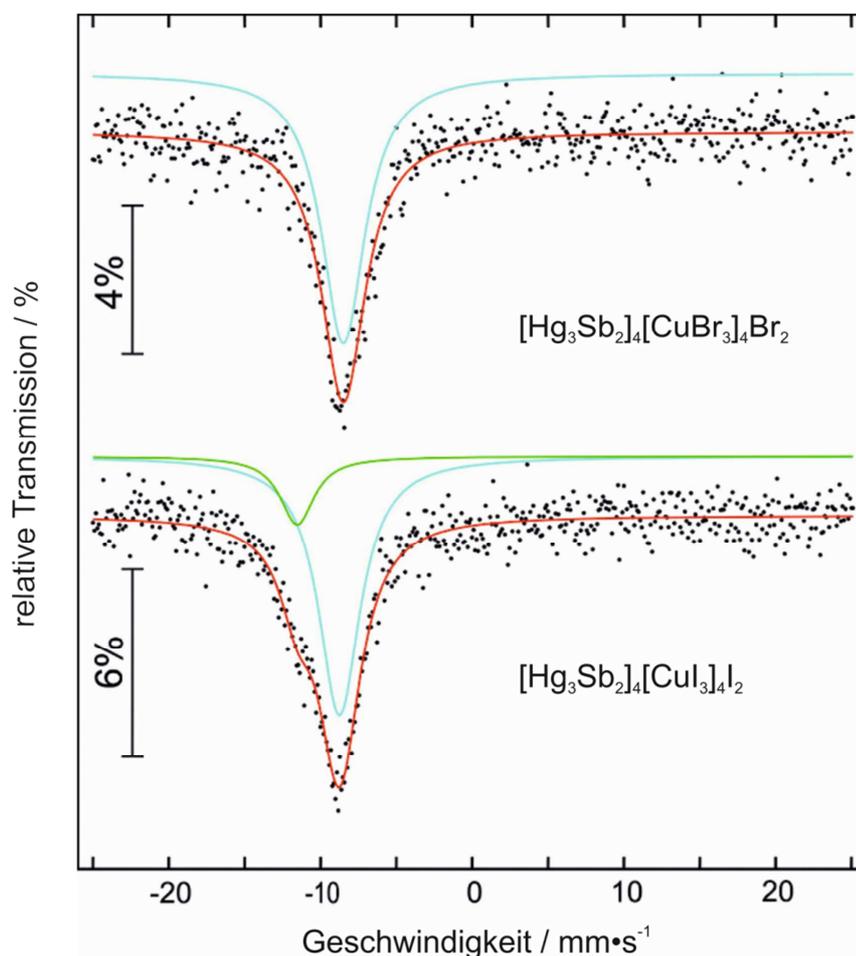
Bei der Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$  liegen die Abstände zwischen den entsprechenden Cu und I1- und I2-Lage für die Doppeltetraeder zwischen 2,654(5) Å und 2,803(7) Å. Diese liegen in dem Bereich vom CuI (2,572 Å), bei dem Kupfer tetraedrisch von Iod umgeben ist.<sup>[127]</sup> Für die I<sub>2</sub>-Hantel liegt der Abstand bei 1,35(7) Å zwischen der I3-Lage welche die analoge Lage zu der entsprechenden Brom-Lage in  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  ist. Dieser Abstand wäre für eine Iod-Iod-Bindung zu kurz. Da die I3-Lage aber einen Abstand von 3,59(4) Å zur I2-Lage aufweist, ist davon auszugehen, dass sich hier bei tiefen Temperaturen eine Iod-Iod-Bindung ausbildet. Eine EDX-Analyse des gemessenen Kristalls war nicht möglich, da sich dieser optisch verändert hatte, was auf Zersetzung der Verbindung im Elektronenmikroskop hindeutet.

Somit lässt sich sagen, dass beide Verbindungen,  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) isostrukturell sind. Es sollte Ramanspektroskopie an den gemessenen Kristallen durchgeführt werden, um zu bestätigen, dass es sich bei der X3-Lage um eine Halogenidhantel handelt.

## 7.5. <sup>121</sup>Sb-Mößbauer-Spektroskopie der Verbindungen $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$ ( $X = \text{Br}, \text{I}$ )

Um festzustellen, ob in den gemessenen Einkristallen die vermutete  $\text{Sb}_2^{4-}$ -Hantel enthalten ist, wurden die dargestellten Verbindungen, im Arbeitskreis von *Prof. Pöttgen* durch den wissenschaftlichen Mitarbeiter *Dipl. Chem. Florian Winter*, mittels <sup>121</sup>Sb-Mößbauer-Spektroskopie auf die chemische Verschiebung des Antimons hin untersucht. In Abbildung 7.6 ist das gemessene Spektrum der Verbindung  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  und deren gefittete Kurve im oberen Teil der Abbildung zu sehen. Im unteren Teil der Abbildung sind die beiden gefitteten Kurven zu den gemessenen Daten von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$  dargestellt. Aus

den gefitteten Kurven können die Mößbauerspektroskopischen Daten wie Isomerieverschiebung abgelesen werden.



**Abbildung 7.6.:**  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauerspektren der Verbindungen  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  (oben) und  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$  (unten). Durch die farbigen Kurven (blau für Antimon und grün für die Verunreinigung) sind die beiden Spektren angepasst.

Es wird für beide Verbindungen eine Isomerieverschiebung in Richtung der negativen Geschwindigkeiten festgestellt. Die Isomerieverschiebung von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$  liegt bei  $\delta = -8,75(4) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und somit etwas niedriger als die von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  welche bei  $\delta = -8,49(3) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  liegt. Der Grund hierfür ist, dass Iod im Gegensatz zu Brom mehr Elektronen besitzt und somit eine größere Abschirmung erfolgt. Dies führt zu einer Verringerung der s-Elektronendichte am Antimon, welche eine Verschiebung zu niedrigeren Werten zu Folge hat. Die Verschiebungen liegen im Bereich von GaSb ( $\delta = -8,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[128]</sup> oder CdSb ( $\delta = -8,6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[129]</sup>, und somit auf eine negative Oxidationsstufe hinweisen welche bei einer  $[\text{Sb}_2]^{4-}$ -Hantel zu erwarten ist.

Bei dem Fitten der Kurven wurden die Parameter für die Quadrupolaufspaltung auf 0 festgesetzt. Da es sich nur um ein Peak handelt, müssen die chemischen Umgebungen der beiden Antimonlagen (Wyckhoff-Lagen *36f* und *12c*) relativ identisch sein.

Bei der Messung von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$  kann zudem eine Verunreinigung bei  $\delta = -11,5(1) \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  festgestellt werden. Diese könnte durch Antimon, welches bei  $\delta = -11,6 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[130]</sup> oder durch  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  hervorgerufen werden, welches bei  $\delta = -11,4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[131]</sup> einen Peak zeigt. Es handelt sich bei der Verunreinigung wahrscheinlich um Antimon. Die zugehörigen Linienbreiten sind in Tabelle A 64 aufgeführt. Es kann also mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, dass die Wyckhoff-Lage *18e* eine Antimonlage darstellt, da ein weiterer Peak in diesem Experiment auftreten müsste.

## 8. Darstellung und Charakterisierung von nanopartikulärem „ZnO@N“ mittels SCM (Solution Combustion Method)

### 8.1. Stand der Forschung

ZnO ist eine Verbindung die immer wieder im Fokus der Forschung stand.<sup>[132]</sup> Das liegt daran, dass es sich um ein II<sup>b</sup>-VI halbleitendes Material handelt. ZnO kristallisiert hexagonal im Wurtzit-Typ. Bei reinem ZnO handelt es sich, in grob kristalliner Form, um ein farbloses Pulver. Es besitzt anti-bakterielle Eigenschaften, weshalb es unter anderem als Farbzusatz, z. B. im Schiffsbau, zum Einsatz kommt.<sup>[38]</sup> Es liegen Untersuchungen zu dem katalytischem Verhalten von ZnO vor.<sup>[133]</sup> Ferner wird das Potential als Ersatz für GaN in LED's oder Laser-Dioden diskutiert, da es im blauen und UV-Bereich Licht emittiert.<sup>[134]</sup> Zinkoxid ist typischerweise ein n-dotierter Halbleiter. Um eine p-Dotierung zu realisieren, werden die Elemente der V. Hauptgruppe als Dopinglelemente favorisiert. Es kommen also Stickstoff, Phosphor und Arsen in Frage. Eines der am meisten untersuchten Elemente ist dabei Stickstoff, als potentieller Akzeptor auf der Sauerstoffseite<sup>[135]</sup> um aus dem n-Typ ZnO ein p-Typ ZnO Halbleiter zu realisieren. Dies liegt daran, dass Stickstoff den selben Ionenradius wie Sauerstoff besitzt.<sup>[135]</sup> Es gibt aber auch Arbeiten, die zu dem Schluss kommen, dass Stickstoff dafür nicht gut geeignet ist. *Liu et al.* konnten zeigen, dass Stickstoffdotiertes ZnO keine Verbesserung der Photolumineszenz zeigt.<sup>[136]</sup> Die Autoren postulieren dass Stickstoff einen schlechten Akzeptor darstellt, da sie bei magnetischen Messungen kein ferromagnetisches Verhalten gefunden haben, was aber zu erwarten wäre für einen guten Akzeptor.

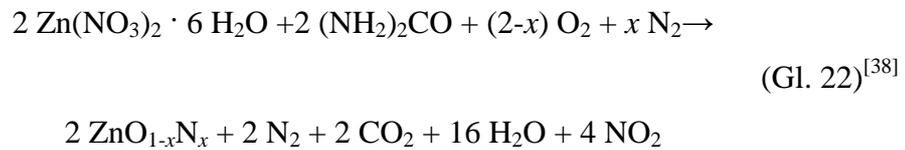
Eine der offene Fragen zum ZnO ist, warum es je nach Syntheseweg zu unterschiedlichen Farben von fahl gelb über orange zu rot übergeht. *Halliburton et al.* konnten bei einem Zinküberschuss und hohen Temperaturen rotes Zinkoxid herstellen.<sup>[137]</sup> *Mapa und Gopinath* stellten 2009 eine Synthesemethode zur Herstellung von stickstoffdotiertem ZnO vor. Dabei benutzten sie als Stickstoffquelle Harnstoff, um dieses mit Zinknitrat zur Reaktion zu bringen.<sup>[38]</sup> Sie erhielten nanokristallines ZnO<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> (N ≤ 0,15) und konnten eine Konzentration von 15% an Stickstoff im Gesamtmaterial nachweisen.

In diesem Kapitel soll das von *Mapa und Gopinath* postulierte ZnO@N reproduziert werden. Die Autoren sagen, dass es mit steigendem Stickstoffgehalt eine Verschiebung der Reflexe zu höheren 2θ Winkeln kommt. Dies führt zu einer Abnahme (Stickstoffgehalt von

15%) der Zellachsen  $a$  von 3,2511 Å auf 3,2323 Å und  $c$  von 5,2007 Å auf 5,1784 Å. Diese angegebenen Zellparameter sind im Bereich der Zellachsen welche für ZnO bereits vorgestellt wurden. Die für die  $a$ -Achse liegen zwischen 3,190(3) Å<sup>[138]</sup> und 3,351 Å<sup>[139]</sup>, die für die  $c$ -Achse liegen zwischen 5,1027(4) Å<sup>[138]</sup> und 5,258(1) Å.<sup>[140]</sup> Über die Zellachsen kann also keine genaue Aussage für den Einbau von Stickstoff in ZnO getroffen werden. Es ist bei der Synthese Methode also fraglich, ob es überhaupt möglich ist Oxynitride zu synthetisieren.

## 8.2. Synthese von nanopartikulärem „ZnO@N“

Die Synthese von nanopartikulärem ZnO wurde, wie oben genannt, nach der Methode von *Mapa und Gopinath* durchgeführt.<sup>[38]</sup> Dabei werden  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  und Harnstoff in einer Gesamtmasse von ca. 15 g nach den entsprechenden Molverhältnissen eingewogen und in so wenig entsalztem Wasser wie möglich gelöst. Diese Mischung wird in einem Becherglas in einen Muffelofen bei 773 K gestellt und zur Reaktion gebracht. Nachdem das Wasser vollständig verdampft ist, entzündet sich das Reaktionsgemisch und es bleibt ein orangefarbener bis farbloser Feststoff (je nach Molverhältnissen der Ausgangssubstanzen) zurück.

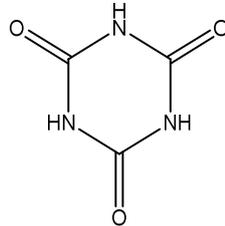


Eine Syntheseriehe von  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  zu Harnstoff wurde in den entsprechenden Molverhältnissen von 1 : 1 bis 1 : 10 angesetzt. Die von *Mapa und Gopinath* vermutete Reaktionsgleichung dieser Syntheseriehe ist in Gleichung 22 abgeändert wiedergegeben. Da sich bei den röntgenographischen Untersuchungen herausstellte, dass sich zwischen den Verhältnissen 1 : 2 und 1 : 3 eine neue Phase bildet, die sich nicht auf ZnO oder Pyrolyseprodukte des Harnstoffs zurückführen ließ, wurde eine weitere Syntheseriehe von 1 : 2,0 bis 1 : 3,0 in 0,1 Schritten durchgeführt. Diese Ansätze wurden, im Rahmen eines Forschungspraktikums, von *Vanessa Bukas* durchgeführt. Es zeigte sich, dass der Gehalt der Nebenphase bei einem Verhältnis von 1 : 2,3 am größten ist.

Um genügend Nebenprodukt zu erhalten, wurde der Ansatz siebenfach wiederholt und alle Ansätze vereinigt, so dass eine gesamt Masse von ca. 19,5 g vorlag.

Diese wurde bei 343 K in warmer HCl (20%ig) gelöst. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Raumtemperatur konnten Kristalle isoliert werden. Die isolierten Kristalle wurden an-

schließlich jeweils einer Einkristalluntersuchung, einer Pulverröntgenuntersuchung, einer Elementaranalyse, sowie einer NMR- und TGA-MS-Untersuchung unterzogen. Es handelt sich dabei um Isocyanursäure ( $C_3H_3N_3O_3$  siehe Abbildung 8.1).



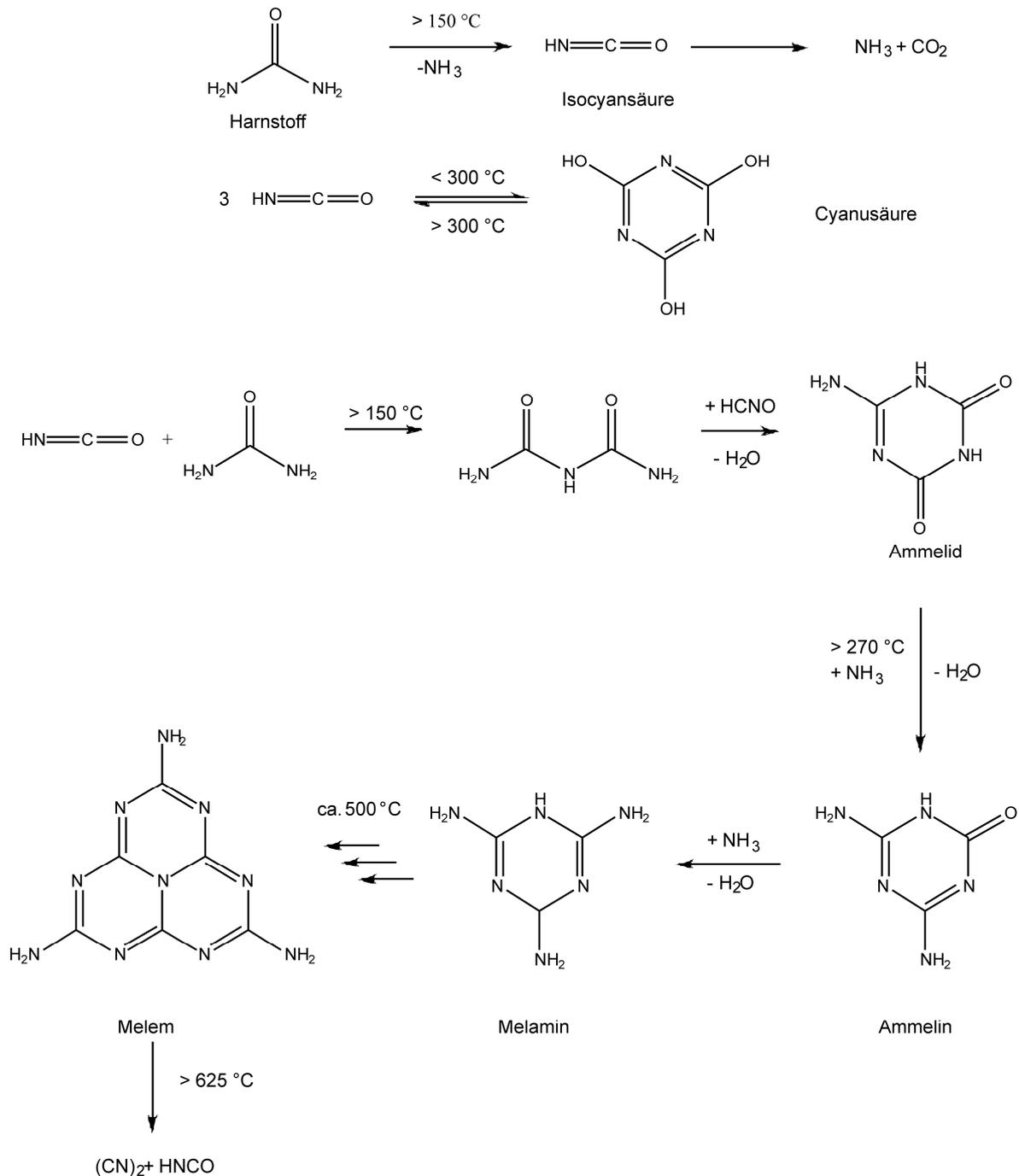
**Abbildung 8.1.:** Molekülstruktur der Isocyanursäure.

### 8.3. Mechanismus der Pyrolyse und anschließende Bildung der Isocyanursäure

Der Mechanismus der hier durchgeführten Reaktion lässt sich in zwei grundlegende Teilschritte gliedern. Zum einen in die Bildung des Zinkoxids und zum anderen in die Pyrolyse des Harnstoffs. Wie in Reaktionsgleichung 22 zu erkennen ist, ist die Bildung des Zinkoxids von *Mapa und Gopinath* <sup>[38]</sup> plausibel erklärt worden.

In Abbildung 8.2 ist ein Reaktionsmechanismus der pyrolytischen Zersetzung von Harnstoff unter Angabe der unterschiedlichen Temperaturen nach *Eichelbaum et al.* dargestellt. <sup>[141]</sup>

## 8. Darstellung und Charakterisierung von nanopartikulärem „ZnO@N“ mittels SCM



**Abbildung 8.2.:** Schematische Darstellung aller Hauptprodukte bei der pyrolytischen Zersetzung von Harnstoff. Erstellt nach *Eichelbaum et al.*<sup>[141]</sup>

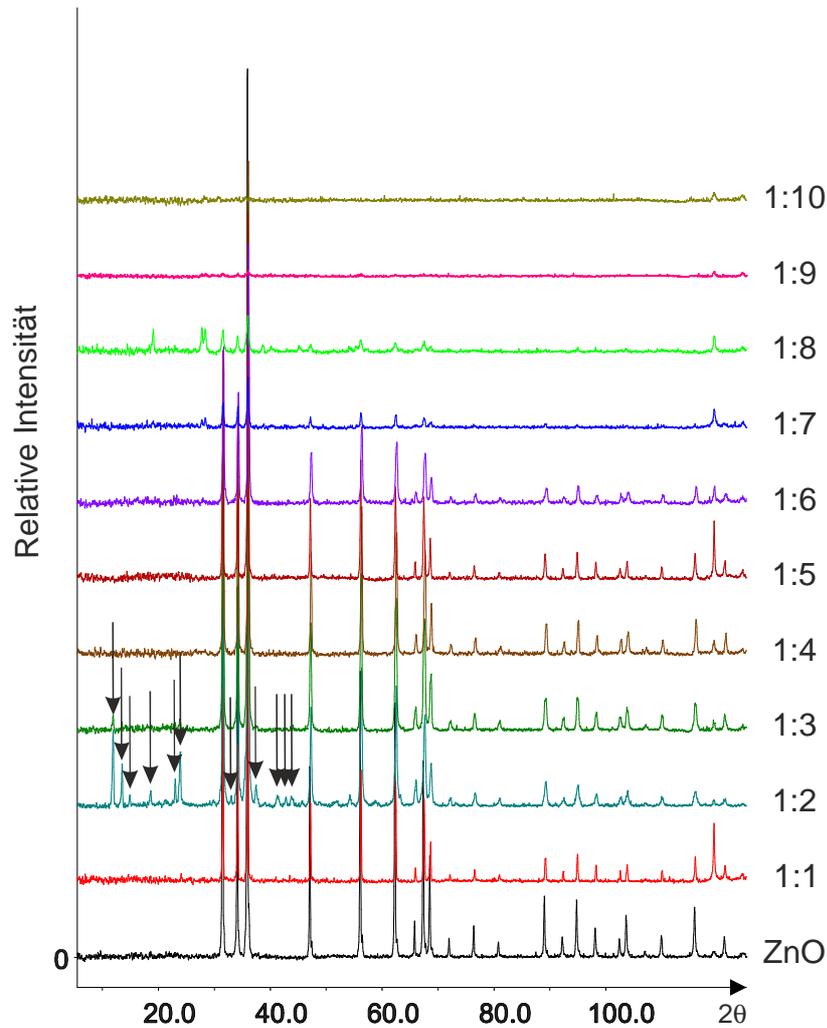
Die pyrolytische Bildung der Cyanursäure aus Harnstoff wurde von *Schaber et al.* bereits 2004 veröffentlicht. Die Autoren haben nachgewiesen, dass die pyrolytische Zersetzung von Harnstoff in vier Reaktionsschritte wie folgt eingeteilt werden kann:

1. Der erste Reaktionsschritt der pyrolytischen Zersetzung des Harnstoffs erfolgt im Temperaturfenster zwischen Raumtemperatur und 463 K. Dabei reagiert, wie aus Gleichung 22 zu entnehmen ist, der Harnstoff zu Biuret (2-Imidodicarbondiamid) und es beginnt die Bildung der Produkte Cyanursäure (1,3,5-Triazinan-2,4,6-trion) und Ammelid (6-Amino-2,4-Dihydroxy-1,3,5-Triazin).
2. Der zweite Reaktionsschritt findet im Temperaturfenster zwischen 463 – 523 K statt. Dabei zersetzt sich der Harnstoff weiter in die zuvor nachgewiesenen Produkte, d.h. das Biuret fängt an sich zu zersetzen und die Bildung von Cyanursäure und Ammelid wird favorisiert. In diesem Reaktionsbereich entstehen zwei weitere Produkte, bei denen es sich um Ammelin (4,6-Diamino-2-hydroxy-1,3,5-triazin) und Melamin (1,3,5-Triazin-2,4,6-triamin) handelt.
3. Der dritte Reaktionsschritt liegt im Temperaturbereich zwischen 523 – 633 K. Dabei sublimieren bzw. zersetzen sich die gebildeten Produkte des zweiten Reaktionsschrittes.
4. Der vierte Reaktionsschritt erfolgt im Bereich oberhalb von 633 K. In diesem Temperaturbereich kommt es zur vollständigen Zersetzung der Zwischenprodukte, so dass Melem (1,3,4,6,7,9,9b-Heptaazaphenalen-2,5,8-triamin), welches sich ab ca. 773 K bilden soll, wie es von *Eichelbaum et al.* beschrieben wurde, nicht nachgewiesen werden konnte.<sup>[141]</sup>

### 8.4. Untersuchungen der Versuchsreihen von nanopartikulärem „ZnO@N“

#### 8.4.1. Pulverröntgenographische Untersuchungen

Abbildung 8.3 zeigt die röntgenographischen Aufnahmen der Pulver einer Reihe von Zinknitrathexahydrat zu Urea im Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 10, welche bei 773 K zur Reaktion gebracht wurden. Es zeigt sich im Gegensatz zu den Untersuchungen von *Locmelis und Binnewies* aus dem Jahr 1999,<sup>[142]</sup> das die gefundenen Zellparameter  $a$  und  $c$  um bis zu 0,04 Å größer sind. Die indizierten Zellparameter der verschiedenen Einwaagen sind in Tabelle 8.1 aufgeführt. Die ab einem Verhältnis von 1 : 6 bis 1 : 10 zusätzlich auftretenden Reflexe lassen sich Zersetzungsprodukten des Harnstoffs zuordnen, auf die nicht weiter eingegangen wird.

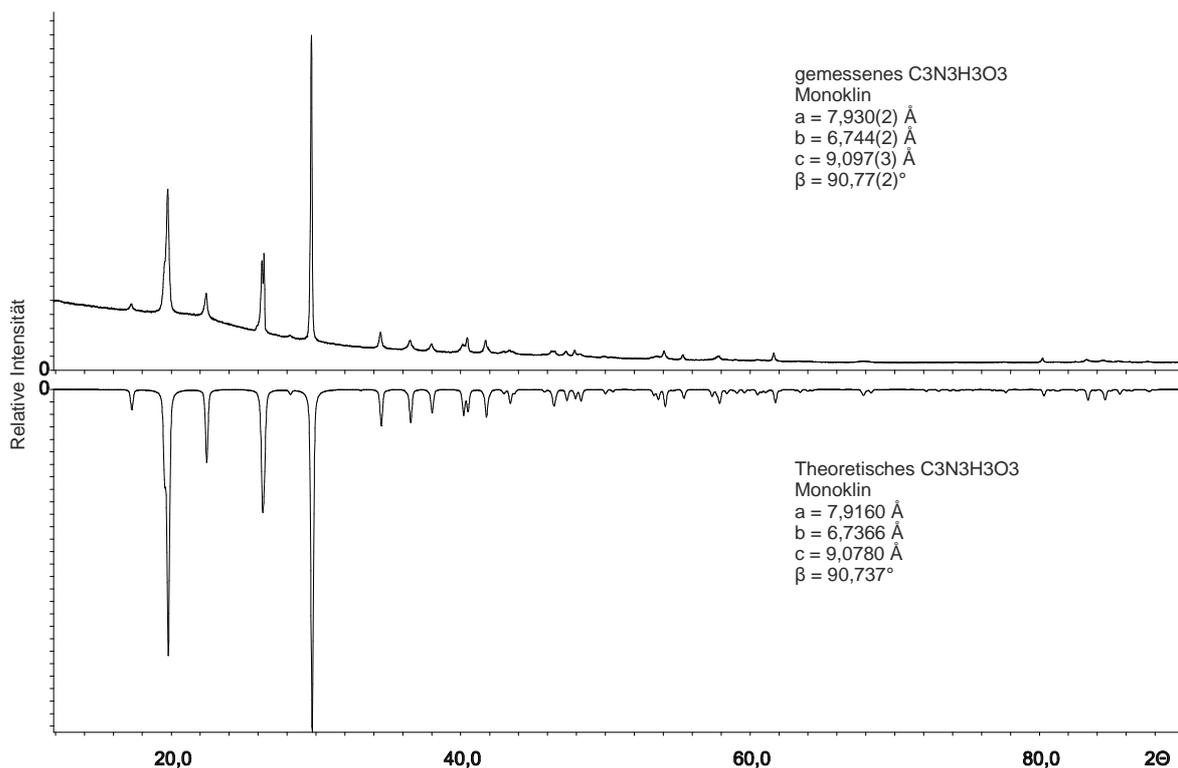


**Abbildung 8.3.:** Röntgenpulveraufnahmen von den synthetisierten Produkten in den entsprechenden molaren Verhältnissen von Zinknitratsexahydrat zu Harnstoff (im Bereich von 1 : 1 bis 1 : 10) (oben) und von theoretischem ZnO<sup>[142]</sup> (unten). Die einzelnen Aufnahmen wurden auf einem *Stoe Stadi P* mit 130° IP Detektor bei 298 K aufgenommen (Messbereich 2 – 128° 2θ, Belichtung: 9 min). Das Auftreten einer Nebenphase ist mit Pfeilen gekennzeichnet.

**Tabelle 8.1.:** Indizierte Zellparameter von ZnO, erhalten aus Ansätzen mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen von Zinknitrat hexahydrat zu Harnstoff. (Raumgruppe  $P6_3mc$ , Nr. 186). Die Daten wurden auf einem *Stoe Stadi P* mit  $130^\circ$  IP Detector bei 298 K gemessen.

Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O : Harnstoff	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
ZnO <sup>[142]</sup>	3,2492	5,2054	47,6
1:1	3,276(2)	5,252(3)	48,80(4)
1:2	3,269(1)	5,236(2)	48,44(2)
1:3	3,2640(6)	5,231(1)	48,27(1)
1:4	3,266(2)	5,238(3)	48,38(3)
1:5	3,2618(7)	5,227(2)	48,17(2)
1:6	3,270(1)	5,242(2)	48,56(3)
1:7	3,262(1)	5,223(2)	48,13(2)
1:8	3,271(3)	5,234(4)	48,49(5)
1:9	3,271(4)	5,242(6)	48,57(7)

Der Löserückstand wurde ebenfalls einer pulverröntgenographischen Untersuchung unterzogen. Es wurde ein Pulverdiffraktogramm auf *Scotch Tape* aufgenommen. Das Ergebnis ist Isocyanursäure welche als Produkt identifiziert werden konnte (siehe Abbildung 8.4).

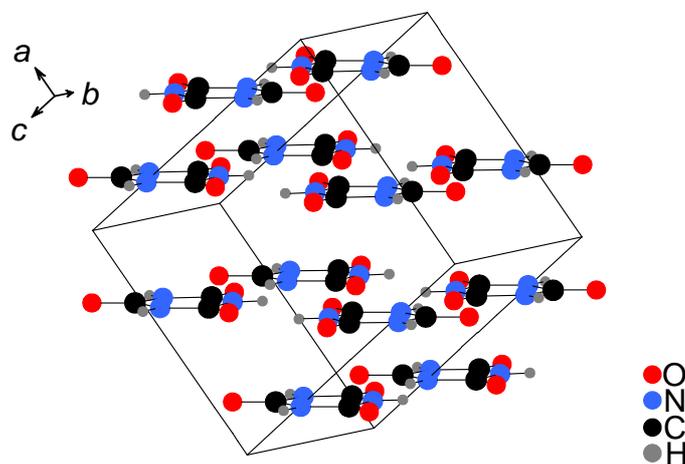


**Abbildung 8.4.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer Isocyanursäure Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von Isocyanursäure (Cu K<sub>α1</sub>-Strahlung, 0,015° Schrittweite, 10 s Belichtungszeit, 3 Ranges um 0,001° 2θ versetzt).

#### 8.4.2. Einkristallstrukturuntersuchung von Isocyanursäure

Geeignete Kristalle der Verbindung C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> wurden aus der abgekühlten HCl-Lösung selektiert und mittels Nagellack auf Kieselglasfäden fixiert. Die Qualität der Kristalle wurde mit einem *Oxford XCalibur* Einkristalldiffraktometer bestimmt. Anschließend wurden die Intensitätsdaten auf einem *Stoe IPDS II* Flächenzähler gesammelt. Der erhaltene Datensatz wurde einer numerischen Absorptionskorrektur unterzogen. Die relevanten kristallographischen Daten und Messparameter sind in Tabelle A 65 aufgeführt. Der Kristall konnte in der Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15) verfeinert werden. Die Struktur wurde mit dem Programm *Jana2006*<sup>[41]</sup> unter Anwendung anisotroper Auslenkungsparameter für die Lagen des N, O und C verfeinert. Um die Zusammensetzung der Kristalle zu bestimmen, wurden in einer Reihe von Zyklen die Besetzungsparameter für N, O und C verfeinert. Im Rahmen der zweifachen Standardabweichung sind diese Lagen voll besetzt. In einem weiteren Zyklus wurden die Wasserstoffatome in geometrisch optimierter Position mit dem in *Jana2006*<sup>[41]</sup> implementierten Funktion an jedes N-Atom verfeinert. Eine abschließende

Differenz-Fourier-Synthese ergab keine signifikanten Restelektronendichten. Die verfeinerten Lageparameter, interatomare Abstände und anisotrope Auslenkungsparameter sind in den Tabellen A 66 – 68 dargestellt. Die Kristallstruktur von Isocyanursäure ( $C_3H_3N_3O_3$ ) ist in Abbildung 8.5 gezeigt.



**Abbildung 8.5.:** Kristallstruktur der Isocyanursäure mit eingezeichneter Elementarzelle.

### 8.4.3. NMR, Elementaranalyse und TGA-MS Untersuchungen an Cyanursäure

Zur Kristallstruktur Verifizierung wurden 10,8 mg Isocyanursäure separiert und in deuteriertem Dimethylsulfoxid ( $DMSO-D_6$ ) gelöst. Es wurde eine NMR-Messung für  $^1H$ ,  $^{13}C$  und  $^{15}N$  von *Dr. Magnus Buchner* auf einem *Bruker Avance III 400* Spektrometer durchgeführt. Die NMR-Spektren der verschiedenen Kerne sind in Abbildung A 21 dargestellt. Das  $^1H$  NMR ist bei 400 MHz aufgenommen worden und zeigt eine Isomerieverschiebung  $\delta = 11,16$  ppm; das  $^{13}C$  NMR ist bei 100 MHz aufgenommen worden und zeigt eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 149,9$  ppm. Die Verschiebungen für  $^1H$  und  $^{13}C$  sind in Bezug gesetzt zu dem verwendeten Lösemittel  $DMSO-D_6$  (2,50 und 39,5 ppm)<sup>[143]</sup>. Das  $^{15}N$ -NMR wurde bei 41 MHz aufgenommen und zeigt eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 134,6$  ppm bezogen auf den externen Standard von  $CH_3NO_2$  in  $CDCl_3$ . Diese Verschiebungen sind gut mit Literaturwerten für Cyanursäure zu vergleichen. *Yamada et al.* fanden für Cyanursäure im  $^1H$ -NMR-Spektrum ( $DMSO-D_6$ ):  $\delta = 11,16$  ppm (s, NH).  $^{13}C$  NMR ( $DMSO-D_6$ ):  $\delta = 149,8$  ppm (s, CO).<sup>[144]</sup> *Damodaran et al.* zeigten annähernd die gleiche Verschiebung für die Kerne im MAS-NMR-spektrum (500 MHz):  $^2H$  NMR:  $\delta = 12,0$  ppm (H1),

10,5 ppm (H2).  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta = 151,3$  ppm (C2), 149,0 ppm (C1).  $^{15}\text{N}$  NMR:  $\delta = 135,7$  ppm (N2), 134,3 ppm (N1).<sup>[145]</sup>

Zur Elementaranalyse wurden 2,005 mg Isocyanursäure eingewogen. Für die Elemente C, H und N ergaben sich folgende Gew.-% C:H:N 27,6(3):2,3(3):35,1(3). Wenn davon ausgegangen wird, dass 35 Gew.-% Sauerstoff enthalten sind, kommt man formal auf die Summenformel  $\text{CHNO}$ , was der von Isocyanursäure entspricht.

In der TGA-MS-Messung, welche von *Jürgen Kudermann* durchgeführt wurde, kann der Zerfall der Isocyanursäure bei 686 K beobachtet werden. Die Messkurve, welche mit Argon als Trägergas gemessen wurde, sowie der Ionenstrom sind in Abbildung A 22 dargestellt. Es kommt bei dieser Temperatur zu einem kompletten Zerfall der Verbindung, so dass in der angeschlossenen MS-Einheit die erwarteten Fragmente  $\text{H}_2\text{O}$  (MZ = 18),  $\text{CONH}$  (MZ= 43) und  $\text{CON}_2\text{H}_2$  (MZ = 58) gefunden wurden.

In dem kürzlich eingereichten Artikel, der aus der Kooperation mit *Stefan Söllradl* entstand sind die Ergebnisse der Prompt Gamma Aktivierungs Analyse (PGAA) und der Raman Spektroskopie ausgewählter Ansätze nachzulesen.<sup>[111]</sup> Dabei zeigen die PGAA-Messungen das nur sehr wenig Stickstoff nachweisbar ist in einem 1:1 Ansatz und die Ramanspektren weisen neue Banden auf, die Hinweise auf Defekte in der ZnO Struktur liefern.

### 9. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, (Poly-)Antimonide zu synthetisieren und mit elektrochemischen, magnetischen und elektrischen Messungen zu charakterisieren.

Es wurden verschiedene neue (Poly-)Antimonide dargestellt, erstmals charakterisiert und mit bereits bekannten Antimoniden verglichen.

Als Synthesemethoden kamen sowohl Hochtemperatursynthesen im Lichtbogen oder Muffelofen, als auch Reaktionen nach dem Mineralisatorkonzept zum Einsatz.

Mittels Hochtemperatursynthese konnte eine Vielzahl neuer Antimonverbindungen dargestellt werden, die sich alle vom  $\text{Hf}_5\text{Sb}_9$ -Strukturtyp ableiten lassen. Diese Strukturen setzen sich aus einem Antimon-Übergangsmetall-Netzwerk und einem Zirkonium- bzw. Hafnium-Antimon-Block zusammen. Das Netzwerk lässt sich von der Siliziumteilstruktur des  $\text{ZrSiS}$ -Strukturtyps ableiten und der Block ist wie im  $\text{PbFCI}$ -Strukturtyp aufgebaut. Alle phasenrein dargestellten Proben wurden den genannten Charakterisierungsmethoden unterzogen und konnten so miteinander verglichen werden. Es konnte ein Zusammenhang zwischen dem Bindungsanteil des Antimons in dem Antimon-Übergangsmetall-Netzwerk und der Reaktivität gegenüber der Lithiuminterkallation und der Leitfähigkeit festgestellt werden. Wenn der kovalente Bindungsanteil groß ist, so zeigt sich eine gewisse Stabilität in den Zyklovoltamogrammen, wohingegen bei einem kleinen Bindungsanteil diese Stabilität nicht gewährleistet ist. Es zeigt sich also eindeutig, dass die Polyantimonide geeigneter für einen potentiellen Einsatz in Lithium-Ionen Batterien sind als die metallischen Vertreter der Antimonide. Um diese Tendenz zu verifizieren, wurden polyantimonidische Verbindungen, welche eine Antimonhantel enthalten, dargestellt. Dabei handelt es sich um markarsitartige Verbindungen. Diese weisen eine hohe spezifische Kapazität in den ersten Zyklen auf, reagieren aber unter Konversion in  $\text{Li}_3\text{Sb}$  und dem entsprechenden Übergangsmetall. Dies zeigt, dass das Netzwerk in der Antimonteilstruktur die Zyklenstabilität gewährleistet.

Versuche Antimonnetzwerke unter Verwendung der Synthesemethoden für die früheren Vertreter der V. Hauptgruppe (P, As), bei denen diese polyionische Netzwerke ausbilden, darzustellen, ergaben neue Strukturen im System  $\text{Cu-Hg-Sb-X}$  ( $\text{X} = \text{Br, I}$ ). Diese neuen Verbindungen weisen zwei sich interpenetrierende Netzwerke auf, welche im System  $\text{Hg-Sb}$ , bei denen ein Netzwerk aus  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]^{2+}$ -Einheiten enthalten ist, noch nicht nachgewiesen werden konnte.

Ein weiteres Teilprojekt dieser Arbeit war die Synthese von Stickstoff dotiertem ZnO mittels der Solution Combustion Methode (SCM). Dabei konnte das Pyrolyseprodukt des Harnstoffs, Isocyanursäure, nachgewiesen werden.

Es konnten vier neue Verbindungen des Typs  $M_3TSb_7$  ( $M = \text{Hf, Zr}; T = \text{Ni, Pd}$ ) synthetisiert und charakterisiert werden. Die  $\text{Hf}_3\text{TSb}_7$ -Verbindungen weisen bei tiefen Temperaturen pauliparamagnetisches Verhalten auf, wohingegen  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$  diamagnetisches Verhalten zeigt. Bei  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$  konnte eine supraleitende Verbindung mit einer Sprungtemperatur von 10,9 K festgestellt werden, die eine Volumensupraleitung von 2% des untersuchten Materials ausmacht. Im Falle von  $\text{Zr}_3\text{TSb}_7$  wurde zudem das elektrochemische Verhalten untersucht, wobei eine für Antimonide typische Zersetzung zu beobachten war.

Im Strukturtyp  $\text{Hf}_5\text{Sb}_9$  ist es gelungen, die Lücke im Antimonnetzwerk zu 50% mit Nickel zu füllen, sodass  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_9$  entsteht. Mit Substitution von Hafnium durch Zirkonium und durch vollständiger Füllung der Lücken im Gitter entsteht  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$ . In diesem Ansatz wurden außerdem Kristalle beobachtet, die keine vollständige Füllung aufweisen, was in einer Summenformel des Typs  $\text{Zr}_5\text{Ni}_{1-x}\text{Sb}_9$  resultiert. Daher ist davon auszugehen, dass diese Verbindung eine Phasenbreite aufweist.

Wenn  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$  mit Kupfer auf der Nickellage substituiert wird, so kommt es nicht nur zu einer Füllung sondern auch zu einer Substitution im Antimonnetzwerk zu  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$ . Diese Verbindung zeigt bis zum 20. Zyklus stabiles Zyklisieren, was über *ex situ* Röntgenpulveraufnahmen nachgewiesen werden konnte. Bei Leitfähigkeitsmessungen weist die Verbindung metallisches Verhalten auf.

$\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$  konnte reproduziert und charakterisiert werden. Durch Substitution von Kupfer mit Palladium konnte  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$  dargestellt werden. Beide Strukturen wurden mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt. Alle Atomlagen konnten isotrop verfeinert werden. Durch Substitution von Zirkonium mit Hafnium, konnte  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$  nachgewiesen werden. Dabei fällt auf, dass die Auslenkungsparameter der Palladiumlage größer sind als die aller anderen Lagen. Dies deutet auf einen Aristotyp hin, welcher sowohl die Problematik der Rietveld-Verfeinerung bei  $\text{Zr}_2\text{TSb}_3$  ( $T = \text{Cu, Pd}$ ) (Atomlagen nur isotrop verfeinert) als auch die der Einkristallverfeinerung lösen könnte.

Es wurden verschiedene binäre Antimonide in den Systemen Hf-Sb und Zr-Sb hergestellt und mittels Pulverröntgendiffraktometrie sowie magnetischen Messungen charakterisiert. Dabei fällt auf, dass es durch gezieltes Doping binärer Antimonide möglich ist supraleitende Verbindungen zu erhalten. Dies könnte auch die supraleitende Verbindung in der

Zr<sub>3</sub>NiSb<sub>7</sub> Probe erklären. In diesem Zusammenhang ist es gelungen Zr<sub>3</sub>Sb erstmals mittels Einkristallröntgenbeugung zu charakterisieren.

Es wurde versucht, aus den bereits elektrochemisch untersuchten markasitartigen Verbindungen des Antimons gemischte ternäre Varianten herzustellen und als potentiell Anodenmaterial zu testen. Dabei fällt auf, dass Cr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> eine gemischt besetzte Übergangsmetallage bilden, wohingegen Cr<sub>2</sub>Ni<sub>x</sub>Sb<sub>4-x</sub> eine gemischt besetzte Lage aus Nickel und Antimon bilden. Im Zyklovoltamogramm weist diese denselben Zersetzungsprozess in Li<sub>3</sub>Sb und elementares Übergangsmetall auf wie schon bei NiSb<sub>2</sub>.

In den Systemen Cu-Hg-Sb-X (X = Br, I) konnten zwei neue Verbindungen dargestellt werden. Diese weisen zwei sich interpenetrierende Netzwerke aus [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> und [CuX<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> (X = Br, I) auf. Dies sind die ersten Vertreter im Hg-Sb-X-System mit zwei interpenetrierenden Netzwerken. In [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]<sub>4</sub>[CuBr<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> ist es gelungen, die Position von molekularem Brom bei Raumtemperatur zu lokalisieren.

Als weitere Ansatzpunkte der Forschung auf dem Gebiet der (Poly-)Antimonide bieten sich viele Möglichkeiten. Dabei sollte zum einen geklärt werden, in wie weit es möglich ist die Lücke im Hf<sub>5</sub>Sb<sub>9</sub>-Strukturtyp mit Nickel zu füllen, als auch ob es mit weiteren Übergangsmetallen möglich ist, diese Lücke zu füllen.

Des Weiteren sollten *in situ* Röntgenpulvermessungen bei der Interkallation des Lithiums in Zr<sub>4</sub>CuSb<sub>7</sub> vorgenommen werden, um den Mechanismus genauer zu untersuchen, da die Verbindung röntgenamorph beim Beladen mit Lithium ist.

Bei den eher metallischen Vertretern der Antimonide sollte M<sub>2</sub>TSb<sub>3</sub> (M = Hf, Zr; T = Cu, Pd) weiter untersucht werden, um den jeweiligen Aristotypen zu identifizieren. Dafür bieten sich Hochtemperaturexperimente auf einem Einkristalldiffraktometer an. Anhand des Aristotypen können über Symmetriebeziehungen Rückschlüsse auf die Raumtemperaturmessung gezogen werden.

Da sowohl in dem System Zr-Ni-Sb als auch bei mit Eisen oder Kupfer gedopten binären Antimoniden supraleitende Verbindungen beobachtet wurden, sollten die binären Antimonide weiter untersucht werden und gezielt mit verschiedenen Übergangsmetallen gedopt werden.

An der gemischt besetzten Verbindung Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>Sb<sub>2</sub> sollte Mößbauer-Spektroskopie durchgeführt werden, um gemischt besetzte Antimonlage ausschließen zu können.

Die Verbindungen [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]<sub>4</sub>[CuX<sub>3</sub>]<sub>4</sub>X<sub>2</sub> (X = Br, I) sollten mittels Ramanspektroskopie am Einkristall untersucht werden, da dadurch die These der Halogenhantel bestätigt werden könnte. Zudem sollte [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]<sub>4</sub>[CuI<sub>3</sub>]<sub>4</sub>I<sub>2</sub> nochmals bei Temperaturen von 120 K mittels

Röntgenbeugung gemessen werden, um die Struktur nach der Phasenumwandlung beschreiben zu können.

Bei dem Versuch eine mit Stickstoff substituierte Variante des Zinkoxids zu synthetisieren, ist kein Stickstoff in der Struktur nachgewiesen worden. Es ist aber gelungen bei einer Solution Combustion Synthesis aus Zinknitrat und Harnstoff eine weitere Phase zu identifizieren. Dabei handelt es sich um ein Zerfallsprodukt des Harnstoffs, welches nach einer Lösung in 20%iger Salzsäure als Isocyanursäure ausgefällt werden kann. Die Struktur wurde mittels Einkristallröntgenbeugung, NMR-Spektroskopie und TGA-MS Messungen bestätigt.

## 10. Eigene Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- [I] M. Greiwe, M. Krause, O. Osters, A. Dorantes, M. Piana, T. Nilges „Zirconium transition Metal (Poly)antimonides – Syntheses, Characterization and Electrochemical Properties” *Z. Naturforsch. B* **2013**, *68b*, 979-986.
- [II] M. Greiwe, T. Nilges “Polyantimonides as anode materials in battery application” *Progress Solid State Chem.* **2014**, 10.1016/j.progsolidstchem.2014.04.012.
- [III] S. Söllradl, M. Greiwe, V. Bukas, M. Buchner, M. Widemeyer, T. Kandemir, A. Senyshyn, T. Nilges, A. Türler, R. Niwa “Urea-based solution combustion synthesis and prompt gamma activation analysis of orange colored, essentially nitrogen-free ZnO powders” *Chem. Mater.* **2014**, in Revision.
- [IV] F. Winter, R. Pöttgen, M. Greiwe, T. Nilges „Lithium Transition Metal Pnictides – Structural Chemistry, electrochemistry and Function“ *Rev. Inorg. Chem.* **2014** eingereicht
- [V] F. Baumer, A. V. Hoffmann, M. Greiwe, T. Nilges „Single crystal growth of Zr<sub>3</sub>Sb and kinetically stabilized ZrSb<sub>2</sub> via microwave synthesis” *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, eingereicht

## 11. Literaturverzeichnis

- [1] Y. F. Lomnytska, O. P. Pavliv, *Inorg. Mater.* **2007**, *43*, 608-613.
- [2] <http://www.eeg-aktuell.de/das-eeg/>, **abgerufen: 10.02.2014**.
- [3] <http://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Energiekonzept/05-kernenergie.html>, **abgerufen 10.02.2014**.
- [4] B. Legler, [http://www.future-matters.com/Future\\_Matters\\_AG/Future\\_Matters\\_Mediathek\\_3\\_files/120405\\_Energy%20Roadmap%202050\\_Legler.pdf](http://www.future-matters.com/Future_Matters_AG/Future_Matters_Mediathek_3_files/120405_Energy%20Roadmap%202050_Legler.pdf) **2012**, **abgerufen 10.02.2014**.
- [5] E. Weber, [http://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Forschung/Anlagen/te xtversion-weber.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=1](http://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Forschung/Anlagen/te xtversion-weber.pdf?__blob=publicationFile&v=1) **abgerufen 10.02.2014**.
- [6] M. Winter, [http://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Forschung/Anlagen/in terview-winter.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=1](http://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Forschung/Anlagen/in terview-winter.pdf?__blob=publicationFile&v=1) **abgerufen 10.02.2014**.
- [7] J. Yang, F. Stabler, *J. Electron. Mater.* **2011**, *40*, 812-816.
- [8] D. Aurbach, H. Teller, M. Koltypin, E. Levi, *J. Power Sources* **2003**, *119-121*, 2-7.
- [9] M. C. Stan, J. v. Zamory, S. Passerini, T. Nilges, M. Winter, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 5293-5300.
- [10] G.-A. Nazri, G. Pistoia, *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer, **20096**.
- [11] M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, C. S. Johnson, A. J. Kropf, R. Benedek, L. M. L. Franson, E. Edstrom, *J. Power Sources* **2003**, *113*, 124-130.

- [12] R. Benedek, M. M. Thackeray, *J. Power Sources* **2002**, *110*, 406-411.
- [13] Y. Qi, S. J. Harris, *J. Electrochem. Society* **2010**, *157*, A741-A747.
- [14] Y. Yang, M. Wachter, M. Winter, J. O. Besenhard, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*.
- [15] H. Zhao, C. Yin, H. Guo, W. Qiu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, *9*, A281-A284.
- [16] C.-M. Park, H.-J. Sohn, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 6367-6373.
- [17] J. T. Vaughey, J. O'Hara, M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 13-16.
- [18] L. M. L. Fransson, J. T. Vaughey, R. Benedek, K. Edström, J. O. Thomas, M. M. Thackeray, *Electrochem. Commun.* **2001**, *3*, 317-323.
- [19] C.-M. Park, H.-J. Sohn, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 47-52.
- [20] J.-O. Lee, J.-U. Seo, J. H. Song, C.-M. Park, C. K. Lee, *Electrochem. Commun.* **2013**, *28*, 71-74.
- [21] H. Gou, H. Zhao, X. Jia, J. He, W. Qiu, X. Li, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 921-926.
- [22] M. Wada, J. Yin, S. Tanase, T. Sakai, *J. Japan Inst. Metals* **2004**, *68*, 46-49.
- [23] C. Marino, M. T. Sougrati, B. Gerke, R. Pöttgen, H. Huo, M. Ménétrier, C. P. Grey, L. Monconduit, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4735-4743.
- [24] C. Marino, M. T. Sougrati, A. Darwiche, J. Fullenwarth, B. Fraise, J. C. Jumas, L. Monconduit, *J. Power Sources* **2012**, *244*, 736-741.
- [25] W. Jeitschko, R. O. Altmeyer, M. Schelk, U. C. Rodewald, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1932-1940.
- [26] J. Ackermann, A. Wold, *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, *38*, 1013-1016.
- [27] R. Alcantara, F. J. Fernández-Madrigal, P. Lavela, J. L. Tirado, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2517-2521.
- [28] X. Zhao, Y. Zhong, G. Cao, *J. Zhejiang University. Science* **2004**, *5*, 418-421.
- [29] T. K. Chattopadhyay, H. G. v. Schnering, *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, *46*, 113-116.
- [30] F. J. Fernández, P. Lavela, C. Pérez-Vicente, J. L. Tirado, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *501*, 205-209.
- [31] J. Xie, X. B. Zhao, G. S. Cao, M. J. Zhong, L. Z. Deng, *Materials Lett.* **2003**, *57*, 4673-4677.
- [32] C.-M. Park, H.-J. Sohn, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 4987-4994.
- [33] J. Xie, Y.-K. Zheng, R.-J. Pan, S.-Y. Liu, W.-T. Song, G.-S. Cao, T.-J. Zhu, X.-B. Zhao, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 4811-4821.
- [34] J. Xie, X. B. Zhao, G. S. Cao, M. J. Zhao, S. F. Su, *J. Power Sources* **2005**, *140*, 350-354.
- [35] C. Villevielle, C. M. Ionica-Bousquet, J. C. Jumas, L. Monconduit, *J. Power Sources* **2007**, *172*, 388-394.
- [36] A. Assoud, K. M. Kleinke, N. Soheilnia, H. Kleinke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5260-5262.
- [37] V. Romaka, A. Tkachuk, L. Romaka, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *64*, i47.
- [38] M. Mapa, C. S. Gopinath, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 351-359.
- [39] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6996-7023.
- [40] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transportreaktionen*, de Gruyter, Göttingen, Germany, **2011**.
- [41] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic* **2006**.
- [42] M. D. V. Petricek, L. Palatinus, *University of Praha* **2006**, *Superflip (Version 1.08)*.
- [43] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung, Vol. 7*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2011**.
- [44] L. Palatinus, *Superflip - User Manual, Version 31.08.2007.*, Online verfügbar unter: [http://superflip.fzu.cz/download/superflip\\_user\\_manual.pdf](http://superflip.fzu.cz/download/superflip_user_manual.pdf) (Stand: 28. Februar 2013).
- [45] H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, *A39*, 876 - 881.
- [46] O. 8.6.OG, *OriginLab Corporation*.
- [47] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [48] K. Funke, *Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie. Impedanzspektroskopie* **2002**, Münster: Westfälische Wilhelms-Univ., Praktikumsskript.

- [49] H. Leupolt, *ILK Dresden*.
- [50] U. Pfannenschmidt, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, *Monatsh. Chem.* **2011**, *142*, 219-224.
- [51] P. Janssen, *Diplomarbeit: Electrochemical und physical properties of solvents with ether-ester-structure for lithium-ion batteries 2012*, Westfälische Wilhelmsuniversität Münster.
- [52] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie* **2005**, *4. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 7-9.
- [53] W. E. GmbH, *Wisoft 2003 (Version 1.0.1.14)* **2003**, Stanberg.
- [54] R. A. Brand, *Normos Moessbauer Fitting Program* **2002**, Universität Duisburg.
- [55] R. L. Mößbauer, *Z. Phys.* **1985**, *151*, 124.
- [56] aH. Eckert, K. Meise-Gresch, *Mößbauer-Spektroskopie*, Praktikumsscript, Westfälische Wilhelms-Univ. Münster; bE. Fluck, W. Kerler, W. Neuwirth, *Angew. Chem.* **1963**, *11*, 461-488; cP. Güttlich, *CHIUZ* **1970**, *4*, 133-144.
- [57] T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeifer, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1707-1711.
- [58] O. Osters, T. Nilges, F. Bachhuber, F. Pielnhöfer, R. Wehrich, M. Schöneich, P. Schmidt, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3049-3052.
- [59] Y. F. Lomnytska, V. V. Berezovets, *Inorg. Mater.* **2005**, *41*, 1166-1171.
- [60] A. Brown, *Nature* **1965**, *206*, 502-503.
- [61] G. Engel, F. Krieg, G. Reif, *J. Solid State Chem.* **1975**, *15*, 117-126.
- [62] S. Brückner, G. Lusvardi, L. Menabue, M. Saladini, *Inorg. Chimi. Acta* **1995**, *236*, 209-212.
- [63] S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4028-4035.
- [64] e. Stoe WinXPow, *STOE & Cie Gmgh* **2000**, Darmstadt
- [65] [http://www.uniterra.de/rutherford/tab\\_atr.htm](http://www.uniterra.de/rutherford/tab_atr.htm).
- [66] G. Melnyk, E. Bauer, P. Rogl, R. Skolozdra, E. Seidl, *J. Alloys Compd.* **2000**, *296*, 235-242.
- [67] H. Kleinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1272-1278.
- [68] C. Villevieille, C. M. Ionica-Bousquet, A. D. Benedetti, F. Morato, J. F. Pierson, P. Simon, L. Monconduit, *Solid State Ionics* **2011**, *192*, 298.
- [69] M.-Z. Xue, Z.-W. Fu, *Electrochem. Commun.* **2006**, 1250-1256.
- [70] J. Xu, K. M. Kleinke, H. Kleinke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2367-2372.
- [71] W. Nieuwenkamp, J. M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.* **1932**, *81*, 469-473.
- [72] H. Onken, K. Vierheilig, H. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *333*, 267-279.
- [73] C. G. Robbins, H. Claus, P. A. Beck, *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *22*, 1307-1310.
- [74] K. Schubert, A. Raman, W. Rossteutscher, *Naturwissenschaften* **1964**, *51*, 506.
- [75] W. Rossteutscher, K. Schuster, *Z. Metallkd.* **1965**, *56*, 813-822.
- [76] E. Garcia, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1988**, *73*, 440-451.
- [77] H. Okamoto, *J. Phase Equil.* **1993**, *14*, 228-231.
- [78] A. V. Morozkin, I. A. Sviridov, A. V. Leonov, *J. Alloys Compd.* **2002**, *335*, 139-141.
- [79] A. V. Morozkin, *J. Alloys Compd.* **2002**, *336*, 187-189.
- [80] I. I. Bulyk, Y. B. Basaraba, A. M. Trostyanchyn, V. M. Davydov, *Mater. Sci. N. Y.* **2005**, *41*, 395-405.
- [81] N. Koblyuk, G. Melnyk, L. Romaka, O. I. Bodak, D. Fruchart, *J. Alloys and Compd.* **2001**, *317-318*, 284-286.
- [82] W. S. Kim, G. Y. Chao, *Can. Mineral.* **1991**, *29*, 401-409.
- [83] A. W. Hull, *Phys. Rev. Lett.* **1921**, *17*, 571-588.
- [84] W. S. Kim, G. Y. Chao, *Can. Mineral.* **1991**, *29*, 401-409.
- [85] M. Ellner, M. E. Boragy, *J. Alloys and Compd.* **1992**, *184*, 131-138.
- [86] J. O. Willerström, S. Rundqvist, *J. Solid State Chem.* **1981**, *39*, 128-132.
- [87] M. Morcrette, D. Larcher, J. M. Tarascon, K. Edström, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5339-5345.
- [88] S. Tan, E. Perre, T. Gustafsson, D. Brandell, *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 510-512.
- [89] C. Villevieille, C. M. Ionica-Bousquet, B. Fraise, D. Zitoun, M. Womes, J. C. Jumas, L. Monconduit, *Solid State Ionics* **2011**, *192*, 351-355.
- [90] E. Ganglberger, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **1965**, *96*, 1658-1659.

- [91] S. V. Oryshchyn, Y. B. Kuz'ma, *Inorg. Mater.* **1984**, *20*, 360-365.
- [92] G. I. Makovetskii, G. M. Shakhlevich, *Vestsi Akad. Navuk BSSR (Ser. Fiz.-Mat. Navuk)* **1980**, 5-77.
- [93] H. Haraldsen, T. Rosenqvist, F. Gronvold, *Arch. Math. Naturvidensk.* **1949**, *50*, 95-135.
- [94] N. Alsén, *Geol. Foeren. Stockholm Foerh.* **1925**, *47*, 19-72.
- [95] A. Kjekshus, P. G. Peterzens, T. Rakke, A. F. Andresen, *Acta Chem. Scand. A* **1979**, *33*, 469-480.
- [96] M. J. Buerger, *Z. Kristallogr.* **1932**, *82*, 165-187.
- [97] I. V. Chumak, V. V. Pavlyuk, G. S. Dmytriv, J. S. Damm, *J. Alloys Compd.* **2000**, *307*, 223-225.
- [98] G. A. Melnyk, D. Fruchart, L. P. Romaka, Y. V. Stadnyk, R. V. Skolozdra, J. Tobola, *J. Alloys Compd.* **1998**, *267*, L1-L3.
- [99] L. G. Akselrud, D. Fruchart, N. Koblyuk, O. Isnard, G. A. Melnyk, R. V. Skolozdra, *Int. J. Hydrogen Energy* **1999**, *24*, 899-907.
- [100] N. I. Varich, A. N. Varich, I. A. Kravtsov, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR (Ser. A)* **1973**, -84.
- [101] H. Kleinke, C. Felser, *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 330-338.
- [102] G. A. Melnyk, E. Bauer, P. Rogel, R. V. Skolozdra, E. Seidl, *J. Alloys Compd.* **2000**, *296*, 235-242.
- [103] E. I. Gladyshevskii, V. Y. Markiv, Y. B. Kuz'ma, E. E. Cherkashin, *Titanium its Alloys* **1966**, 73-75.
- [104] R. Marazza, R. Ferro, G. Rambaldi, *J. Less-Common Met.* **1975**, *39*, 341-345.
- [105] Y. Stadnyk, Y. Gorelenko, A. Tkachuk, A. Goryn, V. Davydov, O. Bodak, *J. Alloys Compd.* **2001**, *329*, 37-41.
- [106] T. Wu, W. Jiang, X. Li, Y. Zhou, L. Chen, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 103705-103701.
- [107] T. Sekimoto, K. Kurosaki, H. Mua, S. Yamanaka, *Mater. Trans.* **2005**, *46*, 1481-1484.
- [108] P. Qiu, X. Huang, X. Chen, L. Chen, *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 103703.
- [109] K. Kaczmarek, J. Pierre, J. Tobola, R. Skolozdra, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1999**, *60*, 373.
- [110] K. Kaczmarek, J. Pierre, J. Tobola, R. Skolozdra, *Magn. Mater.* **1998**, *187*, 210-216.
- [111] J. Toboła, L. Jodin, P. Pecheur, H. Scherrer, G. Venturini, B. Malaman, S. Kaprzyk, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **2001**, *64*.
- [112] B. Balke, K. Kroth, G. H. Fecher, C. Felser, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 07D115-111-113.
- [113] H. Puff, H. Gotta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *337*, 157-163.
- [114] H. Puff, H. Gotta, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *343*, 225-336.
- [115] H. Puff, H. Gotta, *Naturwissenschaften* **1964**, *51*, 535.
- [116] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 389-392.
- [117] A. V. Shevelkov, E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *J. Solid State Chem.* **1992**, *98*, 133-136.
- [118] J. Beck, S. Hedderich, U. Neisel, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 350-355.
- [119] J. Schlirf, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 47-50.
- [120] B. Amrani, T. Benmessabih, M. Tahiri, I. Chiboub, S. Hiadsi, F. Hamdache, *Physica B* **2006**, *381*, 179-186.
- [121] O. Oeckler, A. Simon, *Z. Kristallogr. (New Cryst. Struct.)* **2000**, 215-213.
- [122] W. L. Bragg, *Philos. Mag.* **1914**, *28*, 355-360.
- [123] S. Hull, D. A. Keen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1994**, *50*, 5868-5885.
- [124] H.-J. Deiseroth, J. Schlirf, C. Reiner, *J. Kristallogr. NCS* **2009**, *224*, 167-168.
- [125] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5073-5077.
- [126] B. Vonnegut, B. E. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 2459-2461.
- [127] D. A. Keen, S. Hull, *J. Phys.: Condens. Matter.* **1995**, *7*, 5793-5804.
- [128] R. A. Pruitt, S. W. Marshall, C. M. O'Donnell, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1970**, *2*, 2383.
- [129] T. A. Tumolillo, *Phys. Status Solidi A* **1973**, *17*, 315.
- [130] P. E. Lippens, *Solid State Commun.* **2000**, *113*, 399.
- [131] S. L. Ruby, G. M. Kalvius, G. B. Beard, R. E. Snyder, *Phys. Rev. Lett.* **1967**, *159*, 239.

- [132] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 041301.
- [133] a) J. Nunez, V. A. d. I. P. O'Shea, P. Jana, J. M. Coronado, D. P. Serrano, *Catal. Today* **2013**, *209*, 21-27; b) Y. Qiu, M. Yang, H. Fan, Y. Xu, Y. Shao, X. Yang, *S. Mater. Lett.* **2013**, *99*, 105-107; c) X. Zong, C. Sun, H. Yu, Z. G. Chen, Z. Xing, D. Ye, G. Q. Lu, X. Li, L. J. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4937-4942.
- [134] H. Li, L. K. Schirra, J. Shim, H. Cheun, B. Kippelen, O. L. A. Monti, J.-L. Bredas, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3044-3055.
- [135] D. C. Look, B. Clafflin, Y. I. Alivov, S. J. Park, *J. Phys. Stat. Sol. (a)* **2004**, *201*, 2203-2212.
- [136] C. M. Liu, X. Xiang, Y. Zhang, H. Q. Gu, Y. Jiang, M. Chen, X. T. Zu, *Phys. Scr.* **2011**, *83*, 045704.
- [137] L. E. Halliburton, N. C. Giles, N. Y. Garces, M. Luo, C. Xu, L. Bai, L. A. Boatner, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 172108.
- [138] H. Sowa, H. Ahsbabs, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 169-175.
- [139] L. Weber, *Z. Kristallogr.* **1922**, *57*, 398-403.
- [140] G. A. Galina, G. I. Kal'naya, S. V. Ogurtsov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **1987**, *23*, 1669-1673.
- [141] M. Eichelbaum, R. J. Farrauto, M. J. Gastaldi, *Appl. Catal., B* **2010**, *97*, 90-97.
- [142] S. Locmelis, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1578-1581.
- [143] a) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometalics* **2010**, *29*, 2176-2179; b) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [144] K. Yamada, H. Fujita, M. Kunishima, *Org. Lett.* **2012**, *14* (19), 5026-5029.
- [145] K. Damodaran, G. J. Sanjayan, P. R. Rajamohanam, S. Ganapathy, K. N. Ganesh, *Org. Lett.* **2001**, *13* (12), 1921-1924.

## 12. Anhang

**Tabelle A 1.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus Einkristallmessungen von  $M_3TSb_7$  ( $M = \text{Hf, Zr}$ ;  $T = \text{Ni, Pd}$ ).

Verfeinerte Zusammensetzung	Zr <sub>3</sub> NiSb <sub>7</sub>	Zr <sub>3</sub> PdSb <sub>7</sub>	Hf <sub>3</sub> NiSb <sub>7</sub>	Hf <sub>3</sub> PdSb <sub>7</sub>
Kristallsystem	Orthorhombisch			
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)			
$M_r$ (g mol <sup>-1</sup> )	1184,6	1232,3	1446,4	1494,1
$a, b, c$ (Å)	$a = 17,5107(2)$ $b = 3,9239(8)$ $c = 14,3923(8)$	$a = 17,6173(5)$ $b = 3,9450(2)$ $c = 14,5176(4)$	$a = 17,3257(2)$ $b = 3,9137(8)$ $c = 14,3915(8)$	$a = 17,4412(2)$ $b = 3,9316(8)$ $c = 14,5397(8)$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	988,9(2)	1008,98(6)	975,9(2)	997,0(2)
$Z$	4			
Temperatur (K)	293	293	298	298
Diffraktometer	IPDS II	IPDS II	Oxford XCalibur	Oxford XCalibur
Strahlung Mo K <sub>α1</sub>	$\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$			
Absorptionskoeffizient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	23,57	23,01	52,59	51,39
Kristallabmessungen (mm)	0,12x0,10x0,04	0,12x0,07x0,04	0,10x0,04x0,04	0,12x0,04x0,06
Absorptions Korrektur	numerisch	numerisch	empirisch	empirisch
Berechnete Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	7,95	8,11	9,84	9,95
$F(000)$	2020	2092	2404	2476
$\Theta$ -Bereich (°)	7,3 – 54,5	3,7 – 32,0	8,9 – 41,5	9,0 – 41,5
$hkl$ Bereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-4 \leq k \leq 4$ $-18 \leq l \leq 18$	$0 \leq h \leq 26$ $0 \leq k \leq 5$ $0 \leq l \leq 21$	$-32 \leq h \leq 32$ $-7 \leq k \leq 5$ $-7 \leq l \leq 5$	$-32 \leq h \leq 31$ $-7 \leq k \leq 5$ $-26 \leq l \leq 26$
Anzahl Reflexe	23146	35501	23236	26974
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	925 (0,061)	1679 (0,023)	3551 (0,154)	3612 (0,143)
Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	863	1296	1729	1813
Daten / Parameter	925 / 68	1679 / 68	3551 / 68	3612 / 68
Goodnes of fit / $F^2$	1,40	0,80	1,03	0,93
Finale R-Werte mit $I \geq 2\sigma(I)$ $R1$ $wR2$	0,0214 0,0433	0,0152 0,0280	0,0431 0,0746	0,0381 0,0638
Finale R-Werte (alle Daten) $R1$ $wR2$	0,0269 0,0460	0,0317 0,0318	0,1176 0,0916	0,1034 0,0773
Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	3,15 / -3,09	4,89 / -4,62	6,80 / -6,86	4,62 / -5,29

**Tabelle A 2.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sb1	4c	0,02144(3)	¼	0,29775(4)	0,0106(2)
Sb2	4c	0,03743(3)	¼	0,07647(3)	0,0099(2)
Sb3	4c	0,07109(3)	¼	0,56064(4)	0,0110(2)
Sb4	4c	0,09125(3)	¼	0,82507(3)	0,0103(2)
Sb5	4c	0,22819(3)	¼	0,35399(4)	0,0112(2)
Sb6	4c	0,24790(3)	¼	0,02151(3)	0,0110(2)
Sb7	4c	0,28996(3)	¼	0,68546(4)	0,0147(2)
Zr1	4c	0,34670(5)	¼	0,19075(5)	0,0107(3)
Zr2	4c	0,37049(5)	¼	0,47074(5)	0,0098(2)
Zr3	4c	0,39238(4)	¼	0,91008(5)	0,0102(2)
Ni1	4c	0,43702(6)	¼	0,68905(6)	0,0112(3)

**Tabelle A 3.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sb1	4c	0,01938(2)	¼	0,30417(3)	0,00795(8)
Sb2	4c	0,03623(2)	¼	0,07158(3)	0,00766(8)
Sb3	4c	0,07146(2)	¼	0,56016(2)	0,00858(8)
Sb4	4c	0,09290(2)	¼	0,82411(2)	0,00814(9)
Sb5	4c	0,22794(2)	¼	0,35196(3)	0,00943(9)
Sb6	4c	0,24834(2)	¼	0,02008(2)	0,00878(8)
Sb7	4c	0,28424(2)	¼	0,68134(3)	0,0122(1)
Zr1	4c	0,34753(3)	¼	0,18932(4)	0,0079(1)
Zr2	4c	0,36951(3)	¼	0,46911(4)	0,0073(1)
Zr3	4c	0,39227(3)	¼	0,91170(4)	0,0078(1)
Pd1	4c	0,43454(3)	¼	0,69017(3)	0,00843(9)

**Tabelle A 4.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sb1	4c	0,02179(5)	¼	0,29789(6)	0,0082(2)
Sb2	4c	0,03788(5)	¼	0,07613(6)	0,0081(2)
Sb3	4c	0,07131(5)	¼	0,55997(6)	0,0091(2)
Sb4	4c	0,09293(5)	¼	0,82512(6)	0,0083(2)
Sb5	4c	0,22836(5)	¼	0,35363(6)	0,0094(2)
Sb6	4c	0,24817(5)	¼	0,02166(6)	0,0085(2)
Sb7	4c	0,28885(6)	¼	0,68451(7)	0,0120(2)
Hf1	4c	0,34724(3)	¼	0,19022(4)	0,0092(1)
Hf2	4c	0,37044(3)	¼	0,47053(4)	0,0082(1)
Hf3	4c	0,39281(3)	¼	0,91027(4)	0,0090(1)
Ni1	4c	0,4370(1)	¼	0,6894(1)	0,0090(4)

**Tabelle A 5.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sb1	4c	0,02002(4)	¼	0,30421(6)	0,0087(2)
Sb2	4c	0,03672(4)	¼	0,07145(5)	0,0084(2)
Sb3	4c	0,07174(4)	¼	0,55935(5)	0,0092(2)
Sb4	4c	0,09444(5)	¼	0,82396(5)	0,0086(2)
Sb5	4c	0,22801(5)	¼	0,35142(6)	0,0098(2)
Sb6	4c	0,24855(4)	¼	0,02008(5)	0,0093(2)
Sb7	4c	0,28305(5)	¼	0,68049(6)	0,0126(2)
Hf1	4c	0,34824(3)	¼	0,18868(4)	0,0094(1)
Hf2	4c	0,36963(3)	¼	0,46852(3)	0,0085(1)
Hf3	4c	0,39254(3)	¼	0,91198(3)	0,0090(1)
Pd1	4c	0,43465(5)	¼	0,69029(6)	0,0090(2)

**Tabelle A 6.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$  Å<sup>2</sup>) aus Einkristallmessungen von Zr<sub>3</sub>NiSb<sub>7</sub>. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1	0,0100(3)	0,0121(3)	0,0097(3)	0	-0,0013(2)	0
Sb2	0,0093(3)	0,0112(3)	0,0091(3)	0	0,0004(2)	0
Sb3	0,0119(3)	0,0114(3)	0,0097(3)	0	0,0007(2)	0
Sb4	0,0099(3)	0,0111(3)	0,0100 (3)	0	0,0001(2)	0
Sb5	0,0087(3)	0,0125(3)	0,0124(3)	0	0,0007(2)	0
Sb6	0,0087(3)	0,0133(3)	0,0110(3)	0	-0,0007(2)	0
Sb7	0,0099(3)	0,0132(4)	0,0209(3)	0	0,0011(2)	0
Zr1	0,0087(4)	0,0116(5)	0,0117(4)	0	-0,0012(3)	0
Zr2	0,0089(4)	0,0102(4)	0,0102(4)	0	-0,0008(3)	0
Zr3	0,0105(4)	0,0099(4)	0,0103(4)	0	0,0008(3)	0
Ni1	0,0117(6)	0,0117(7)	0,0101(6)	0	0,0008(4)	0

**Tabelle A 7.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$  Å<sup>2</sup>) aus Einkristallmessungen von Zr<sub>3</sub>PdSb<sub>7</sub>. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1	0,0072(1)	0,0089(1)	0,0077(2)	0	-0,0005(1)	0
Sb2	0,0072(1)	0,0084(1)	0,0074(1)	0	0,0003(1)	0
Sb3	0,0089(2)	0,0093(2)	0,0076(1)	0	0,0006(1)	0
Sb4	0,0082(2)	0,0089(2)	0,0073(2)	0	0,0003(1)	0
Sb5	0,0070(1)	0,0112(2)	0,0100(2)	0	0,0002(1)	0
Sb6	0,0065(1)	0,0105(2)	0,0093(2)	0	-0,0007(1)	0
Sb7	0,0069(2)	0,0102(2)	0,0196(2)	0	0,0008(1)	0
Zr1	0,0065(2)	0,0087(2)	0,0084(2)	0	-0,0006(2)	0
Zr2	0,0061(2)	0,0079(2)	0,0079(2)	0	-0,0001(2)	0
Zr3	0,0069(2)	0,0084(2)	0,0081(2)	0	0,0005(2)	0
Pd1	0,0079(2)	0,0092(2)	0,0082(2)	0	0,0002(1)	0

**Tabelle A 8.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$  Å<sup>2</sup>) aus Einkristallmessungen von Hf<sub>3</sub>NiSb<sub>7</sub>. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1	0,0075(3)	0,0083(4)	0,0088(4)	0	-0,0006(3)	0
Sb2	0,0068(3)	0,0099(4)	0,0076(3)	0	-0,0001(3)	0
Sb3	0,0096(4)	0,0091(4)	0,0085(3)	0	0,0005(3)	0
Sb4	0,0082(4)	0,0084(4)	0,0081(4)	0	0,0000(3)	0
Sb5	0,0078(3)	0,0113(5)	0,0091(4)	0	0,0003(3)	0
Sb6	0,0067(3)	0,0100(5)	0,0088(4)	0	-0,0002(3)	0
Sb7	0,0078(4)	0,0099(5)	0,0184(4)	0	0,0020(3)	0
Hf1	0,0082(2)	0,0096(3)	0,0096(2)	0	-0,0007(2)	0
Hf2	0,0064(2)	0,0093(3)	0,0088(2)	0	0,0001(2)	0
Hf3	0,0076(2)	0,0098(3)	0,0095(2)	0	0,0003(2)	0
Ni1	0,0097(7)	0,0084(8)	0,0087(7)	0	-0,0005(6)	0

**Tabelle A 9.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$  Å<sup>2</sup>) aus Einkristallmessungen von Hf<sub>3</sub>PdSb<sub>7</sub>. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1	0,0087(3)	0,0084(3)	0,0088(3)	0	-0,0003(2)	0
Sb2	0,0082(3)	0,0091(4)	0,0079(3)	0	0,0000(2)	0
Sb3	0,0102(3)	0,0094(4)	0,0079(3)	0	0,0006(2)	0
Sb4	0,0087(3)	0,0093(4)	0,0077(3)	0	0,0004(2)	0
Sb5	0,0082(3)	0,0113(4)	0,0098(3)	0	0,0000(2)	0
Sb6	0,0077(3)	0,0107(4)	0,0096(3)	0	-0,0004(2)	0
Sb7	0,0079(3)	0,0110(4)	0,0188(4)	0	0,0008(3)	0
Hf1	0,0084(2)	0,0099(2)	0,0098(2)	0	-0,0009(2)	0
Hf2	0,0067(2)	0,0092(2)	0,0095(2)	0	0,0000(2)	0
Hf3	0,0080(2)	0,0101(2)	0,0090(2)	0	0,0005(2)	0
Pd1	0,0079(3)	0,0102(4)	0,0090(3)	0	-0,0003(3)	0

**Tabelle A 10.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom1 - Atom2		Atom1 - Atom2	
Sb1—Zr1 <sup>i</sup>	3,0641(9)	Sb4—Zr1 <sup>v</sup>	2,9609(9)
Sb1—Zr3 <sup>ii</sup>	2,9565(9)	Sb4—Zr2 <sup>iv</sup>	2,9485(8)
Sb1—Zr3 <sup>iii</sup>	2,9565(9)	Sb4—Zr2 <sup>v</sup>	2,9485(8)
Sb1—Ni1 <sup>ii</sup>	2,6126(9)	Sb4—Ni1 <sup>vi</sup>	2,708(1)
Sb1—Ni1 <sup>iii</sup>	2,6126(9)	Sb5—Zr1	3,1347(9)
Sb2—Zr2 <sup>ii</sup>	2,9605(8)	Sb5—Zr2	3,0055(9)
Sb2—Zr2 <sup>iii</sup>	2,9605(8)	Sb5—Zr3 <sup>ii</sup>	2,9930(9)
Sb2—Zr2 <sup>i</sup>	3,0011(9)	Sb5—Zr3 <sup>iii</sup>	2,9930(9)
Sb2—Ni1 <sup>ii</sup>	2,5835(9)	Sb6—Zr1	2,9877(9)
Sb2—Ni1 <sup>iii</sup>	2,5835(9)	Sb6—Zr2 <sup>ii</sup>	2,9464(9)
Sb3—Zr1 <sup>iv</sup>	3,0705(9)	Sb6—Zr2 <sup>iii</sup>	2,9464(9)
Sb3—Zr1 <sup>v</sup>	3,0705(9)	Sb6—Zr3 <sup>vii</sup>	2,9954(9)
Sb3—Zr3 <sup>ii</sup>	2,9923(9)	Sb7—Zr1 <sup>iv</sup>	3,0955(9)
Sb3—Zr3 <sup>iii</sup>	2,9923(9)	Sb7—Zr1 <sup>v</sup>	3,0955(9)
Sb3—Zr3 <sup>vi</sup>	3,1576(9)	Sb7—Ni1	2,576(1)
Sb4—Zr1 <sup>iv</sup>	2,9609(9)		

**Tabelle A 11.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

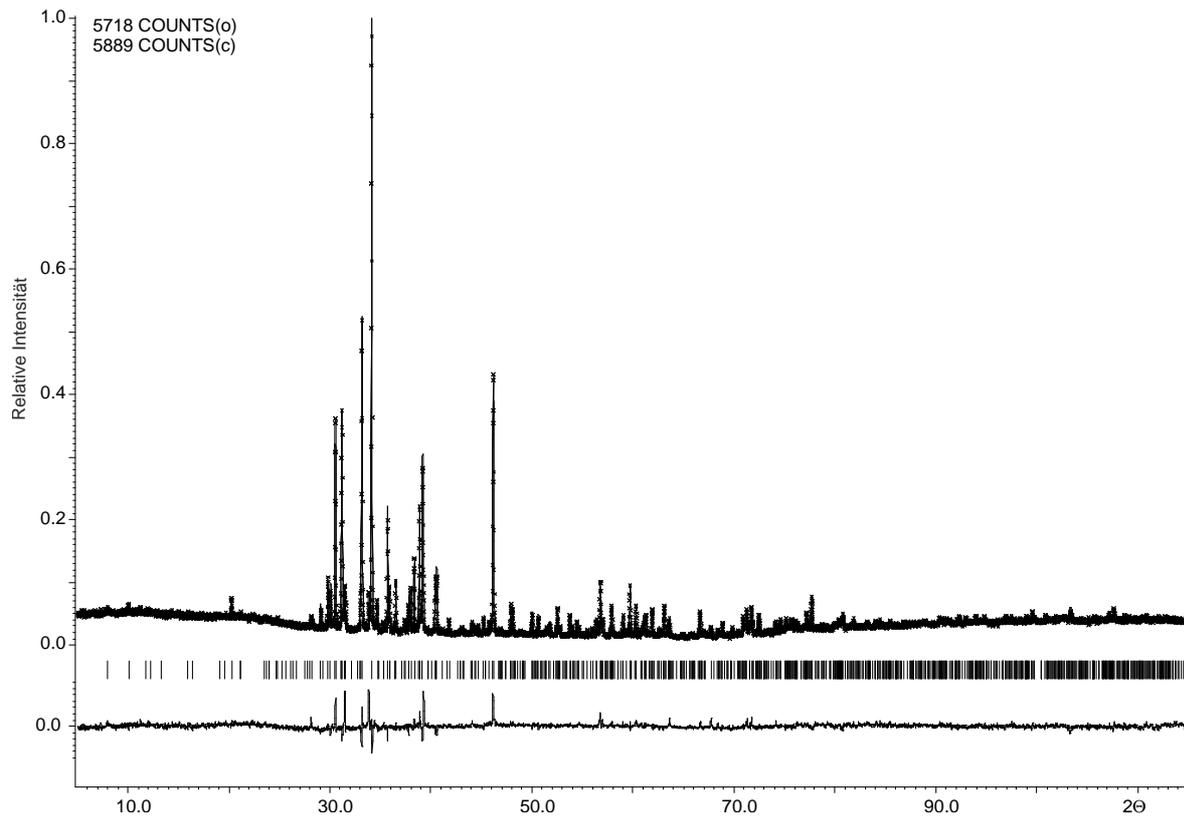
Atom1 - Atom2		Atom1 - Atom2	
Sb1—Zr1 <sup>i</sup>	3,0290(6)	Sb4—Zr1 <sup>v</sup>	2,9700(5)
Sb1—Zr3 <sup>ii</sup>	2,9580(5)	Sb4—Zr2 <sup>iv</sup>	2,9598(5)
Sb1—Zr3 <sup>iii</sup>	2,9580(5)	Sb4—Zr2 <sup>v</sup>	2,9598(5)
Sb1—Pd1 <sup>ii</sup>	2,6998(4)	Sb4—Pd1 <sup>vi</sup>	2,7976(6)
Sb1—Pd1 <sup>iii</sup>	2,6998(4)	Sb5—Zr2	3,0187(6)
Sb2—Zr2 <sup>ii</sup>	2,9768(5)	Sb5—Zr3 <sup>ii</sup>	3,0213(5)
Sb2—Zr2 <sup>iii</sup>	2,9768(5)	Sb5—Zr3 <sup>iii</sup>	3,0213(5)
Sb2—Zr2 <sup>i</sup>	2,9960(6)	Sb6—Zr1	3,0151(7)
Sb2—Pd1 <sup>ii</sup>	2,6684(4)	Sb6—Zr2 <sup>ii</sup>	2,9579(5)
Sb2—Pd1 <sup>iii</sup>	2,6684(4)	Sb6—Zr2 <sup>iii</sup>	2,9579(5)
Sb3—Zr1 <sup>iv</sup>	3,0731(5)	Sb6—Zr3 <sup>vii</sup>	2,9843(6)
Sb3—Zr1 <sup>v</sup>	3,0731(5)	Sb7—Zr1 <sup>iv</sup>	3,0485(5)
Sb3—Zr3 <sup>ii</sup>	2,9907(5)	Sb7—Zr1 <sup>v</sup>	3,0485(5)
Sb3—Zr3 <sup>iii</sup>	2,9907(5)	Sb7—Pd1	2,6509(6)
Sb4—Zr1 <sup>iv</sup>	2,9700(5)		

**Tabelle A 12.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

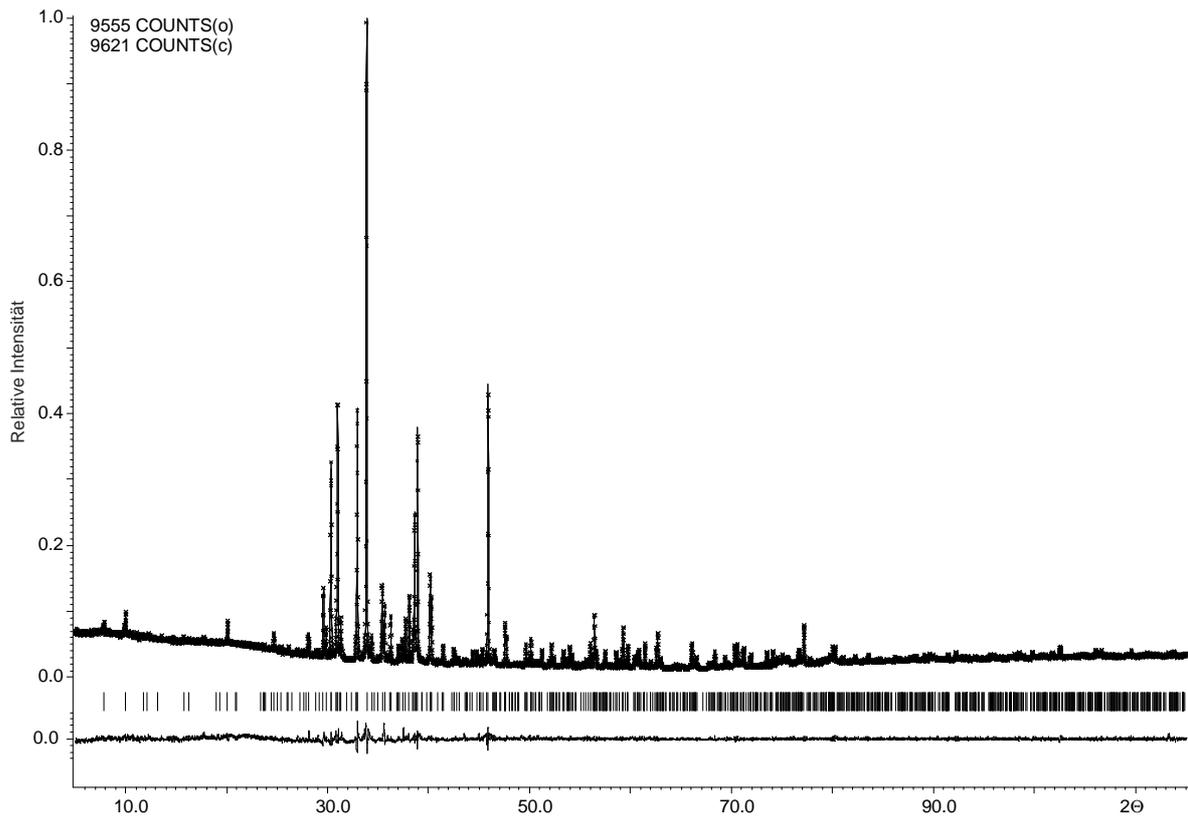
Atom1 – Atom2		Atom1 – Atom2	
Sb1—Hf1 <sup>i</sup>	3,029(1)	Sb4—Hf1 <sup>v</sup>	2,945(1)
Sb1—Hf3 <sup>ii</sup>	2,939(1)	Sb4—Hf2 <sup>iv</sup>	2,935(1)
Sb1—Hf3 <sup>iii</sup>	2,939(1)	Sb4—Hf2 <sup>v</sup>	2,935(1)
Sb1—Ni1 <sup>ii</sup>	2,603(2)	Sb4—Ni1 <sup>vi</sup>	2,709(2)
Sb1—Ni1 <sup>iii</sup>	2,603(2)	Sb5—Hf1	3,126(1)
Sb2—Hf2 <sup>ii</sup>	2,9431(9)	Sb5—Hf2	2,982(1)
Sb2—Hf2 <sup>iii</sup>	2,9431(9)	Sb5—Hf3 <sup>ii</sup>	2,984(1)
Sb2—Hf2 <sup>i</sup>	2,978(1)	Sb5—Hf3 <sup>iii</sup>	2,984(1)
Sb2—Ni1 <sup>ii</sup>	2,584(2)	Sb6—Hf1	2,972(1)
Sb2—Ni1 <sup>iii</sup>	2,584(2)	Sb6—Hf2 <sup>ii</sup>	2,9315(9)
Sb3—Hf1 <sup>iv</sup>	3,055(1)	Sb6—Hf2 <sup>iii</sup>	2,9315(9)
Sb3—Hf1 <sup>v</sup>	3,055(1)	Sb6—Hf3 <sup>vii</sup>	2,975(1)
Sb3—Hf3 <sup>ii</sup>	2,976(1)	Sb7—Hf1 <sup>iv</sup>	3,065(1)
Sb3—Hf3 <sup>iii</sup>	2,976(1)	Sb7—Hf1 <sup>v</sup>	3,065(1)
Sb3—Hf3 <sup>vi</sup>	3,122(1)	Sb7—Ni1	2,568(2)
Sb4—Hf1 <sup>iv</sup>	2,945(1)		

**Tabelle A 13.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

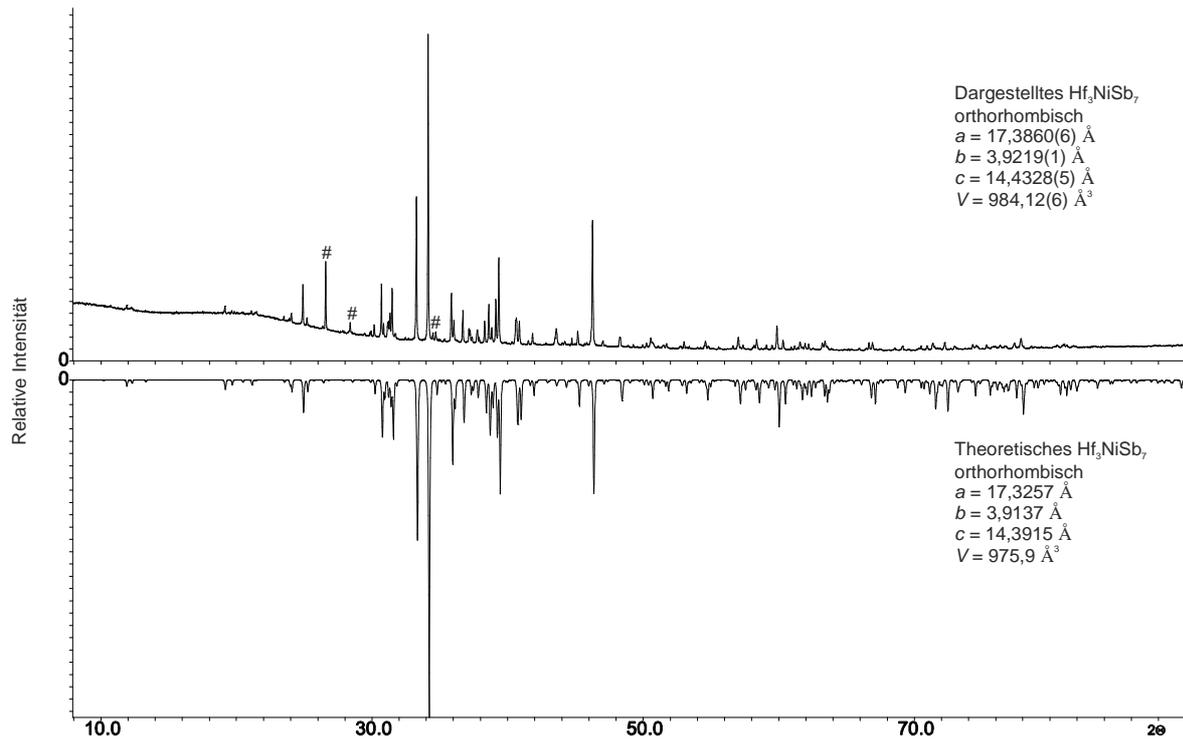
Atom1 – Atom2		Atom2 – Atom2	
Sb1—Hf1 <sup>i</sup>	2,9978(9)	Sb4—Hf1 <sup>v</sup>	2,9551(9)
Sb1—Hf3 <sup>ii</sup>	2,9403(9)	Sb4—Hf2 <sup>iv</sup>	2,9454(9)
Sb1—Hf3 <sup>iii</sup>	2,9403(9)	Sb4—Hf2 <sup>v</sup>	2,9454(9)
Sb1—Pd1 <sup>ii</sup>	2,689(1)	Sb4—Pd1 <sup>vi</sup>	2,795(1)
Sb1—Pd1 <sup>iii</sup>	2,689(1)	Sb5—Hf2	3,0000(9)
Sb2—Hf2 <sup>ii</sup>	2,9618(9)	Sb5—Hf3 <sup>ii</sup>	3,0100(9)
Sb2—Hf2 <sup>iii</sup>	2,9618(9)	Sb5—Hf3 <sup>iii</sup>	3,0100(9)
Sb2—Hf2 <sup>i</sup>	2,9716(9)	Sb6—Hf1	3,006(1)
Sb2—Pd1 <sup>ii</sup>	2,665(1)	Sb6—Hf2 <sup>ii</sup>	2,9452(9)
Sb2—Pd1 <sup>iii</sup>	2,665(1)	Sb6—Hf2 <sup>iii</sup>	2,9452(9)
Sb3—Hf1 <sup>iv</sup>	3,0574(9)	Sb6—Hf3 <sup>vii</sup>	2,9627(9)
Sb3—Hf1 <sup>v</sup>	3,0574(9)	Sb7—Hf1 <sup>iv</sup>	3,0203(9)
Sb3—Hf3 <sup>ii</sup>	2,9739(9)	Sb7—Hf1 <sup>v</sup>	3,0203(9)
Sb3—Hf3 <sup>iii</sup>	2,9739(9)	Sb7—Pd1	2,648(1)
Sb4—Hf1 <sup>iv</sup>	2,9551(9)		



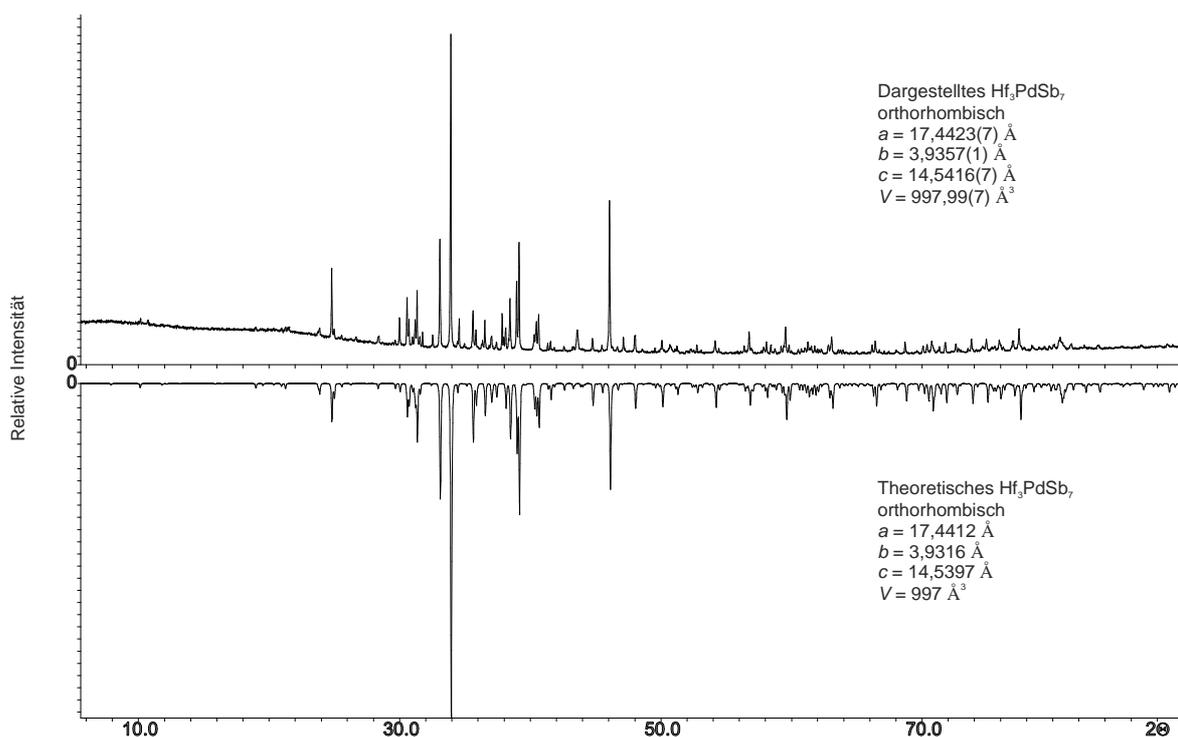
**Abbildung A 1.:** Rietveld-Plot von  $Zr_3NiSb_7$  bei 298 K (Cu  $K_{\alpha 1}$ , Messbereich  $5,015 - 115,01^\circ 2\theta$ ,  $0,1^\circ$  Schrittweite, 10 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Die Bragg-Positionen sind mit senkrechten Strichen markiert. Die unterste Linie zeigt die Differenz  $I(obs) - I(calc)$ . Die Gütefaktoren betragen  $R_p = 0,0732$ ;  $R_{wp} = 0,1002$ ;  $RI(all) = 0,1048$ ;  $wR2(all) = 0,1037$ .



**Abbildung A 2.:** Rietveld-Plot von  $Zr_3PdSb_7$  bei 298 K (Cu  $K_{\alpha 1}$ , Messbereich  $5,015 - 115,01^\circ 2\theta$ ,  $0,1^\circ$  Schrittweite, 10 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Die Bragg-Positionen sind mit senkrechten Strichen markiert. Die unterste Linie zeigt die Differenz  $I(obs) - I(calc)$ . Die Gütefaktoren betragen  $R_p = 0,0599$ ;  $R_{wp} = 0,0786$ ;  $RI(all) = 0,0977$ ;  $wR2(all) = 0,0808$ .



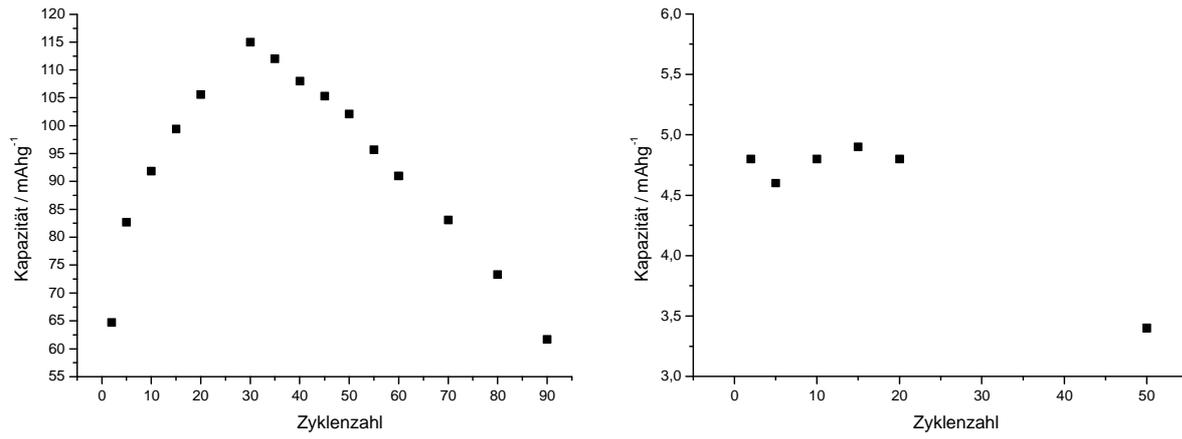
**Abbildung A 3.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer  $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$  Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $0,5^\circ$  Schrittweite, 80 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt). Fremdreflexe einer nicht identifizierten Nebenphase sind mit # gekennzeichnet.



**Abbildung A 4.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$  Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $0,5^\circ$  Schrittweite, 80 s Belichtungszeit, 4 Ranges um  $0,001^\circ 2\theta$  versetzt).

**Tabelle A 14.:** Absolute elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$  und  $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$  zwischen 324 und 443 K.

$T$ in K	$\sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ für $\text{Zr}_3\text{PdSb}_7$	$\sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ für $\text{Zr}_3\text{NiSb}_7$	$\sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ für $\text{Hf}_3\text{NiSb}_7$	$\sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ für $\text{Hf}_3\text{PdSb}_7$
324	2,84	1,43	0,69 (323)	0,78 (322)
343	2,77	1,41	0,68 (343)	0,77 (340)
364	2,73	1,39	0,68 (363)	0,76 (360)
385	2,69	1,37	0,67 (384)	0,75 (380)
405	2,65	1,35	0,66 (404)	0,74 (400)
428	2,60	1,32	0,65 (427)	0,73 (423)



**Abbildung A 5.:** Kapazität gegen die Zyklenzahl von  $Zr_3NiSb_7$  (links) und  $Zr_3PdSb_7$  (rechts).

**Tabelle A 15.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus Einkristallmessungen von  $Zr_5NiSb_9$ ,  $Hf_{10}NiSb_{18}$ ,  $Zr_{10}Ni_{1+x}Sb_{18}$  und  $Zr_4CuSb_7$ .

verfeinerte Zusammensetzung	$Zr_5NiSb_9$	$Zr_{10}Ni_{1,48(4)}Sb_{18}$	$Hf_{10}NiSb_{18}$	$Zr_4CuSb_7$
Kristallsystem	Tetragonal			
Raumgruppe	$P4/n$ (Nr. 85)			$P4bm$ (Nr. 100)
$M_r$ (g mol <sup>-1</sup> )	805,3	3195,8	4035,1	1280,7
$a, c$ (Å)	$a = 8,9230(3)$ $c = 8,7541(3)$	$a = 8,9130(3)$ $c = 8,7528(4)$	$a = 8,7846(4)$ $c = 8,6346(5)$	$a = 11,1384(4)$ $c = 8,6813(3)$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	697,00(4)	695,34(6)	666,33(6)	1077,04(7)
$Z$	2	1	1	4
Temperatur (K)	298	298	298	298
Diffraktometer	Oxford XCalibur	IPDS II	IPDS II	IPDS II
Strahlung Mo $K_{\alpha 1}$	$\lambda = 0,71073$ Å			
Absorptionskoeffizient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	21,95	22,09	57,85	23,19
Kristallabmessungen (mm)	0,06x0,04x0,04	0,06x0,02x0,02	0,06x0,06x0,05	0,40x0,27x0,02
Absorptions Korrektur	empirisch	numerisch	numerisch	numerisch
Berechnete Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	7,67	7,63	10,05	7,90
$F(000)$	1373	1359	1666	2184
$\Theta$ -Bereich (°)	9,3 – 41,4	4 – 32,1	3,3 – 32,2	4,1 – 29,6
$hkl$ Bereich	$-16 \leq h \leq 16$ $-11 \leq k \leq 16$ $-16 \leq l \leq 16$	$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-12 \leq l \leq 12$	$-8 \leq h \leq 9$ $0 \leq k \leq 13$ $0 \leq l \leq 12$	$-15 \leq h \leq 15$ $-15 \leq k \leq 13$ $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl Reflexe	18866	23910	15781	25814
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	862 (0,038)	1206(0,0697)	1156 (0,0894)	1564 (0,0976)
Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	660	945	476	1246
Daten / Parameter	862 / 38	1206 / 38	1156 / 37	1564 / 68
Goodnes of fit / $F^2$	3,15	3,93	0,79	1,31
Finale R-Werte mit $I \geq 2\sigma(I)$ $R1$ $wR2$	0,0357 0,0604	0,0834 0,1616	0,0229 0,0519	0,0322 0,0888
Finale R-Werte (alle Daten) $R1$ $wR2$	0,0469 0,0618	0,1061 0,1648	0,0568 0,0535	0,0395 0,0922
Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	3,85 / -8,77	28,77 / -12,32	3,03 / -2,72	4,64 / -3,89

**Tabelle A 16.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sb1	8g	0,72762(5)	0,08382(5)	-0,00073(6)	0,0069(1)
Sb2	2c	$\frac{1}{2}$	0	0,3833(1)	0,0141(2)
Sb3	8g	0,30521(5)	0,40395(6)	0,37583(7)	0,0130(2)
Zr1	2c	0	$\frac{1}{2}$	0,2539(1)	0,0047(3)
Zr2	8g	0,20512(9)	0,10455(8)	0,26368(9)	0,0066(2)
Ni3	2a	1	0	0	0,0304(8)

**Tabelle A 17.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{1,48(4)}\text{Sb}_{18}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	Occ. (<1)	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sb1	8g		-0,2734(1)	0,08480(9)	-0,0007(2)	0,0058(2)
Sb2	2c		$-\frac{1}{2}$	0	0,3838(3)	0,0140(5)
Sb3	8g		0,0957(1)	-0,1947(1)	0,3760(1)	0,0133(3)
Zr1	2c		$-\frac{1}{2}$	0	-0,2536(4)	0,0063(6)
Zr2	8g		-0,2054(2)	-0,1049(1)	0,2640(2)	0,0072(4)
Ni1	2a	0,74(2)	0	0	0	0,012(1)

**Tabelle A 18.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	Occ. (<1)	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hf1	2c		0	$\frac{1}{2}$	0,2443(1)	0,0066(3)
Hf2	8g		0,20537(7)	0,10454(9)	0,23390(6)	0,0070(1)
Sb1	8g		0,4171(1)	0,22814(9)	0,5015(2)	0,0077(2)
Sb2	2c		$\frac{1}{2}$	0	0,1106(3)	0,0087(4)
Sb3	8g		0,9028(2)	0,19691(11)	0,1196(1)	0,0090(2)
Ni1	2b	0,5	0	0	$\frac{1}{2}$	0,018(2)

**Tabelle A 19.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sb1	2b	½	0	0,9340(1)	0,0046(4)
Sb2	2a	0	0	0,9476(2)	0,0036(3)
Sb3	4c	0,24692(6)	0,25308(6)	0,9429(2)	0,0033(3)
Sb4	4c	0,39123(5)	0,10877(5)	0,5578(2)	0,0061(2)
Sb5	8d	1,00282(6)	0,24923(4)	0,1747(1)	0,0052(3)
Sb6	8d	0,85823(5)	0,12484(5)	0,5561(1)	0,0059(1)
Zr1	2a	1	0	0,3010(2)	0,0024(4)
Zr2	4c	0,75362(8)	0,25361(8)	0,2931(2)	0,0031(4)
Zr3	2b	½	0	0,2848(3)	0,0040(5)
Zr4	8d	0,49535(9)	0,25114(6)	0,8212(1)	0,0036(4)
Cu1	4c	0,6260(1)	0,1260(1)	0,5512(6)	0,0102(4)

**Tabelle A 20.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_5\text{NiSb}_9$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1	0,0057(2)	0,0077(2)	0,0072(2)	0,0017(2)	-0,0000(2)	0,0007(2)
Sb2	0,0142(3)	0,0142(3)	0,0140(5)	0	0	0
Sb3	0,0120(3)	0,0134(3)	0,0136(3)	-0,0018(2)	-0,0018(2)	-0,0012(2)
Zr1	0,0057(4)	0,0057(4)	0,0026(6)	0	0	0
Zr2	0,0090(3)	0,0072(3)	0,0034(3)	0,0008(2)	0,0005(2)	0,0002(2)
Ni3	0,023(1)	0,023(1)	0,045(2)	0	0	0

**Tabelle A 21.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{1,48(4)}\text{Sb}_{18}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1	0,0061(4)	0,0058(4)	0,0056(4)	0,0009(3)	-0,0001(4)	0,0009(4)
Sb2	0,0142(7)	0,0142(7)	0,014(1)	0	0	0
Sb3	0,0129(5)	0,0128(5)	0,0141(6)	0,0017(4)	0,0012(5)	-0,0017(4)
Zr1	0,0064(7)	0,0064(7)	0,006(1)	0	0	0
Zr2	0,0090(6)	0,0068(6)	0,0058(7)	0,0010(5)	0,0008(5)	0,0006(5)
Ni1	0,005(2)	0,005(2)	0,026(3)	0	0	0

**Tabelle A 22.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$  Å<sup>2</sup>) aus Einkristallmessungen von Hf<sub>10</sub>NiSb<sub>18</sub>. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hf1	0,0072(3)	0,0072(3)	0,0053(6)	0	0	0
Hf2	0,0079(3)	0,0064(3)	0,0067(2)	0,0009(3)	0,0001(3)	-0,0002(3)
Sb1	0,0065(4)	0,0094(4)	0,0072(3)	0,0004(3)	0,0009(4)	-0,0002(5)
Sb2	0,0085(6)	0,0085(6)	0,0092(11)	0	0	0
Sb3	0,0080(4)	0,0080(4)	0,0108(3)	0,0005(4)	0,0012(5)	-0,0017(4)
Ni1	0,0075(18)	0,0075(18)	0,040(5)	0	0	0

**Tabelle A 23.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$  Å<sup>2</sup>) aus Einkristallmessungen von Zr<sub>4</sub>CuSb<sub>7</sub>. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1	0,0041(4)	0,0041(4)	0,006(1)	0,0000(4)	0	0
Sb2	0,0040(4)	0,0040(4)	0,0029(6)	0	0	0
Sb3	0,0041(3)	0,0041(3)	0,0017(6)	-0,0001(2)	0,0004(3)	-0,0004(3)
Sb4	0,0063(2)	0,0063(2)	0,0055(3)	-0,0011(2)	0,0010(5)	-0,0010(5)
Sb5	0,0035(4)	0,0027(4)	0,0095(6)	0,0001(2)	0,0003(3)	0,0003(2)
Sb6	0,0070(3)	0,0054(2)	0,0053(3)	-0,0006(2)	-0,0014(7)	0,0004(4)
Zr1	0,0026(5)	0,0026(5)	0,0019(9)	0	0	0
Zr2	0,0028(4)	0,0028(4)	0,004(1)	0,0007(3)	0,0001(4)	0,0001(4)
Zr3	0,0033(5)	0,0033(5)	0,005(1)	0,0011(5)	0	0
Zr4	0,0034(6)	0,0043(6)	0,0032(9)	-0,0002(3)	0,0001(4)	-0,0002(2)
Cu1	0,0073(3)	0,0073(3)	0,016(1)	0,0009(5)	-0,001(1)	-0,001(1)

**Tabelle A 24.:** Ausgewählte interatomare Abstände d/Å aus Einkristallmessungen für Zr<sub>5</sub>NiSb<sub>9</sub>. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom1 - Atom2		Atom1 - Atom2	
Sb1—Zr1 <sup>i</sup>	3,098(1)	Sb2—Zr2 <sup>v</sup>	2,9816(9)
Sb1—Zr2 <sup>ii</sup>	2,9229(9)	Sb3—Zr1	3,0482(7)
Sb1—Zr2 <sup>iii</sup>	2,9518(9)	Sb3—Zr2	2,9831(9)
Sb1—Ni3	2,5430(5)	Sb3—Zr2 <sup>vi</sup>	2,9722(9)
Sb2—Zr2	2,9816(9)	Sb3—Zr2 <sup>v</sup>	3,0075(9)
Sb2—Zr2 <sup>ii</sup>	2,9816(9)	Sb3—Zr2 <sup>vii</sup>	3,158(1)
Sb2—Zr2 <sup>iv</sup>	2,9816(9)		

**Tabelle A 25.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{1,48(4)}\text{Sb}_{18}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

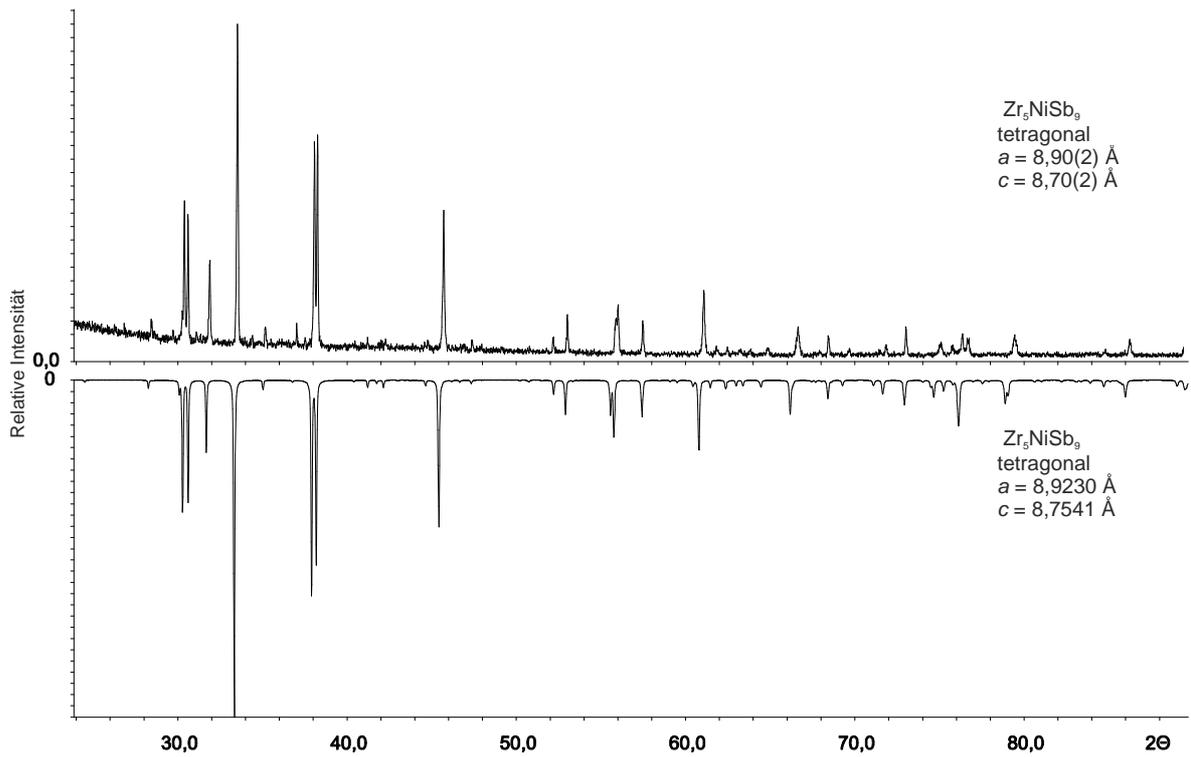
Atom1–Atom2		Atom1–Atom2	
Sb1—Zr1	3,090(3)	Sb2—Zr2 <sup>iv</sup>	2,978(2)
Sb1—Zr2	2,932(2)	Sb3—Zr1 <sup>v</sup>	3,046(2)
Sb1—Zr2 <sup>i</sup>	2,954(2)	Sb3—Zr2	2,967(2)
Sb1—Ni1	2,5517(9)	Sb3—Zr2 <sup>vi</sup>	3,008(2)
Sb2—Zr2	2,978(2)	Sb3—Zr2 <sup>vii</sup>	2,979(2)
Sb2—Zr2 <sup>ii</sup>	2,978(2)	Sb3—Zr2 <sup>viii</sup>	3,154(2)
Sb2—Zr2 <sup>iii</sup>	2,978(2)		

**Tabelle A 26.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

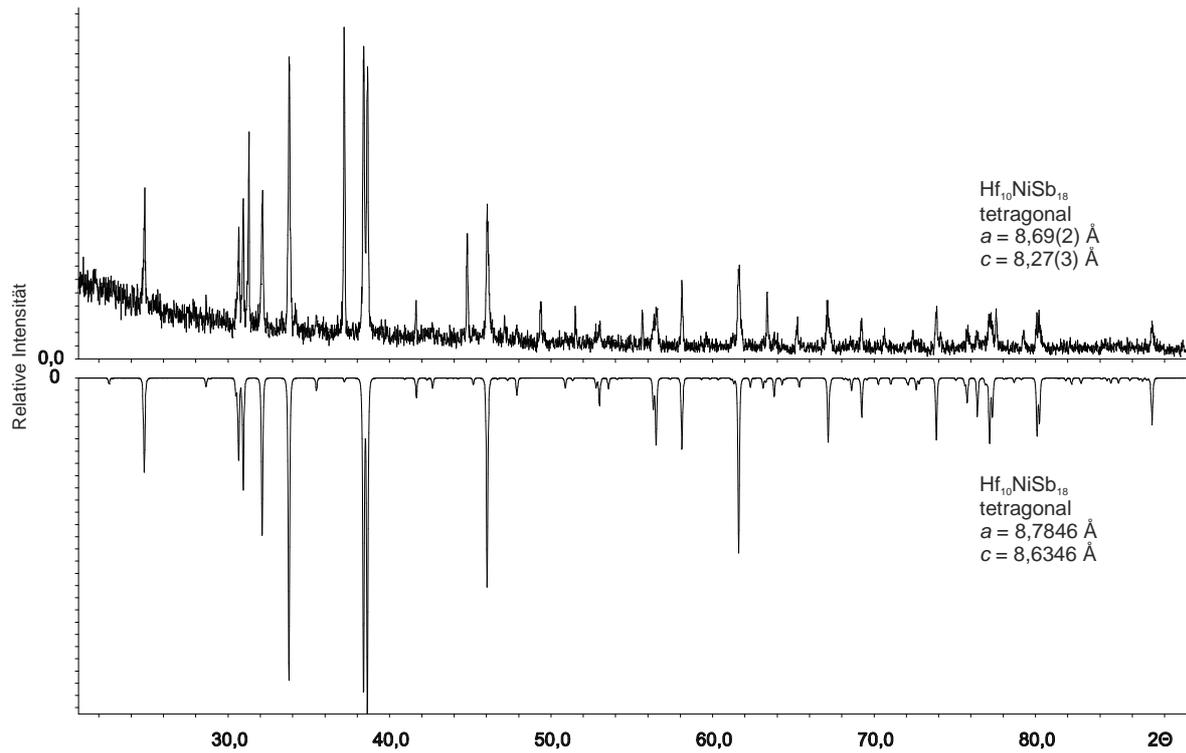
Atom1–Atom2		Atom1–Atom2	
Hf1—Sb1 <sup>i</sup>	3,060(2)	Hf2—Sb1 <sup>viii</sup>	2,897(2)
Hf1—Sb1 <sup>ii</sup>	3,060(2)	Hf2—Sb1 <sup>i</sup>	2,922(2)
Hf1—Sb1 <sup>iii</sup>	3,060(2)	Hf2—Sb2	2,945(1)
Hf1—Sb1 <sup>iv</sup>	3,060(2)	Hf2—Sb3 <sup>vi</sup>	2,949(2)
Hf1—Sb2 <sup>v</sup>	3,065(3)	Hf2—Sb3 <sup>x</sup>	2,982(1)
Hf1—Sb3 <sup>vi</sup>	2,996(1)	Hf2—Sb3 <sup>viii</sup>	2,929(2)
Hf1—Sb3 <sup>vii</sup>	2,996(1)	Hf2—Sb3 <sup>xi</sup>	3,054(1)
Hf1—Sb3 <sup>viii</sup>	2,996(1)	Sb1—Ni1 <sup>xii</sup>	2,4967(8)
Hf1—Sb3 <sup>ix</sup>	2,996(1)		

**Tabelle A 27.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_4\text{CuSb}_7$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

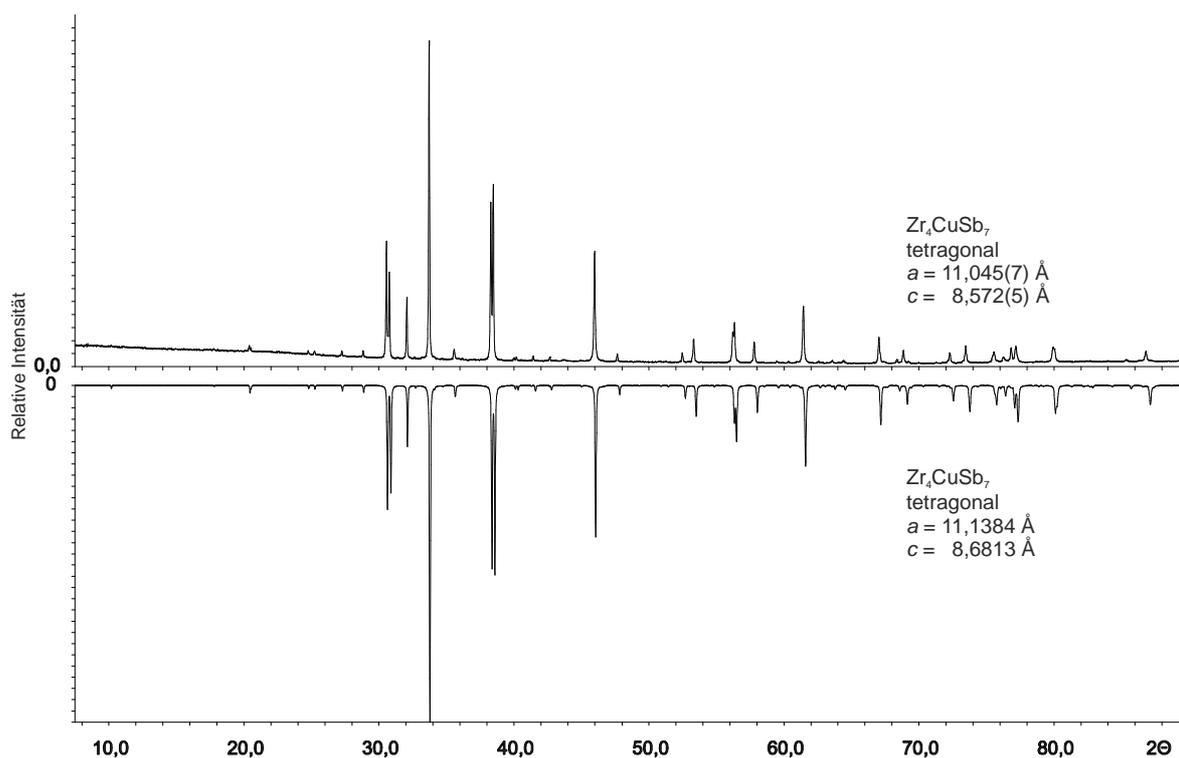
Atom1–Atom2		Atom1–Atom2	
Sb1—Zr3 <sup>i</sup>	3,045(3)	Sb4—Zr3	2,925(3)
Sb1—Zr4	2,9643(9)	Sb4—Zr4	3,014(2)
Sb1—Zr4 <sup>ii</sup>	2,9643(9)	Sb4—Zr4 <sup>iii</sup>	3,014(2)
Sb1—Zr4 <sup>iii</sup>	2,9643(9)	Sb4—Cu1	2,622(1)
Sb1—Zr4 <sup>iv</sup>	2,9643(9)	Sb4—Cu1 <sup>ii</sup>	2,622(1)
Sb2—Zr1 <sup>v</sup>	3,068(3)	Sb5—Zr1	2,985(1)
Sb2—Zr4 <sup>vi</sup>	2,982(1)	Sb5—Zr2	2,960(1)
Sb2—Zr4 <sup>vii</sup>	2,982(1)	Sb5—Zr2 <sup>xi</sup>	2,977(1)
Sb2—Zr4 <sup>iii</sup>	2,982(1)	Sb5—Zr3 <sup>xii</sup>	2,9523(9)
Sb2—Zr4 <sup>viii</sup>	2,982(1)	Sb5—Zr4 <sup>xiii</sup>	3,070(1)
Sb3—Zr2 <sup>ix</sup>	3,042(2)	Sb6—Zr1	3,054(2)
Sb3—Zr4	2,962(1)	Sb6—Zr2	2,937(2)
Sb3—Zr4 <sup>x</sup>	2,995(1)	Sb6—Zr4 <sup>xiv</sup>	3,088(2)
Sb3—Zr4 <sup>vi</sup>	2,995(1)	Sb6—Zr4 <sup>iv</sup>	2,967(2)
Sb3—Zr4 <sup>iii</sup>	2,962(1)	Sb6—Cu1	2,587(1)
Sb4—Zr2 <sup>x</sup>	3,159(2)	Zr2—Cu1	3,010(4)



**Abbildung A 6.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer  $Zr_5NiSb_9$  Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $Zr_5NiSb_9$  ( $Cu K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich  $2^\circ - 90^\circ 2\theta$ ,  $0,015^\circ$  Schrittweite, 6 s Belichtungszeit pro Schritt).



**Abbildung A 7.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$  Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Hf}_{10}\text{NiSb}_{18}$  (Cu  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich  $2^\circ - 90^\circ 2\theta$ ,  $0,015^\circ$  Schrittweite, 6 s Belichtungszeit pro Schritt).



**Abbildung A 8.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer Zr<sub>4</sub>CuSb<sub>7</sub> Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von Zr<sub>4</sub>CuSb<sub>7</sub> (Cu K<sub>α1</sub>-Strahlung, Messbereich 2° – 120° 2θ, 0,015° Schrittweite, 200 s Belichtungszeit pro Schritt).

**Tabelle A 28.:** Absolute elektrische Leitfähigkeit von Zr<sub>4</sub>CuSb<sub>7</sub> zwischen 311 und 454 K.

<i>T</i> in K	$\sigma$ (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) für Zr <sub>4</sub> CuSb <sub>7</sub>
311	5,82
321	5,79
331	5,75
341	5,72
351	5,69
361	5,65
372	5,62
382	5,59
392	5,56
402	5,53
413	5,50
423	5,47
433	5,44
443	5,41
454	5,39

**Tabelle A 29.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus Einkristallmessungen von  $Zr_3Sb$ .

verfeinerte Zusammensetzung	$Zr_3Sb$
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$I\bar{4}$ (Nr. 83)
$M_r$ (g mol <sup>-1</sup> )	395,4
$a, b, c$ (Å)	$a = 11,3671(8)$ $c = 5,6728(2)$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	731,99(8)
$Z$	8
Temperatur (K)	298
Diffraktometer	Oxford XCalibur
Strahlung Mo $K_{\alpha 1}$	$\lambda = 0,7107$ Å
Absorptionskoeffizient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	15,31
Kristallabmessungen (mm)	0,05 x 0,06 x 0,1
Absorptions Korrektur	empirisch
Berechnete Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	7,16
$F(000)$	1368
$\Theta$ -Bereich (°)	9,2 – 41,3
$hkl$ Bereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-21 \leq k \leq 20$ $-10 \leq l \leq 5$
Anzahl Reflexe	10100
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	2402 (0,103)
Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	1462
Daten / Parameter	2402 / 38
Goodnes of fit / $F^2$	1,14
Finale R-Werte mit $I \geq 2\sigma(I)$ $R1$	0,0447
$wR2$	0,0777
Finale R-Werte (alle Daten) $R1$	0,0913
$wR2$	0,0880
Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	5,10 / -5,33

**Tabelle A 30.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_3\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

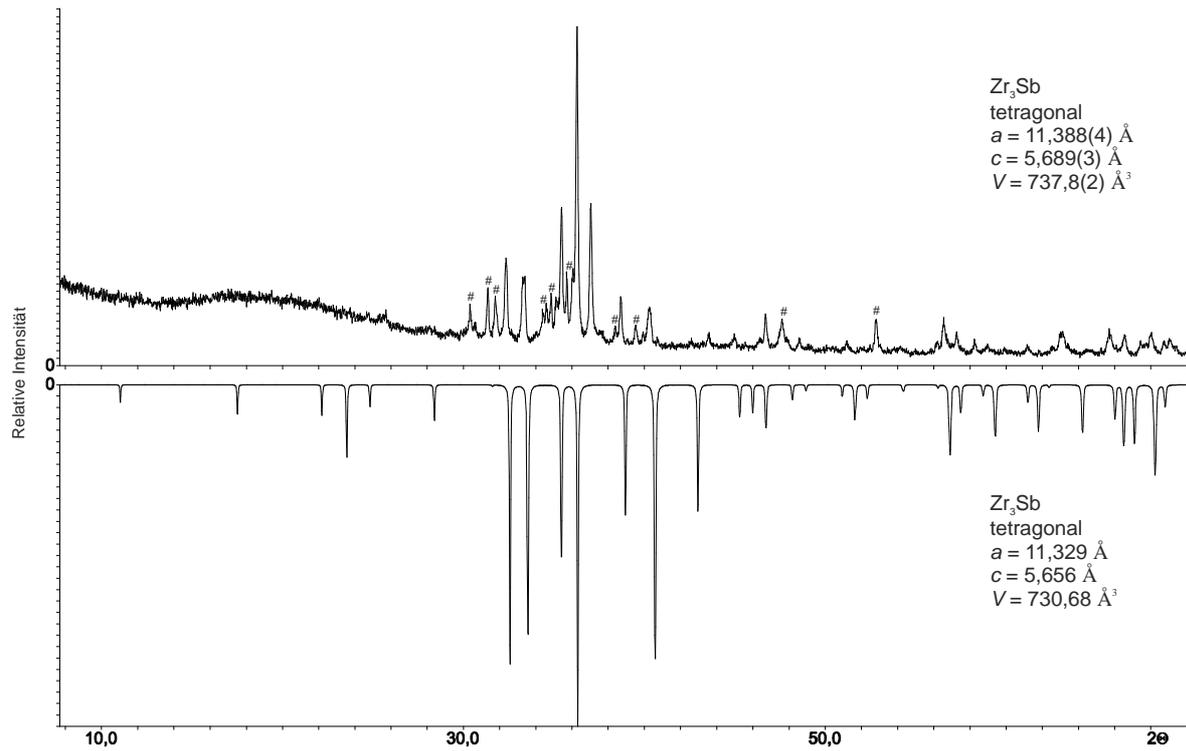
Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Sb1	8g	0,53438(5)	0,79028(5)	0,0251(1)	0,0097(1)
Zr1	8g	0,08164(7)	0,89429(7)	0,2164(2)	0,0099(2)
Zr2	8g	0,52414(7)	0,85778(7)	0,5223(2)	0,0096(2)
Zr3	8g	0,31445(7)	0,71672(7)	0,2610(2)	0,0095(2)

**Tabelle A 31.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_3\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

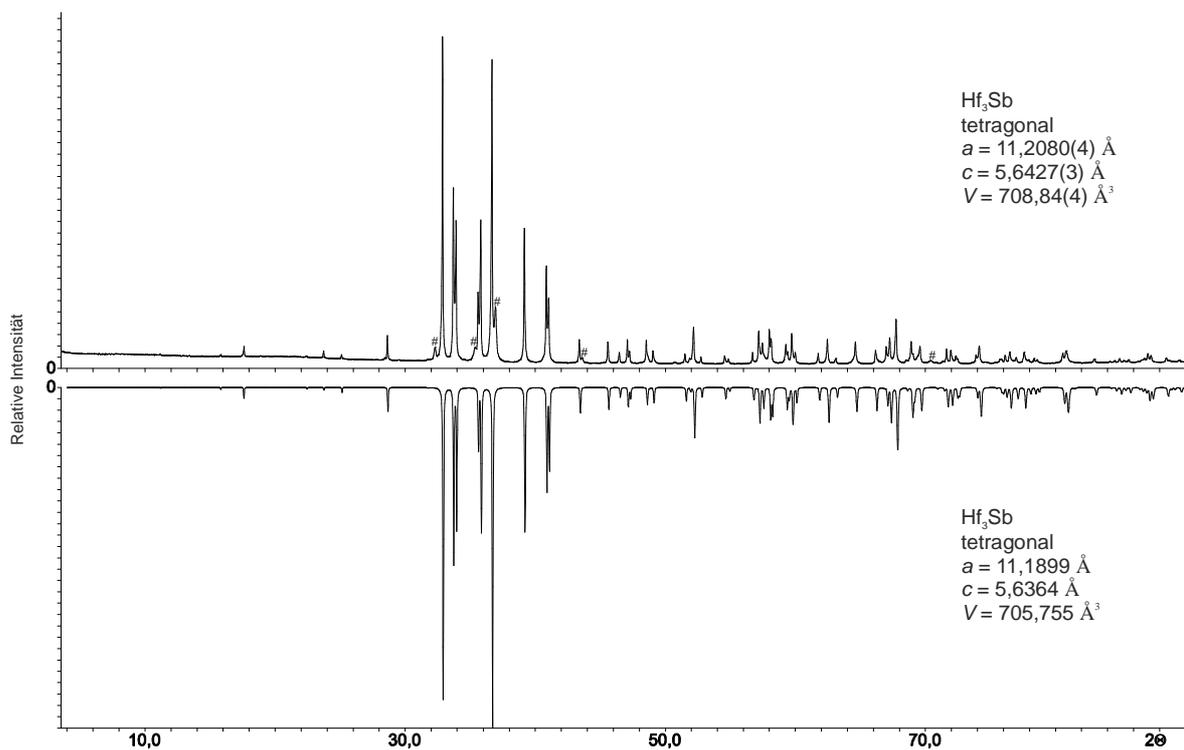
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1	0,0111(2)	0,0112(2)	0,0067(2)	0,0006(2)	0,0008(2)	0,0003(2)
Zr3	0,0115(3)	0,0104(3)	0,0066(4)	-0,0013(3)	0,0000(3)	-0,0001(3)
Zr1	0,0109(3)	0,0116(3)	0,0072(4)	0,0003(3)	-0,0003(3)	-0,0002(3)
Zr2	0,0113(3)	0,0102(3)	0,0072(4)	0,0002(2)	0,0000(3)	-0,0001(3)

**Tabelle A 32.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_3\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

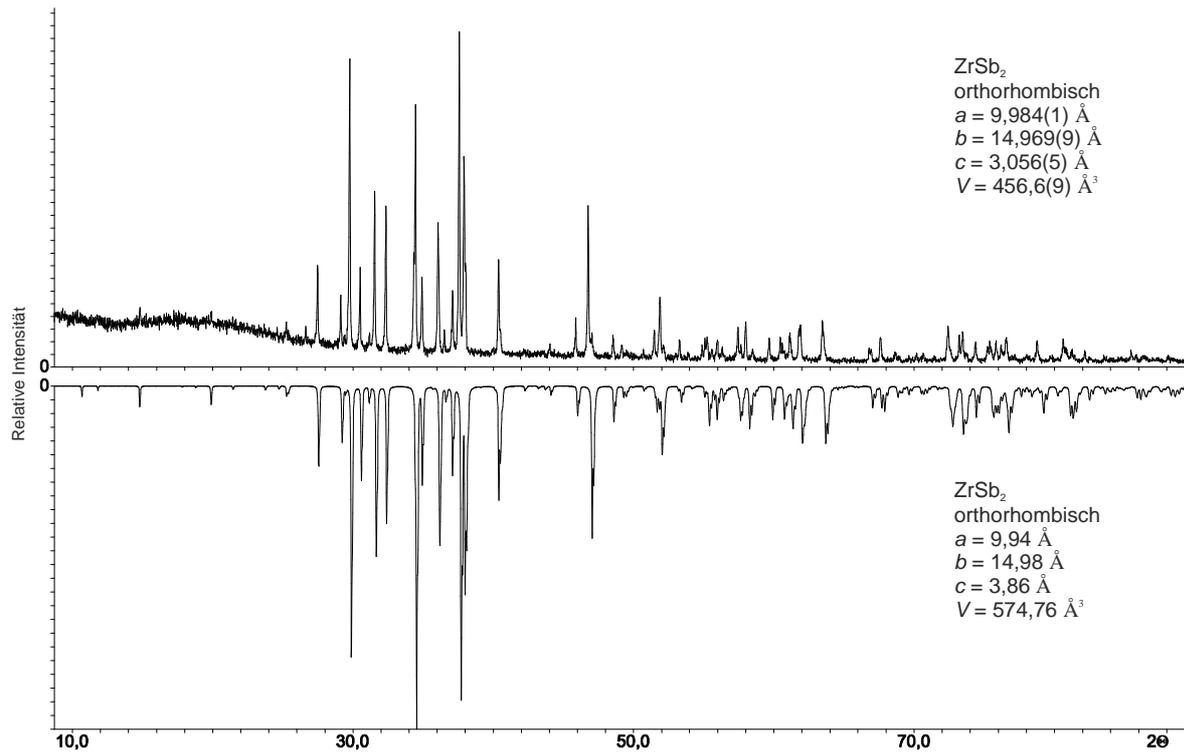
Atom1 - Atom2		Atom1 - Atom2	
Sb1—Zr3	2,956(1)	Zr3—Zr3 <sup>vi</sup>	3,281(1)
Sb1—Zr3 <sup>i</sup>	2,889(1)	Zr3—Zr1	3,338(1)
Sb1—Zr3 <sup>ii</sup>	3,091(1)	Zr3—Zr1 <sup>vi</sup>	3,108(1)
Sb1—Zr1 <sup>iii</sup>	3,034(1)	Zr3—Zr2	3,233(1)
Sb1—Zr1 <sup>ii</sup>	2,904(1)	Zr3—Zr2 <sup>vii</sup>	3,184(1)
Sb1—Zr2 <sup>iv</sup>	2,956(1)	Zr1—Zr1 <sup>viii</sup>	3,037(1)
Sb1—Zr2	2,926(1)	Zr1—Zr1 <sup>ix</sup>	3,261(1)
Sb1—Zr2 <sup>v</sup>	2,924(1)	Zr1—Zr1 <sup>x</sup>	3,261(1)
Sb1—Zr2 <sup>ii</sup>	2,940(1)	Zr1—Zr2 <sup>iii</sup>	3,297(1)
Zr3—Zr3 <sup>iii</sup>	3,281(1)	Zr2—Zr2 <sup>xi</sup>	3,279(1)



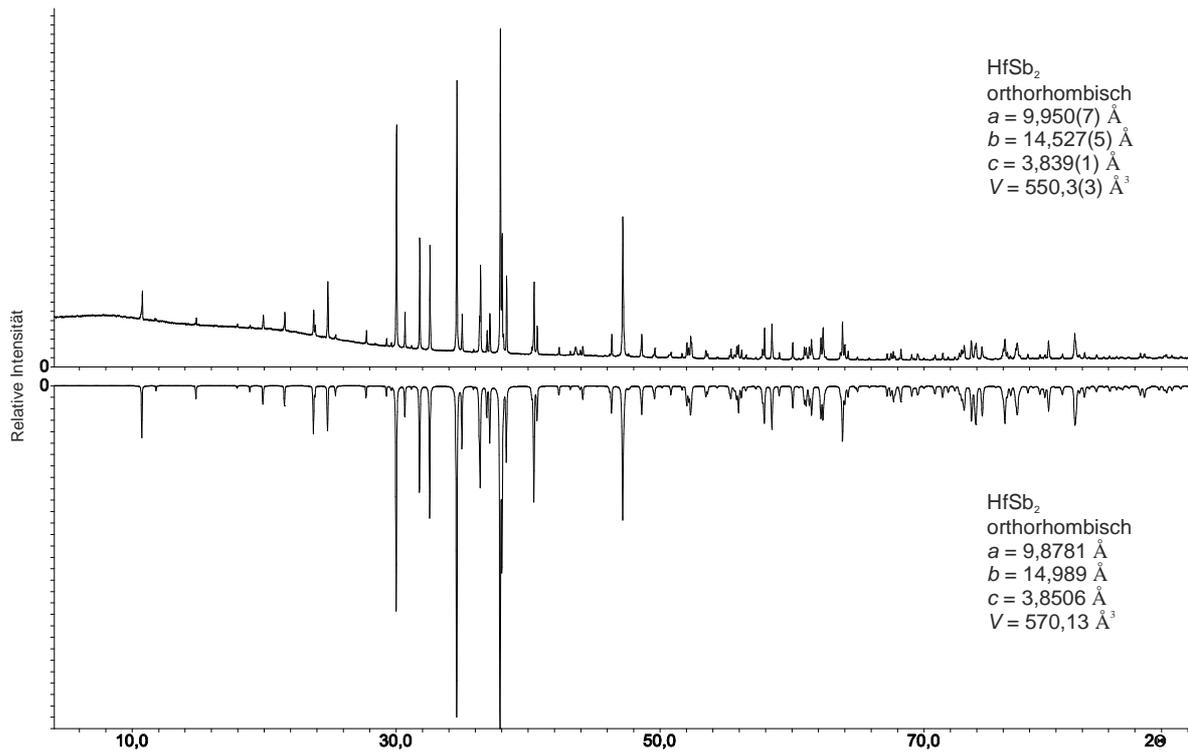
**Abbildung A 9.:** Bei RT gemessenes (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von Zr<sub>3</sub>Sb (Cu K <sub>$\alpha$ 1</sub>-Strahlung, 0,5° Schrittweite, 5 s Belichtungszeit). Fremdreflexe von identifizierbaren Nebenphasen sind mit # gekennzeichnet.



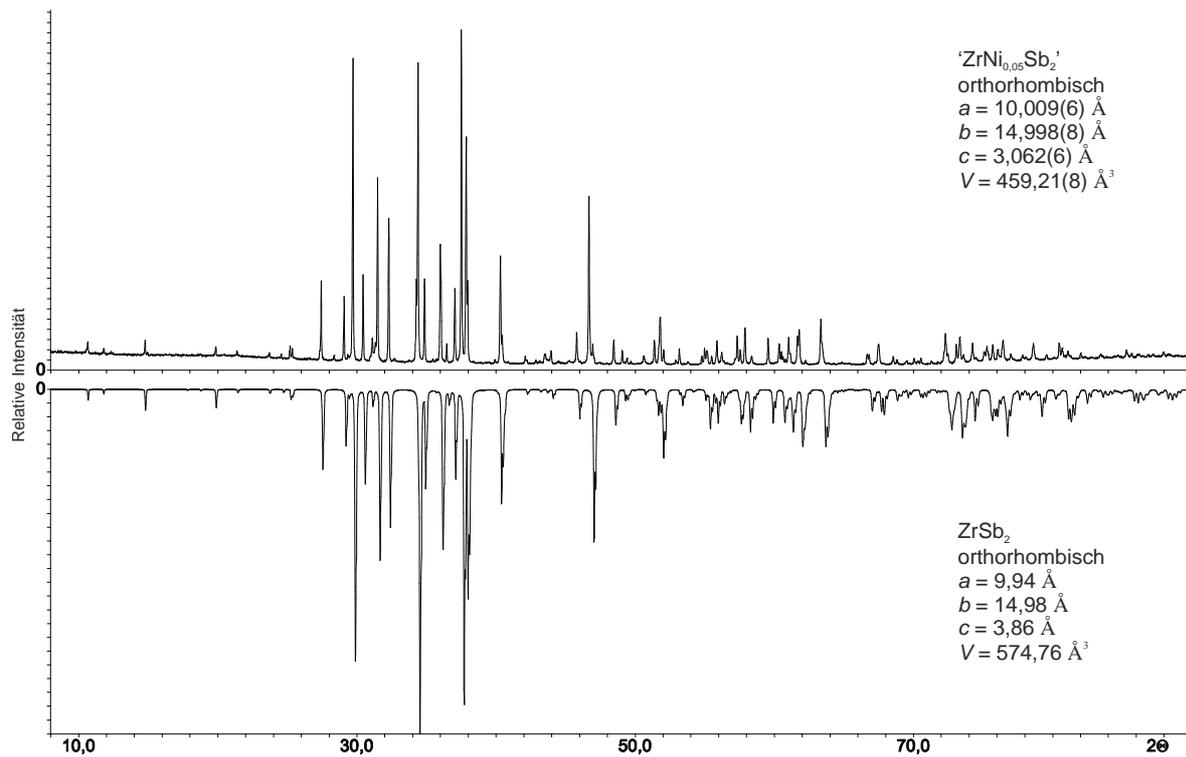
**Abbildung A 10.:** Bei RT gemessenes (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von Hf<sub>3</sub>Sb (Cu K<sub>α1</sub>-Strahlung, 0,5° Schrittweite, 75 s Belichtungszeit, 4 Ranges um 0,001° 2θ versetzt). Fremdreﬂexe von nicht identifizierbaren Nebenphasen sind mit # gekennzeichnet.



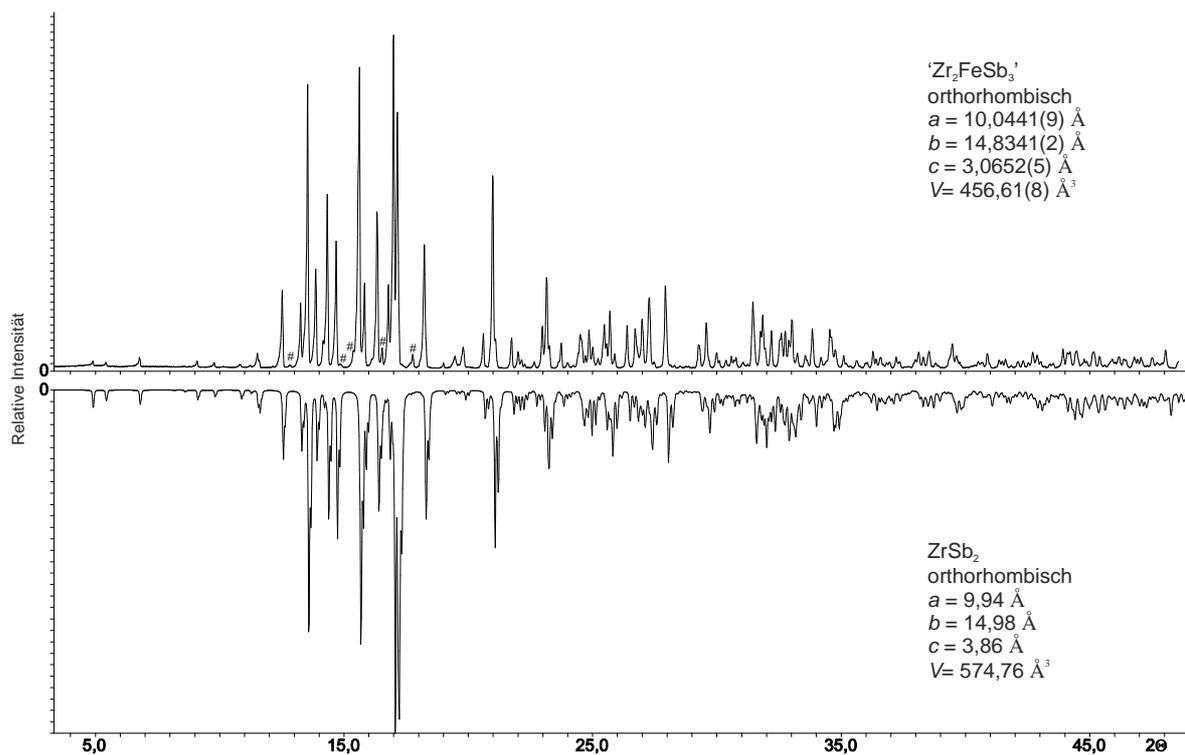
**Abbildung A 11.:** Bei RT gemessenes (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von ZrSb<sub>2</sub> (Cu K<sub>α1</sub>-Strahlung, 0,5° Schrittweite, 4 s Belichtungszeit, Messbereich von 2° - 90° 2θ).



**Abbildung A 12.:** Bei RT gemessenes (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von HfSb<sub>2</sub> (Cu K<sub>α1</sub>-Strahlung, 0,5° Schrittweite, 75 s Belichtungszeit, 4 Ranges um 0,001° 2θ versetzt).



**Abbildung A 13.:** Bei RT gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) eines Ansatzes mit der nominellen Einwaage Zr:Ni:Sb 1:0,05:2 und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von ZrSb<sub>2</sub> (Cu K <sub>$\alpha$ 1</sub>-Strahlung, 0,5° Schrittweite, 100 s Belichtungszeit, 4 Ranges um 0,001° 2 $\theta$  versetzt).



**Abbildung A 14.:** Bei RT gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) eines Ansatzes mit der nominellen Einwaage Zr:Fe:Sb 2:1:3 und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von ZrSb<sub>2</sub> (Mo K<sub>α1</sub>-Strahlung, 0,2° Schrittweite, 50 s Belichtungszeit, 3 Ranges um 0,001° 2θ versetzt). Fremdreflexe von nicht identifizierbaren Nebenphasen sind mit # gekennzeichnet.

**Tabelle A 33.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus Pulver-Rietveld-Verfeinerungen von  $Zr_2TSb_3$  ( $T = Ni, Cu$ ).

verfeinerte Zusammensetzung	$Zr_2CuSb_3$	$Zr_2PdSb_3$
Kristallsystem	<i>Tetragonal</i>	
Raumgruppe	$P\bar{4}m2$ (Nr. 115)	
$M_r$ (g mol <sup>-1</sup> )	611,2	654,1
$a, b, c$ (Å)	$a = 3,94967(8)$ $c = 8,7233(2)$	$a = 3,9749(2)$ $c = 8,7048(4)$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	136,08(1)	137,54(1)
Z	1	
Temperatur (K)	293	
Diffraktometer	Stoe Stadi P	
Strahlung Cu K <sub>α1</sub>	$\lambda = 1,541 \text{ \AA}$	
Absorptionskoeffizient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	152,95	173,679
Messmethode	Flachbett, transmission	
Berechnete Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	7,46	7,90
$F(000)$	262	279
2 $\Theta$ -Bereich (°)	5,01 – 115,01	
Datenpunkte	7334	
$R_p$	0,0595	0,0505
$Rw_p$	0,0823	0,0645
$R(F)$ (alle Daten)	0,0646	0,0610
$wR(F^2)$ (alle Daten)	0,00871	0,0481
Goodnes of fit / $F^2$	1,84	1,07
Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	4,49 / -3,49	2,45 / -2,74

**Tabelle A 34.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{iso}^*/U_{eq} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $Zr_2CuSb_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{iso}^*/U_{eq}$
Zr	2g	0	½	0,26450(2)	0,0238(6)*
Sb2	2g	0	½	0,6169(2)	0,0226(6)*
Cu	1b	½	½	0	0,029(1)*
Sb1	1a	0	0	0	0,071(2)*

**Tabelle A 35.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

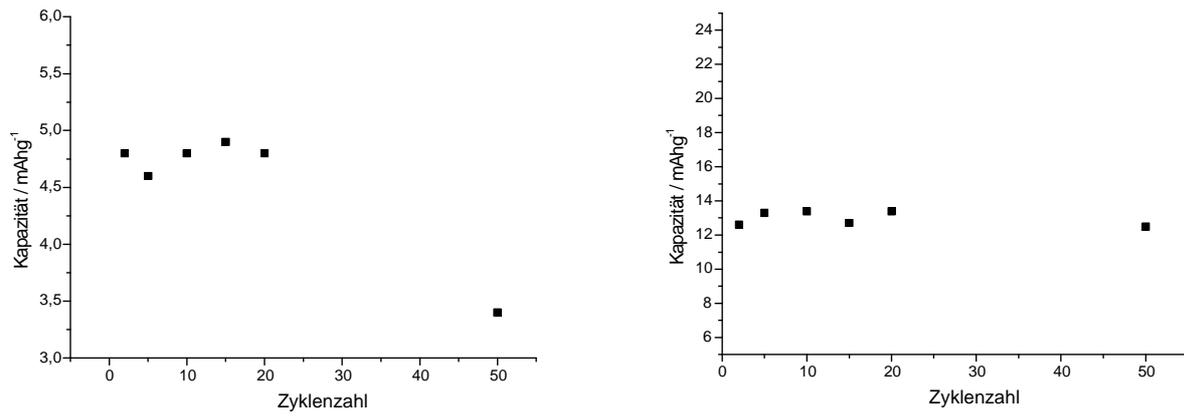
Atom	Wyckoff-Lage	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Zr	2g	0	½	0,2654(3)	0,013(1)*
Sb2	2g	0	½	0,6165(2)	0,0083(9)*
Pd	1b	½	½	0	0,02(2)*
Sb1	1a	0	0	0	0,02(2)*

**Tabelle A 36.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_2\text{CuSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom1 - Atom2		Atom1 - Atom2	
Zr—Sb2	3,070(2)	Zr—Sb1 <sup>v</sup>	3,040(1)
Zr—Sb2 <sup>i</sup>	2,9770(7)	Cu—Sb1	2,7928(1)
Zr—Sb2 <sup>ii</sup>	2,9770(7)	Cu—Sb1 <sup>v</sup>	2,7928(1)
Zr—Sb2 <sup>iii</sup>	2,9770(7)	Cu—Sb1 <sup>vi</sup>	2,7928(1)
Zr—Sb2 <sup>iv</sup>	2,9770(7)	Cu—Sb1 <sup>vii</sup>	2,7928(1)
Zr—Sb1	3,040(1)		

**Tabelle A 37.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Zr}_2\text{PdSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom1 - Atom2		Atom1 - Atom2	
Zr—Sb2	3,057(3)	Zr—Sb1	3,047(2)
Zr—Sb2 <sup>i</sup>	2,993(1)	Zr—Sb1 <sup>vi</sup>	3,047(2)
Zr—Sb2 <sup>ii</sup>	2,993(1)	Pd—Sb1	2,8107(2)
Zr—Sb2 <sup>iii</sup>	2,993(1)	Pd—Sb1 <sup>vi</sup>	2,8107(2)
Zr—Sb2 <sup>iv</sup>	2,993(1)	Pd—Sb1 <sup>vii</sup>	2,8107(2)
Zr—Pd <sup>v</sup>	3,047(2)	Pd—Sb1 <sup>viii</sup>	2,8107(2)
Zr—Pd	3,047(2)		



**Abbildung A 15.:** Kapazität gegen die Zykluszahl von  $Zr_2CuSb_3$  (links) und  $Zr_2PdSb_3$  (rechts).

**Tabelle A 38.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$ .

verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{4}m2$ (Nr. 115)
$M_r$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	828,6
$a, b, c$ ( $\text{Å}$ )	$a = 3,9448(4)$ $c = 8,612(1)$
$V$ ( $\text{Å}^3$ )	134,02(2)
Z	1
Temperatur (K)	298
Diffraktometer	Stoe IPDS II
Strahlung Mo $K_{\alpha 1}$	$\lambda = 0,7107 \text{ Å}$
Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	56,57
Kristallabmessungen (mm)	0,05 x 0,06 x 0,1
Absorptions Korrektur	Numerisch
Berechnete Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	10,26
$F(000)$	343
$\Theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	4,73 – 29,13
$hkl$ Bereich	$0 \leq h \leq 5$ $0 \leq k \leq 5$ $0 \leq l \leq 11$
Anzahl Reflexe	2411
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	231 (0,063)
Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	218
Daten / Parameter	231 / 14
Goodnes of fit $/F^2$	3,67
Finale R-Werte mit $I \geq 2\sigma(I)$ $R1$	0,0317
$wR2$	0,0980
Finale R-Werte (alle Daten) $R1$	0,0340
$wR2$	0,0982
Restelektronendichte ( $\text{e}/\text{Å}^3$ )	1,94 / -4,02

**Tabelle A 39.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

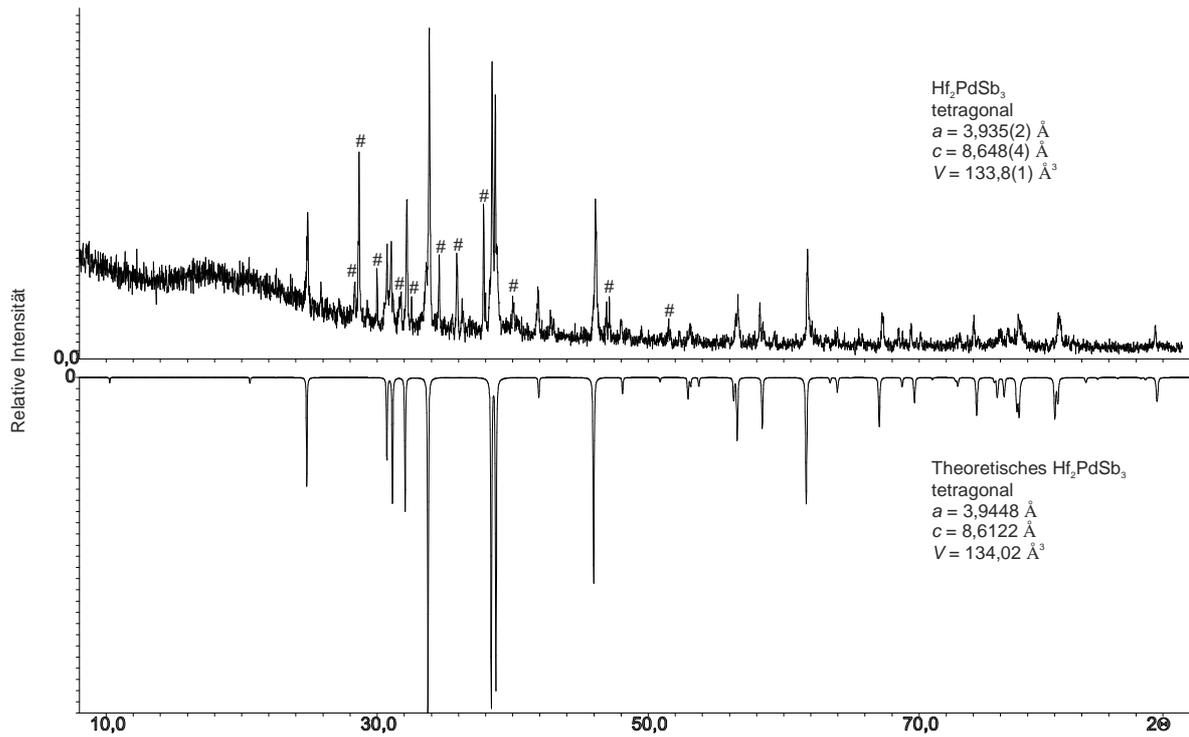
Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hf1	$2g$	0	$\frac{1}{2}$	0,2650(1)	0,0115(7)
Sb2	$2g$	0	$\frac{1}{2}$	0,6173(2)	0,011(1)
Pd	$1b$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0,028(2)
Sb1	$1a$	0	0	0	0,031(2)

**Tabelle A 40.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hf1	0,016(2)	0,007(1)	0,0113(7)	0	0	0
Sb2	0,007(2)	0,013(2)	0,0141(9)	0	0	0
Pd	0,031(4)	0,031(4)	0,021(4)	0	0	0
Sb1	0,044(4)	0,044(4)	0,007(3)	0	0	0

**Tabelle A 41.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom1 - Atom2		Atom1 - Atom2	
Hf1—Sb2	3,034(2)	Hf1—Sb1	3,0162(9)
Hf1—Sb2 <sup>i</sup>	2,9680(8)	Hf1—Sb1 <sup>vi</sup>	3,0162(9)
Hf1—Sb2 <sup>ii</sup>	2,9680(8)	Pd—Sb1	2,7894(4)
Hf1—Sb2 <sup>iii</sup>	2,9680(8)	Pd—Sb1 <sup>vi</sup>	2,7894(4)
Hf1—Sb2 <sup>iv</sup>	2,9680(8)	Pd—Sb1 <sup>vii</sup>	2,7894(4)
Hf1—Pd <sup>v</sup>	3,0162(9)	Pd—Sb1 <sup>viii</sup>	2,7894(4)
Hf1—Pd	3,0162(9)		



**Abbildung A 16.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von einer  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$  Probe (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Hf}_2\text{PdSb}_3$  ( $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $1^\circ$  Schrittweite, 7 s Belichtungszeit). Fremdreﬂexe von nicht identifizierbaren Nebenphasen sind mit # gekennzeichnet.

**Tabelle A 42.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von Hf<sub>4</sub>Pd<sub>4</sub>Sb.

verfeinerte Zusammensetzung	Hf <sub>4</sub> Pd <sub>4</sub> Sb
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19)
<i>M<sub>r</sub></i> (g mol <sup>-1</sup> )	1265,6
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	<i>a</i> = 3,8718(2) <i>b</i> = 6,5609(3) <i>c</i> = 7,5516(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	191,83(2)
<i>Z</i>	1
Temperatur (K)	298
Diffraktometer	Oxford XCalibur
Strahlung Mo K <sub>α1</sub>	λ = 0,7107 Å
Absorptionskoeffizient μ (mm <sup>-1</sup> )	66,56
Kristallabmessungen (mm)	0,2 x 0,05 x 0,06
Absorptions Korrektur	Empirisch
Berechnete Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	10,95
<i>F</i> (000)	525
Θ-Bereich (°)	9,69 – 41,37
<i>hkl</i> Bereich	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 8
Anzahl Reflexe	5208
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	1254 (0,041)
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 3σ( <i>I</i> )	1078
Daten / Parameter	1254 / 31
Goodnes of fit / <i>F</i> <sup>2</sup>	1,66
Finale R-Werte mit <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> ) <i>R</i> 1 <i>wR</i> 2	0,0335 0,0934
Finale R-Werte (alle Daten) <i>R</i> 1 <i>wR</i> 2	0,0389 0,0950
Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	6,60 / -4,89
Flack	0,41(9)

**Tabelle A 43.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_4\text{Pd}_4\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

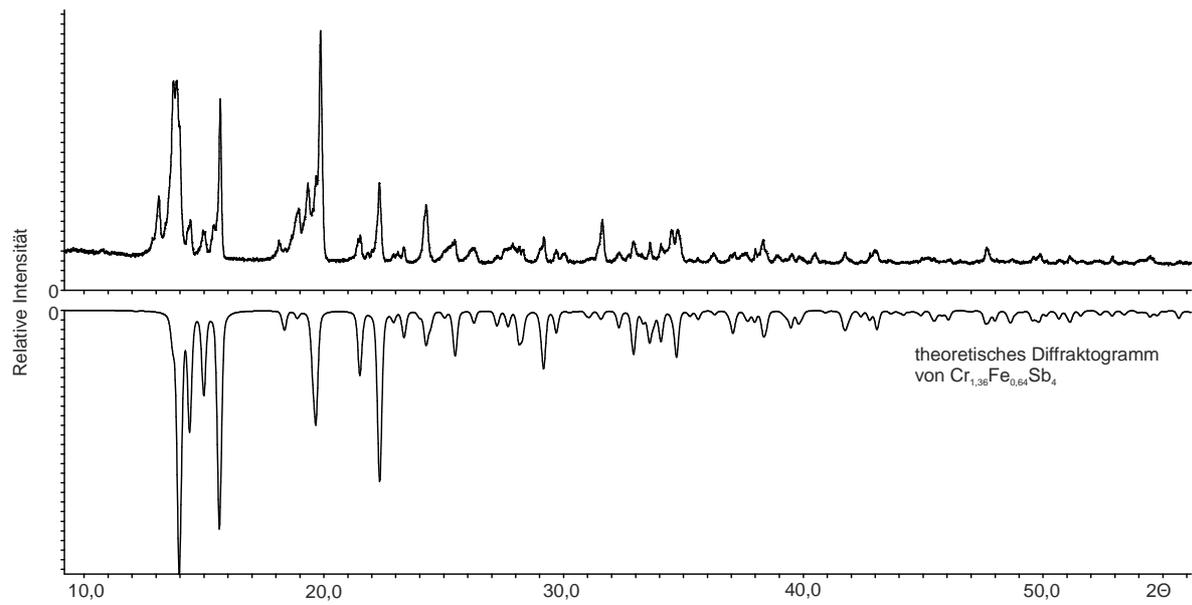
Atom	Wyckoff-Lage	Occ. (<1)	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hf1	4a		0,0012(3)	0,72274(4)	0,17969(3)	0,00341(7)
Pd1	4a		0,4985(6)	0,89302(8)	0,43820(7)	0,0039(1)
Sb1	4a	0,259(4)	0,991(2)	0,9913(3)	0,6243(3)	0,0077(5)

**Tabelle A 44.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Hf}_4\text{Pd}_4\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hf1	0,0066(1)	0,0028(1)	0,0008(1)	0,0000(5)	0,0008(4)	0,00011(6)
Pd1	0,0069(2)	0,0038(2)	0,0011(2)	0,000(1)	0,0009(9)	0,0000(1)
Sb1	0,010(1)	0,0074(8)	0,0058(8)	-0,002(2)	-0,004(2)	-0,0007(5)

**Tabelle A 45.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen für  $\text{Hf}_4\text{Pd}_4\text{Sb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom1 - Atom2		Atom1 - Atom2	
Hf1—Pd1 <sup>i</sup>	2,974(1)	Hf1—Sb1 <sup>vii</sup>	2,840(6)
Hf1—Pd1	2,961(2)	Hf1—Sb1 <sup>iv</sup>	2,785(6)
Hf1—Pd1 <sup>ii</sup>	3,036(2)	Pd1—Pd1 <sup>iv</sup>	2,853(2)
Hf1—Pd1 <sup>iii</sup>	3,037(2)	Pd1—Pd1 <sup>viii</sup>	2,853(2)
Hf1—Pd1 <sup>iv</sup>	2,9838(6)	Pd1—Sb1 <sup>i</sup>	2,501(7)
Hf1—Sb1 <sup>v</sup>	2,706(6)	Pd1—Sb1	2,454(7)
Hf1—Sb1 <sup>vi</sup>	2,750(6)	Pd1—Sb1 <sup>vi</sup>	2,490(2)
Hf1—Sb1 <sup>iii</sup>	2,752(2)	Pd1—Sb1 <sup>iv</sup>	2,565(2)



**Abbildung A 17.:** Bei RT gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm eines Ansatzes der nominellen Einwaage Cr:Fe:Sb 1:1:4 (oben) und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,64}\text{Sb}_4$  (Mo  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $4^\circ - 86^\circ 2\theta$  Messbereich, 11 min. Belichtungszeit).

**Tabelle A 46.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$ .

verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$	$\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,64}\text{Sb}_4$
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$Pmnn$ (Nr. 58)	
$M_r$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	572,1	593,5
$a, b, c$ ( $\text{\AA}$ )	$a = 3,288(2)$ $b = 5,931(2)$ $c = 6,744(3)$	$a = 5,9478(3)$ $b = 6,6995(5)$ $c = 3,2158(7)$
$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	131,5(1)	128,14(3)
$Z$	1	1
Temperatur (K)	298	298
Diffraktometer	Stoe IPDS II	
Strahlung $\text{Mo K}\alpha_1$	$\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$	
Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	23,59	25,51
Kristallabmessungen (mm)	0,1 x 0,1 x 0,02	0,8 x 0,02 x 0,02
Absorptions Korrektur	numerisch	
Berechnete Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	7,22	7,69
$F(000)$	245	253
$\Theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	4,6 – 31,9	4,6 – 32,1
$hkl$ Bereich	$-4 \leq h \leq 4$ $-8 \leq k \leq 8$ $-10 \leq l \leq 9$	$0 \leq h \leq 8$ $0 \leq k \leq 9$ $0 \leq l \leq 4$
Anzahl Reflexe	2423	4458
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	221 (0,083)	253 (0,046)
Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	221	223
Daten / Parameter	221 / 13	223 / 13
Goodnes of fit $/F^2$	2,27	0,91
Finale R-Werte mit $I \geq 2\sigma(I)$ $R1$	0,031	0,0107
$wR2$	0,090	0,0264
Finale R-Werte (alle Daten) $R1$	0,031	0,0143
$wR2$	0,090	0,0269
Restelektronendichte ( $e/\text{\AA}^3$ )	2,33 / -2,36	0,61 / 0,68

**Tabelle A 47.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Cr}_2\text{Ni}_{0,3}\text{Sb}_{3,7}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1/Ni1	0,0087(5)	0,0090(4)	0,0119(4)	0	0	0,00040(9)
Cr1	0,0087(6)	0,0028(6)	0,0096(6)	0	0	0,0005(4)

**Tabelle A 48.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$  Å<sup>2</sup>) aus Einkristallmessungen von Cr<sub>1,36</sub>Fe<sub>0,64</sub>Sb<sub>4</sub>. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb1	0,0083(1)	0,0105(1)	0,0082(1)	0,0005(1)	0	0
Cr1/Fe1	0,0055(4)	0,0060(4)	0,0081(4)	0,0004(2)	0	0

**Tabelle A 49.:** Ausgewählte interatomare Abstände d/Å aus Einkristallmessungen für Cr<sub>2</sub>Ni<sub>0,3</sub>Sb<sub>3,7</sub>. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom1 - Atom2		Atom1 - Atom2	
Sb1/Ni1—Sb1 <sup>i</sup> /Ni1	2,853(2)	Sb1/Ni1—Cr1 <sup>iii</sup>	2,668(2)
Sb1/Ni1—Cr1 <sup>ii</sup>	2,668(2)	Sb1/Ni1—Cr1 <sup>iv</sup>	2,670(2)

**Tabelle A 50.:** Ausgewählte interatomare Abstände d/Å aus Einkristallmessungen für Cr<sub>1,36</sub>Fe<sub>0,64</sub>Sb<sub>4</sub>. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom1 - Atom2		Atom1 - Atom2	
Sb1—Sb1 <sup>i</sup>	2,8775(4)	Sb1—Fe1	2,6432(4)
Sb1—Cr1	2,6432(4)	Sb1—Fe1 <sup>ii</sup>	2,6507(5)
Sb1—Cr1 <sup>ii</sup>	2,6507(5)	Sb1—Fe1 <sup>iii</sup>	2,6507(5)
Sb1—Cr1 <sup>iii</sup>	2,6507(5)	Cr1—Fe1	0

**Tabelle A 51.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von  $\text{Fe}_{0,8(1)}\text{Ni}_{0,2(1)}\text{HfSb}$ .

verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Fe}_{0,825}\text{Ni}_{0,175}\text{HfSb}$
Kristallsystem	Kubisch
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$ (Nr. 216)
$M_r$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	356,6
$a = b = c$ ( $\text{Å}$ )	6,0463(5)
$V$ ( $\text{Å}^3$ )	221,04(3)
$Z$	4
Temperatur (K)	298
Diffraktometer	OXFORD XCalibur, Detector: Sapphire3
Strahlung Mo $K_{\alpha 1}$	$\lambda = 0,7107 \text{ Å}$
Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	65,33
Kristallabmessungen (mm)	$0,2 \times 0,2 \times 0,4$
Absorptions Korrektur	empirisch
Berechnete Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	10,71
$F(000)$	597
$\Theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	9,5 – 41,2
$hkl$ Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-8 \leq k \leq 11$ $-11 \leq l \leq 11$
Anzahl Reflexe	1533
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	97 (0,054)
Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	97
Daten / Parameter	97 / 6
Goodnes of fit / $F^2$	1,40
Finale R-Werte mit $I \geq 2\sigma(I)$ $R1$	0,016
$wR2$	0,037
Finale R-Werte (alle Daten) $R1$	0,016
$wR2$	0,037
Restelektronendichte ( $e/\text{Å}^3$ )	0,88 / -1,80

**Tabelle A 52.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) und anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $\text{Fe}_{0,8(1)}\text{Ni}_{0,2(1)}\text{HfSb}$  ( $U_{11} = U_{22} = U_{33}$ ;  $U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ ). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	Occ. (<1)	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	$U_{11}$
Hf1	4a		0	0	0	0,0052(1)	0,0052(2)
Sb1	4b		½	0	0	0,0033(1)	0,0033(2)
Fe1/Ni1	4d	0,8(1)/0,2(1)	¾	¼	¼	0,0024(2)	0,0024(4)

**Tabelle A 53.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen von  $\text{Fe}_{0,8(1)}\text{Ni}_{0,2(1)}\text{HfSb}$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom1 - Atom2	Abstand / $\text{\AA}$	Atom1 - Atom2	Abstand / $\text{\AA}$
Hf1—Sb1 <sup>i</sup>	3,0231(5)	Hf1—Ni1 <sup>ii</sup>	2,6181(3)
Hf1—Sb1	3,0231(5)	Hf1—Ni1 <sup>iv</sup>	2,6181(3)
Hf1—Sb1 <sup>ii</sup>	3,0231(5)	Sb1—Fe1	2,6181(3)
Hf1—Sb1 <sup>iii</sup>	3,0231(5)	Sb1—Fe1 <sup>vii</sup>	2,6181(3)
Hf1—Sb1 <sup>iv</sup>	3,0231(5)	Sb1—Fe1 <sup>ii</sup>	2,6181(3)
Hf1—Sb1 <sup>v</sup>	3,0231(5)	Sb1—Fe1 <sup>iv</sup>	2,6181(3)
Hf1—Fe1 <sup>i</sup>	2,6181(3)	Sb1—Ni1	2,6181(3)
Hf1—Fe1 <sup>vi</sup>	2,6181(3)	Sb1—Ni1 <sup>vii</sup>	2,6181(3)
Hf1—Fe1 <sup>ii</sup>	2,6181(3)	Sb1—Ni1 <sup>ii</sup>	2,6181(3)
Hf1—Fe1 <sup>iv</sup>	2,6181(3)	Sb1—Ni1 <sup>iv</sup>	2,6181(3)
Hf1—Ni1 <sup>i</sup>	2,6181(3)		
Hf1—Ni1 <sup>vi</sup>	2,6181(3)		

**Tabelle A 54.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ).

verfeinerte Zusammensetzung	$\text{Br}_{14}\text{Cu}_{3,995}\text{Hg}_{12}\text{Sb}_8$	$\text{Br}_{14}\text{Cu}_4\text{Hg}_{12}\text{Sb}_8$	$\text{I}_{14}\text{Cu}_4\text{Hg}_{12}\text{Sb}_8$
Kristallsystem	Trigonal		
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167)		
$M_r$ ( $\text{g mol}^{-1}$ )	4753,6	4753,6	5348,4
$a, b, c$ ( $\text{\AA}$ )	$a = 18,640(1)$	$a = 18,6272(3)$	$a = 19,0685(3)$
$\beta$ ( $^\circ$ )	$c = 22,435(1)$	$c = 22,4088(7)$	$c = 22,7028(7)$
$V$ ( $\text{\AA}^3$ )	6750,8(7)	6733,6(3)	7149,0(3)
$Z$	6	6	6
Temperatur (K)	293	120	293
Diffraktometer	Stoe IPDS II	Apex II	Stoe IPDS II
Strahlung Mo $K_{\alpha 1}$	$\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$		
Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	60,44	59,43	53,89
Kristallabmessungen (mm)	0,6 x 0,45 x 0,4	0,6 x 0,45 x 0,4	0,07 x 0,07 x 0,1
Absorptions Korrektur	numerisch	Keine	Numerisch
Berechnete Dichte ( $\text{g cm}^{-3}$ )	7,01	7,04	7,45
$F(000)$	11843	11670	13182
$\Theta$ -Bereich ( $^\circ$ )	3,5 – 27,0	2,2 – 25,4	3,7 – 29,4
$hkl$ Bereich	$-20 \leq h \leq 0$ $0 \leq k \leq 23$ $0 \leq l \leq 28$	$-22 \leq h \leq 22$ $-22 \leq k \leq 22$ $-26 \leq l \leq 26$	$-22 \leq h \leq 0$ $0 \leq k \leq 26$ $0 \leq l \leq 30$
Anzahl Reflexe	11204	54221	38963
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	1616 (0,0615)	1379 (0,0373)	2153 (0,0950)
Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	466	1358	1176
Daten / Parameter	1616 / 66	1379 / 65	2153 / 65
Goodnes of fit / $F^2$	0,92	15,28	1,32
Finale R-Werte mit $I \geq 2\sigma(I)$ $R1$	0,0361	0,0799	0,0419
$wR2$	0,0605	0,0329	0,0829
Finale R-Werte (alle Daten) $R1$	0,1240	0,0808	0,0873
$wR2$	0,0819	0,0329	0,0939
Restelektronendichte ( $e/\text{\AA}^3$ )	1,23 / -0,93	12,90 / -11,24	6,45 / -4,64

**Tabelle A 55.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen bei 293 K von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	Occ. (<1)	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hg1	18e		$\frac{2}{3}$	0,5817(1)	0,083333	0,0471(7)
Hg2	18e		0,6191(1)	$\frac{2}{3}$	0,916667	0,0535(8)
Hg3	36f		0,48951(8)	0,7351(1)	0,25991(6)	0,0533(7)
Sb1	36f		0,5355(1)	0,9540(1)	0,01671(6)	0,0239(8)
Sb2	12c		0	0	0,0612(1)	0,0254(8)
Br1	36f		0,9679(2)	0,2055(2)	0,0073(1)	0,039(1)
Br2	36f		0,2505(3)	0,8072(3)	0,0058(3)	0,137(3)
Cu1	36f	0,67(2)	0,4434(6)	0,9409(6)	0,7067(4)	0,121(7)
Br3	18e	0,6667	0,076(11)	0,076(1)	$\frac{3}{4}$	0,19(1)

**Tabelle A 56.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen bei 120 K von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	Occ. (<1)	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hg1	18e		$\frac{2}{3}$	0,5814(1)	0,083333	0,0259(6)
Hg2	18e		0,6185(1)	$\frac{2}{3}$	0,916667	0,0311(7)
Hg3	36f		0,49014(8)	0,73670(9)	0,25931(5)	0,0337(6)
Sb1	36f		0,5352(1)	0,9539(1)	0,01709(6)	0,0148(7)
Sb2	12c		0	0	0,0617(1)	0,0159(7)
Br1	36f		0,9681(2)	0,2056(2)	0,0073(1)	0,023(1)
Br2	36f		0,2508(2)	0,8073(2)	0,0053(2)	0,117(2)
Cu1	36f	0,6667	0,4433(4)	0,9426(4)	0,7070(3)	0,038(3)
Br3	18e	0,6667	0,0691(8)	0,0691(8)	$\frac{3}{4}$	0,143(9)

**Tabelle A 57.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen bei 293 K von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$ . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	Wyckoff-Lage	Occ. (<1)	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Hg1	18e		$\frac{2}{3}$	0,58320(8)	0,083333	0,0366(5)
Hg2	18e		0,62388(8)	$\frac{2}{3}$	0,916667	0,0373(5)
Hg3	36f		0,48733(6)	0,73090(6)	0,26191(4)	0,0383(4)
Sb1	36f		0,53498(7)	0,95410(7)	0,01590(5)	0,0146(5)
Sb2	12c		0	0	0,06160(9)	0,0167(5)
I1	36f		0,96609(8)	0,20566(8)	0,00605(6)	0,0260(5)
I2	36f		0,2527(1)	0,8074(1)	0,00458(8)	0,0433(7)
Cu1	36f	0,66667	0,4473(3)	0,9548(4)	0,7179(3)	0,054(3)
I3	18e	0,6667	0,041(3)	0,041(3)	$\frac{3}{4}$	0,70(8)

**Tabelle A 58.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,043(1)	0,0538(9)	0,041(1)	0,0216(5)	-0,0204(8)	-0,0102(4)
Hg2	0,056(1)	0,041(1)	0,059(1)	0,0206(6)	0,0109(5)	0,0217(9)
Hg3	0,0330(8)	0,060(1)	0,0619(9)	0,0190(8)	-0,0177(6)	-0,0043(7)
Sb1	0,027(1)	0,027(1)	0,0220(8)	0,0168(8)	0,0010(8)	0,0016(8)
Sb2	0,025(1)	0,025(1)	0,027(2)	0,0124(5)	0	0
Br1	0,041(2)	0,033(2)	0,045(2)	0,019(1)	0,016(2)	0,014(1)
Br2	0,064(3)	0,075(3)	0,193(6)	-0,023(2)	-0,072(3)	0,086(3)
Cu1	0,097(8)	0,116(9)	0,144(9)	0,050(6)	0,018(6)	0,013(6)
Br3	0,29(2)	0,29(2)	0,088(8)	0,20(2)	0,000(4)	0,000(4)

**Tabelle A 59.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$  Å<sup>2</sup>) aus Einkristallmessungen von [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]<sub>4</sub>[CuBr<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> bei 120 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,0218(8)	0,0295(7)	0,0239(8)	0,0109(4)	-0,0108(7)	-0,0054(4)
Hg2	0,0358(8)	0,0221(9)	0,031(1)	0,0111(5)	0,0050(4)	0,0100(7)
Hg3	0,0199(7)	0,0350(9)	0,0430(7)	0,0113(7)	-0,0125(6)	-0,0029(6)
Sb1	0,0181(9)	0,0169(9)	0,0140(7)	0,0122(7)	0,0013(8)	0,0021(8)
Sb2	0,0150(9)	0,0150(9)	0,018(1)	0,0075(4)	0	0
Br1	0,021(2)	0,018(1)	0,032(2)	0,011(1)	0,013(1)	0,010(1)
Br2	0,046(3)	0,059(3)	0,170(5)	-0,031(2)	-0,070(3)	0,081(3)
Cu1	0,040(4)	0,035(4)	0,039(4)	0,018(3)	0,007(3)	-0,005(3)
Br3	0,23(1)	0,23(1)	0,053(5)	0,17(1)	-0,007(3)	0,007(3)

**Tabelle A 60.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij}$  Å<sup>2</sup>) aus Einkristallmessungen von [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]<sub>4</sub>[CuI<sub>3</sub>]<sub>4</sub>I<sub>2</sub>. Aus Einkristallmessungen bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Hg1	0,0414(7)	0,0419(6)	0,0264(6)	0,0207(4)	-0,0170(5)	-0,0085(3)
Hg2	0,0396(6)	0,0296(7)	0,0393(7)	0,0148(3)	0,0077(3)	0,0154(6)
Hg3	0,0228(5)	0,0428(6)	0,0471(6)	0,0148(4)	-0,0097(4)	0,0011(4)
Sb1	0,0153(6)	0,0154(6)	0,0148(5)	0,0090(5)	0,0015(5)	0,0021(5)
Sb2	0,0160(6)	0,0160(6)	0,018(1)	0,0080(3)	0	0
I1	0,0296(7)	0,0215(6)	0,0286(7)	0,0140(6)	0,0102(6)	0,0083(5)
I2	0,0284(8)	0,0308(8)	0,055(1)	0,0029(7)	-0,0126(7)	0,0197(7)
Cu1	0,015(3)	0,049(4)	0,082(5)	0,004(3)	0,014(3)	0,056(4)
I3	1,5(1)	1,5(1)	0,079(5)	1,4(1)	-0,013(3)	0,013(3)

**Tabelle A 61.:** Ausgewählte interatomare Abstände d/Å aus Einkristallmessungen von [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>]<sub>4</sub>[CuBr<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

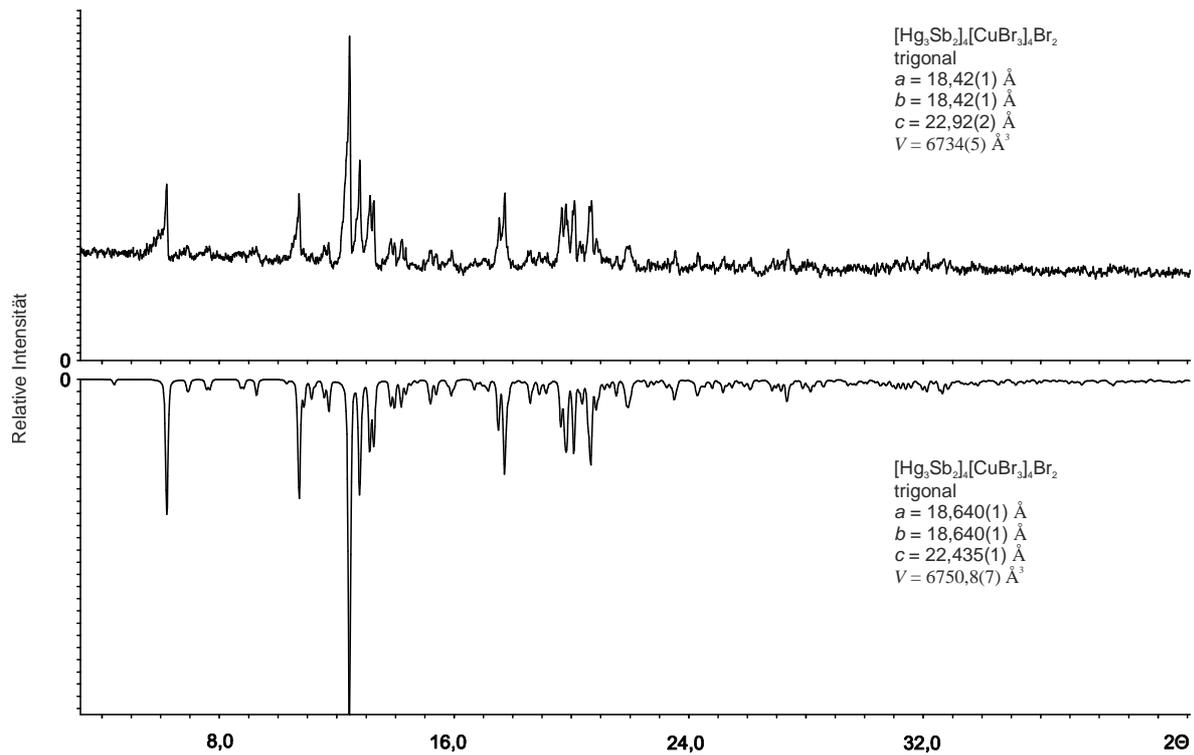
Atom1 - Atom2		Atom1 - Atom2	
Hg1—Sb1 <sup>i</sup>	2,633(2)	Hg3—Sb2 <sup>vi</sup>	2,628(2)
Hg1—Sb1 <sup>ii</sup>	2,633(2)	Sb1—Sb1 <sup>vii</sup>	2,741(3)
Hg2—Sb1 <sup>iii</sup>	2,644(2)	Sb2—Sb2 <sup>viii</sup>	2,745(4)
Hg2—Sb1 <sup>iv</sup>	2,644(2)	Br1—Cu1 <sup>ix</sup>	2,410(1)
Hg3—Sb1 <sup>v</sup>	2,632(3)	Br1—Cu1 <sup>x</sup>	2,44(1)

**Tabelle A 62.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  bei 120 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

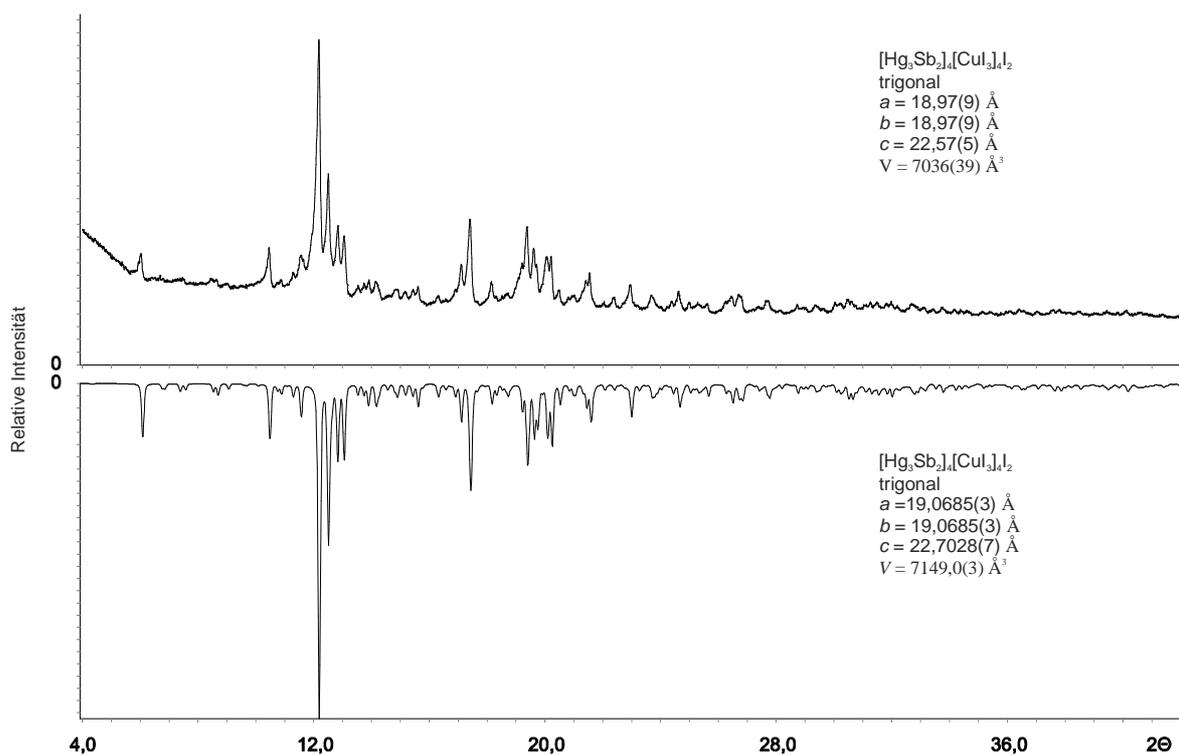
Atom1–Atom2		Atom1–Atom2	
Hg1—Sb1 <sup>i</sup>	2,639(2)	Sb2—Sb2 <sup>viii</sup>	2,767(3)
Hg1—Sb1 <sup>ii</sup>	2,639(2)	Br1—Cu1 <sup>ix</sup>	2,406(7)
Hg2—Sb1 <sup>iii</sup>	2,644(2)	Br1—Cu1 <sup>x</sup>	2,469(8)
Hg2—Sb1 <sup>iv</sup>	2,644(2)	Cu1—Cu1 <sup>xi</sup>	2,674(9)
Hg3—Sb1 <sup>v</sup>	2,630(3)	Br3—Br3 <sup>xii</sup>	2,23(2)
Hg3—Sb2 <sup>vi</sup>	2,627(2)	Br3—Br3 <sup>xiii</sup>	2,23(2)
Sb1—Sb1 <sup>vii</sup>	2,740(3)		

**Tabelle A 63.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$  bei 293 K. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

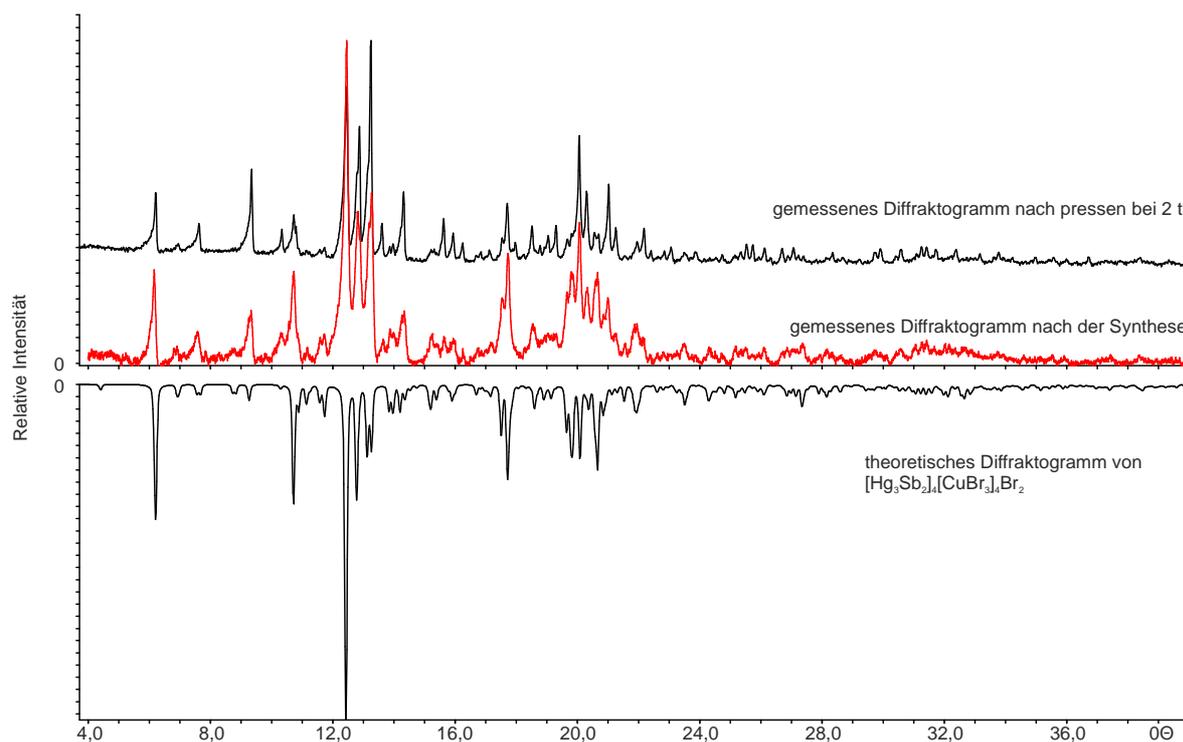
Atom1–Atom2		Atom1–Atom2	
Hg1—Sb1 <sup>i</sup>	2,663(1)	I1—Cu1 <sup>ix</sup>	2,653(6)
Hg1—Sb1 <sup>ii</sup>	2,663(1)	I1—Cu1 <sup>x</sup>	2,688(8)
Hg2—Sb1 <sup>iii</sup>	2,695(1)	I2—Cu1 <sup>xi</sup>	2,80(1)
Hg2—Sb1 <sup>iv</sup>	2,695(1)	I2—Cu1 <sup>xii</sup>	2,748(8)
Hg3—Sb1 <sup>v</sup>	2,681(2)	Cu1—Cu1 <sup>xiii</sup>	2,09(1)
Hg3—Sb2 <sup>vi</sup>	2,667(1)	I3—I3 <sup>xiv</sup>	1,37(7)
Sb1—Sb1 <sup>vii</sup>	2,775(2)	I3—I3 <sup>xv</sup>	1,37(7)
Sb2—Sb2 <sup>viii</sup>	2,797(3)		



**Abbildung A 18.:** Bei RT gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) eines Ansatzes mit der nominellen Einwaage HgBr<sub>2</sub>:Cu:Sb 3:2:2 und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von [Hg<sub>3</sub>Sb<sub>4</sub>][CuBr<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> (Mo K<sub>α1</sub>-Strahlung, 4 – 86° 2θ Messbereich, 15 min Belichtungszeit, 2 Ranges, Quarz-Monochromator, *Huber G670*).



**Abbildung A 19.:** Bei RT gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) eines Ansatzes mit der nominellen Einwaage HgI<sub>2</sub>:Cu:Sb 3:1:2 und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von [Hg<sub>3</sub>Sb]<sub>4</sub>[Cu<sub>3</sub>]<sub>4</sub>I<sub>2</sub> (Mo K<sub>α1</sub>-Strahlung, 4 – 86° 2θ Messbereich, 15 min Belichtungszeit, 2 Ranges, Quarz-Monochromator, *Huber G670*).



**Abbildung A 20.:** Bei RT gemessenes Pulverdiffraktogramm (oben) eines Ansatzes mit der nominellen Einwaage  $\text{HgBr}_2\text{:Cu:Sb}$  3:2:2 nach der Synthese und nach einem Pressversuch bei 2 t und theoretisches (unten) Röntgenpulverdiffraktogramm von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$  (Mo  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $4 - 86^\circ$   $2\theta$  Messbereich, 15 min. Belichtungszeit, 2 Ranges, Quarz-Monochromator, *Huber G670*).

**Tabelle A 64.:** Linienbreiten ( $\Gamma$ ) der  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauermessung von  $[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuX}_3]_4\text{X}_2$  ( $X = \text{Br, I}$ )

Probe	$\Gamma$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuBr}_3]_4\text{Br}_2$	3,5(1)
$[\text{Hg}_3\text{Sb}_2]_4[\text{CuI}_3]_4\text{I}_2$	3,3(1)
Verunreinigung Sb bzw. $\text{Sb}_2\text{O}_3$	2,7*

\* Wert festgesetzt, Quadrupolaufspaltung auf  $0,0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

**Tabelle A 65.:** Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten aus einer Einkristallmessung von Cyanursäure (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>).

verfeinerte Zusammensetzung	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
$M_r$ (g mol <sup>-1</sup> )	129,1
$a, b, c$ (Å) $\beta$ (°)	$a = 7,9160(7)$ $b = 6,7366(3)$ $c = 9,0780(8)$ $\beta = 90,737(7)$
$V$ (Å <sup>3</sup> )	484,06(6)
$Z$	4
Temperatur (K)	293
Diffraktometer	Stoe IPDS II
Strahlung Mo K <sub><math>\alpha</math>1</sub>	$\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$
Absorptionskoeffizient $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,15
Kristallabmessungen (mm)	0,4 x 0,23 x 0,08
Absorptions Korrektur	Numerisch
Berechnete Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	1,77
$F(000)$	264
$\Theta$ -Bereich (°)	4,0 – 32,1
$hkl$ Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ $0 \leq k \leq 9$ $0 \leq l \leq 13$
Anzahl Reflexe	8367
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	828 (0,0)
Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$	478 (0,0267)
Daten / Parameter	828 / 49
Goodnes of fit / $F^2$	1,64
Finale R-Werte mit $I \geq 2\sigma(I)$ $R1$ $wR2$	0,0313 0,0777
Finale R-Werte (alle Daten) $R1$ $wR2$	0,0539 0,0790
Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0,18 / -0,20

**Tabelle A 66.:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope ( $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}} \text{ \AA}^2$ ) Auslenkungsparameter aus Einkristallmessungen von Cyanursäure ( $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$ ). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

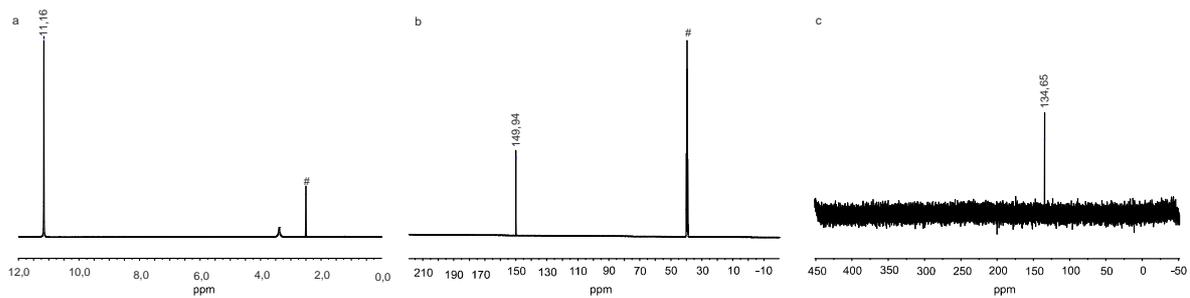
Atom	Wyckoff-Lage	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
O1	4e	0	0,4015(2)	¼	0,0464(5)
O2	8f	0,3149(1)	0,5151(2)	0,5577(1)	0,0352(3)
N1	4e	0	0,9871(2)	¼	0,0284(4)
N2	8f	0,5930(2)	0,1903(2)	0,3488(1)	0,0305(3)
C1	4e	0	0,5811(3)	¼	0,0297(5)
C2	8f	0,4010(2)	0,3933(2)	0,1464(1)	0,0259(3)
H1	8f	0,149(2)	0,625(2)	0,411(2)	0,038(5)*
H2	4e	0	0,123(4)	¼	0,050(7)*

**Tabelle A 67.:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $U_{ij} \text{ \AA}^2$ ) aus Einkristallmessungen von Cyanursäure ( $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$ ). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

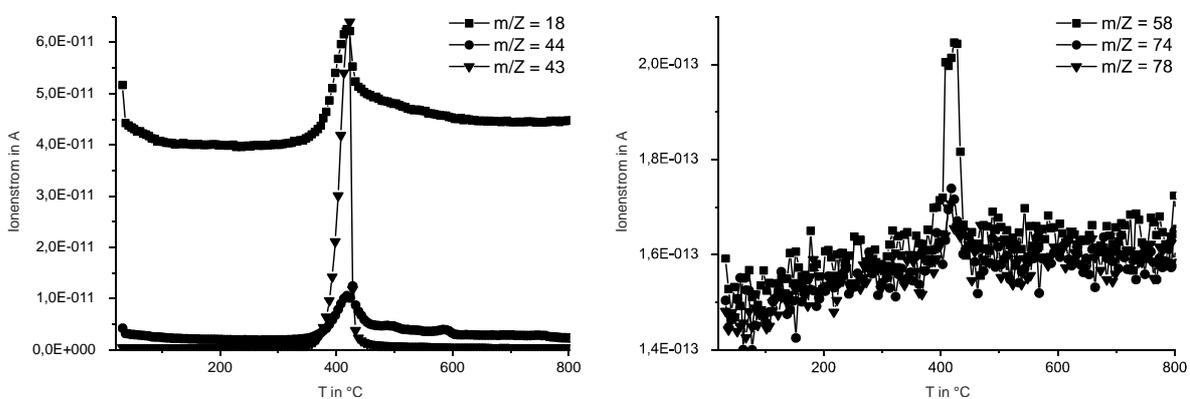
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
O1	0,059(1)	0,0190(6)	0,061(1)	0	-0,0155(8)	0
O2	0,0418(5)	0,0269(5)	0,0365(4)	0,0006(4)	-0,0183(4)	-0,0030(4)
N1	0,0380(8)	0,0177(7)	0,0292(7)	0	-0,0127(6)	0
N2	0,0365(5)	0,0220(5)	0,0327(5)	0,0034(5)	-0,0139(4)	0,0030(5)
C3	0,034(1)	0,0203(8)	0,035(1)	0	-0,0064(8)	0
C4	0,0284(6)	0,0231(5)	0,0259(6)	-0,0019(5)	-0,0055(5)	0,0000(5)

**Tabelle A 68.:** Ausgewählte interatomare Abstände  $d/\text{\AA}$  aus Einkristallmessungen von Cyanursäure ( $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$ ). Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom1 – Atom2		Atom1 – Atom2	
O1—C3	1,210(2)	N1—H2 <sup>iv</sup>	0,92(3)
O2—C4 <sup>i</sup>	1,217(2)	N2—C3 <sup>v</sup>	1,368(2)
N1—C4 <sup>ii</sup>	1,371(1)	N2—C4 <sup>vi</sup>	1,369(2)
N1—C4 <sup>iii</sup>	1,371(1)	N2—H1 <sup>v</sup>	0,84(2)



**Abbildung A 21.:** NMR-Spektren von a:  $^1\text{H}$ -NMR bei 400 MHz, b:  $^{13}\text{C}$ -NMR bei 100 MHz und c:  $^{15}\text{N}$ -NMR bei 41 MHz. Die mit # gekennzeichneten Peaks sind dem Lösemittel  $\text{DMSO-D}_6$  zuzuordnen.



**Abbildung A 22.:** Ionenströme gegen die Temperatur der Zersetzung der Isocyanursäure.