



Fakultät für Chemie

Fachgebiet für Synthese und Charakterisierung innovativer Materialien

**Untersuchungen zur mineralisatorgesteuerten Phasenbildung und Eigenschaften von
polyphosphidischen Verbindungen**

Dipl.-Chem. Nadine Eckstein

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.

Vorsitzende(r): Univ.- Prof. Dr. Ville R. I. Kaila

Prüfer der Dissertation:

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

Die Dissertation wurde am 30.06.2014 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 13.08.2014 angenommen.

Für meine Familie

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2010 bis Juli 2010 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster und von Juli 2010 bis Mai 2014 an der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Tom Nilges durchgeführt.

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof Dr. Tom Nilges für die interessante Themenstellung dieser Arbeit, das beständige Interesse, seine Unterstützung, sein Vertrauen und für seine Geduld sowie für die vielen wertvollen Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit.

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

- Herrn Prof. Dr. Tom Nilges für die Themenstellung, die Möglichkeit, diese Arbeit durchzuführen, sowie für die Diskussionsbereitschaft und die hervorragende Betreuung. Ebenso danke ich ihm für wertvolle Ratschläge in kristallographischen Fragen.
- Herrn Prof. Dr. Thomas Fässler (TU München), Herrn Dr. Wilhelm Klein und Herrn Viktor Hlukhyy für die pulverröntgenographischen Hochtemperaturmessungen. Ebenso danke ich ihm für wertvolle Ratschläge in chemischen und kristallographischen Fragen.
- Frau Marianne Köpf M.Sc. für die Durchführung der Impedanzmessung an $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$.
- Herrn PD Dr. habil. Richard Wehrich (Universität Regensburg) und Frederik Bachhuber BSc. für die quantenchemischen Untersuchungen der Verbindungen $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 und die angenehme Zusammenarbeit.
- Herrn Dr. Anatoliy Senyshyn (TU Darmstadt; FRM II TU München) für die schnelle und unbürokratische Messung der Proben am FRM II.
- Herrn Prof. Dr. *Leo van Wüllen* (Universität Augsburg) für die Kooperation auf dem Gebiet der NMR-Spektroskopie.
- Herrn Prof. Dr. Thomas Fässler (TU München) und Frau Laura-Alice Jantke, MSc. für die umfangreichen quantenchemischen Untersuchungen der Verbindung LiP_{15} , die geduldigen Erklärungen und die angenehme Zusammenarbeit.
- Herrn Prof. Dr. János Mink (Faculty of Information Technology, Universität Pannonien) und Markus Drees (TU München) für die Kooperation auf dem Gebiet der IR- und Raman-Spektroskopie.
- Herrn Prof. Dr. Peer Schmidt (HS Senftenberg/TU Dresden) und Frau Andrea Hoffman M.Sc. für die Durchführung der Hochtemperatur Gasphasenanalyse des faserförmigen Phosphors sowie roten und schwarzen Phosphors zum Vergleich und die zuverlässige Zusammenarbeit.

- Herrn Prof. Gasteiger (TU München) und Dipl. Phys. Dominik Haering für die rasche Durchführen der zahlreichen elektrochemischen Messungen.
- Ilona Krüger, M.Sc. für die sorgfältig durchgeführten EDX- und ICP-OES-Messungen.
- Frau Gudrun Lübbering (Universität Münster), Frau Manuela Donaubauer und besonders Frau Lucia Weissenborn (TU München) für die Unterstützung in allen organisatorischen Angelegenheiten und ihren nimmermüden Einsatz.
- Frau Dr. Melanie Bawohl und Frau Dr. Julia Messel (Universität Münster) für die Einarbeitung und geduldige Hilfe bei akademischen Fragen.
- Herr PD Dr. habil. Florian Kraus (TU München), Herrn Dipl.-Chem. Sebastian Baer, Herrn Dipl.-Chem. Patrick Woidy und Herren Stefan Rudel, M.Sc für die stetigen Ratschläge und Hilfestellungen bei der Einrichtung der Labore.
- Frau Ilona Krüger, M.Sc., Frau Stephanie Bretzke, M.Sc, André Utrap M.Sc., Herrn Dipl. Phys. Dominik Haering, Herrn Dipl.-Chem. Malte Giller, Herrn Dipl.-Chem. Magnus Greiwe und Herrn Dr. Oliver Osters für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen.
- Frau Ilona Krüger, M.Sc., Katharina Freitag, M.Sc., Laura-Alice Jantke, MSc und André Utrap, M.Sc das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.
- Luci, Ilo, Steffi und Rina für die gemeinsamen Pausen und die Freundschaft.
- Meinen Forschungspraktikantinnen und -praktikanten und Auszubildene für ihre Beiträge zu dieser Arbeit.
- Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Nilges, AK Pöttgen und des AK Fässler mit denen ich zusammenarbeiten durfte für die freundliche Integration in die Arbeitsgruppen, die gute Atmosphäre und die spaßigen Feierabendstunden.

Nicht zuletzt möchte mich in besonderem Maße bei meiner Mutter bedanken, für die langjährige Unterstützung während des gesamten Studiums, ohne die diese Arbeit gar nicht möglich gewesen wäre sowie bei Matthias, meiner Schwester und meiner Familie.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Chemischer Hintergrund	2
1.1.1	Phosphor	2
1.1.2	Chemische Transportreaktionen – Mineralisatorkonzept	3
1.1.3	Polyphosphide	6
2	Experimentalteil	9
2.1	Darstellung der Verbindungen	9
2.1.1	Allgemeine Arbeitstechniken	9
2.1.2	Verwendete Chemikalien	10
2.1.3	Darstellung der Polyphosphide und der Phosphormodifikation	10
2.1.4	Einkristallpräparation	12
2.2	Röntgenographische Methode	12
2.2.1	Pulverdiffraktometrie	13
2.2.2	Einkristallstrukturanalyse	13
2.3	Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse	14
2.4	ICP-Analyse	14
2.5	Transmissionselektronenmikroskopie	15
2.6	Thermische Analysen	15
2.6.1	DSC-Analyse	15
2.6.2	TGA-MS	16
2.6.3	Hochtemperatur Gasphasenanalyse	16
2.7	Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)	16
2.8	Schwingungsspektroskopie	17
2.8.1	IR-Spektroskopie	17
2.8.2	Raman-Spektroskopie	17

2.9	Elektrochemische Untersuchungen	18
2.9.1	Leitfähigkeitsmessung.....	18
2.9.2	Impedanzspektroskopie	18
2.9.3	Cyclovoltammetrie	18
2.10	Quantenchemische Untersuchungen an Lithiumpolyphosphiden	19
2.10.1	Quantenchemische Untersuchungen an $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$	19
2.10.2	Quantenchemische Untersuchungen an LiP_{15}	19
3	Molekulare Polyphosphide	21
3.1	$[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$	21
3.1.1	Synthese von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$	22
3.1.2	Rasterelektronenmikroskopie (EDX) an $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$	22
3.1.3	Röntgenpulverdiffraktometrie an $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$	23
3.1.4	Rietveldanalyse und Strukturdiskussion von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$	23
3.1.5	Thermoanalyse an $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$	29
3.1.6	Impedanzspektroskopie an $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$	32
3.1.7	Zusammenfassung	33
4	Kettenförmige Polyphosphide	35
4.1	Lithiiertes und delithiiertes CdP_2 im CdAs_2 -Strukturtyp.....	35
4.1.1	Synthese von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2	36
4.1.2	Rasterelektronenmikroskopie und Elementaranalyse an $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 ..	37
4.1.3	Delithiierung von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und Bildung von α' - CdP_2	38
4.1.4	Röntgenpulverdiffraktometrie an $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2	38
4.1.5	Einkristallröntgendiffraktometrie an $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2	39
4.1.8	Quantenchemische Untersuchungen an $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2	45
4.1.9	Festkörper-NMR-Spektroskopie von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2	47

4.1.10	Elektrochemische Messungen	52
4.1.11	Zusammenfassung	54
5	Tubulare Phosphide	57
5.1	Erste Methode zur Darstellung von einphasigem faserförmigen Phosphor	57
5.1.1	Präparative Aspekte vom faserförmigen Phosphor	58
5.1.2	Röntgenpulverdiffraktometrie am faserförmigen Phosphor	60
5.1.3	Rietveldanalyse vom faserförmigen Phosphor	61
5.1.4	Thermogravimetrische Untersuchungen an faserförmigem Phosphor	63
5.1.5	Zusammenfassung	65
5.2	LiP ₁₅	66
5.2.1	Synthese von LiP ₁₅	67
5.2.2	Rasterelektronenmikroskopie und Elementaranalysen (EDX und ICP) an LiP ₁₅	67
5.2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie an LiP ₁₅	68
5.2.4	Einkristallröntgendiffraktometrie an LiP ₁₅	68
5.2.5	Rietveldanalyse von LiP ₁₅	69
5.2.6	Strukturbeschreibung von LiP ₁₅	69
5.2.7	IR- und Raman-Spektroskopie an LiP ₁₅	72
5.2.8	Quantenchemische Untersuchungen an LiP ₁₅	73
5.2.9	Zusammenfassung	76
6	Zusammenfassung und Ausblick	77
7	Literatur	81

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1.1:	Kristallstruktur von $[\text{Cu}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$.	21
Abbildung 3.1.2:	Rietveldanalyse der Verbindung $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$.	24
Abbildung 3.1.3:	Phosphorkoordination der $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]$ -Cluster von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$.	26
Abbildung 3.1.4:	Korrelation zwischen der Clusteratome und den Zellparametern.	28
Abbildung 3.1.5:	Thermoanalyse von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$.	29
Abbildung 3.1.6:	Röntgenpulverdiffraktogramme von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$.	31
Abbildung 3.1.7:	Gesamtleitfähigkeit von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$.	33
Abbildung 4.1.1:	Kristallstruktur von α - CdP_2 , β - CdP_2 und α - CdAs_2 .	35
Abbildung 4.1.2:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$.	37
Abbildung 4.1.3:	Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 .	39
Abbildung 4.1.4:	Rietveldanalyse von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und CdP_2 .	41
Abbildung 4.1.5:	Kristallstruktur von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$.	43
Abbildung 4.1.6:	Zellvolumina der feste Lösung $\text{CdAs}_{2-x}\text{P}_x$, $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 .	44
Abbildung 4.1.7:	Superzelle von α' - CdP_2 im α - CdAs_2 -Strukturtyp.	46
Abbildung 4.1.8:	Energiedifferenzen der LDA- und GGA-Berechnungen.	46
Abbildung 4.1.9:	Berechnete LDA-Bandstrukturen und Gesamtzustandsdichten.	47
Abbildung 4.1.10:	^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 .	49
Abbildung 4.1.11:	Statische ^7Li -NMR-Spektren von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$.	50
Abbildung 4.1.12:	Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen ^7Li -Spin-Gitter-Relaxationsrate von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$.	51
Abbildung 4.1.13:	Cyclovoltogramm von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$.	53
Abbildung 4.1.14:	Cyclovoltogramm von α' - CdP_2 .	53
Abbildung 5.1.1:	Baueinheit der Röhren von faserförmigen und <i>Hittorf</i> schem Phosphor.	57
Abbildung 5.1.2:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme vom faserförmigen Phosphor.	59
Abbildung 5.1.3:	Rietveldanalyse des faserförmigen Phosphors.	62
Abbildung 5.1.4:	Bestimmung der Phasenbeziehungen von faserförmigem Phosphor.	64
Abbildung 5.2.1:	Kristallstruktur von KP_{15} .	66
Abbildung 5.2.2:	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von LiP_{15} .	68
Abbildung 5.2.3:	Rietveldanalyse von LiP_{15} .	70
Abbildung 5.2.4:	Kristallstruktur von LiP_{15} .	71

Abbildung 5.2.5:	Fern-Infrarot- und Raman-Spektrum von LiP_{15} .	72
Abbildung 5.2.6:	Die Alkalimetallionen koordinierten Phosphordoppelstränge von LiP_{15} .	74
Abbildung 5.2.7:	Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramm von LiP_{15} mit dem berechneten Röntgenpulverdiffraktogramm der Strukturoptimierungen.	75
Abbildung A.1:	Röntgenpulverdiffraktogramm von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$.	I
Abbildung A.2:	Röntgenpulverdiffraktogramm von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$.	II
Abbildung A.3:	Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ bei 293 K.	V
Abbildung A.4:	Röntgenpulverdiffraktogramm von CdP_2 .	V
Abbildung A.5:	Röntgenpulverdiffraktogramm des weißen Pulvers.	VI
Abbildung A.6:	Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe mit der Einwaage Cd:P 0,9:2.	VI
Abbildung A.7:	Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe mit der Einwaage Li:Cd:P 0,2:1:2.	VII
Abbildung A.8:	Röntgenpulverdiffraktogramm vom faserförmigen Phosphor.	XII
Abbildung A.9:	Röntgenpulverdiffraktogramm von LiP_{15} .	XV
Abbildung A.10:	Die Nummerierung der P-Atome der $[\text{P}_{15}^-]$ -Einheit.	XX

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1.1:	Verwendete Chemikalien	11
Tabelle 2.1.2:	Ansatzgrößen und den jeweiligen Mineralisatoren und deren Einwaage.....	12
Tabelle 3.1.1:	Ausgewählte Abstände von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$	25
Tabelle 3.1.2:	Vergleich der Phosphorabstände der verschiedenen $[\text{P}_{10}]$ -Polyphosphide.....	27
Tabelle 3.1.3:	Die Elektronegativitätswerte nach <i>Allred</i> und <i>Rochow</i>	27
Tabelle 3.1.4:	Gitterparameter und Atomradien der bekannten $[\text{P}_{10}]$ -Polyphosphide.....	28
Tabelle 4.1.1:	EDX-Analyse von dem lithiierten und delithiierten Polyphosphid.....	37
Tabelle 4.1.2:	V Gitterparameter von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und CdP_2	42
Tabelle 4.1.3:	Die Aktivierungsbarrieren ausgewählter schneller Lithiumionenleiter.....	51
Tabelle 5.1.1:	Syntheseansätze zur Darstellung vom faserförmigen Phosphor.....	61
Tabelle 5.1.2:	Vergleich der Literaturwerte des faserförmigen Phosphors mit den verfeinerten Gitterparametern.....	62
Tabelle 5.2.1:	Gitterparameter von Einkristallstrukturanalyse und Rietveldanalyse.	70
Tabelle 5.2.2:	Gitterparameter der Verbindung LiP_{15}	73
Tabelle A.1:	Kristallographische Daten von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$	III
Tabelle A.2:	Atomkoordinaten von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$	IV
Tabelle A.3:	Spezifische Gesamtleitfähigkeit von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$	IV
Tabelle A.4:	Kristallographische Daten von $\text{L}_{0,2}\text{CdP}_2$	VIII
Tabelle A.5:	Kristallographische Daten von CdP_2	IX
Tabelle A.6:	Atomkoordinaten von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2	X
Tabelle A.7:	Anisotrope Auslenkungsparameter von $\text{L}_{0,2}\text{CdP}_2$ und CdP_2	XI
Tabelle A.8:	Kristallographische Daten des faserförmigen Phosphors.....	XIII
Tabelle A.9:	Atomkoordinaten des faserförmigen Phosphors.....	XIV
Tabelle A.10:	Kristallographische Daten von LiP_{15}	XVI
Tabelle A.11:	Atomkoordinatene von LiP_{15}	XVII
Tabelle A.12:	Anisotrope Auslenkungsparameter von LiP_{15}	XVIII
Tabelle A.13:	Atomkoordinaten von LiP_{15}	XIX
Tabelle A.14:	Berechnete und experimentelle IR- und Raman-Banden von LiP_{15}	XXI
Tabelle A.15:	Vergleich von MP_{15} Polyphosphide (M = Rb, K, Na und Li).	XXIV
Tabelle A.16:	Atomkoordinaten von LiP_{15}	XXV
Tabelle A.17:	Atomkoordinaten von KP_{15} -Struktur.....	XXVI

1 Einleitung

Die Notwendigkeit des Klimaschutzes und ein damit einhergehender ressourcen- und umweltschonender Energieumgang sind inzwischen unumgänglich. Seit 1995 findet jährliche eine Klimakonferenz statt, die an das im Jahre 2012 auslaufende Kyōto-Protokoll (bis 2020 verlängert)^[1] anknüpfen soll. Bislang stehen wirtschaftliche Interessen vor dem Umweltschutz. Beide Ziele können durch Energiekonvertierung aus regenerativen Energien, einer effizienteren Speicherung und effektiveren Nutzung von Ressourcen erreicht werden. Die Entwicklung neuer innovativer Materialien ist für den ressourcen- und umweltschonenden Energieumgang notwendig. Da erneuerbare Energien nicht kontinuierlich verfügbar sind, sind die Anforderungen der Speichermaterialien umfangreich. Neben langfristiger Energiespeicherung, mit geringem Energieverlust sollten sie kostengünstig und leicht sein. Einen entscheidenden Beitrag zur Entwicklung leistet die Festkörperchemie, eine interdisziplinäre Wissenschaft zwischen Materialwissenschaft und Grundlagenforschung. Für das Verständnis der physikalischen Eigenschaften von Materialien sind detaillierte Kenntnisse über die mikroskopische Struktur der einzelnen Materialien grundlegend. Die Aufklärung dieser und der Zusammenhang mit den makroskopischen Eigenschaften stellt eine wichtige Aufgabe der Festkörperchemie dar.

Im Rahmen dieser festkörperchemischen Arbeit werden die Strukturchemie und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polyphosphiden untersucht. Phosphide und Polyphosphide wie CoP_3 ^[2-4], Cu_3P ^[5,6], CuP_2 ^[7,8] und $\text{Li}_{1,75}\text{Cu}_{1,25}\text{P}_2$ ^[7,9] sowie roter^[10-12] und schwarzer^[13-16] Phosphor zählen, aufgrund der hohen Kapazität zu den zukunftssträchtigen Elektrodenmaterialien für Lithium-Ionen-Akkumulator.

Die Kapazität von rotem Phosphor beträgt 2355 mAh/g im ersten Zyklus bei vergleichsweise geringer Menge an Aktivmaterial, im Hundertsten Zyklus wird noch 90 % der Kapazität erreicht.^[17] Die kontinuierliche Lithiumaufnahmen des Kupferphosphids Cu_3P verläuft unter Bildung der Phase $\text{Li}_x\text{Cu}_{3-x}\text{P}$ und Kupfer-Nanodomänen. Es wird eine Kapazität von 527 mAh/g während der ersten Zyklus erreicht. Der irreversible Kapazitätsverlust von 38 % ist jedoch sehr hoch.^[5] Dieser Verlust wird auch bei der Lithiuminterkalation und -dekalation der binäre Verbindung CoP_3 beobachtet.^[2,3] Weitere elektrochemische Untersuchungen an Phosphiden und besonders Polyphosphiden sind notwendig, um das Problem der geringen Zyklenstabilität zu erklären und primär Materialien mit einer höheren Zyklenstabilität zu finden. Zusätzlich ist

anzunehmen, dass ein gerüstartiger Aufbau der Polyphosphidteilstruktur ein Lithiuminterkalation und -dekalation begünstigen könnte.

1.1 Chemischer Hintergrund

1.1.1 Phosphor

Die anerkannte Theorie der Elemententstehung geht davon aus, dass Wasserstoff, Helium und geringe Mengen von Lithium und Beryllium bereits kurz nach dem Urknall gebildet wurden.^[18] Die schwereren Elemente bis zum Eisen entstehen durch Fusionsprozesse in Sternen aus den leichteren Elementen Wasserstoff und Helium. Die weiteren Elemente bilden sich durch Neutroneneinfang der Sterne oder bei Supernovae, das letzte Entwicklungsstadium massereicher Sterne.^[18,19] Im Dezember 2013 berichteten Astronomen erstmals über die Entdeckung einer Phosphorquelle im All.^[20] *Bon-Chul Koo* von der Seoul National University und seine Kollegen stießen bei Untersuchungen des Nahinfrarotspektrums der Gaswolke Cassiopeia A auf die Strahlung von Phosphor. In Cassiopeia A ist das Verhältnis von Phosphor zu Eisen hundertmal größer als das durchschnittliche Verhältnis der Milchstraße. Die überdurchschnittliche Anwesenheit von Phosphor in der kosmischen Gaswolke, die die Überreste eines explodierten Sterns darstellt, ist für die Wissenschaftler um *Bon-Chul Koo* ein eindeutiger Hinweis auf den Ursprung des Elements in dem explodierten Stern. Phosphor gehört mit Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel zu den unverzichtbaren Elementen des Lebens, wie wir es kennen^[21].

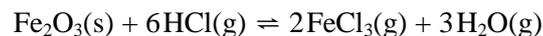
Das Element Phosphor zeichnet sich durch eine komplexe Elementchemie aus und existiert in einer großen Anzahl von Modifikationen.^[22] Bei Standardbedingungen sind neben rotem amorphem Phosphor die Modifikationen weißer, violetter, faserförmiger und schwarzer Phosphor bekannt und strukturell charakterisiert worden.^[14-16,22-28]

Der aus P_4 -Tetraedern aufgebaute weiße Phosphor ist wachsw weich, hoch toxisch und chemisch sehr reaktiv. Der weiße Phosphor wird unter Wasser aufbewahrt, da er sich in fein verteilter Form an Luft entzündet und unter Abgabe von Photonen zu P_4O_{10} verbrennt.^[29] Beim Erhitzen von weißem Phosphor auf 473-673 K entsteht der ungiftige, rote, amorphe Phosphor.^[22] Der rote Phosphor beinhaltet eine Reihe von amorphen Formen mit unterschiedlichen Ordnungsgraden. *Hittorf'scher* oder auch violetter Phosphor genannt, kristallisiert durch Erhitzen von rotem Phosphor auf 823 K. Durch Iod-katalysierte Kristallisation des roten Phosphors in einem Temperaturbereich zwischen 818 bis 853 K^[24,25] entstehen Nadeln des faserförmigen Phosphors.^[26] Dabei lässt sich die

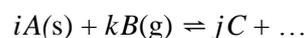
Anwesenheit vom *Hittorf*'schem Phosphor und die Verwachsung der Kristalle beider Modifikationen nicht vermeiden. *Hittorf*'scher und faserförmiger Phosphor besitzen die gleiche tubulare Struktureinheit (siehe Kapitel 5.1, beginnend auf Seite 57). Der metallisch glänzende, schwarze Phosphor ist aus sesselförmigen P_6 -Ringern aufgebaut, die zu Schichten verknüpft sind.^[28] Unter Hochdruckbedingungen existieren weitere Modifikationen des schwarzen Phosphors, eine halbleitende, rhomboedrische und eine kubische Modifikation.^[15,27] Ebenfalls konnten theoretisch vorhergesagte Phosphorallotrope mit polymeren Baueinheiten aus einer Kupferhalogenid-Matrix isoliert werden.^[30]

1.1.2 Chemische Transportreaktionen – Mineralisatorkonzept

Die Transportreaktion von Eisen(III)oxid wurde im Jahre 1846 von *Robert Bunsen* entdeckt.^[31] Bei seinem Studium des Vulkanismus auf Island erkannte er den Zusammenhang zwischen den anwesenden Chlorwasserstoffgasen und der Bildung von kristallinem Eisen(III)oxid.^[32,33]



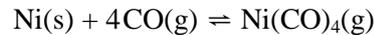
Fe_2O_3 wird durch Reaktion mit Chlorwasserstoffgas als $FeCl_3$ in die Gasphase überführt und bei der Rückreaktion wieder abgeschieden. Dies stellt das allgemeine Prinzip von chemischen Transportreaktionen dar. Eine feste Phase *A* (Quellenbodenkörper) wird reversibel in ein gasförmiges Produkt *C* (oder auch mehrere) durch Zugabe eines Transportmittels *B* umgesetzt. Bei geänderten Gleichgewichtsbedingungen tritt die Rückreaktion ein. Der Feststoff *A* (Senkenbodenkörper) scheidet sich ab.^[32]



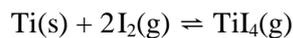
Chemische Transportreaktionen können exotherm oder endotherm verlaufen, wobei sich die Reaktionsenthalpie sowie -entropie auf die Hinreaktion bezieht.

Das Prinzip wird industriell überwiegend zur Reindarstellung von Metallen verwendet. So reinigt das nach *Ludwig Mond* benannte Verfahren Nickel auf.^[34] Hierbei wird die unterschiedliche Gleichgewichtslage von Hin- und Rückreaktion ausgenutzt. Das bei 353 K gebildete

Nickeltetracarbonyl zersetzt sich bei 453 K. Die Verunreinigungen gehen nicht in die Gasphase über.

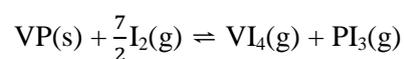


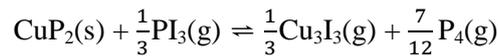
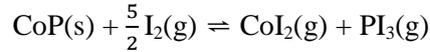
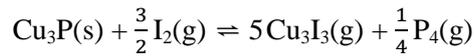
Auf gleiche Weise können hoch schmelzende und siedende Metalle wie Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram, mit dem im Jahre 1925 von *Anton van Arkel* und *Jan de Boer* entwickelten Verfahren, aufgereinigt werden.^[35,36] Bei den exothermen Reaktionen dient Iod als Transportmittel und es bilden sich gasförmige Metalliodide. Das gasförmige Transportprodukt zersetzt sich an einem glühenden Wolframdraht.



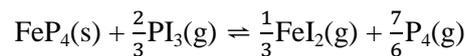
Systematische Untersuchungen und Beschreibung des Prinzip erfolgte durch *Harald Schäfer* in den fünfziger und sechziger Jahren.^[37-39] Dieses präparative Verfahren ist vielseitig anwendbar, Metalle, intermetallische Phasen, Chalkogenide und Pnictide konnten in reiner kristalliner Form dargestellt werden. Heute ist das Verständnis chemischer Transportreaktionen deutlich größer, so ist es möglich, mit Hilfe von Computerprogrammen Aussagen über optimalen Reaktionsbedingungen, sowie über mögliche Transportmittel zu machen.^[32,40,41]

Der chemische Transport von Phosphiden erfolgt hauptsächlich durch elementare Halogene, vorwiegend Iod und vereinzelt durch Halogenverbindungen als Transportmittel. Dabei spielt die Bildung von Phosphorhalogeniden, insbesondere Phosphor(III)halogenide, eine beachtliche Rolle. Die Wanderung im Temperaturgradienten ist abhängig von der thermodynamischen Stabilität der Phosphide und der Metalliodide.^[32] So sind beispielsweise die chemischen Transportreaktionen von $\text{VP}^{[42]}$ oder $\text{Cu}_3\text{P}^{[43]}$ mit Iod exotherm und die von $\text{CoP}^{[44]}$ oder $\text{CuP}_2^{[45]}$ mit Iod endotherm. Für einen effektiven Transport sind Transportmitteldichten von ca. 5 mg/cm^3 nötig.





Der reversible chemische Transport von Polyphosphiden ist kaum möglich, da das zu gesetzte Iod durch Phosphor in der Gasphase als P_2I_4 und PI_3 gebunden ist und nicht mehr für die Bildung der Metallkomponenten zur Verfügung steht.^[46,47] Eine Ausnahme bildet zum Beispiel Eisentetra-phosphid.^[48]



Mit Hilfe des Mineralisator-konzepts konnte das seit dem Jahre 1980 bekannte Polyphosphid $[\text{Cu}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ ^[49,50], dessen Anionenteilstruktur aus adamantananalogen $[\text{P}_{10}]^{6-}$ -Käfigen besteht, durch die silber- und goldhaltigen Homologen^[51,52] $[\text{M}'_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ ($\text{M}' = \text{Ag}, \text{Au}$) und die Verbindung $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CuP}_{10}$ ^[53] ergänzt werden. $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CuP}_{10}$ ist die einzige Verbindung dessen tetraedrischer Heterometallcluster $[\text{M}'_3\text{M}'']$ lediglich aus d^{10} -Übergangsmetallen besteht. Die Polyphosphide $[\text{M}'_3\text{Sn}]\text{P}_7$ ($\text{M}' = \text{Ag}, \text{Au}$)^[52,54,55] deren ${}^1_7\text{P}_7^{5-}$ -Ketten über vergleichbare Metallcluster koordiniert werden, konnten mittels dem jeweiligen Münzmetalliodid dargestellt werden. Desgleichen konnten die bekannten ${}^1_{14}\text{P}_{14}^{4-}$ -Polyphosphide MSnP_{14} ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$)^[56] mit dem Mineralisator-konzept im Grammmaßstab darstellt und somit erstmalig durch Pulverröntgenbeugung und Mößbauer-Spektroskopie charakterisiert werden.^[57] Die erste kovalente Sb-P-Bindung in einer anorganischen Verbindung wurde in dem Polyphosphid AgSbP_{14} ^[54,57] entdeckt, das durch Zugabe von AgI synthetisiert wurde. Auch die neue binäre Phase Cu_2P_{20} ^[58] wurde mit Hilfe eines Mineralisator dargestellt. Die bisher unbekannte Verbindungsklasse der schichtartig aufgebauten ${}^1_{16}\text{P}_{16}^{8-}$ -Polyphosphide ($\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{P}_{16}$, $\text{Cu}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$, $\text{Ag}_4\text{Zn}_2\text{P}_{16}$ und $\text{Ag}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$) konnte durch Zugabe der jeweiligen Münzmetalliodide dargestellt werden.^[58-60] Kristalliner schwarzer Phosphor lässt sich durch Mineralisatoransatz aus amorphen roten Phosphor synthetisieren.^[14,16] Umweltfreundlichkeit und Effizienz sind die Vorteile des Verfahrens im

Vergleich zu den bisherigen Darstellungsverfahren, der Hochdrucksynthese^[61], Bismut-Flux^[28,62] und Quecksilber-Katalyse^[28].

1.1.3 Polyphosphide

Die Verbindungsklasse der Polyphosphide zeichnet sich durch kovalente P-P-Bindungen aus und lässt sich dementsprechend von Phosphiden mit heteroatomaren P-X-Bindungen und von metallreichen Phosphiden abgrenzen. Die enorme Strukturvielfalt des Elements Phosphor setzt sich in den Phosphorteilstrukturen der Polyphosphide fort und bildet damit die größte Verbindungsklasse der homonuklearen Polyanionenverbindungen, mit einer Vielzahl interessanter physikalischer Eigenschaften. Das Spektrum reicht von magnetischen Verbindungen über Thermoelektrika^[63,64], bis hin zur Supraleitern^[65]. Eine Einteilung der strukturell vielfältigen Polyphosphidteilstrukturen erfolgt durch die unterschiedlichen Verknüpfungsarten der Baueinheiten. Hierbei wird zwischen 0-dimensional (molekular), 1-dimensional (tubular), 2-dimensional (schichtartig) und 3-dimensional unterschieden.^[46,66] Die Anzahl der binären Polyphosphide der ersten und zweiten Hauptgruppen sowie der Seltenerdmetalle und der Metalle der 13. und 14. Hauptgruppe sind beträchtlich. Die binären Polyphosphide der 11. und 12. Nebengruppe beschränken sich auf Cu_3P , CuP_2 , Cu_2P_7 , AgP_2 , Ag_3P_{11} und Au_2P_3 .^[46,66] Die Anzahl der bekannten ternären Polyphosphide ist gering.

Die im Arbeitskreis *Nilges* durch das Mineralisatorkonzept dargestellten Polyphosphidverbindungen $[\text{M}'_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ ($\text{M}' = \text{Ag}, \text{Au}$)^[51,52] und die isostrukturelle Verbindung $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CuP}_{10}$ ^[53] besitzen eine molekulare Phosphorteilstruktur, die aus adamantanalogen $[\text{P}_{10}]^{6-}$ -Käfigen besteht.

Der HgPbP_{14} -Strukturtyp^[24,67] stellt eine bemerkenswerte Verbindung dar, da hier zwei der wenigen Elemente aus dem Periodensystem enthalten sind, welche keine binären Verbindungen mit Phosphor ausbilden (Hg, Pb, Bi, Te, Po). Auch die Kombination von Münzmetallen mit Sn oder Pb^[54,57,67-71] sind in diesem Strukturtyp vertreten. Die Verbindungen des HgPbP_{14} -Strukturtyps konnten ohne Zugabe von Mineralisatoren nur in geringer Ausbeute und schlechter Kristallqualität synthetisiert werden. Durch Zugabe von Mineralisatoren erfolgte eine phasenreine Darstellung und es konnte ein ausreichendes Kristallwachstum beobachtet werden. Die Phosphorteilstruktur besitzt, wie der *Hittorf*'sche Phosphor^[24,25] Röhren mit fünfeckigem Querschnitt. In den zueinander parallel verlaufenden $\infty[\text{P}_{14}]^{4-}$ -Phosphorsträngen ist ein Hauptgruppenatom eingebaut, so dass $[\text{MP}_{14}]^{2-}$ -Baueinheiten gebildet werden. Die binäre Verbindung Cu_2P_{20} ^[58], mineralisatorgesteuert

synthetisiert, besitzt ebenfalls Stränge mit fünfeckigem Querschnitt. Die $\infty[\text{P}_{20}]^{2-}$ -Phosphorstränge sind über Kupferionen verknüpft.

Die Verbindungen $\text{Cu}_5\text{InP}_{16}$, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{P}_{16}$, $\text{Cu}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$, $\text{Ag}_4\text{Zn}_2\text{P}_{16}$ und $\text{Ag}_4\text{Cd}_2\text{P}_{16}$, die sich durch einen schichtartigen Aufbau der Polyanionenteilstruktur auszeichnen, konnten ebenfalls durch den Einsatz von Mineralisatoren dargestellt werden. Die Polyphosphidstruktur ist aus gewellten P_{14} - und P_6 -Ringen, die eine Schichtstruktur bilden, aufgebaut.^[59,60] Diese Art der Verknüpfung war bis dato in der Polyphosphidchemie unbekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Mineralisatorkonzept, das vorwiegend auf den Einsatz von Iodiden als Reaktionsvermittler und -promotor beruht, eingesetzt und auf das Chlorid CuCl_2 ausgeweitet. Zusätzlich wurde die Strukturchemie und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Polyphosphiden und vom faserförmigen Phosphor behandelt.

2 Experimentaltteil

Im folgenden Kapitel werden die Synthese- und Charakterisierungsmethoden vorgestellt, die im Verlauf dieser Arbeit verwendet wurden. Zusätzlich wird ein kurzer Überblick über die eingesetzten Computerprogramme gegeben.

2.1 Darstellung der Verbindungen

2.1.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Edukte zur Darstellung der Proben wurden auf einer Analysenwaage (KERN, *Modell 770*, Fehler 0,1 mg) in ausgeheizten Kieselglasampullen (Innendurchmesser 0,8 cm, Länge ca. 8 cm) eingewogen. Die Einwaage von Lithium erfolgte in einem Handschuhkasten, aufgrund der Reaktionsfähigkeit des Metalls mit dem Ampullenmaterial, in eine vorher graphitisiert Ampulle. Die Graphitisierung erfolgt durch Pyrolyse von Aceton in der Kieselglasampulle mit Hilfe eines Knallgasbrenners. Nach mehrfachen evakuieren und spülen mit getrocknetem Argon wurden die Ampullen unter Hochvakuum (Restdruck $< 10^{-2}$ mbar) mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Die Reaktionen und das Tempern der Proben erfolgten in einem programmierbaren Muffelofen der Firma NABERTHERM. Der Ofen ist mit einem P330 Regler ausgestattet.

Mit Lithium und Lithiumverbindungen wurden generell aufgrund ihre der Reaktivität gegenüber Luftbestandteilen unter Schutzgas gearbeitet. Als Schutzgas wird Argon vom Reinheitsgrad 4.8 (99.998 Vol.%, Firma *Westfalen AG*) verwendet. Alle präparativen Schutzgasarbeiten wurden an einem Handschuhkasten (Firma MBRAUN, Argonatmosphäre, H₂O-Gehalt $< 0,1$ ppm, O₂-Gehalt $< 0,1$ ppm) durchgeführt.

Präperative Details sowie genaue Temperaturbedingungen sind in den folgenden Abschnitten beschrieben.

2.1.2 Verwendete Chemikalien

Die zur Synthese der in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen verwendeten Chemikalien sowie ihre Form und Reinheit sind in Tabelle 2.1.1 aufgeführt. Alle Edukte, mit Ausnahme von Lithium und Cadmium, wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Das luftempfindliche Metall Lithium wurde unter Schutzgasatmosphäre in einem Handschuhkasten aufbewahrt. Aufgrund der hohen Reaktivität des Elements gegenüber Sauerstoff und Stickstoff kann auch bei Lagerung unter einer Argonatmosphäre von 99.998 Vol.% nicht vollständig verhindert werden, dass das Metall oberflächlich reagiert. Diese Schicht von Oxid und Nitrid konnte infolge der Duktilität von Lithium mechanisch entfernt werden.^[22,72]

Die dünne und festhaftende Schutzschicht des Cadmiums besteht aus Cadmiumoxid und Cadmiumcarbonat. Das Oxid wurde in einer verdünnten Ammoniaklösung und^[22], das Carbonat in Säuren gelöst.^[73]

In einigen Synthesen fanden Zinntetraiodid und Cadmiumdiodid Anwendung, deren Darstellung ist angelehnt an die Vorschrift von *Brauer* erfolgt.^[73]

Cadmiumdiiodid Äquivalente Mengen von Cadmium und Iod wurden im destillierten Wasser etwa 2 Stunden bis zum Verschwinden der violetten Farbe des Iods refluxiert. Die überstehende Lösung wurde vom verbleibenden Cadmium abfiltriert und eingengt. Die entstehenden weißen Kristalle wurden aus Wasser umkristallisiert.

Zinntetraiodid 12 g Zinngranulat und 40 g Iod wurden in 250 mL Toluol etwa 30 Minuten bis zum Farbwechsel der Flüssigkeit von violett nach orange refluxiert. Nach Entfernen des überschüssigen Zinns kristallisierte beim Abkühlen auf Raumtemperatur oranges SnI_4 aus, welches aus Toluol umkristallisiert wurde.

2.1.3 Darstellung der Polyphosphide und der Phosphormodifikation

Die Darstellung der Polyphosphide erfolgte aus den Elementen der jeweiligen Verbindung. Die durchschnittliche Ansatzgröße betrug 0,5-1 g. Jeder Ansatz wurde mit einem Metalliodid oder Kupferchlorid als Mineralisator versetzt. In Tabelle 2.1.2 sind die Verbindungen, die Mineralisatoren und deren jeweilige Einwaage aufgeführt. Auf diese Weise wurde die Kristallinität der Probe wesentlich verbessert und die Reaktion für einige Verbindungen erst ermöglicht.

Eine Verbesserung hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit und der Reaktionszeit, wie auch eine Vermeidung der Bildung binärer Nebenphasen, konnte durch eine Präparationsvariante erreicht werden, bei der roter Phosphor in Pulverform eingesetzt wurde. Roter Phosphor kann sich unter Stoßeinwirkung entzünden, dies ist beim Homogenisieren zu beachten.

Die in evakuierten Kieselglasampullen eingeschmolzenen Edukte wurden langsam auf die Zieltemperatur von 820 K gebracht, typische Heizraten lagen bei ca. 1 K/min. Die Reaktionstemperatur wurde ein bis zwei Wochen gehalten. Das langsame Erhitzen der Proben minimierte das Risiko der Explosion der Reaktionsampulle. Gleichmaßen hat sich eine kleine Abkühlrate (ca. 1 K/min) nach der beendigten Reaktionszeit auf Raumtemperatur als vorteilhaft erwiesen. Bei größeren Abkühlraten besteht die Gefahr, dass sich überschüssiger Phosphor als weißer brennbarer Phosphor auf der Probe absetzt. Dies führt zu einer Selbstentzündung der Probe beim Öffnen der Ampulle. Langsames Abkühlen führt dazu, dass sich eventuell nicht abreagierter Phosphor an der Ampullenwand als roter Phosphor absetzt. Zusätzlich erwies sich ein möglichst kleiner Temperaturgradient entlang der Ampulle als vorteilhaft.

Tabelle 2.1.1: Verwendete Chemikalien

Substanz	Lieferform	Hersteller	Reinheit (%) ^a
Lithium	Stangen	Chematall	99,9
Cadmium	Granalien	ChemPur	99,999
Phosphor	Stücke	ChemPur	99,999+
Gold	Pulver	ChemPur	99,9+
Goldiodid	Pulver	ChemPur	99,99
Indium	Stücke	ChemPur	99,999
Kupferchlorid	Pulver	Sigma-Aldrich	99,99
Silber	Stücke	Heraeus	99,99

^a Herstellerangaben

Bei lithiumhaltigen Proben wurde das Metall zuerst im Handschuhkasten, die weiteren Edukte wurden in eine graphitisierte Ampulle eingewogen, diese in den Handschuhkasten überführt und mit Lithium bestückt. Diese Ampulle wurde wie oben beschrieben weiter behandelt. Nach der Reaktion wurden diese Proben im Handschuhkasten geöffnet.

Tabelle 2.1.2: Verbindungen mit ihren Ansatzgrößen und den jeweiligen Mineralisatoren und deren Einwaage.

Verbindung	Ansatzgröße	Mineralisator	Einwaage
LiCdP ₂	1 g	CdI ₂	25 mg
[Au _{2,561} In _{1,439}]AuP ₁₀	0,5 g	AuI	12,5 mg
LiP ₁₅	0,5 g	CuCl ₂	25 mg

2.1.4 Einkristallpräparation

Geeignete luftstabile Einkristalle für die Strukturuntersuchung wurden aus den Proben unter einem Stereomikroskop (NIKON, Typ *SMZ645*) selektiert. Zur Auswahl geeigneter Einkristalle für die Strukturuntersuchung wurden aus den Proben unter einem Stereomikroskop (Nikon, Typ *SMZ645*) Einkristalle selektiert. Nach Reinigung mit Paraffin und Aceton wurden die Kristalle mit Nagellack auf der Spitze eines Kieselglasfadens (\varnothing 0,02 – 0,04 mm, Länge ca. 10 - 15 mm) fixiert. Die Kieselglasfäden wurden in Messingzylinder verankert.

Die Kristallpräparation der Polyphosphide LiP₁₅, welche in Form sehr dünner und mechanisch empfindlicher Nadeln kristallisieren, wurde mit großer Sorgfalt durchgeführt. Um die Kristalle bei der Präparation möglichst wenig mechanisch zu belasten, wurde auf die Reinigung der Kristalle verzichtet.

Die Präparation von luftempfindlichen Kristallen erfolgte unter Schutzgas an einem Handschuhkasten unter einem Stereomikroskop (LEICA, Typ *MZ6*). Die geeigneten Kristalle wurden mit einem Glasfaden in eine Glaskapillare überführt. Die Kapillare und der Glasfaden wurden zusammenschmolzen und mit Nagellack in einem Messingzylinder fixiert.

2.2 Röntgenographische Methode

Zur Phasenanalyse wurden alle Proben pulverröntgenographisch untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden indiziert und verfeinert. Zur genauen strukturellen Untersuchung wurden Einkristalle aus den Reaktionsprodukten isoliert und auf einem Einkristalldiffraktometer (STOE *IPDS II*, OXFORD *Xcalibur3* oder BRUKER *APEX II*) gemessen.

2.2.1 Pulverdiffraktometrie

Die Phasenanalyse der Proben erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie an einem STOE *STADI P* Pulverdiffraktometer mit monochromatisierter $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,5457 \text{ \AA}$, Ge(111)-Monochromator) in Transmissions- oder Debye-Scherrer-Geometrie. Dabei wurde ein MYTHEN DCS 1K-Festkörperdetektor der Firma DETECTRIS verwendet. Als externer Standard diente α -Si. Die zu analysierende luftstabile Probe wurde in einem Achatmörser fein gemahlen und zwischen zwei Klebestreifen (*Scotch[®] Magic TapeTM* 810, 3M) gegeben. Luftempfindliche Proben wurden unter Argonschutzgas in ein Markröhrchen (\AA : 0,1 mm oder 0,3 mm; Wandstärke: 0,01 mm; Firma: HILGENBERG) gefüllt, abgeschmolzen und mit Parafinwachs verschlossen. Die Messzeit betrug 15 min in einem 2θ -Bereich von 5 bis 120° .

Hinsichtlich des besseren Signals zu Untergrund Verhältnisses wurden Langzeitmessungen mit einem Position-Sensitive-Detector (PSD) durchgeführt. Die Proben wurden in Markröhrchen (HILGENBERG, Durchmesser 0,3 mm) vermessen. Die Messzeiten variierten je nach Substanz zwischen 12 h und 24 h.

Die Datensammlung und Auswertung erfolgte mit dem Programm WinX^{POW}. Die Phasenidentifizierung mit den in WinX^{POW} implementierten PDF (Powder Data Files) Daten der ICDD Datenbank (International Center for Diffraction Data), der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)^[74] und der Pearson Datenbank.^[75] Rietveldverfeinerungen an Pulverdaten wurden mit der Programmpaket *Jana2006*^[76] durchgeführt. Nicht verfeinerte Parameter sind erkennbar durch das Fehlen von Standardabweichungen.

2.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Zellparameterbestimmung der selektierten Kristalle und einige Langzeitmessungen erfolgte am Diffraktometer der Firma OXFORD (*Xcalibur3*, $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, CCD-Flächendetektor). Für weitere Messungen zur Einkristallstrukturanalyse wurden an einem Diffraktometer der Firma STOE (*IPDS II*; Mo-Drehanode; Image-Plate-Detektor) und an einem Diffraktometer der Firma BRUKER AXS (*APEX II FR591*; Mo-Drehanode; CCD Detektor) durchgeführt. Die Wellenlänge der emittierten Röntgenstrahlung beträgt $0,71073 \text{ \AA}$ ($\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Graphit-monochromator). Die detaillierten Messparameter sind den jeweiligen Strukturlösungen zu entnehmen.

Die Zellbestimmung und Datenreduktion erfolgt für Messung mit dem STOE *IPDS II* Diffraktometer durch das Programmpaket X-Area.^[77] Die Absorptionskorrekturen wurden durch

Optimierung der Kristallformbestimmung mit Hilfe von XRED32 und XSHAPE2 durchgeführt^[78], basierend auf symmetrieäquivalenten Reflexen.

Die Integration der Reflexintensitäten sowie die Reduktion der erhaltenen Messdaten der Messungen am BRUKER AXS *APEX II* werden mit dem Programmpaket SAINT durchgeführt.^[79] Absorptionskorrekturen erfolgten mit dem Programmpaket SABABS.^[80]

Bei Messungen am OXFORD *Xcalibur3* Diffraktometer erfolgt die Integration und Absorptionskorrektur des Datensatzes mit dem Programmpaket CrysAlis RED.^[81] Die Strukturlösungen (Superflip)^[82] und Verfeinerung erfolgen mit dem Programmpaket *Jana2006*^[76]. Die Grafiken entsprechend den Strukturmodellen wurden mit Diamond3^[83] erstellt.

2.3 Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse

Die Zusammensetzung und die Morphologie der Produkte wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop *JCM-6000 NeoScop*TM von JEOL untersucht. Über die enthaltene EDX-Baueinheit (*JED-2200*, JEOL) (Energiedispersive-Röntgenspektroskopie) kann der Anteil der enthaltenen Elemente bei einer Beschleunigungsspannung von 15 kV semiquantitativ bestimmt werden. Die Bestimmung relativer Massenverhältnisse ist für Elemente ab einer Ordnungszahl größer vier möglich. Die Auswertung der aufgenommenen Spektren erfolgt mit dem Programm *JED2010* von JEOL.

2.4 ICP-Analyse

Ilona Krüger, M.Sc. hat die ICP-OES-Analyse (inductively coupled plasma optical-emission spectrometry) der Proben durchgeführt. Die quantitative Zusammensetzung der Proben wurde mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) ermittelt. Dazu wurde an einem Gerät der Firma AGILENT TECHNOLOGIES (*725 Series ICP-OES*) gemessen, dass mit radial angeordneter Plasmafackel, einer Echelle-Optik (Modell: *Vista/7XX-ES*) und einem CCD-Detektor (charge-coupled device) (Detektor *Vista Pro* und *720/725-ES*, Auflösung < 0,01 nm) ausgestattet ist. Als Betreibergas wird Argon mit 99,999 Vol.% Reinheit (Firma *Westfalen AG*) verwendet.

Ungefähr 50 mg Probe wurden auf einer Mikroanalysenwaage (TETTLER TOLEDO, *Modell XP6*, Fehler 0,1 µg) eingewogen und in 50 ml verdünnter HNO₃-Lösung gelöst und anschließend (1 : 200) verdünnt. Für die Kalibrierung wurde eine Blanklösung aus dem verwendeten Wasser mit

HNO₃ in der gleichen Konzentration hergestellt. Es wurden drei Kalibrierlösungen mit Einzel- oder Multielementstandards hergestellt, wobei auch hier die gleiche HNO₃-Konzentration verwendet wurde.

Für jedes Element wurden 3 – 5 Linien ausgewählt die durch beteiligte Elemente nicht gestört werden und möglichst geringen Schwankungen unterliegen. Die Methodenparameter wurden eingestellt und die Messsequenz auf eine Blankmessung, folgend von drei Kalibriermessungen (mit aufsteigender Konzentration) und anschließenden Probenmessungen gespeichert.

Die Auswertung der Daten erfolgte durch das Programmpaket *ICP-Expert II for Agilent 725-ES ICP-OES*.^[84]

2.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Kristalle der Verbindung LiP₁₅ wurden durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (JEM2011) untersucht. Die Bilder wurden von einer CCD-Kamera (TVIPS) mit einer Gitterauflösung von 0,14 nm und bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV aufgenommen.

2.6 Thermische Analysen

2.6.1 DSC - Analyse

Die Charakterisierung thermischer Eigenschaften der Proben erfolgte durch DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry). Diese wurden mit Hilfe eines DSC 200 F3-Kalorimeters der Firma NETZSCH im Temperaturbereich zwischen 103 bis 873 K durchgeführt. Circa 10 mg fein gemörserte Probe wurden in geschlossenen Aluminiumtiegel unter Stickstoffatmosphäre vermessen. Temperaturen oberhalb von 573 K können zu einer Verformung des Tiegels führen und somit zur Ungenauigkeit der Analyse. Dementsprechend wird der Aluminiumdeckel mit einem Loch versehen.

Um eine Zersetzung der Probe mit der einhergehenden Erhöhung der Gasdrucks auszuschließen wurde eine zusätzliche Probe vor der Messung in eine verschlossene Aluminiumtiegel unter Vakuum in eine Kieselglasampulle eingeschmolzen. Die Probe wurde einer Temperatur 30 K oberhalb der maximalen Messtemperatur ausgesetzt und anschließend der Tiegel auf Ausdehnung sowie Zersetzungsprodukte untersucht worden.

Die Heiz- und Kühlraten betragen 10 K/min. Die Temperaturkalibrierung erfolgte anhand von KNO_3 , Hg, In, Sn, Bi, Zn und CsCl als Standard. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte mit dem Programmpaket Proteus^[85].

2.6.2 TGA-MS

Die Thermogravimetrische Analyse (TGA) von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ erfolgte mit dem Gerät TGA/DSC 1 der Firma METTLER TOLEDO, das an ein Massenspektrometer gekoppelt ist. Circa 25 mg der gemörsterten Probe wurden im Argonstrom (120 mL/min) im Aluminiumoxidtiegel gemessen. Der Temperaturbereich von 299 bis 1144 K wurde mit einer Heizrate von 10 K/min abgefahren. Die Temperaturkalibrierung erfolgte anhand von Hg, In, Sn, Bi und Zn als Standard.

2.6.3 Hochtemperatur Gasphasenanalyse

Für die Untersuchung der Phasenbeziehungen des faserförmigen Phosphors wurde das temperaturabhängige Druckverhalten untersucht. Dies wurde in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie der BTU Cottbus-Senftenberg (Prof. *Schmidt*) von *Andrea Hohmann* realisiert. Der Gesamtdruckmessungen von verschiedenen Proben von faserförmigen, roten und schwarzen Phosphor wurden in einem fortgeschrittenen HTGB (High-Temperature Gas Balance) realisiert.^[86] Die Anwendung der Hochtemperatur-Gasphasenwaage erlaubt die Analyse des Gleichgewichts von fest und gasförmigen in dem Arbeitsbereich von 0,01 bis 15 bar bei Temperaturen bis zu 1100 °C. Die Messungen erfolgten mit Einwaagen von 100 mg Ausgangsmaterial in einer evakuierten Kieselglasampulle ($V = 16 \text{ cm}^3$) bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/h auf 550 °C und einer Kühlrate von 100 K/h auf Umgebungstemperatur.

2.7 Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Festkörper-NMR-Messungen wurden an einem BRUKER *Avance III* Spektrometer mit einem 7 T Magneten bei Resonanzfrequenzen von 116,6 MHz, 121,5 MHz und 300,13 MHz für ^7Li , ^{31}P und ^1H , in Kooperation mit Prof. Dr. *Leo van Wüllen* (Universität Augsburg) durchgeführt. Eine BRUKER 4 mm WVT MAS-Sonde wurde für die Experimente verwendet. Die luftempfindliche $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ Probe wurde in einem Handschuhkasten präpariert. Für das Abkühlen und die Drehung der Proben wurde trockenes N_2 benutzt. Ein statisches ^7Li -NMR-Spektren wurde im

Temperaturbereich von $140\text{ K} < T < 295\text{ K}$ durch den Einsatz von Einzelpulsanregung und von Spin-Echo Pulssequenz aufgezeichnet. Die Rotationsfrequenzen für die ^{31}P -MAS-NMR- und ^7Li -MAS-NMR-Spektren betrug 8 bis 12 kHz unter Verwendung des BRUKER-Systems. Zusätzliche Spektren bei höheren Resonanzfrequenzen (bis zu 35 kHz) wurden auf einem VARIAN DMR2 NMR-Spektrometer mit einem 11 T Magneten und einer Varian T³ 1,6 mm MAS-NMR-Sonde erfasst. Als Standard diente TMS für ^1H , 1 M LiCl für ^7Li und 85 % H_3PO_4 für ^{31}P .

2.8 Schwingungsspektroskopie

Die IR- und Raman-Messungen wurden in Kooperation mit Prof. Dr. *János Mink* (Faculty of Information Technology, University of Pannonien) durchgeführt.

2.8.1 IR-Spektroskopie

Das IR-Absorptionsspektrum ($350\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, 128 Scans und 4 cm^{-1} Auflösung) wurde mit einem Varian 670 IR-Spektrometer mit MCT-Detektor, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, aufgezeichnet. Das Ferninfrarotspektrum ($500\text{-}40\text{ cm}^{-1}$, 512 Scans und 4 cm^{-1} Auflösung) wurde mit einem speziellen Bio-Rad FTS 40 IR-Spektrometer, das mit einer Hochdruckquecksilberlampe als Quelle und einem DTGS Detektor ausgestattet ist, aufgenommen. Die mechanisch instabile LiP_{15} Probe wurde ohne Homogenisieren zu einer Polyethylen-Tablette gepresst.

2.8.2 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden unter Verwendung eines Labram HR-800-Spektrometer gemessen. Das Gerät ist mit einem Spektrographen (Brennweite: 800 mm) und einen gekühlten CCD-Detektor ($70\text{ }^\circ\text{C}$) ausgestattet. Die Probe wurden durch einen Luft gekühlten Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532\text{ nm}$) mit einer Laserleistung von 0,056; 0,56 und 5,6 mW angeregt. Es wurde keine Probenzersetzung beobachtet.

2.9 Elektrochemische Untersuchungen

2.9.1 Leitfähigkeitsmessung

Die Messung der Gesamtleitfähigkeit von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und $\alpha'\text{-CdP}_2$ wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Technische Elektrochemie der TU München (Prof. *Gasteiger*) von Dipl. Phys. *Dominik Haering* durchgeführt. Das selbstgebaute Gerät ist in der Lage unter Druck (200 MPa) eine Pulverprobe (Höhe: 2 mm, Durchmesser: 6 mm) zu messen. Mit einem Potentiostaten (VMP-3, BIOLOGIC) kann eine Spannung bis zu 10 V angelegt werden und die resultierende Stromstärke gemessen werden. Dieses unkonventionelle Verfahren war notwendig, da eine stabile und dichte Tablette von den Verbindungen nicht hergestellt werden konnte.

2.9.2 Impedanzspektroskopie

Die röntgenographisch phasenreine Verbindung $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ wurde impedanzspektroskopisch untersucht. Die Probe mit einer hydraulischen Presse der Firma PERKIN ELMER bei einem Anpressdruck von 2 Torr verpresst. Die Messung erfolgte mit einem HP4912A LF Impedanz Analysator (HEWLETT-PACKARD) mit Platinelektroden im Stickstoffstrom und wurde von *Marianne Köpf*, M.Sc. durchgeführt. Es wurde in einem Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz, im Temperaturbereich von 313 bis 538 K, in Schritten von 20 K gemessen.

2.9.3 Cyclovoltammetrie

Die cyclovoltametrischen (eng. Cyclic Voltammetry; CV) Untersuchungen wurden in Kooperation mit dem Lehrstuhl Technische Elektrochemie der TU München (Prof. *Gasteiger*) von Dipl. Phys. *Dominik Haering* realisiert. Die pulverisierten Proben wurden mit Leiruß (Super C65) im Mörser vermischt und im Vakuumofen von BÜCHI für 3 h bei 393 K getrocknetem. Anschließend wurde eine definierte Menge dieser Probe in eine SWAGELOK-Testzelle auf den Separator gegeben. Als Separator wurde ein Glasfaserfilter verwendet, welcher mit Elektrolyt (LP30, MERCK, 80 μl) befeuchtet wurde. Bei der Testzelle wurde für die Referenz- und Gegenelektrode jeweils metallisches Lithium verwendet. Der Zusammenbau der Testzellen erfolgte in mit Argon gefüllten Handschuhkasten (UniLab, MBRAUN) mit einem Sauerstoff- und Wassergehalt von weniger als 0,1 ppm.

2.10 Quantenchemische Untersuchungen an Lithiumpolyphosphiden

2.10.1 Quantenchemische Untersuchungen an $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$

Die Quantenchemischen Berechnungen wurden in Kooperation mit PD Dr. habil. *Richard Wehrich* (Universität Regensburg) von *Frederik Bachhuber*, M.Sc. durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit Austausch-Korrelations-Funktionalen, basierend auf der verallgemeinerten Gradientennäherung (GGA)^[87,88] nach *Perdew-Burke-Enzerhof* (PBE)^[89] und der lokalen Dichtenäherung (LDA)^[90] nach *Perdew* und *Zunger*. Alle Rechnungen wurden mit dem Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)^[91-94] durchgeführt, dabei konnten die Lageparameter der Atome und Gitterparameter ohne Berücksichtigung der ursprünglichen Symmetrie, innerhalb des konjugierten Gradienten-Algorithmus relaxieren. Die Wechselwirkungen zwischen Ionen und Elektronen wurden durch die projector-augmented-wave-Methode (PAW)^[95,96] mit beschrieben einer Abschneideenergie von 500 eV. Die Rechnungen wurden in aufeinander folgenden Schritten mit sukzessiv erhöhten k-Punkt-Werten durchgeführt, um eine hinreichende Genauigkeit zu erzielen (zwischen $2 \times 2 \times 2$ und $12 \times 12 \times 12$, je nach Größe der Elementarzelle). Vor allem für größere Zellen wird dadurch eine zusätzliche Kontrolle der Genauigkeit ermöglicht. Eine Strukturoptimierung wurde bei einem Gesamtenergieunterschied von weniger als 1×10^{-6} eV und einer Hellmann-Feynman-Kraft von maximal 1×10^{-4} eV/Å als konvergiert angesehen. Die finalen Gesamtenergiewerte aller untersuchten Systeme wurden jeweils bei Energieunterschieden von weniger als 1×10^{-3} eV per Formeleinheit (zwischen letztem und vorletztem Schritt) erreicht.

2.10.2 Quantenchemische Untersuchungen an LiP_{15}

Die Quantenchemischen Berechnungen wurden in Kooperation mit Prof. *Fässler* (TU München) von *Laura-Alice Jantke*, M.Sc. durchgeführt. Die Untersuchungen der Verbindungen LiP_{15} und KP_{15} erfolgten mit dem Programmpaket Crystal09^[97] und dem *Perdew-Burke-Enzerhof* Hybrid-Dichtefunktional (DFT-PBE0)^[98]. Für alle Elemente, Li und K (abgeleitet vom def SVP^[99]) und P^[100], wurden SVP-Basissätze (split-valence + polarization), die gezielt für solche Systeme optimiert wurden, angewandt. Als Ausgangsstrukturen für die Optimierung wurden zum einen die experimentell gefundene LiP_{15} -Struktur und zum anderen die literaturbekannte KP_{15} -Struktur^[101-103] verwendet, wobei sowohl die Gitterparameter, als auch die Lageparameter optiert wurden. Die einzigen Restriktionen ergeben sich durch die Raumsymmetrie der Punktgruppe $P\bar{1}$, in der beide Strukturen beschrieben sind. Zur Erzeugung des Gitters in der reziproken Zelle wurde ein

Shrinking-Faktor (SHRINK) von 8 in alle Raumrichtungen verwendet. Damit wird ein *Monkhorst* Pack-Gitter bestehend aus 260 k-Punkten in der Brillouin Zone erzeugt. Zur Gewichtung der Coulomb- und Austauschintegrale (TOLINTEG) wurden strenge Toleranzkriterien von 8, 8, 8, 8, 16 verwendet. Für alle Berechnungen wurden die Standardkonvergenzkriterien und extra große Integrationsraster (XLGRID) für den Dichtefunktionalteil verwendet. Zur Bestätigung des Minimumcharaktes aller optimierten Strukturen wurden Frequenzrechnungen durchgeführt.^[104,105]

3 Molekulare Polyphosphide

3.1 $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$

Das molekulare Polyphosphid $[\text{Cu}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ war lange Zeit die einzige Verbindung mit einer adamantananalogen Polyphosphidteilstruktur.^[49,50] Mit Hilfe des Mineralisatorkonzepts^[58,106] konnte die Verbindung durch ihre silber- und goldhaltigen Homologen^[51,52] sowie durch die Verbindung $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CuP}_{10}$ ergänzt werden.

$[\text{Cu}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ kristallisiert kubisch, in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$. Die Phosphorteilstruktur besteht aus adamantananalogen $[\text{P}_{10}]^{6-}$ -Käfigen, welche die Hälfte der Tetraederlücken des kubisch-flächenzentrierten Gitters der Kupferatome besetzen. Die Oktaederlücken werden von orientierungsfehlgeordneten $[\text{Cu}_3\text{Sn}]$ -Heteroclustern besetzt (Abbildung 3.1.1).

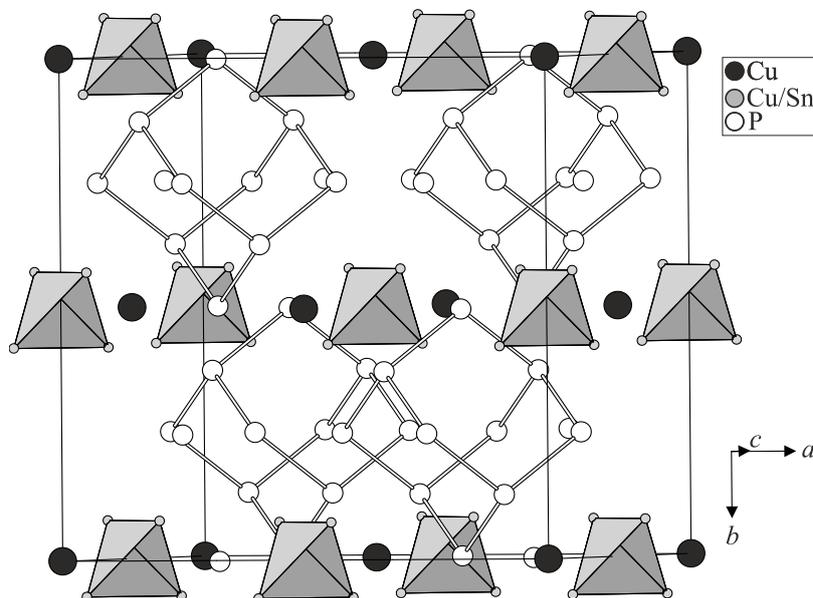


Abbildung 3.1.1: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$. Die adamantananalogen $[\text{P}_{10}]$ -Käfige besetzen die Hälfte der Tetraeder- und die $[\text{Cu}_3\text{Cu}]$ -Heterocluster alle Oktaederlücken des kubisch-flächenzentrierten Gitters der Kupferatome.

Zu den bereits literaturbekannten Heteroclustern mit der Zusammensetzung $[\text{Cu}_3\text{Sn}]$, $[\text{Ag}_3\text{Sn}]$, $[\text{Au}_3\text{Sn}]$ und $[\text{Cd}_3\text{Cu}]$ konnte ein weiteres $[\text{P}_{10}]$ -Polyphosphid mit einem Gold-Indium-Tetraeder hinzugefügt werden. Das Gold-Indium-Polyphosphid wurde bereits in der Dissertation von *Melanie Bawohl*^[60] erwähnt, konnte aber weder phasenrein dargestellt, noch vollständig charakterisiert und analysiert werden. Die Charakterisierung von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ erfolgt mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, mit anschließender Verfeinerung nach der Rietveldmethode sowie EDX-Analyse. Die Verbindung wurde mittels DSC-Messung, Hochtemperatur-Pulverröntgenbeugung sowie Impedanzspektroskopie untersucht.

3.1.1 Synthese von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$

Für die phasenreine Darstellung der Verbindung $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ wurde Gold, Indium und Phosphor im Verhältnis von 3,61 : 1,39 : 10 eingewogen. Die Einwaage der Verbindung wurde aus einer Rietveldanalyse mit anschließender Verfeinerung der Besetzungsparameter ermittelt. Die Synthese wurde mit einer Ansatzgröße von ca. 500 mg durchgeführt, mit etwa 25 mg AuI an zugesetztem Mineralisator. Die Edukte und der Mineralisator wurden in eine Kieselglasampulle mit einem Ampulleninnendurchmesser von 0,8 cm eingeschmolzen und innerhalb von 12 h auf 823 K geheizt, 7 Tage bei dieser Temperatur gehalten und anschließend mit ca. 0,75 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde ein homogenes grau-schwarzes Pulver erhalten.

3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (EDX) an $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$

Zur semiquantitativen Bestimmung der Zusammensetzung des neuen $[\text{P}_{10}]$ -Polyphosphids $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ wurde eine EDX-Analyse durchgeführt. Die erhaltenen Messdaten sind in Tabelle 3.1.1 aufgelistet. Die Volumenprobe wurde vollständig und zusätzlich für eine Homogenitätsprüfung einzelne Spots gemessen. Die Analyseergebnisse bestätigen die erwartete Zusammensetzung im Rahmen der methodenbedingten Messgenauigkeit. Es ist eine systematische Verschiebung der zu erwarteten Zusammensetzung zu höheren Phosphorwerten und niedrigeren Gold- und Indiumwerten zu beobachten. Dieses kann mit der Anwesenheit von amorphem roten Phosphor erklärt werden. Eine Inhomogenität der Probe konnte nicht beobachtet werden. Iod, das in Form von AuI als Mineralisator eingesetzt wurde, konnte nicht nachgewiesen werden.

Table 3.1.1: EDX-Analyse der Volumenprobe von [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀. Die Werte sind in Atomprozent mit Standardabweichungen in Klammern angegeben.

[Au _{2,49} In _{1,51}]AuP ₁₀		Au	In	P
Berechnet		23	10	67
Gemessen	Volumenprobe	21(3)	8(4)	71(4)
	Spot 1	22(3)	8(4)	70(5)
	Spot 2	20(3)	8(4)	72(5)
	Spot 3	20(3)	9(4)	71(5)
	Spot 4	24(4)	6(4)	70(5)

3.1.3 Röntgenpulverdiffraktometrie an [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀

Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt ein für [P₁₀]-Polyphosphide charakteristisches Beugungsmuster. Die Reflexe lassen sich mit einer kubischen Elementarzelle indizieren. In Abbildung A.1 auf Seite I ist ein gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm einem berechneten gegenübergestellt.

3.1.4 Rietveldanalyse und Strukturdiskussion von [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀

Abbildung 3.1.2 zeigt, dass sich das [P₁₀]-Strukturmodell mit den Pulverdaten für die Phase [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀ bestätigen lässt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm weist einen erhöhten Untergrund auf, der auf die Anwesenheit von amorphen Bestandteilen hinweist. Im Zusammenhang mit der EDX-Analyse ist anzunehmen, dass die Probe amorphen roten Phosphor enthält. Da es nicht gelungen ist geeignet große Einkristalle für eine Strukturbestimmung zu züchten, wurde das Pulverdiffraktogramm nach der Rietveldmethode mit dem Programm *Jana2006*^[76] verfeinert. Die Profilanpassung der Reflexe erfolgte durch eine Pseudo-Voigt-Funktion. Als Ausgangsmodell diente der [Cu₃Sn]CuP₁₀-Strukturtyp^[49,50] in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ (Nr. 216) mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die isotropen Auslenkungsparameter der 4a-Goldlage und der beiden Phosphorlagen wurden auf 0,02 Å beziehungsweise auf 0,01 Å festgesetzt. Durch Fourier-Transformation der Auslenkungsparameter wurden *joint probability density function* (*pdf*-Karten) der Au/In-Splitposition erstellt und isotrop mit einem Verhältnis von 0,62(3):0,38 verfeinert. Die Rechnung konvergierte mit den Gütefaktoren $R_p = 1,96$; $R_{wp} = 2,81$; $R(all) = 3,43$; $R_w(all) = 3,81$, bei Gitterparametern von

$a = 10,5077(3) \text{ \AA}$ und $V = 1160,16(5) \text{ \AA}^3$. Ausführliche Daten der Verfeinerung sind in Tabelle A.1 im Anhang aufgeführt, sowie die Lageparameter in Tabelle A.2 auf Seite IV.

Die Gold- und Indiumatome des Clusters besetzen eng benachbarten Splitpositionen. Dieser Orientierungsfehlordnung der Gold-Indium-Cluster in der Raumgruppe $F\bar{4}3m$ lässt sich als eine geordnete Orientierung der Cluster nach Symmetriereduktion in die Raumgruppe $R3m$ realisieren. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ weißt keine Hinweise für das Auftreten einer reduzierten Symmetrie in die Raumgruppe $R3m$ auf. Eine zusätzliche Verfeinerung der Pulverdaten in der Raumgruppe $R3m$ war, wie zu erwarten, nicht erfolgreich. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die $[\text{P}_{10}]$ -Verbindungen $[\text{Cu}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ ^[49-51], $[\text{Ag}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ ^[51] und $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CdP}_{10}$ ^[53].

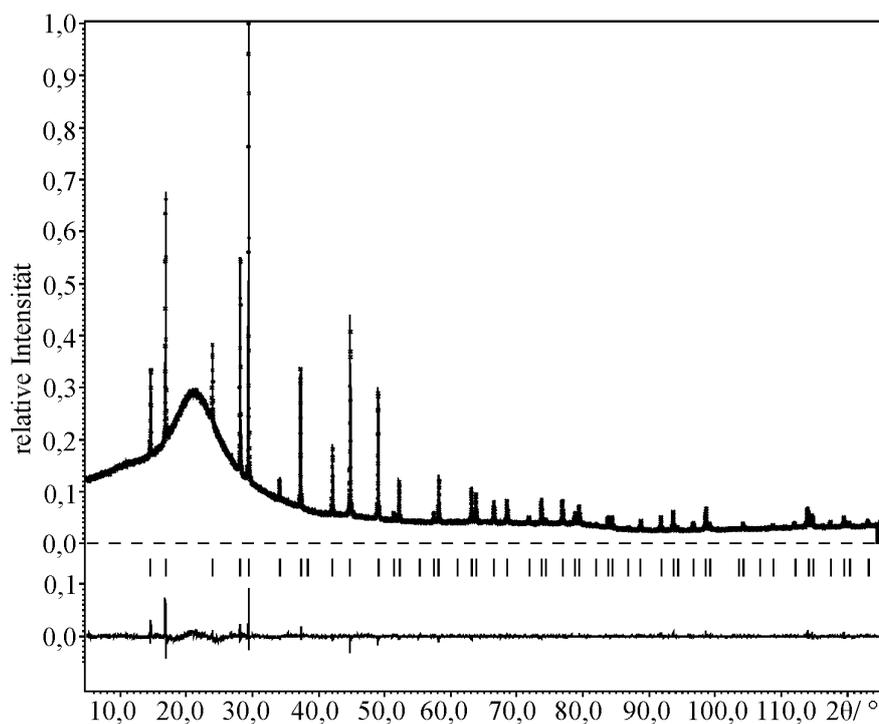


Abbildung 3.1.2: Rietveldanalyse der Verbindung $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$. Die experimentellen Messwerte sind als Kreuze dargestellt, das theoretische Diagramm ist als Linie darübergelegt. Die Bragg-Positionen befinden sich als senkrechte Striche darunter. Die untere Linie stellt die Differenz $I(\text{obs}) - I(\text{calc})$ dar. Die Gütefaktoren betragen $R_p = 1,96$; $R_{wp} = 2,81$ und $R(\text{all}) = 3,43$; $R_w(\text{all}) = 3,81$.

Für die Polyphosphidverbindungen $[\text{Ag}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ ^[51], $[\text{Ag}_3\text{Sn}]\text{P}_7$ ^[54,55] und $[\text{Au}_3\text{Sn}]\text{P}_7$ ^[52,54], die alle $[\text{M}_3\text{Sn}]$ -Cluster mit $M = \text{Ag}$ und Au enthalten, konnte durch Mößbauerspektroskopie und

quantenchemische Untersuchungen der metalloide Charakter der [M₃Sn]-Cluster belegt werden. Dieses Verhalten wird für den Gold-Indium-Heterocluster ebenfalls vermutet. Der interatomare Au2-Abstand ist mit 2,866(16) Å geringfügig kleiner als beim elementaren Gold (2,884 Å^[107]). Identisch zum Verhalten des In2-In2-Abstand, der mit 3,10(5) Å auch kleiner ist als im elementaren Indium (3,24 Å^[108]). Die In2-Au2-Bindungslänge beträgt 2,98(3) Å und liegt damit im Bereich literaturbekannter Verbindungen mit Gold/Indium-Mischbesetzung, wie Au₉In₄ [d(Au-In) = 2,823-3,218 Å]^[109] und Au_{3,6}In_{0,4} [d(Au-In) = 2,903 Å]^[107].

Jedes Atom des Gold-Indium-Clusters ist antiprismatisch von drei Clusteratomen und drei P-Atomen des [P₁₀]-Käfigs koordiniert (Abbildung 3.1.3). Die Au2-P2-Abstände (2,544(14) Å) zwischen Cluster und [P₁₀]-Einheit sind größer als die Abstände der isolierten Kationenlage zum [P₁₀]-Käfig (d(Au1-P1) = 2,380(8) Å). Die Gold-Phosphor-Abstände sind größer als im bekannten Goldphosphid Au₂P₃ [d(Au-P) = 2,331–2,337 Å]^[110] und im Bereich der Werte von Au₃SnP₇ [d(Au-P) = 2,471–2,388 Å]^[52,54]. Der Indium-Phosphor-Abstand zwischen Cluster und [P₁₀]-Einheit [d(In2-P2) = 2,48(3) Å] ist kleiner als in InP [d(In-P) = 2,532 Å]^[111]. Ausgewählte Abstände sind in Tabelle 3.1.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1.1: Ausgewählte Abstände von [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀, bestimmt mit Hilfe der Rietveldmethode.

			Abstände/Å
P1	P2	2x	2,176(14)
Au1	P1	1x	2,380(8)
Au2	P2	3x	2,544(14)
In2	P2	3x	2,48(3)
Au2	Au2	3x	2,866(16)
Au2	In2	3x	2,98(3)
In2	In2	3x	3,10(5)

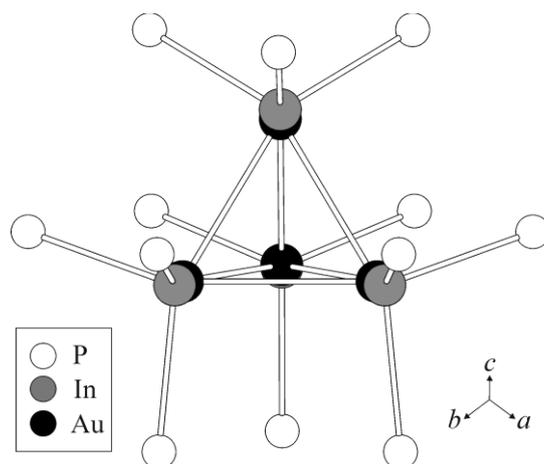


Abbildung 3.1.3: Phosphorkoordination der $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]$ -Cluster von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$. Zur Übersichtlichkeit wurden nur die Au-Au- und die In-P-Bindungen eingezeichnet.

Der P-P-Abstand der Phosphorlage P1 und P2 beträgt $2,176(14) \text{ \AA}$ und ist damit in guter Übereinstimmung mit bekannten Polyphosphiden^[66], aber kleiner als die interatomaren Phosphorabstände der $[\text{P}_{10}]$ -Polyphosphide $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CuP}_{10}$ ^[53], $[\text{Ag}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ ^[51] und $[\text{Au}_{2,41}\text{Cu}_{0,59}\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$. Die P-P-Abstände der verschiedenen $[\text{P}_{10}]$ -Polyphosphide sind in Tabelle 3.1.1 gegenübergestellt. Bei Betrachtung der Elektronegativität nach *Allred* und *Rochow*^[112] ist augenscheinlich, dass die Clusteratome Ag (1,42), Au (1,42) und Cd (1,46) fast identische Werte besitzen. Die Clusteratome Cu (1,75) und Sn (1,72) besitzen ebenfalls untereinander ähnlich Elektronegativitätswerte, sind aber größer als die von Ag, Au und Cd (Tabelle 3.1.3). Folglich üben die Cluster $[\text{Cd}_3\text{Cu}]$, $[\text{Ag}_3\text{Sn}]$ und $[\text{Au}_{2,41}\text{Cu}_{0,59}\text{Sn}]$ einen ähnlichen elektronischen Einfluss auf die Anionenteilstruktur aus. $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ besitzt die kürzesten P-P-Bindungslängen der $[\text{P}_{10}]$ -Polyphosphide. Die Elektronegativität der Clusteratome der Verbindung $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ ist geringer als von $[\text{Au}_{2,41}\text{Cu}_{0,59}\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$. Der zusätzliche Unterschied der beiden goldhaltigen Verbindungen besteht in der Besetzung von Gold- anstatt Kupferatome auf der 4a-Lage. Das weniger elektronegative Goldatom beeinflusst die Elektronendichte Phosphorteilstruktur weniger. Der P-P-Abstand ist folglich kürzer.

Tabelle 3.1.2: Vergleich der interatomaren Phosphorabstände der verschiedenen [P₁₀]-Polyphosphide.

	P-P-Abstände/Å	Literatur
[Cd ₃ Cu]CuP ₁₀	2,192(1)	[53]
[Ag ₃ Sn]CuP ₁₀	2,192(2)	[51]
[Au _{2,41} Cu _{0,59} Sn]CuP ₁₀	2,193(6)	[52]
[Cu ₃ Sn]CuP ₁₀	2,184	[49]
[Au _{2,49} In _{1,51}]AuP ₁₀	2,176(14)	diese Arbeit

Tabelle 3.1.3: Die Elektronegativitätswerte nach *Allred* und *Rochow*^[112] der einzelnen Heterocluster-Atome.

Elektronegativitäten	
Cu	1,75
Ag	1,42
Au	1,42
Cd	1,46
In	1,49
Sn	1,72

Um den Einfluss der Heterocluster der [P₁₀]-Polyphosphide auf das Zellvolumen zu beurteilen, wurde die Summe der Atomradien der Clusteratome gegen den Gitterparameter a aufgetragen. Die Atomradien der elementaren Metalle wurden in Bezug auf die Koordinationszahl sechs, wie in der Literatur beschrieben ($r_{CN6} = r_{CN12} - 0,090$)^[113], korrigiert (Abbildung 3.1.4), da die Kationen von je drei Metall- und drei Phosphoratomen umgeben sind. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Gitterparameter und der Summe der Atomradien (Abbildung 3.1.4). Dies bestätigt den Einfluss der Heterocluster und dessen Wechselwirkung mit der polyanionischen Teilstruktur auf das Zellvolumen. Durch den Austausch der Heteroclusteratome bleibt die [P₁₀]-Käfigstruktur Größtenteils unbeeinflusst.

Die P₁₀-Einheit der Verbindung [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀ besitzt nach dem Zintl-Klemm-Konzept^[114,115] eine positive Formalladung von 6 [(2b)P₆⁻(3b)P₄⁰]. Das Goldkation besitzt eine Formalladung von 1 und das Indiumkation eine von 3. Die elektronische Situation von [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀ kann somit nicht mit dem Zintl-Klemm-Konzept erklärt werden. Die Ladungen der metalloiden Heterocluster müssen deutlich kleiner sein. Das Zintl-Klemm-Konzept ist auch für andere Verbindungen^[116] nicht anwendbar, unter anderem auch nicht für die [P₁₀]-Polyphosphide [Au₃Sn]CuP₁₀^[52] und [Cd₃Cu]CuP₁₀^[53,117].

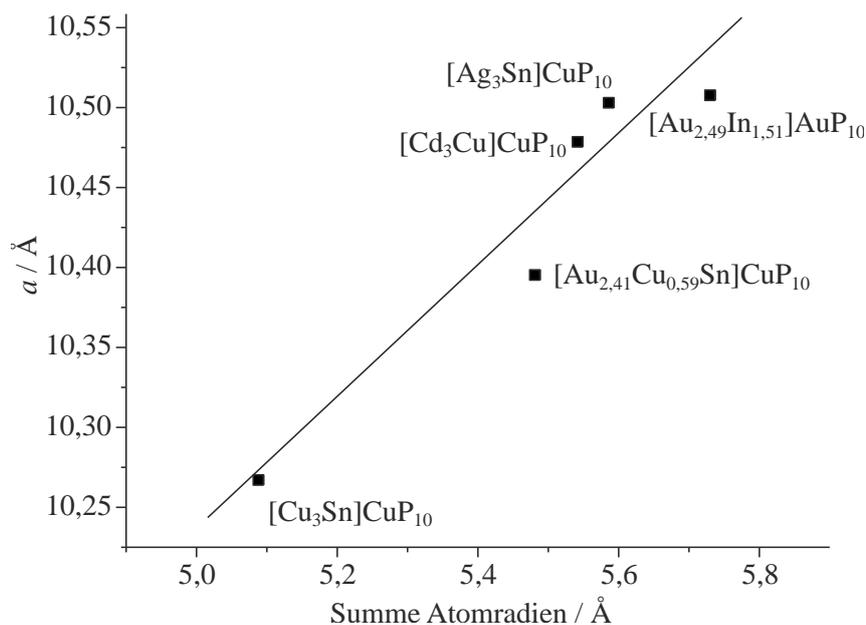


Abbildung 3.1.4: Korrelation zwischen der Summe der Atomradien der Clusteratome und den Zellparametern der Verbindungen mit dem [Cu₃Sn]CuP₁₀-Strukturtyps.

Tabelle 3.1.4: Gitterparameter und Atomradien der bekannten [P₁₀]-Polyphosphide. Die Summe der Atomradien (Σ_{CN6}) wurde für alle Heterocluster-Atome, für eine sechsfache Koordination bestimmt. Die Unterschiede der Gitterparameter lassen sich am besten in Hinblick auf die Atomradien erklären.

	$a/\text{Å}$	$V/\text{Å}^3$	Atomradius/Å	Summe der Atomradien/Å	Lit.
[Cu ₃ Sn]CuP ₁₀	10,267(1)	1082,3(1)	Cu _{CN6} 1,186 Sn _{CN6} 1,530	Σ_{CN6} 5,088	[49]
[Au _{2,41} Cu _{0,59} Sn]CuP ₁₀			Au _{CN6} 1,349 Cu _{CN6} 1,186 Sn _{CN6} 1,530	Σ_{CN6} 5,481	[52]
[Cd ₃ Cu]CuP ₁₀			Cd _{CN6} 1,453 Cu _{CN6} 1,186	Σ_{CN6} 5,545	[53]
[Ag ₃ Sn]CuP ₁₀			Ag _{CN6} 1,352 Sn _{CN6} 1,530	Σ_{CN6} 5,586	[51]
[Au _{2,49} In _{1,51}]AuP ₁₀			Au _{CN6} 1,349 In _{CN6} 1,570	Σ_{CN6} 5,730	diese Arbeit

3.1.5 Thermoanalyse an [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀

1. DSC-Messung an [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀

Die zu [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀ isotype Verbindung [Cd₃Cu]CuP₁₀ zersetzt sich thermisch, im Gegensatz zu den anderen [P₁₀]-Polyphosphiden, zu dem polymeren Polyphosphid Cd_{12,4}Cu_{8,3}P₃₈.^[117] Eine DSC-Messungen im Temperaturbereich von 193 bis 793 K soll zeigen, ob diese Verhalten auch für das Gold-Indium-Phosphid zutrifft.

Es sind zwei exothermer Effekte zu beobachten, ein breiter im Temperaturbereich zwischen 400 und 600 K (Abbildung 3.1.5) und ein scharfer exothermer Effekt, mit der onset Temperatur von 683 K. Um zu beurteilen wodurch die irreversiblen DSC-Effekte hervorgerufen werden, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme bei den Temperaturen 523, 623, 703 und 873 K auf genommen.

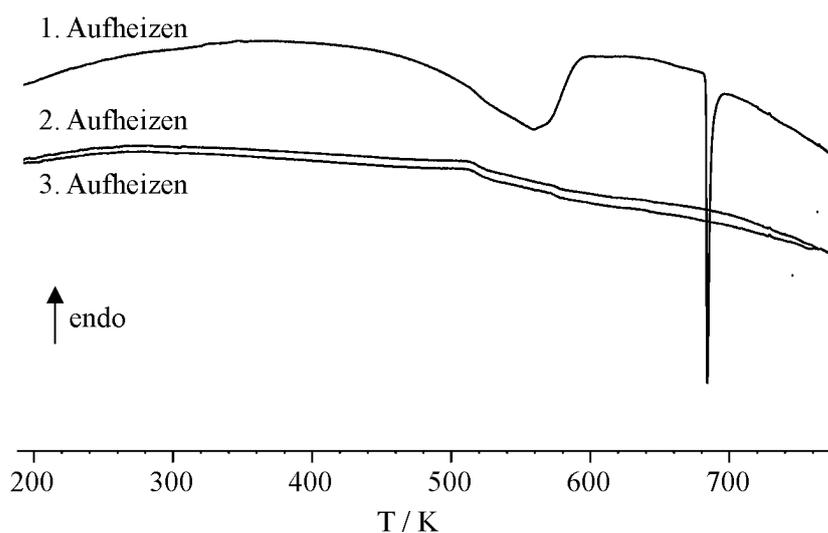


Abbildung 3.1.5: Thermoanalyse von [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀. Beim ersten Aufheizen ist ein breiter exothermer Effekt, der bei 400 K beginnt und das Maximum bei 560 K zu beobachten und ein scharfer Effekt, mit der onset Temperatur von 683 K. Beim zweiten und dritten Aufheizen treten diese Effekte nicht auf.

2. Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktometrie an [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀

Die Abbildung 3.1.6 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme von [Au_{2,49}In_{1,51}]AuP₁₀ bei Raumtemperatur, den Temperaturen 523, 623, 703 und 873 K und zum Vergleich eins nach dem Erhitzen und Abkühlen auf Raumtemperatur. Die Reflexintensität der Röntgenpulverdiffraktogramme (bei RT, 523, 623, 703 und 873 K) werden durch den Ofen

geschwächt. Zusätzlich beträgt die Messzeit 2 h pro Messung bei den temperaturabhängigen Messungen und (bei RT) 15 h für die abschließende Kontrollmessung nach Abkühlen, folglich ist das Signal-Rausch-Verhältnis unterschiedlich. Für die Zuordnung der Zersetzungsprodukte wurde für die 15 h-Messung eine Untergrundkorrektur vorgenommen.

Sowohl das Pulverdiffraktogramm der Raumtemperaturmessung als, auch das bei 523 K gemessene, zeigen ausschließlich das Reflexmuster der Verbindung $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$. Nach dem breiten exothermen Effekt (400-600 K) der DSC-Messung wurde erneut bei 623 K ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen, dieses zeigt das Reflexmuster der Verbindung $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ und zusätzlich den Hauptreflex von elementarem Gold^[107]. Nach dem zweiten scharfen exothermen DSC-Effekt, mit der onset Temperatur von 683 K, wurde ein Pulverdiffraktogramm bei 703 K und 873 K gemessen. Beide weisen das Reflexmuster von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ und den Hauptreflex der metastabilen Verbindung Au_2P_3 ^[110] auf. Das Röntgenpulverdiffraktogramm bei 873 K besitzt zusätzlich den Hauptreflex von elementarem Gold, wie bereits im Pulverdiffraktogramm aufgenommen bei 623 K.

Die röntgenographische Langzeitpulvermessungen nach der Wärmebehandlung zeigt das Beugungsmuster der $[\text{P}_{10}]$ -Verbindung, von Au ^[107] und von Au_2P_3 ^[110], sowie zusätzlich das der Verbindung Au_9In_4 ^[118]. Das Reflexmuster der Verbindung Au_9In_4 konnte vermutlich durch das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis vorher nicht beobachtet werden. Die Verbindung $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ wurde zusätzlich 7 Tage bei 873 K getempert. Es konnte auch hier nur eine teilweise Zersetzung zu Au , Au_2P_3 ^[110] und Au_9In_4 ^[118] beobachtet werden.

Eine Polymerisationsreaktion wie von der Verbindung $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CuP}_{10}$ ^[53,117] konnte nicht beobachtet werden. Es zeigt sich jedoch eine teilweise Zersetzung des $[\text{P}_{10}]$ -Polyphosphids in Gold und die Verbindungen Au_9In_4 und Au_2P_3 . Die Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen infolge eines schlechten Signal-Rausch-Verhältnis neben der Hauptphase ausschließlich die Hauptreflexe von Gold und Au_2P_3 , wodurch die Zuordnung der zwei exothermen DSC-Effekte erschwert wird. Der scharfe DSC-Effekt bei 683 K wird wahrscheinlich durch die Bildung der metastabilen Verbindung Au_2P_3 hervorgerufen. Eindeutige Aussagen zu dem breiten Effekt sind aufgrund der bisherigen Analyse nicht möglich. Vermutlich zersetzt sich die Verbindung $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ gleichzeitig unter Bildung von Au_9In_4 .

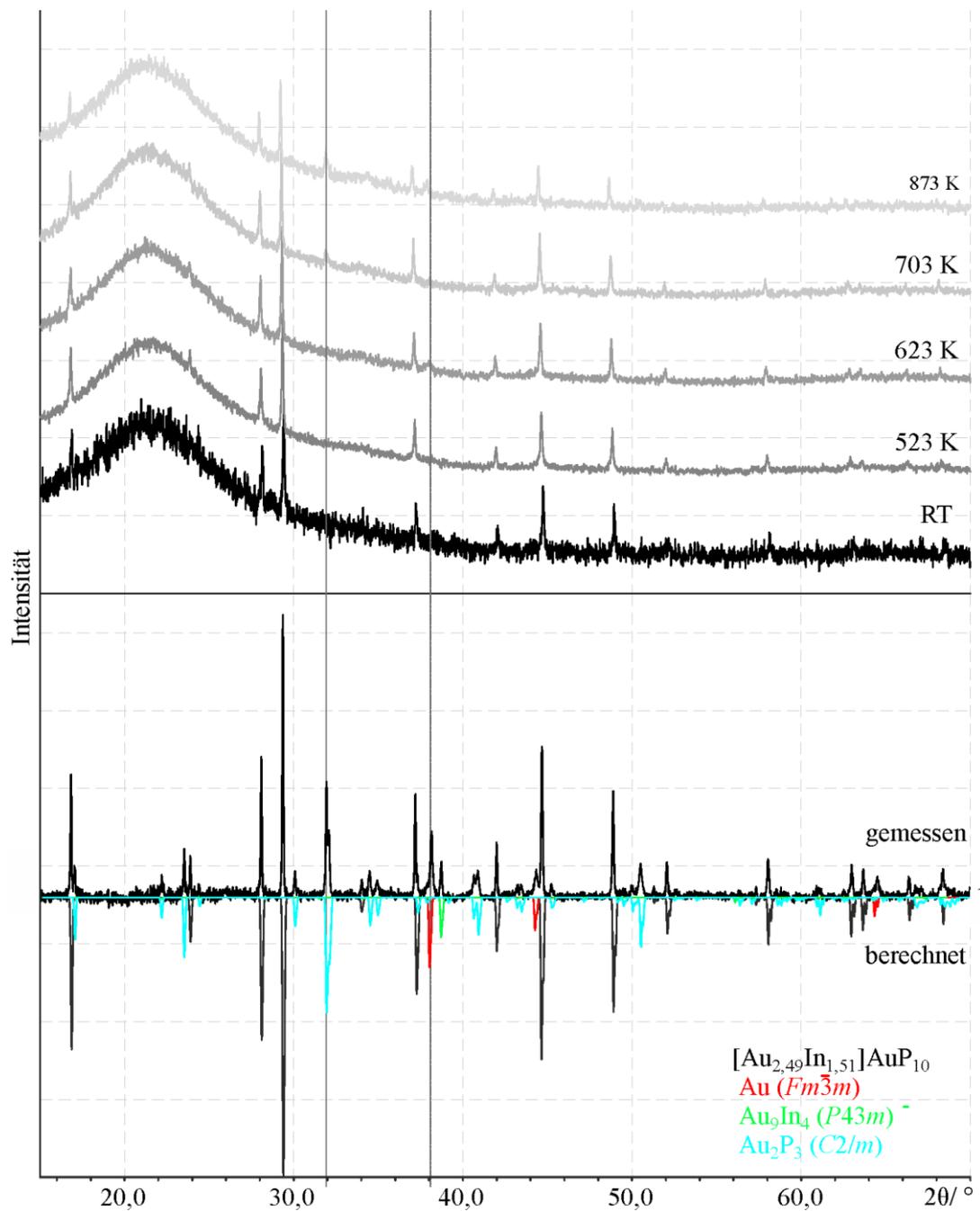


Abbildung 3.1.6: Röntgenpulverdiffraktogramme von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$, bei Raumtemperatur und den Temperaturen 523, 623, 703 und 873 K (oben) aufgenommen. Zum Vergleich ein Röntgenpulverdiffraktogramm bei Raumtemperatur nach dem Durchlaufen des Temperaturprogramms bei Raumtemperatur. Es werden neben dem Reflexmuster von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ als Hauptphase, auch Reflexe von Au_9In_4 ^[118] (grün), Au_2P_3 ^[110] (blau) und elementarem Gold^[107] (rot) gefunden.

3.1.6 Impedanzspektroskopie an $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$

Die impedanzspektroskopische Untersuchung an $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ ergab im Temperaturbereich von 314 bis 538 K eine spezifische Gesamtleitfähigkeiten zwischen $0,8 \cdot 10^{-2}$ und $3,3 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Die mit der Temperatur steigende Leitfähigkeit weist auf einen Halbleiter hin. Durch lineare Extrapolation der Messdaten wurde eine spezifischen Leitfähigkeiten von $\sigma = 0,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm bei Raumtemperatur ermittelt. Diese Größenordnung entspricht die eines Halbleiters (10^1 - 10^{-6} S/cm)^[22]. Detaillierte Werte der spezifischen Leitfähigkeiten sind in Tabelle A.3 im Anhang aufgeführt.

Die Auftragung des Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeiten gegen die reziproke Temperatur ergibt einen linearen Zusammenhang und wird als Arrhenius-Auftragungen bezeichnet. Aus der Steigung der Geraden kann dann nach folgender Gleichung die Aktivierungsenergie E_A bestimmt werden:

$$\log(\sigma_{spez}) = \log(\sigma_0) + \left(-\frac{E_A}{\ln 10 k_b} \right) \cdot \frac{1}{T}$$

Abbildung 3.1.7 zeigt die Arrhenius-Auftragungen für die Verbindung $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}\text{P}_{10}]$. Aus der Steigung der Ausgleichsgerade ergab sich die Aktivierungsenergie von 0,09 eV, was auf eine Aktivierung der Elektronen hindeutet. Der Wert entspricht der Bandlücke des Halbleiters.^[22]

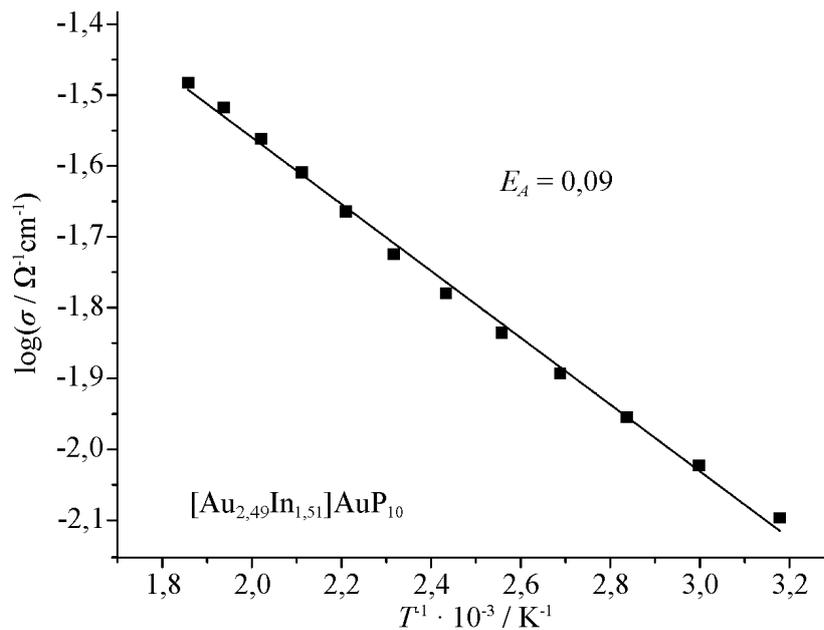


Abbildung 3.1.7: Arrhenius-Auftragung der Gesamtleitfähigkeit von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$. Aus der Steigung der Ausgleichgeraden erhält man eine Aktivierungsenergie von 0,09 eV.

3.1.7 Zusammenfassung

Die Struktur des Polyphosphids $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ kann mit Hilfe der Rietveldanalyse bestimmt werden. Die Verbindung kristallisiert kubisch, im $[\text{Cu}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ -Strukturtyp. Die Familie der $[\text{P}_{10}]$ -Polyphosphide ist somit durch Gold auf der Wyckoff-Lage $4a$ erweiterbar. Eine Orientierungsfehlordnung des metalloiden Heteroclusters konnte, wie bei den Verbindungen $[\text{Cu}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ ^[49-51], $[\text{Ag}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ ^[51] und $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CdP}_{10}$ ^[53], gefunden werden. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass das Zintl-Klemm-Konzept^[114,115] nicht geeignet ist, um die strukturellen Eigenschaften dieser Verbindung zu beschreiben. Das Konzept konnte auch bei den isotypen Verbindungen $[\text{Au}_3\text{Sn}]\text{CuP}_{10}$ ^[52] und $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CuP}_{10}$ ^[53,117] nicht angewendet werden. Das halbleitende Gold-Indium-Polyphosphide zersetzt sich teilweise unter Wärmeeinwirkung zu elementarem Gold, Au_2P_3 und Au_9In_4 , ein Polymerisationsreaktion wie bei der Verbindung $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CuP}_{10}$ ^[53,117] konnte nicht nachgewiesen werden.

4 Kettenförmige Polyphosphide

4.1 Lithiiertes und delithiiertes CdP₂ im CdAs₂-Strukturtyp

Cadmiumdiphosphid kristallisiert bei Raumtemperatur orthorhombisch, in der Raumgruppe $Pna2_1$ (α -CdP₂)^[119-121]. Der Phasenübergang zum β -CdP₂ findet bei 693 K statt und geht mit einer Umwandlung in eine tetragonale Phase, mit der Raumgruppe $P4_12_12$ ^[121] einher. α -CdP₂ und β -CdP₂ besitzen, mit Cadmium koordinierte helikale $\infty[\text{P}]^-$ -Ketten, identische Strukturmerkmale. Der signifikante Strukturunterschied besteht in den parallel oder senkrecht zu einander angeordneten Polyphosphidketten, die alternierende interatomare Bindungsabstände ausweisen (Abbildung 4.1.1.a und b).

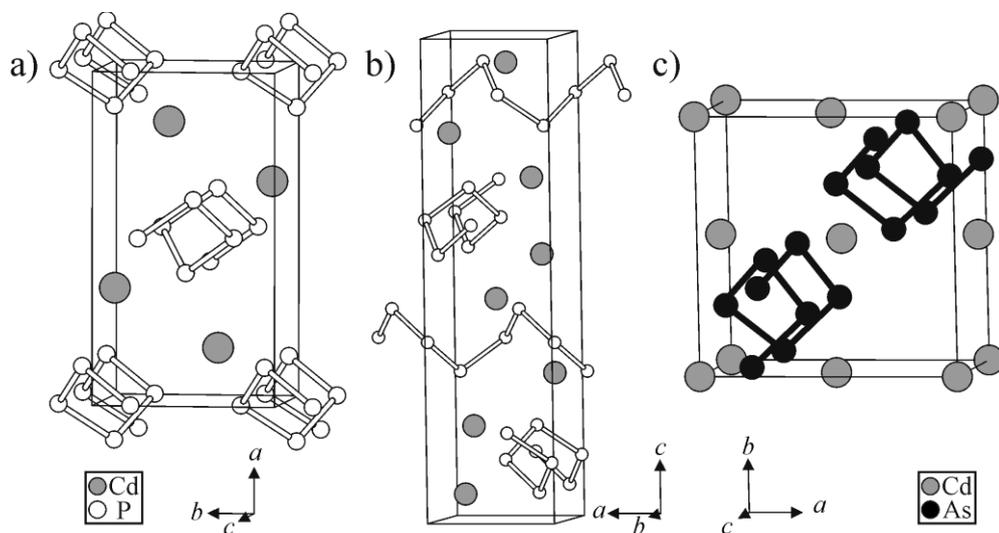


Abbildung 4.1.1: Kristallstruktur von a) α -CdP₂ in der Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33), b) β -CdP₂ in der Raumgruppe $P4_12_12$ (Nr. 92) und c) α -CdAs₂ in der Raumgruppe $I4_12_2$ (Nr. 98). Alle Verbindungen besitzen durch Cadmium koordinierte, helikale Polypniktidkette.

α -Cadmiumdiarsenid kristallisiert tetragonal, in der Raumgruppe $I4_12_2$ und besitzt Cadmium koordinierte, helikale $\infty[\text{As}]^-$ -Ketten. Die parallel angeordnete Polypniktidkette besitzt gleichlange interatomare Bindungsabstände (Abbildung 4.1.1.c). Die feste Lösung von CdAs₂ und CdP₂,

$\text{CdAs}_{2-x}\text{P}_x$ ^[122], kristallisiert im α - CdAs_2 -Strukturtyp und ist bis zu einem Grad von $x = 1,8$ existent. Dementsprechend ist die eine Verbindung mit der Grenzzusammensetzung CdP_2 in der Raumgruppe $I4_122$, bisher nicht beobachtet worden.

Diese Lücke konnte erfolgreich durch Reaktion der Elemente, CdI_2 als Mineralisator und Lithium als strukturdirigierendes Additiv geschlossen werden. Das Produkt CdP_2 entsteht durch Delithierung der Verbindung $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ an Luft. Die Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und CdP_2 wurde durch EDX-Messungen und ICP-Messungen bestimmt. Die beiden Verbindungen sind mittels Röntgenbeugung an Pulvern und Einkristallen, NMR-Spektroskopie sowie quantenchemischen Rechnungen untersucht worden.

4.1.1 Synthese von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2

Die Darstellung von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ erfolgt durch die Umsetzung von Lithium, Cadmium und roten Phosphor im Verhältnis 0,25 : 0,875 : 2, mit einer Einwaage von etwa 1000 mg und etwa 25 mg Mineralisator (CdI_2). Die Edukte wurden in graphitisierten Kieselglasampullen (Ampulleninnendurchmesser 0,8 cm) eingeschmolzen. Diese wurden innerhalb von 12 h auf 823 K geheizt und eine Woche bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden die Proben mit ca. 0,75 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Das so dargestellte $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ lag als grau-schwarzes Pulver und aufgewachsene, schwarzen nadelförmigen Kristalle vor. Das Pulver und die Kristalle konnten selektiert werden und zeigen ein identisches Röntgenpulverdiffraktogramm. Verunreinigungen durch CdI_2 oder Iodide konnte nicht nachgewiesen werden. Syntheseveruche ohne den Mineralisator CdI_2 ergaben ausschließlich ein grau-schwarzes Pulver von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$. Der Austausch des Mineralisators durch CuCl_2 führte zu den Produkten Cd_3P_2 ^[123,124] und LiP_{15} .

CdP_2 wurde aus $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ durch einen Delithierungsvorgang der Verbindung an Luft erhalten. Ein weißes wasserlösliches Pulver überzieht die nadelförmigen Kristalle nach 24 h. Der weiße Überzug wurde abgewaschen und das Wasser der Waschlösung an Luft entfernt. Li_2CO_3 wurde als Hauptphase nach dieser Prozedur röntgenographisch nachgewiesen (Abbildung A.5 auf Seite VI im Anhang). Es wurde zusätzlich versucht CdP_2 aus Cadmium, rotem Phosphor und CdI_2 als Mineralisator herzustellen. Die Synthese hatte die Produkte CdP_4 ^[125], Cd_3P_2 ^[123] und β - CdP_2 ^[121] zur Folge (Abbildung A.6 im Anhang).

4.1.2 Rasterelektronenmikroskopie und Elementaranalyse (EDX und ICP) an Li_{0,2}CdP₂ und α'-CdP₂

Abbildung 4.1.2 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von lithiierten und delithiierten Kristallen. Die schwarzen, metallisch glänzenden Nadeln (Abbildung 4.1.2.a und d) sind nach 24 h an Luft mit einer weißen wasserlöslichen Schicht überzogen (Abbildung 4.1.2.b und e), nach Abtrennung kommt der schwarz, metallisch glänzende Habitus wieder zum Vorschein. Die semiquantitative Analyse mittels EDX der Elemente Cadmium und Phosphor zeigt für die lithiierten und die delithiierten Phase im Rahmen der Standardabweichungen die gleichen Werte (Tabelle 4.1.1).

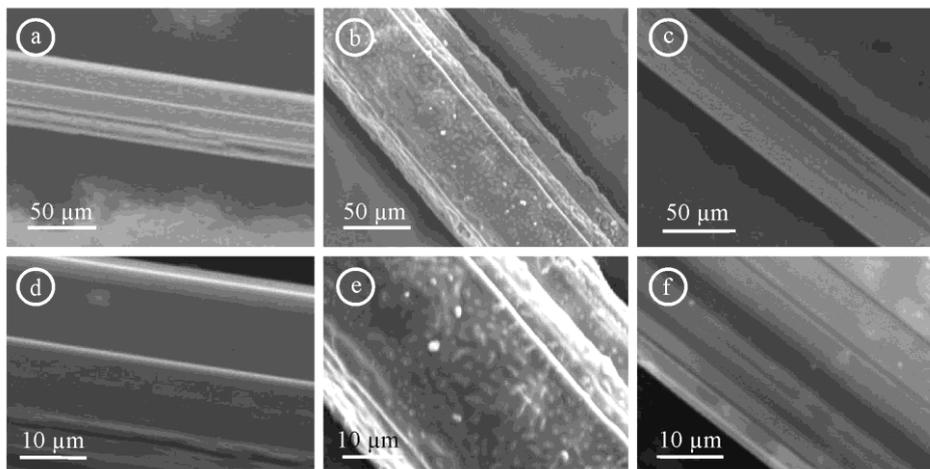


Abbildung 4.1.2: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Li_{0,2}CdP₂ (a und d), von einem delithiierten Kristall, der mit einem weißen, wasserlöslichen Pulver bedeckt ist (b und e) und von einem gesäuberten CdP₂-Kristall (c und f).

Tabelle 4.1.1: EDX-Analyse von dem lithiierten und delithiierten Polyphosphid. Die Analysewerte (in Atomprozent) wurden aus fünf Einzelmessungen gemittelt. Abgeschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Iod konnte nicht nachgewiesen werden.

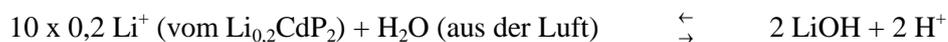
Zusammensetzung	Cd	P
CdP ₂ (berechnet)	33	67
lithiiertes Kristall	30(2)	70(3)
delithiiertes Kristall	32(2)	68(3)

Eine ICP-Analyse der Kristalle ergab für die lithiierten Phase eine Zusammensetzung von $\text{Li}_{0,199(3)}\text{Cd}_{0,895(5)}\text{P}_{2,00(2)}$ (in Atomprozent Li : Cd : P = 6,43 : 28,93 : 64,64) und für die delithiierte Phase eine Zusammensetzung von $\text{Cd}_{0,889(5)}\text{P}_{2,00(1)}$ (in Atomprozent Cd : P = 30,77 : 69,23). Die Analysewerte sind aus fünf Einzelmessungen gemittelt, aus denen auch die Standardabweichungen, die in Klammern angegeben ist, abgeleitet wurde. Die lithiierte Phase wird im Folgenden als $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ bezeichnet und die delithiierte als α' - CdP_2 (vergleiche Kapitel 4.1.9 Festkörper-NMR-Spektroskopie).

Der Versuch, die delithiierte Phase direkt zu synthetisieren wurde oben bereits beschrieben. Bedingt durch die Ergebnisse der ICP-Analyse der lithiierten Phase wurde zusätzlich versucht $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ durch Einwaage im stöchiometrischen Verhältnis und CdI_2 als Mineralisator herzustellen. Dieser Versuch hatte wiederum die Produkte CdP_4 ^[125], Cd_3P_2 ^[123] und β - CdP_2 ^[121] zur Folge. In Abbildung A.7 im Anhang ist das gemessene Pulverdiffraktogramm im Vergleich zu den theoretischen Diffraktogrammen dargestellt.

4.1.3 Delithiierung von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und Bildung von α' - CdP_2

Die Delithiierung von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ ist eine Austauschreaktionen unter Bildung von Li_2O und $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.



Nach auflösen in Wasser und entfernen:



Treibende Kraft für diese Delithiierungsreaktion ist die Bildung von $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf der Oberfläche der Kristalle.

4.1.4 Röntgenpulverdiffraktometrie an $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 wurden keine Reflexe der Edukte oder anderer bekannter Phasen beobachtet. Alle Reflexe lassen sich mit einer tetragonalen

Elementarzelle indizieren. In Abbildung A.3 und Abbildung A.4 auf Seite V sind die gemessenen Pulverdiffraktogramme den Berechneten gegenübergestellt.

Die Beugungsmuster der lithiierten und delithiierten Verbindung besitzen eine große Analogie (Abbildung 4.1.3). Das Reflexmuster von α' -CdP₂ ist gegenüber dem vom Li_{0,2}CdP₂ zu kleineren 2θ -Werten verschoben und besitzt größere Reflexhalbwidthen. Die größere Halfwidthbreite ist die direkte Konsequenz der Delithierung von Li_{0,2}CdP₂, das dadurch kleiner Kristalldomänen aufweist.^[126]

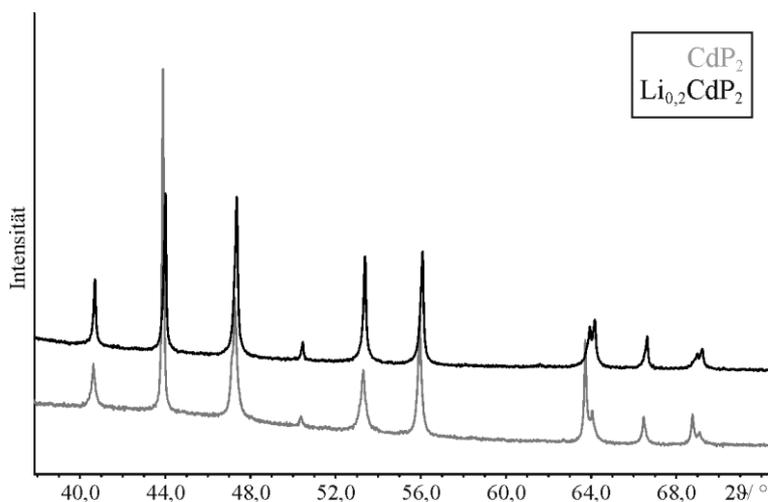


Abbildung 4.1.3: Ausschnitt der gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramme von Li_{0,2}CdP₂ (schwarz) und α' -CdP₂ (grau). Das Reflexmuster von α' -CdP₂ ist gegenüber dem vom Li_{0,2}CdP₂ zu kleineren 2θ -Werten verschoben und besitzt größere Halfwidthbreiten. Zusätzlich variiert die Reflexintensität.

4.1.5 Einkristallröntgendiffraktometrie an Li_{0,2}CdP₂ und α' -CdP₂

Zur Strukturbestimmung von Li_{0,2}CdP₂ wurden die Intensitätsdaten von einem unter Argon aufbewahrten Eiskristall bei 293(2) K und 123(2) K, in einer Kapillare, an einem BRUKER APEX II-Diffraktometer gesammelt. Die Verfeinerung ergab in beiden Fällen eine tetragonale Zelle. Die Gitterparameter wurden von der Rietveldanalyse übernommen. Aus den systematischen Auslöschungsbedingungen wurde die Raumgruppe *I*4₁22 ermittelt. Eine harmonische Verfeinerung bei 293(2) K liefert die Gütefaktoren $R(all) = 3,09$ und $R_w(all) = 4,54$ und bei 123(2) K die Gütefaktoren $R(all) = 3,16$ und $R_w(all) = 7,59$. Testweise Verfeinerungen mit nichtharmonischen Tensoren verbesserten das Strukturmodell nicht und wurden daher verworfen. Der Besetzungsparameter der Cadmium- und Phosphorlage wurde auf Vollbesetzung hin überprüft. Es konnte keine Unterbesetzung beobachtet werden. Lithiumatome sind mittels dieses Experiments

nicht lokalisierbar. Die kristallographische Daten und Verfeinerungsparameter sind in Tabelle A.4 auf Seite VIII angegeben. In Tabelle A.6 auf Seite VI sind die Atomkoordinaten, Besetzungsparameter und isotrope Auslenkungsparameter und in Tabelle A.7 die anisotropen Auslenkungsparameter aufgelistet.

Die von einem α' -CdP₂ Kristall auf dem OXFORD *Xcalibur3*-Einkristalldiffraktometer bei 293(5) K gesammelten Intensitätsdaten liefern ebenfalls eine tetragonale Zelle. Aus den systematischen Auslöschungsbedingungen konnte die Raumgruppe *I4*₁22 ermittelt werden. Die Gitterparameter wurden ebenfalls von der Rietveldanalyse übernommen. Die harmonische Verfeinerung lieferte Gütefaktoren von $R(all) = 1,60$ und $R_w(all) = 4,22$. Eine testweise Verfeinerung mit nichtharmonischen Tensoren verbesserte das Strukturmodell nicht und wurde daher verworfen. Der Besetzungsparameter der Cadmium- und Phosphorlage wurde auf Vollbesetzung hin überprüft. Es konnte keine Unterbesetzung beobachtet werden.

Angaben zu kristallographischen Daten für α' -CdP₂ sind in Tabelle A.5 im Anhang, sowie die Lageparameter in Tabelle A.6 angegeben. Tabelle A.7 auf Seite VI zeigt die anisotropen Auslenkungsparameter.

4.1.6 Rietveldanalyse an Li_{0,2}CdP₂ und α' -CdP₂

Die Röntgenpulverdiffraktogramme von Li_{0,2}CdP₂ und α' -CdP₂ wurden zur Bestätigung der Einkristallstrukturanalyse nach der Rietveldmethode mit dem Programm *Jana2006*^[76] verfeinert. Das Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse wurde als Ausgangsmodell genutzt. Die Profilanpassung erfolgte durch eine Lorenz-Funktion und Legendre Polynome mit 17 bzw. 13 unabhängigen Parametern für eine effektive Untergrundbeschreibung. Die Anpassung der bevorzugten Orientierung (0 0 1) wurde mit dem March-Dollase-Modell erreicht. Der Auslenkungsparameter der Cadmiumlage der lithiierten Verbindung wurde harmonisch, der der delithiierten Verbindung isotrop verfeinert. Der Auslenkungsparameter der Phosphorlage wurde jeweils auf 0,01 Å festgesetzt. Die Lithiumatome konnten nicht verfeinert werden.

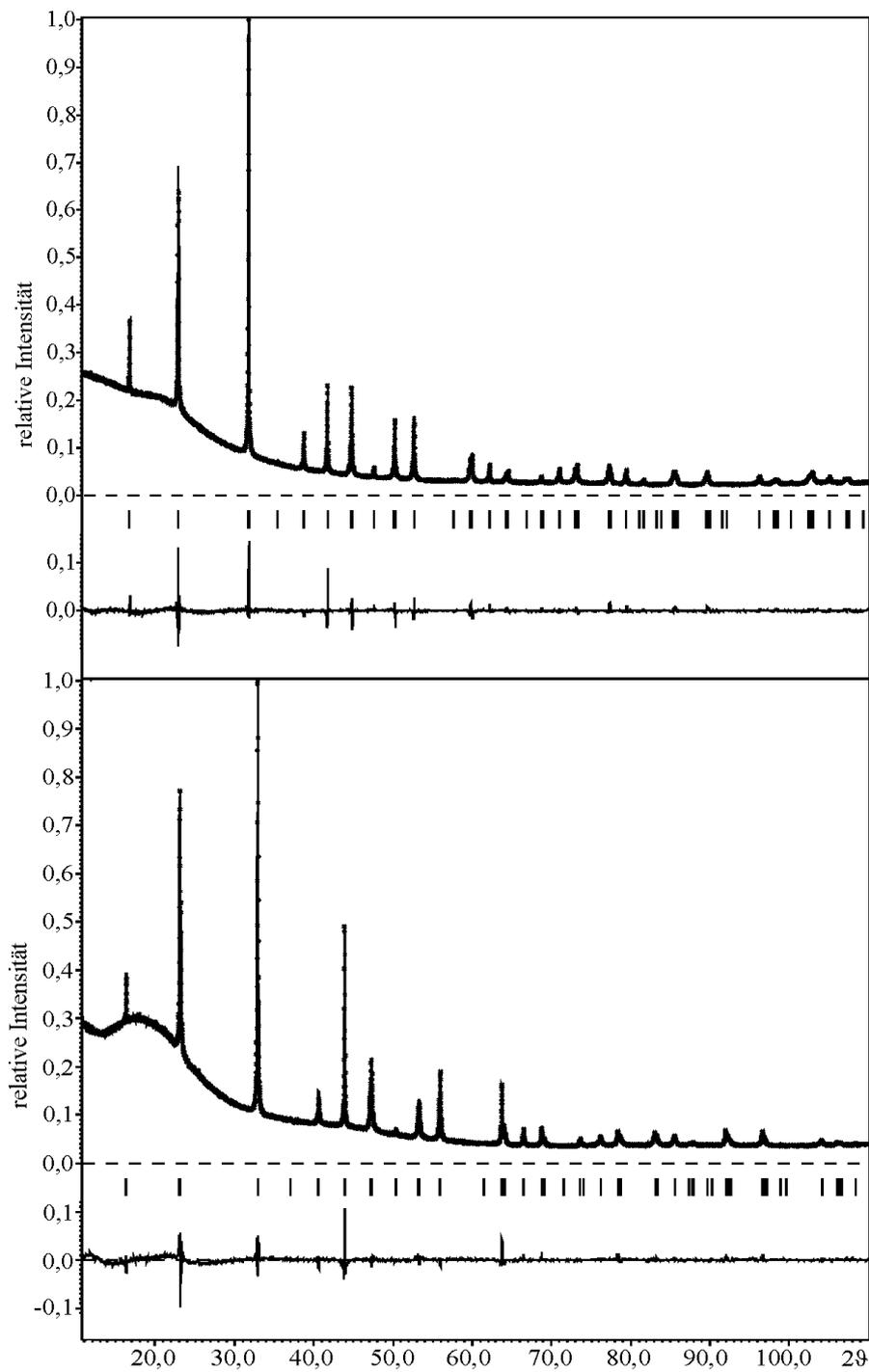


Abbildung 4.1.4: Rietveldanalyse von $\text{Li}_{0.2}\text{CdP}_2$ (oben) und CdP_2 (unten). Die experimentellen Messwerte sind als Kreuze dargestellt, das theoretische Diagramm ist als Linie darübergerlegt. Als senkrechte Striche darunter befinden sich die Bragg-Positionen. Die untere Linie stellt die Differenz $I(\text{obs}) - I(\text{calc})$ dar. Von $\text{Li}_{0.2}\text{CdP}_2$ betragen die Gütefaktoren $R_p = 2,84$; $R_{wp} = 2,87$; $R(\text{all}) = 2,90$; $R_w(\text{all}) = 2,87$ und von CdP_2 $R_p = 3,92$; $R_{wp} = 4,19$; $R(\text{all}) = 4,19$; $R_w(\text{all}) = 4,21$.

Tabelle 4.1.2: Vergleich der verfeinerten Gitterparameter der Rietveldanalyse von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und CdP_2 .

	$\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$	CdP_2
$a/\text{Å}$	7,6691(8)	7,6829(2)
$c/\text{Å}$	4,4467(4)	4,46036(11)
$V/\text{Å}^3$	261,53(4)	263,279(12)

Detaillierte Daten der Verfeinerung befinden sich in Tabelle A.4 und Tabelle A.5 im Anhang, die Atomkoordinaten, Besetzungsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 in Tabelle A.6 auf Seite X sowie die anisotrope Auslenkungsparameter in Tabelle A.7.

Das Einkristallstrukturmodell von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und CdP_2 lässt sich durch die Pulverdatenanalyse bestätigen (Abbildung 4.1.4). Eine Gegenüberstellung der Gitterparameter ist in Tabelle 4.1.2. Die verfeinerten Gitterparameter der delithiierten Verbindung ist leicht größer als die der lithiierten. Die ungewöhnliche Volumenzunahme kann durch, den Lithiierungsprozess hervorgerufener, strukturellen Stress der Verbindung verursacht werden.

4.1.7 Strukturbeschreibung von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2

$\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ kristallisiert tetragonal, in der Raumgruppe $I4_122$. Cadmium besetzt die Wyckofflage $4a$ (Lageparametern: $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$), während die Phosphoratome die Wyckofflage $8f$ mit den Lageparametern $x = 0,42546(9)$, $y = 1/4$, $z = 1/8$ einnehmen.

Die Anordnung der Cadmiumatome bilden vier Kanäle entlang der c -Richtung (Abbildung 4.1.5). Zwei dieser Kanäle sind mit den helikalen $\frac{1}{2}[\text{P}]^-$ -Ketten gefüllt. Die interatomaren Phosphorbindungsängen innerhalb der Polyphosphidkette [$d(\text{P-P}) = 2,2040(6) \text{Å}$] liegen im erwarteten Bereich für kovalent gebundenen Phosphor (2,14-2,30 $\text{Å}^{[66]}$). Die Cd-P-Bindungslänge [$d(\text{Cd-P}) = 2,6043(4) \text{Å}$] besitzen ebenfalls einen Wert, der gut mit den berichteten Werte für Cadmiumpolyphosphide wie α - CdP_2 [$d(\text{Cd-P}) = 2,495(15)$ - $2,627(15) \text{Å}^{[119]}$] oder Cd_7P_{10} [$d(\text{Cd-P}) = 2,49$ - $2,85 \text{Å}^{[127]}$] übereinstimmen. Der Abstand zwischen benachbarten Cadmiumatomen beträgt fast 4Å und ist somit wesentlich größer als der Atomabstand im metallischen Cadmium mit $2,979 \text{Å}^{[128]}$.

Die Auslenkungsparameter der Cadmiumatome besitzen eine Anisotropie, welche eine Symmetrierniedrigung andeuten kann. Es gibt jedoch keinen Hinweis auf eine Veränderung der

Bindungsverhältnisse innerhalb der Phosphorteilstruktur und den damit einhergehenden Verlust der 4₁-Symmetrie. Auch ein Verlust der Zentrierung wurde geprüft, konnte aber nicht bestätigt werden. Die Raumgruppe $I4_122$ wurde zusätzlich durch die Rietveldanalyse bestätigt. Die Lage der Lithiumionen konnte weder in der Einkristallstrukturanalyse noch in der Pulververfeinerung nach der Rietveldmethode bestimmt werden. Neutronenbeugungsexperimente, durchgeführt von Dr. *Anatoliy Senyshyn*. (FRM-II), an der Verbindung Li_{0,2}CdP₂ schlugen angesichts des großen Absorptionsquerschnitts von Cadmium ($\sigma_a = 2520 \text{ b}$)^[129] fehl und konnten keinen Aufschluss über die Position der Li Atome geben.

Der geringe Lithiumgehalt von Li_{0,2}CdP₂ und eine zusätzliche Mobilität der Lithiumionen können Gründe dafür sein, dass Lithium nicht mit den Röntgenanalysen detektierbar ist. Eine zusätzliche Einkristallstrukturanalyse bei 123 K wurde durchgeführt, um zu überprüfen, ob ein Phasenübergang mit einhergehender Ausordnung der Lithiumatome stattfindet. Es konnte keine strukturelle Änderung der Schweratome festgestellt werden. Um die Position des Lithiums innerhalb der Struktur abzuschätzen, wurden quantenchemische Modellrechnungen durchgeführt (siehe Kapitel 4.1.8 Quantenchemische Untersuchungen an Li_{0,2}CdP₂ und α' -CdP₂). Um die Vermutung von mobilen Lithiumionen zu bestätigen, wurde die Verbindungen Festkörper-NMR-Spektroskopisch untersucht (siehe Kapitel 4.1.9 Festkörper-NMR-Spektroskopie an Li_{0,2}CdP₂ und α' -CdP₂).

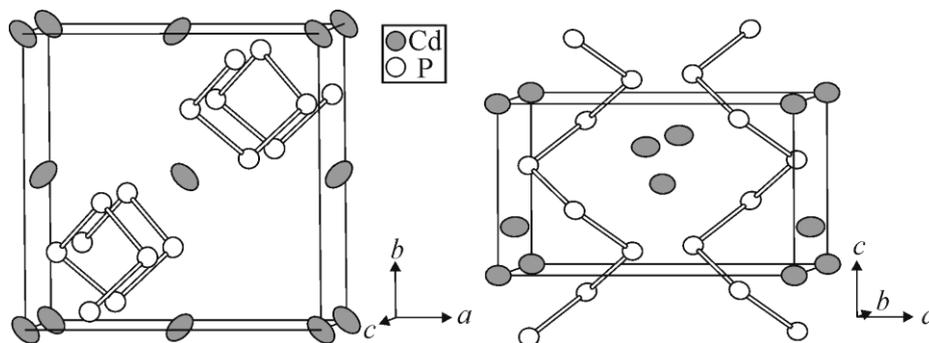


Abbildung 4.1.5: Kristallstruktur von Li_{0,2}CdP₂. Die helikalen Phosphorketten mit der 4₁-Schraubenachse entlang der *c*-Richtung. Li konnte während der Strukturverfeinerung nicht nachgewiesen werden, und wird daher nicht angegeben.

α' -CdP₂ kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $I4_122$ und somit isostrukturell zu α -CdAs₂. Die Gitterparameter sind größer als die der Verbindung Li_{0,2}CdP₂ (Tabelle 4.1.2). Der Größenunterschied von 0,7 % ist nicht besonders groß, aber außerhalb des 3 σ - Kriterium und führt zu den interatomaren Phosphorbindungen von 2,2104(10) (Li_{0,2}CdP₂: d(P-P) = 2,2040(6) Å)

und den Cd-P-Abständen von $2,6102(3) \text{ \AA}$ ($\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$: $d(\text{Cd-P}) = 2.6043(4) \text{ \AA}$). Die P-P- und die Cd-P-Bindungen sind folglich bei α' - CdP_2 geringfügig länger als bei $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$. Allem Anschein nach führt die Lithiierung zu einer Bindungsverkürzung aller heteroatomaren Bindungen. Was zu diesem Zeitpunkt und unter ionischen Gesichtspunkten ungewöhnlich erscheinen mag, klärt sich nach einer eingehenden Analyse der elektronischen Struktur (Kapitel 4.1.8 Quantenchemische Untersuchungen an $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2) beider Verbindungen auf. Das halbleitende α' - CdP_2 geht nach Lithiierung in metallisches $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ über, was einen direkten Vergleich der Bindungssituationen erschwert, wenn nicht sogar unmöglich macht.

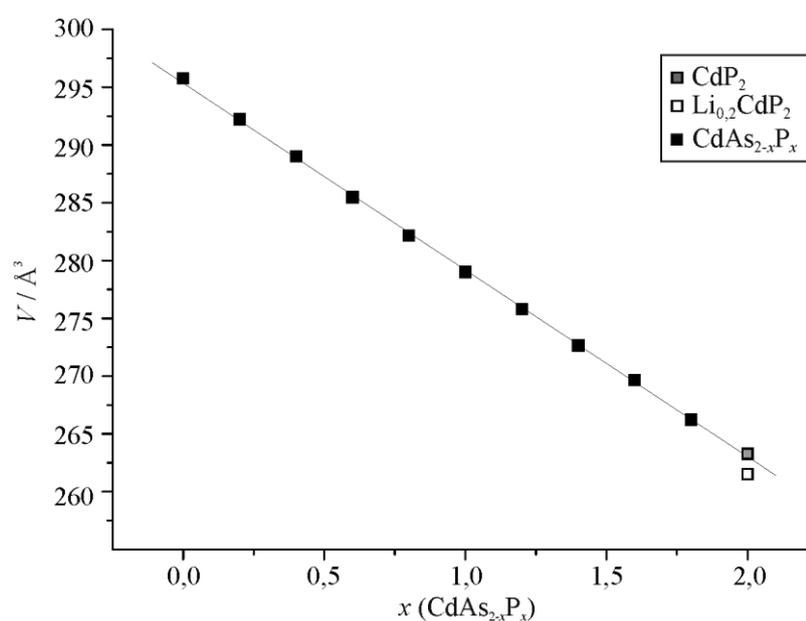


Abbildung 4.1.6: Zellvolumina der feste Lösung $\text{CdAs}_{2-x}\text{P}_x$ mit $\Delta x = 0,2$ für $0 < x < 1,8^{[122]}$ und von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 für $x = 2$. Eine Vegard-artigen Abnahme des Zellvolumens wird bis zur maximalen Phosphorgehalt beobachtet.

Die ideale Summenformel CdP_2 kann als elektronenpräzise gemäß dem Zintl-Klemm-Konzepts^[114,115] als $\text{Cd}^{2+}[(2b)\text{P}_2^-]$ beschrieben werden. Für $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ gilt dies nicht.

Die bereits angesprochene feste Lösung $\text{CdAs}_{2-x}\text{P}_x$ mit $\Delta x = 0,2$ (Raumgruppe: $I4_122$), zeigt ein Vegard-artiges^[130] Verhalten für $0 < x < 1,8^{[122]}$. Es wurden die Volumina der lithiierten und delithiierten Verbindung ebenfalls aufgetragen (Abbildung 4.1.6). Der Unterschied der Zellvolumina zwischen der lithiierten und der delithiierten Verbindungen ist nicht besonders groß, dennoch vervollständigt α' - CdP_2 die Vegardgerade, während $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ deutlich unter der Geraden liegt.

4.1.8 Quantenchemische Untersuchungen an Li_{0,2}CdP₂ und α' -CdP₂

Die Synthese von Li_{0,2}CdP₂ und α' -CdP₂ in der Raumgruppe *I*₄22 ist nur durch die Zugabe von Lithium erfolgreich. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen soll die wahrscheinlichste Position des Lithiums innerhalb der Struktur geklärt werden. Die Rechnungen wurden von *Frederik Bachhuber*, M.Sc von der Universität Regensburg (PD Dr. habil. *Richard Wehrich*) durchgeführt. Es werden die berechneten Energien der verschiedenen Modifikationen von CdP₂, mit und ohne Lithium verglichen.

Hinsichtlich der Kristallstruktur von α -CdAs₂ gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten Lithium in die Struktur aufzunehmen (Abbildung 4.1.7). Die erste Möglichkeit besteht darin Cadmium durch Lithium auf der *4a*-Lage zu substituieren. Ausgehend von der Zusammensetzung CdP₂ wurde eine Superzelle erzeugt (Cd₈P₁₆). In einem zweiten Modell ist ein Cadmiumatom gegen ein Lithiumatom ersetzt worden, was zu der Zusammensetzung "LiCd₇P₁₆" in der Raumgruppe *P*222 führt. Ein Modell für die Lithiuminterkalation konnte durch Zugabe von einem Lithiumatom in einen Kanal erhalten werden, woraus die Zusammensetzung "LiCd₈P₁₆" mit der Raumgruppe *P*2 resultiert.

Die literaturbekannten Cadmiumdiarsenide in den Raumgruppen *I*₄22 und *P*₂₁/*c* und die literaturbekannten Cadmiumdiphosphide in den Raumgruppen *P*₄₁₂₁₂ und *P**na*2₁ wurden mit LDA und GGA berechnet. Zusätzlich Rechnungen von CdAs₂ in den Raumgruppen *P*₄₁₂₁₂ und *P**na*2₁ und von CdP₂ in den Raumgruppen *I*₄22 und *P*₂₁/*c* erfolgten. CdAs₂ und CdP₂ in der Raumgruppe *P*₄₁₂₁₂ stellen sich als jeweils energetisch bevorzugte Verbindung heraus und wurden als Referenzwerte festgelegt. Aufgrund der Übersichtlichkeit sind lediglich die Energiedifferenzen der LDA- und GGA-Rechnungen von CdAs₂ und CdP₂, wie auch die der Lithiumsubstitution und -interkalation in Abbildung 4.1.8 dargestellt.

Die Berechnungen zeigen, dass reines CdP₂ in der Raumgruppe *I*₄22, verglichen mit der substituierten oder interkalierten Verbindung, energetisch ungünstiger ist. Ein geringer Energiegewinn für Lithiumsubstitution und einer signifikanten für Lithiuminterkalation wurde berechnet. Die Einlagerung von Lithium in Kanäle des α -CdAs₂-Typs ist für das Cadmiumphosphid die energetisch bevorzugte Variante. Dies ist ein deutlicher Beleg dafür, dass der Einbau von Li eine treibende Kraft bei der Synthese von Li_{2x}Cd_{1-x}P₂ ist.

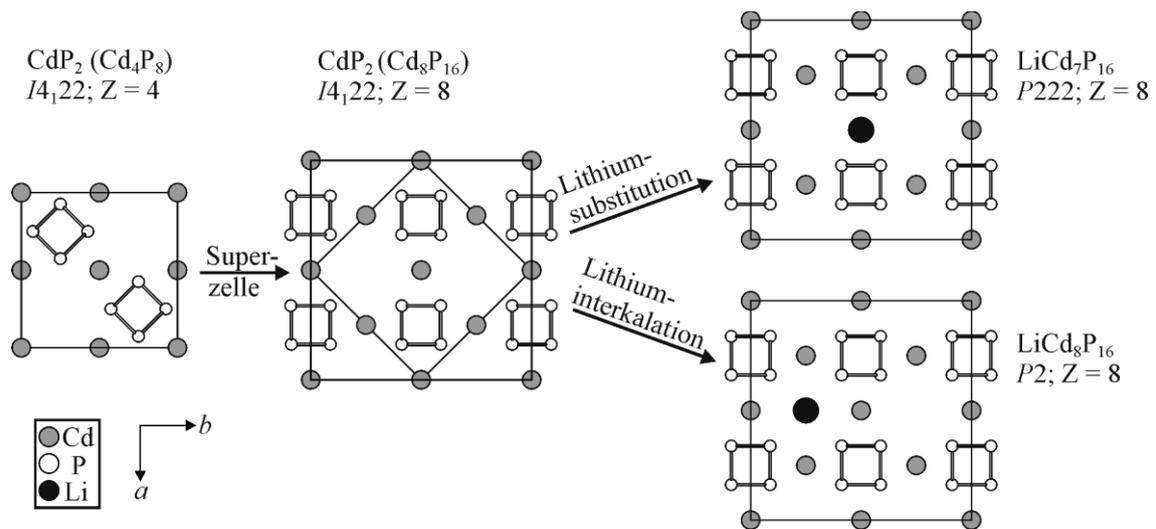


Abbildung 4.1.7: Elementarzelle von α' -CdP₂ im α -CdAs₂-Strukturtyp und schematische Herleitung der zur Berechnung verwendeten Superzellen, welche die Lithiumsubstitution und -interkalation abbilden. Die Lithiumsubstitution erfolgt durch Substitution eines Cadmiumatoms und die Interkalation in einem der freien Kanäle.

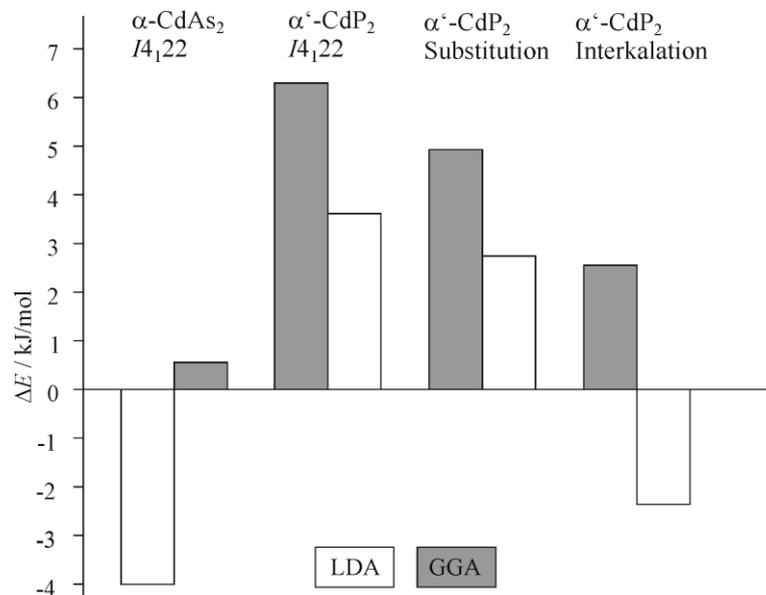


Abbildung 4.1.8: Energiedifferenzen der LDA- (weiß) und GGA-Berechnungen (grau) zwischen α -CdAs₂ und α' -CdP₂ in der Raumgruppe I₄122 sowie die Lithiumsubstitution und -interkalation von α' -CdP₂. CdAs₂ und CdP₂ in der Raumgruppe P₄12₁2 wurden als Referenzwert (0 kJ/mol) festgelegt.

Es wurden zusätzlich Rechnungen der Bandstruktur und Gesamtzustandsdichte (DOS) angestellt, um die elektronische Struktur von Li_{0,2}CdP₂ und α' -CdP₂ zu untersuchen (Abbildung 4.1.9).

α' -CdP₂ ist ein Halbleiter mit der berechneten Bandlücke von 0,77 eV (LDA)/ 0,71 eV (GGA). Im Gegensatz dazu ist Li_{0,2}CdP₂ ein Metall mit einer Pseudo-Bandlücke bei -1,0 bis -0,8 eV unterhalb des Fermi-Niveaus. Die Interkalation von Lithiumionen in die Wirtsstruktur führt zu einer Verschiebung der Fermi-Energie in das Leitungsband von α' -CdP₂. Dies entspricht dem Übergang von einem Halbleiter zu einem Metall. Die integrierte DOS zwischen dem Fermi-Niveau (schraffierte Fläche in Abbildung 4.1.9) und der Pseudo-Lücke von Li_{0,2}CdP₂ entspricht 0,2 Elektronen, also genau der Elektronenanzahl des interkalierten Lithiums. Die zusätzlichen Elektronen werden ins Leitungsband von α' -CdP₂ positioniert.

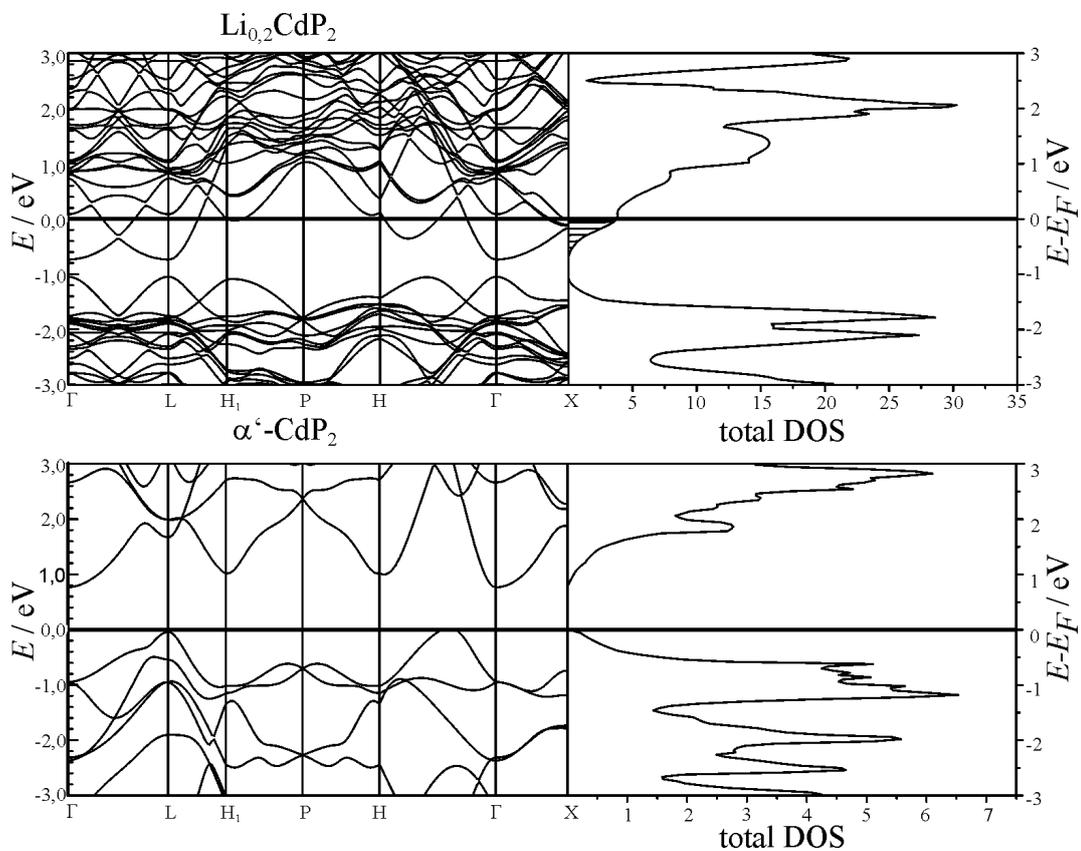


Abbildung 4.1.9: Berechnete LDA-Bandstrukturen und Gesamtzustandsdichten (DOS) von Li_{0,2}CdP₂ und α' -CdP₂. Die integrierte DOS (Schraffierte Fläche) entspricht übereinstimmend mit dem Li-Gehalt aus der Summenformel 0,2 Elektronen.

4.1.9 Festkörper-NMR-Spektroskopie von Li_{0,2}CdP₂ und α' -CdP₂

Zur Verifizierung der Phosphor- und Cadmiumstrukturbestimmung von Li_{0,2}CdP₂ und CdP₂ sowie zur Bestimmung Lithiumionenmobilität in der lithiierten Verbindung wurde die Festkörper-NMR-

Spektroskopie eingesetzt. Die Messungen, Auswertung und Interpretation erfolgten in Kooperation mit Prof. Dr. *Leo van Wüllen* (Universität Augsburg).

Die gemessenen ^{31}P -MAS-NMR-Spektren von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und CdP_2 sind in Abbildung 4.1.10 aufgeführt. Die Spektren wurden mit dem Programm DMFIT^[131] mit einer statischen CSA-Linienform simuliert. Im Spektrum für $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ konnten zwei verschiedene Phosphorlagen mit isotropen chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{iso}} = -157,4$ ppm und $\delta_{\text{iso}} = -167,4$ ppm im Verhältnis 1:1 identifiziert werden. Die Linienform des Spektrums wird durch den CSA-Parameter (chemical shift anisotropy) bestimmt, der Rückschlüsse auf die Umgebung der Atome gibt. Der CSA-Parameter für die Niedrig- und Hochfeldseite ist $\delta_{\text{CS}} = 182$ ppm und $\eta_{\text{CS}} = 0,6$.

Im gemessene Spektrum von CdP_2 findet sich eine Phosphorlage mit der chemischen Verschiebungen von $\delta_{\text{iso}} = -172,6$ ppm. Die Anisotropie der chemischen Verschiebung (CSA) wurde mit $\delta_{\text{CS}} = 189,5$ ppm und $\eta_{\text{CS}} = 0,5$ bestimmt. Die Rotationsseitenbanden auf der Hochfeldseite des Spektrums sind verbreitert, insbesondere bei höheren Resonanzfrequenzen. Dies kann durch die Kombination der chemischen Verschiebungsanisotropie und extrem starke homonukleare Dipolkopplung hervorgerufen werden. Die experimentellen Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus quantenchemischen Berechnungen mit dem Programmpaket WIEN2k^[132] ($\delta_{\text{iso}} = -171$ ppm, $\delta_{\text{CS}} = 210$ ppm und $\eta_{\text{CS}} = 0,46$).

Die strukturelle Analogie von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und der delithiierten Phase konnte anhand der Modellrechnungen und der Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren bestätigt werden. In der lithiierten Verbindung werden zwei Phosphorlagen detektiert, was die Anwesenheit von Lithium innerhalb der Struktur bestätigt.

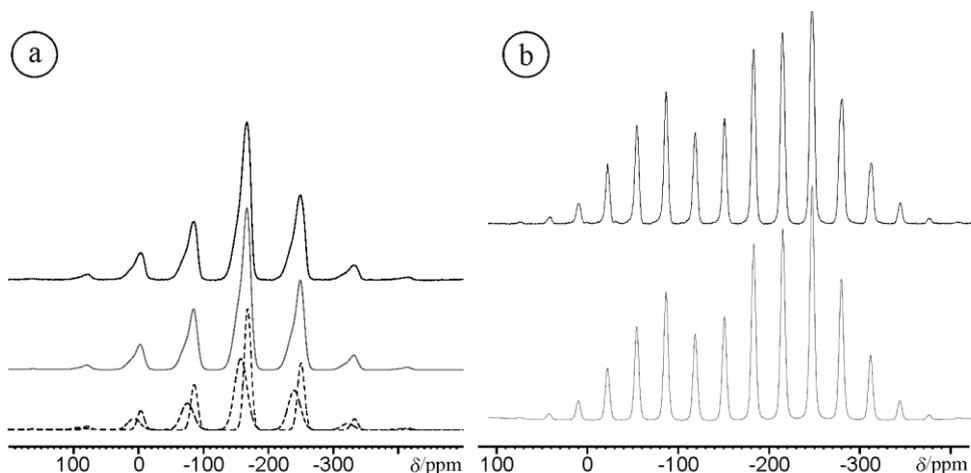


Abbildung 4.1.10: ³¹P-MAS-NMR-Spektren (obere schwarze durchgezogene Linie) von Li_{0,2}CdP₂ (a) und α'-CdP₂ (b). Die simulierten Spektren (graue durchgezogene Linie) und die spektrale Dekonvolution (gestrichelte Linie) erfolgte mit dem Programm DMFIT^[131].

Die statischen ⁷Li-NMR-Spektren wurde temperaturabhängig im Bereich zwischen 140 K ≤ T ≤ 295 K in 20 K Schritten gemessen (Abbildung 4.1.11). Für einen Kern mit der Kernspinnquantenzahl I = 3/2 repräsentiert die Linienbreite den Betrag der Quadrupol-Kopplungskonstante $C_Q = eV_{ZZ}Q/h$, Q bezeichnet den Quadrupolmoment, e die Elementarladung und V_{ZZ} die Hauptkomponente des elektrischen Feldgradienten. Das schmale zentrale Signal resultiert aus den homo- und heteronuklearen, dipolaren Wechselwirkungen. Die Linienform wird durch dynamische Prozesse beeinflusst, was zu einer Mittelung der Wechselwirkungen und somit eine Verschmälerung des NMR-Signals führt. Das Spektrum bei $T < 180$ K aufgenommen, ist geprägt durch ein breites Signal, von dem eine Quadrupol-Kopplungskonstante von $C_Q = 95$ kHz bestimmt werden kann. Die Breite des Mittelsignals bei $T = 140$ K (4 kHz) zeigt die Anwesenheit von beträchtlichen Dipol-Dipol-Kopplungen. Bei Erhöhung der Temperatur verringert sich die Gesamtbreite des Spektrums bis auf einen Wert von 11 kHz bei Raumtemperatur. Aufgrund der Lithiummobilität wird die Quadrupol-Wechselwirkung gemittelt. Für eine isotrope diffuse Bewegung würde der elektrische Feldgradient verschwinden und infolgedessen eine Quadrupol-Kopplung von Null resultieren. Bei verschiedenen kristallinen Lithiumionenleitern wird jedoch eine kleine Quadrupol-Kopplung beobachtet, was auf eine Mobilität der Li-Ionen und auf Sprünge zwischen definierten Positionen hindeutet.^[133-135]

Die Entwicklung der Linienform des statischen ⁷Li-NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt eindeutig eine hohe Lithiumionenmobilität in der Verbindung Li_{0,2}CdP₂ (Abbildung 4.1.11.b.). Bei Raumtemperatur wird eine Halbwertsbreite von 800 Hz beobachtet, ab 200 K tritt eine Verbreiterung auf, die bis zu einer Halbwertsbreite von 4000 Hz bei 140 K führt.

Eine Ausordnung der Ionen wird auch bei tiefen Temperaturen nicht beobachtet. Um die Ionenbeweglichkeit weiter zu analysieren, wurden Spin-Gitter-Relaxationsmessungen durchgeführt. Eine Arrhenius-Auftragung der Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 ist in Abbildung 4.1.12 dargestellt. Aus den Steigungen wurden die Aktivierungsbarriere von $E_A = 9,7$ kJ/mol (0,10 eV) abgeleitet. Dieser Wert ist unserem Wissen nach der niedrigste Beobachtete für kristalline Lithiumionleiter. In Tabelle 4.1.3 sind die Aktivierungsbarrieren schneller lithiumionenleitender Verbindungen aufgeführt. Die Barriere der Verbindung $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ ist niedriger als die der besten literaturbekannten Lithiumionleiter. Phosphide und Polyphosphide sind bisher nicht für eine erhöhte Ionenmobilität bekannt.

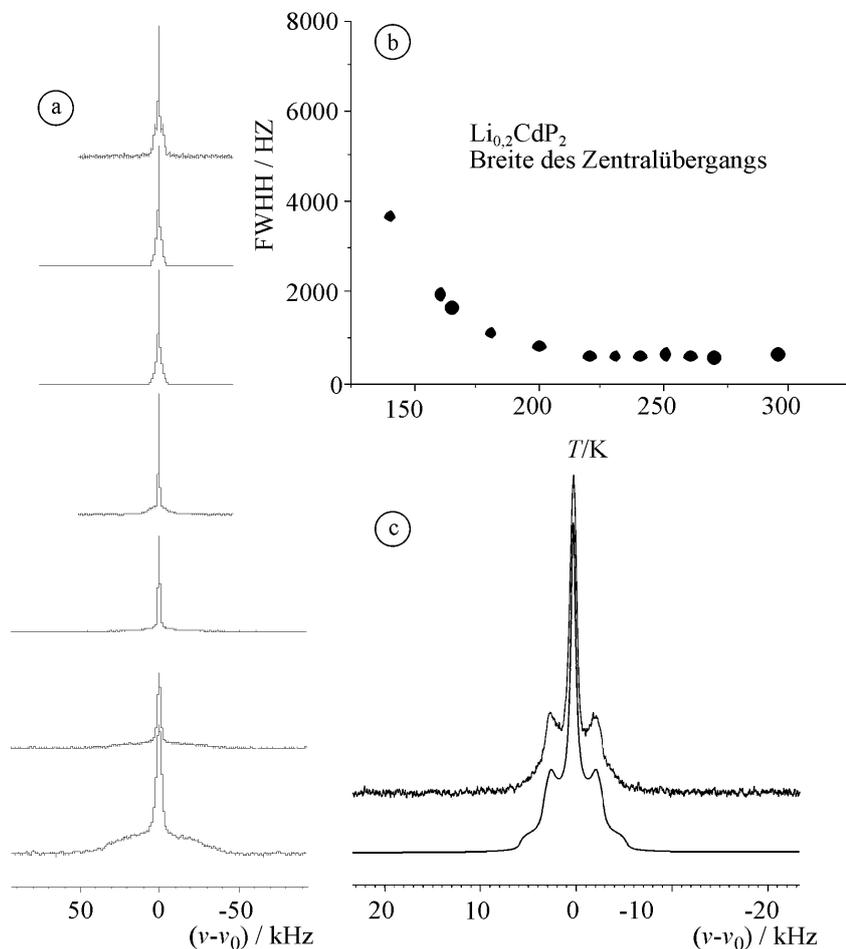


Abbildung 4.1.11: Statische ${}^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ bei unterschiedlichen Temperaturen ($140 \text{ K} \leq T \leq 295$ K). a) Entwicklung der Linienform des zentralen Signals aus a) in Abhängigkeit der Temperatur b) Gegenüberstellung des gemessenen ${}^7\text{Li}$ -NMR-Signals bei 293 K von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und das mit Hilfe des Programms DMFIT^[131] errechnetes Signal c).

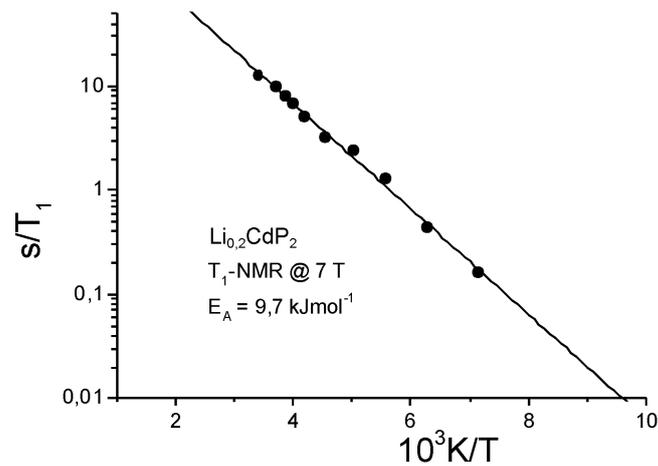


Abbildung 4.1.12: Arrhenius-Auftragung der temperaturabhängigen ⁷Li-Spin-Gitter-Relaxationsrate von Li_{0,2}CdP₂.

Tabelle 4.1.3: Die Aktivierungsbarrieren ausgewählter schneller Lithiumionenleiter.

Verbindungen	Aktivierungsbarriere E _A /eV (kJmol ⁻¹)	Methode	Temperatur T/K	Lit.
LiFePO ₄	0,6 (57,9)	IS	RT	[136]
Li ₇ PS ₆	0,16 (15,4)	IS	313	[137]
NASICON	0,19 (18,3)	IS	473-773	[138]
LiCoO ₂	0,30 (29,0)	NMR	RT	[139]
LiNiO ₂	0,59 (56,9)	NMR	RT	[139]
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	0,32 (30,9)	IS	291-323	[140]
Li _{0,2} CdP ₂	0,10(9,7)	NMR	140-300	Diese Arbeit

IS: Impedanzspektroskopie NMR: Festkörper-NMR-Spektroskopie

4.1.10 Elektrochemische Messungen

Gesamtleitfähigkeitsmessungen an $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2

Die Gesamtleitfähigkeitsmessung der Verbindungen $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 wurde an mikrokristallinen Proben, in Kooperation mit dem Lehrstuhl Technische Elektrochemie der TU München (Prof. *Gasteiger*) von Dipl. Phys. *Dominik Haering* durchgeführt. Auf die Proben wurde ein Druck von 200 MPa ausgeübt. Die Messungen ergaben eine Differenz der Leitfähigkeit für $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ (10^{-5} S/cm) und α' - CdP_2 (10^{-9} S/cm) von vier Größenordnungen bei Raumtemperatur. Eine temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung an Einkristallen steht derzeit noch aus.

Cyclovoltammetrische Messungen an $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2

Die Anordnung der Cadmiumatome der lithiierten Verbindung $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ sowie die der delithiierten Phase α' - CdP_2 bilden vier Kanäle entlang der *c*-Richtung innerhalb der Elementarzelle (Abbildung 4.1.5) aus. Zwei dieser Kanäle sind mit den helikalen $\infty[\text{P}]^-$ -Ketten gefüllt. Im Falle von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ befinden sich in den beiden anderen Kanälen die mobilen Lithiumionen, was die Vermutung nahelegt, dass eine reversible Interkalation von Lithium möglich sein könnte. $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 wurden auf ihre Eignung als Anodenmaterialien in sekundären Lithiumionen-Batterien mit Hilfe der potentiodynamischen Methode, der Cyclovoltammetrie, untersucht. Die Messungen wurden im Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl Technische Elektrochemie der TU München (Prof. *Gasteiger*) von Dipl. Phys. *Dominik Haering* durchgeführt.

Die Cyclovoltogramme der jeweils ersten vier Zyklen von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 sind in Abbildung 4.1.13 und in Abbildung 4.1.14 dargestellt. Die spezifische Kapazität des jeweils ersten Zyklus beträgt 697,1 mAh/g für die lithiierte und 671,3 mAh/g für die delithiierte Verbindung. Im Verlauf weiterer Zyklisierung fallen die Kapazitäten auf 296,5 mAh/g und 161,5 mAh/g im vierten Zyklus ab.

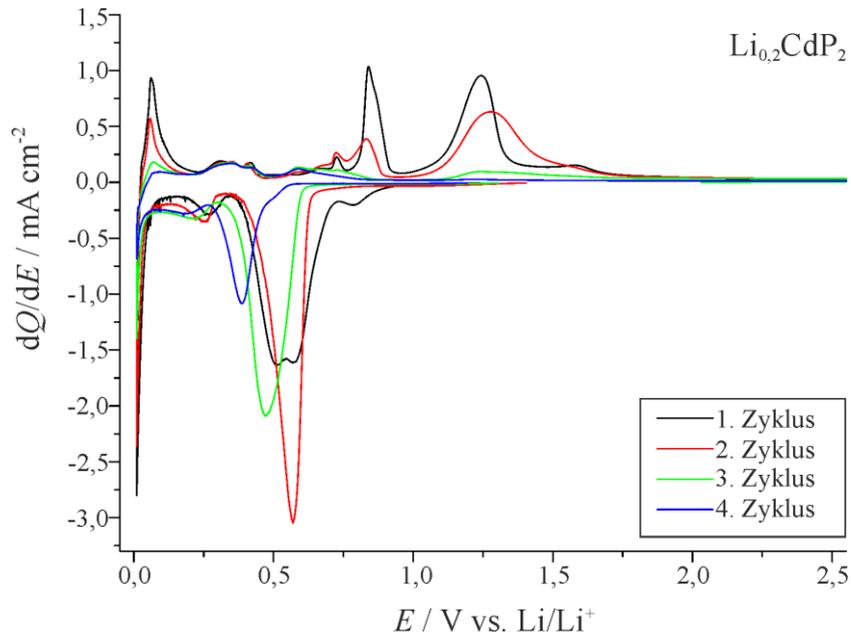


Abbildung 4.1.13: Cyclovoltogramm von $\text{Li}_{0.2}\text{CdP}_2$. Die ersten vier Zyklen der cyclovoltammetrische Messung sind dargestellt.

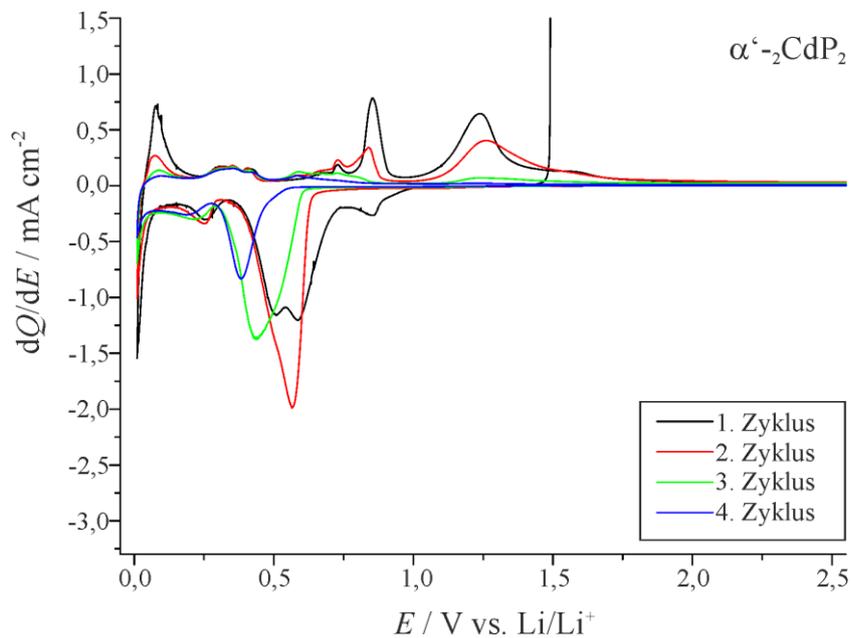


Abbildung 4.1.14: Cyclovoltogramm von $\alpha'\text{-CdP}_2$. Die ersten vier Zyklen der cyclovoltammetrische Messung sind dargestellt.

Die spezifische Kapazitäten der ersten Zyklen liegen im Bereich von Cu_3P (527 $\text{mAh/g}^{[5]}$), Zn_3P_2 (600-700 $\text{mAh/g}^{[141]}$), die vom roten Phosphor (2355 $\text{mAh/g}^{[17]}$) ist erheblich größer. Der starke

Kapazitätsverlust der untersuchten Verbindungen in den ersten vier Zyklen macht den Einsatz als Anodenmaterial in sekundären Lithiumionen-Batterien unmöglich. Beide Cyclovoltogramme weisen eine Vielzahl von Oxidations- und Reduktionspeaks, mit einer auffälligen Analogie, auf. Der erste Oxidationspeak (1,25 V vs. Li/Li⁺) tritt bei einem zum roten Phosphor (1,16 V vs. Li/Li⁺¹⁷) vergleichbaren Potential auf, auch die Cyclovoltogramme von Cu₃P und Zn₃P₂ weisen bei einem Potential von 1,25 V den ersten Oxidationspeak auf. Der Reduktionspeak im Bereich von 0,80-0,90 V ist ebenfalls in den Messungen von Cu₃P und roten Phosphor wieder zu finden.

Die Aufnahme von Lithium verläuft beim roten Phosphor über die suggestive Bildung von Li₃P.^[17] Dieser Prozess bei dem 3 Lithiumionen pro Formeleinheit aufgenommen werden, ist reversibel. Bei dem binären Phosphid Cu₃P verläuft die Interkalation von Lithium kontinuierlich, unter Bildung von Li_xCu_{3-x}P und Kupfer-Nanodomänen. Nach vollständiger Reduktion liegt Li₃P und metallisches Kupfer vor. Die Lithiumdekalation führt nur teilweise wieder zu Cu₃P.

Der Mechanismus der Lithiuminterkalation von Zn₃P₂ verläuft über zwei parallele Reaktionspfade.^[141] Einerseits werden die Phosphide LiZnP, Li₄ZnP₂, Li₃P und Zink gebildet und andererseits wird das gebildete Zink mit Lithium zu LiZn₄ und LiZn legiert. Bei der Lithiumdeinterkalation reagiert LiZn zu LiZn₄ und LiZnP. Es werden 8 Lithiumionen im ersten und in den weiteren Zyklen 6 Lithiumionen pro Formeleinheit aufgenommen.

In einer pulverröntgenographischen Phasenanalysen von Li_{0,2}CdP₂ und α'-CdP₂ nach 4 Zyklen konnten Cd und Cd₃P₂ detektiert werden. Folglich werden die Kationen durch die Lithiumeinlagerung zum Element reduziert. Eine Übertragung der Mechanismen der Lithiuminterkalation von den literaturbekannten und gut untersuchten Verbindungen auf Li_{0,2}CdP₂ und α'-CdP₂ ist nicht möglich. Um eine genaue Aussage über den mehrstufigen Oxidations- und Reduktionsmechanismus zu treffen, sind in-situ Röntgenbeugungsexperimente während des Lade- und Entladevorgangs geplant, konnten jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden.

4.1.11 Zusammenfassung

Li_{0,2}CdP₂ in der Raumgruppe *I*4₁22 konnte mittels des Mineralisator-Konzepts, unter Einsatz der Elemente und CdI₂ als Mineralisator, dargestellt werden. Li_{0,2}CdP₂ ist luftempfindlich und bildet bei Lagerung an Luft eine Schicht von LiOH · H₂O an der Oberfläche. Durch Delithiierung von Li_{0,2}CdP₂ entsteht α'-CdP₂, das im α-CdAs₂-Strukturtyp kristallisiert und ein geringfügig vergrößertes (0,7 %) Zellvolumen gegenüber Li_{0,2}CdP₂ aufweist. Die Schweratomstruktur von Li_{0,2}CdP₂ ist isostrukturell zu α'-CdP₂.

Die Cadmium- und Phosphorteilstruktur konnte durch Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen und am Pulver ermittelt werden. Eine Neutronenbeugungsuntersuchung für die vollständige Aufklärung der Struktur scheiterte an dem großen Absorptionsquerschnitt von Cadmium. Folglich wurden für die vollständige Strukturaufklärung quantenchemische Untersuchungen angestellt. Eine Interkalation von Lithium in die offenen Kanäle von α' -CdP₂ ist gegenüber der Cd-Substitution energetisch bevorzugt. Festkörper-NMR-Spektroskopie bestätigte das Modell der Einkristallstrukturanalyse und belegte die Interkalation der Lithiumionen. Zusätzlich konnte die niedrigste bekannte Aktivierungsenergie von 0,10 eV nachgewiesen werden, was auf eine hohe Lithiumionenmobilität hindeutet.

Aufgrund der strukturellen Eigenschaften von Li_{0,2}CdP₂ und α' -CdP₂ wurden die Verbindungen für den Einsatz als Elektrodenmaterial untersucht. Es stellte sich jedoch heraus, dass die spezifische Kapazität gering ist und keine ausreichende Zyklenstabilität erreicht wird.

Dimorphes CdP₂ kristallisiert als α -CdP₂ welche orthorhombisch, in der Raumgruppe *Pna*2₁, während β -CdP₂ eine tetragonale Metrik aufweist und in der Raumgruppe *P4*₁2₁2 beschrieben wird. Die feste Lösung CdAs_{2-x}P_x mit $\Delta x = 0,2$ kristallisiert im α -CdAs₂-Strukturtyp und konnte bis zur Grenzzusammensetzung CdAs_{0,2}P_{1,8} mit einem linearen, *Vegard*-artigen Verhalten realisiert werden. α' -CdP₂ vervollständigt die feste Lösung CdAs_{2-x}P_x und stellt somit die neue Grenzzusammensetzung dar.

5 Tubulare Phosphide

5.1 Erste Methode zur Darstellung von einphasigem faserförmigen Phosphor

Im Jahre 1947 wurde erstmals von einer triklinen roten Phosphormodifikation berichtet. Diese entstand bei der Erwärmung des amorphen roten Phosphors auf 823 K.^[142] *Thurn* und *Krebs* berichteten in ihrer Arbeit zur Struktur der violetten Phosphormodifikation, auch *Hittorf*'scher Phosphor genannt, von Büscheln aus feinen, parallelen Fasern, die nach monatelangem Tempern des weißen Phosphors im Temperaturbereich von 818 bis 853 K neben dem *Hittorf*'schen Phosphor entstanden. Dieser besteht aus pentagonalen Röhren, die sich aus einer regulären Abfolge von drei unterschiedlichen Baueinheiten zusammensetzt. Bei den Baueinheiten handelt es sich um Käfige aus acht oder neun Phosphoratomen, sowie um Hanteln aus zwei Phosphoratomen (Abbildung 5.1.1).^[24] Entsprechend der von *Baudler*^[143-145] eingeführten und von *Häser*^[146] weiterentwickelten Nomenklatur werden die $\infty[\text{P}_{21}]^0$ -Röhren als $\infty([\text{P}_8]\text{P}_2[\text{P}_9]\text{P}_2)$ beschrieben. Diese Phosphorröhren sind im violetten Phosphor senkrecht über die P_2 -Einheit verknüpft und bilden so Doppelschichten aus ineinander greifende Röhrensystemen.^[25]

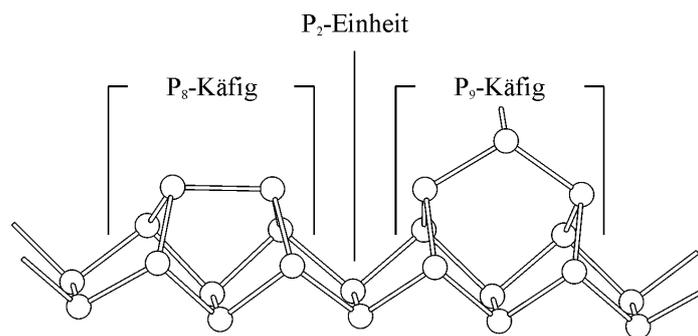


Abbildung 5.1.1: Baueinheit der Röhren von faserförmigen und *Hittorf*'schem Phosphor.^[24,26,106,146]

Die Aufklärung der Struktur der violetten Modifikation veranlasste *Thurn* und *Krebs* zu der Vermutung, dass sich die Struktur von faserförmigem Phosphor und *Hittorf*'schem Phosphor nur in der Anordnung der pentagonalen Röhren zueinander unterscheidet, nicht aber der Aufbau der Röhren. Die $\infty[\text{P}_{21}]^0$ -Röhren sind parallel zu einander zu Doppelröhren angeordnet. Eine

umfangreiche theoretische Arbeit von *Böcker* und *Häser* zeigt, dass die Struktur der Doppelröhren energetisch gleichwertig zu der Struktur des *Hittorf*'schen Phosphors ist.^[146]

Im Jahr 2005 ist es gelungen, ausreichend große faserförmige Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse durch Zugabe von Iod zu synthetisieren.^[26] Die Kristallqualität wird stark durch Agglomeration, Stapelfehler und Verwachsungen mit der zusätzlich entstanden violetten Modifikation beeinträchtigt. Zudem wird von einer mechanischen Instabilität berichtet. Folglich wurde die Einkristallstrukturbestimmung durch hochaufgelöste Elektronenbeugungsaufnahmen gestützt.^[26]

Diese Strukturaufklärungsgeschichte des faserförmigen Phosphors macht deutlich, dass nur die Kombination unterschiedlicher, heute zugänglicher Methoden, wie hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und DFT-Rechnungen, aber auch Festkörper-NMR-Spektroskopie sowie Hochtemperatur-Gasphasenanalyse die weißen Flecken des Zustandsdiagramms, des seit 1669 bekannten Elements Phosphor endlich füllen kann.

In dieser Arbeit wurde erstmals phasenreiner faserförmiger Phosphor, ohne die Anwesenheit von *Hittorf*'schen Phosphor synthetisiert. Die Charakterisierung erfolgt mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, mit anschließender Verfeinerung nach der Rietveldmethode sowie eine EDX-Analyse. Zur Untersuchung der Phasenbeziehungen zwischen faserförmigen und schwarzen sowie roten Phosphor wurde eine Hochtemperatur-Gasanalyse durchgeführt.^[86]

5.1.1 Präparative Aspekte vom faserförmigen Phosphor

Die Darstellung faserförmigen Phosphors erfolgte durch Reaktion von 700 mg roten Phosphor und 15 mg Kupfer(II)chlorid als Mineralisator. Die Edukte wurden in einer abgeschmolzenen evakuierten Kieselglasampulle (Ampulleninnendurchmesser 0,8 cm) innerhalb von 8 h auf 823 K erhitzt, 15 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend in 150 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die bei der Reaktion im Ofen liegende Ampulle weist am oberen Ende an der Ampullenwand Kristalle auf, die mit leichter mechanischer Einwirkung von dieser getrennt werden können. Kupferchlorid, das in geringen Mengen bei der Synthese zugegeben worden war, lag im unteren Ende der Ampulle vor. Eine Verunreinigung des faserförmigen Phosphors konnte nicht beobachtet werden. Eine Reaktion ohne CuCl_2 führte zu Kristallen in einer nicht messbaren Größe.

Faserförmiger Phosphor wurde, bezogen auf die eingesetzte Menge an rotem Phosphor, bei der Umsetzung mit Kupfer(II)chlorid als Mineralisator in einer Kurzstreckentransportreaktion, mit einer hohen Ausbeute erhalten. In pulverröntgenographischen Phasenanalysen konnten keine

kristallinen Nebenphasen detektiert werden. Eine semiquantitative Elementaranalyse der faserförmigen Kristalle mittels EDX-Analyse zeigte ausschließlich das Element Phosphor.

Die Abbildung 5.1.2 zeigt eine Reaktionsampulle. Neben geringen Ablagerungen des vermutlich amorphen roten Phosphors an der Ampullenwand, ist diese hauptsächlich mit Kristallbüscheln des faserförmigen Phosphors bedeckt. Am Ampullenboden ist rotes Pulver zu finden, dessen Röntgenpulverdiffraktogramm das Beugungsmuster des faserförmigen Phosphors und weitere amorphe Anteile aufweist. Bei einer Zersetzung (Zersetzungstemperatur: 573 K)^[22] oder chemischen Reaktion von CuCl_2 wird die Entstehung von binären Phosphorchliden erwartet. Phasenanalyse durch EDX-Analyse und Röntgenpulverdiffraktometrie zeigte jedoch keine Hinweise, die auf eine Bildung dieser Phasen hindeuten.

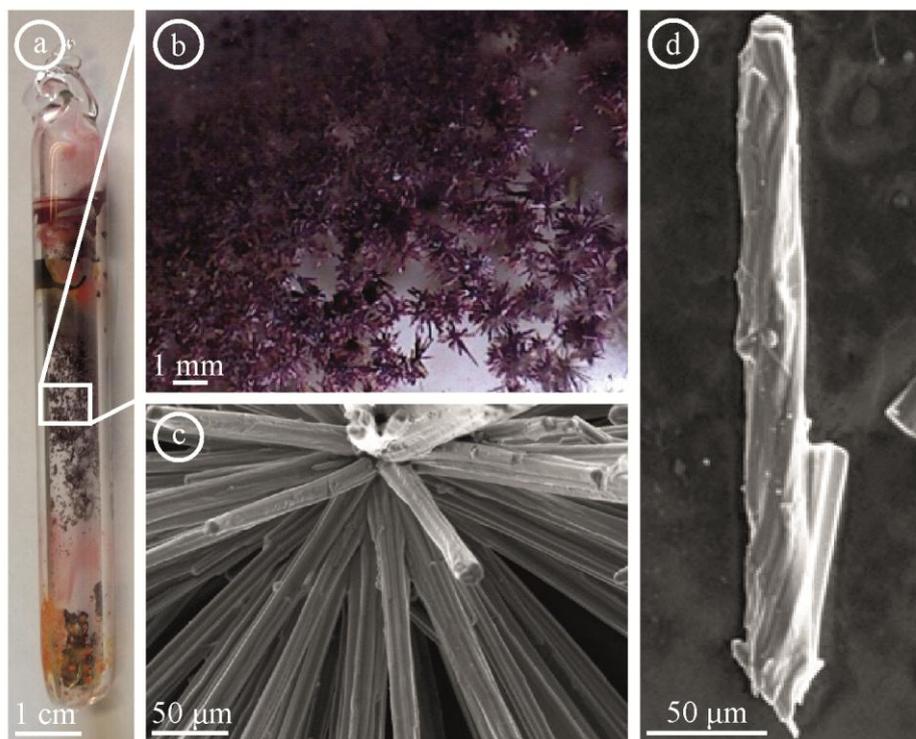


Abbildung 5.1.2: Kieselglasampullen (a) mit 1-2 mm langen Kristallen des faserförmigen Phosphors auf der Ampullenwand (b). Die Kristalle wachsen in Kristallbüscheln an der Ampullenwand (c). Einige Kristalle weisen eine relativ ungewöhnliche Morphologie auf (d).

Die Optimierung der Methode zur Darstellung des reinen, faserförmigen Phosphors führte über Iodide wie CdI_2 , SnI_4 oder Sn mit SnI_4 und Iod, über eine große Variation von Temperaturprogrammen mit Maximaltemperaturen von 648 K bis 923 K und Einwaagen des roten Phosphors von 100 mg bis 300 mg. Die umfangreichsten Untersuchungen wurden mit der

Mineralisatorkombination Zinn und Zinntetraiodid durchgeführt, detaillierte Angaben finden sich in der Tabelle 5.1.1. Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Produkte zeigen Beugungsmuster, die charakteristisch für die kristallinen Allotrope *Hittorf*'scher Phosphor, schwarzer Phosphor und/oder faserförmiger Phosphor sind.

Durch Ausweitung des Mineralisatorkonzept auf CuCl_2 ist es gelungen phasenreinen faserförmigen Phosphor zu synthetisieren. Es zeigte sich, dass der Mineralisator nur auf die Kristallgröße Einfluss hat, nicht aber auf die Bildung des Allotrops. Der faserförmige Phosphor bildet sich auch ohne Kupferchlorid in einer dünnen Schicht auf der Ampullenwand. Einkristalle sind bei dieser Synthese nicht zu erkennen.^[106]

Einige Kristalle zeigen eine relativ ungewöhnliche Morphologie wie in Abbildung 5.1.2.d gezeigt ist. Diese kann entweder während der Gasphasenreaktion aufgrund eines komplexen Phasenbildungsprozess entstehen oder durch Wechselwirkung zwischen den parallelen Strängen der Phosphorröhren. Das Kristallwachstum beginnt an einem bestimmten Punkt an der Ampullenwand aus dem Kristalle in alle möglichen Richtungen wachsen und somit ein Kristallbüschel bilden. Eine systematische Verwachsung der Kristalle ist beobachtbar.^[106]

5.1.2 Röntgenpulverdiffraktometrie am faserförmigen Phosphor

Das Röntgenpulverdiffraktogramm wurde von ungemörserten Kristallen angefertigt und zeigt ein für den faserförmigen Phosphorallotropen charakteristische Beugungsmuster.^[26] Die Reflexe lassen sich mit einer triklinen Elementarzelle indizieren. Bedingt durch die ausgeprägte nadelförmige Kristallform und der mechanischen Instabilität werden Textureffekte und Effekte von amorphen Anteilen beobachtet. Ein gemessenes und ein berechnetes Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung A.8 auf Seite XII gegenübergestellt.

Tabelle 5.1.1: Zusammenfassung verschiedener Syntheseansätze zur Darstellung vom faserförmigen Phosphor. Die angegebenen Produkte beziehen sich auf die Ergebnisse der Phasenanalyse durch Pulverdiffraktometrie.

Mineralisator	T /K	beobachtete Produkte
Sn, SnI ₄	650	P _{faserförmig} , P _{schwarz}
	675	P _{faserförmig} , P _{schwarz}
	700	P _{faserförmig} , P _{schwarz}
	450	P _{faserförmig} , P _{schwarz}
	475	P _{faserförmig} , P _{schwarz}
	500	P _{faserförmig} , P _{schwarz}
	525	P _{schwarz} , P _{Hittorf}
	500	P _{schwarz} , P _{Hittorf}
	550	P _{faserförmig} , P _{schwarz}
	600	P _{faserförmig} , P _{Hittorf}
	650	P _{faserförmig} , P _{schwarz}
SnI ₄	500	P _{faserförmig} , P _{schwarz}
	550	P _{faserförmig} , P _{Hittorf}
	600	P _{faserförmig} , P _{schwarz}
CdI ₂	500	Cd ₇ P ₁₀ , P _{faserförmig}
	600	Cd ₇ P ₁₀ , P _{faserförmig}
	650	CdP ₄ , P _{faserförmig}

5.1.3 Rietveldanalyse vom faserförmigen Phosphor

Das Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe wurde nach der Rietveldmethode mit dem Programm *Jana2006*^[76] verfeinert. Die Profilanpassung erfolgte durch eine Lorentz-Funktion und ein Legendre Polynome mit 18 unabhängigen Parametern für eine Untergrundbeschreibung. Als Ausgangsmodell wurde das Strukturmodell von *Ruck*^[26] benutzt. Die isotropen Auslenkungsparameter der 21 Phosphorlagen wurden auf 0,02 Å festgesetzt. Ausführliche Daten der Verfeinerung und der Lageparameter sind in Tabelle A.8 beziehungsweise in Tabelle A.9 im Anhang aufgeführt.

Die Pulverdatenanalyse bestätigt das Strukturmodell des faserförmigen Phosphors für die Probe (Abbildung 5.1.3). Die verfeinerten Gitterparameter der triklinen Elementarzelle sind gegenüber denen von *Ruck*^[26] beschriebenen vergrößert. Die Gitterparameter werden in Tabelle 5.1.2 gegenübergestellt. Die bereits von *Ruck* beobachteten Stapelfehler und die in Abbildung 5.1.2

gezeigte ungewöhnlich Morphologie vieler Kristalle sind vermutlich die Ursachen für die Zellvolumenvergrößerung von 0,6 %.

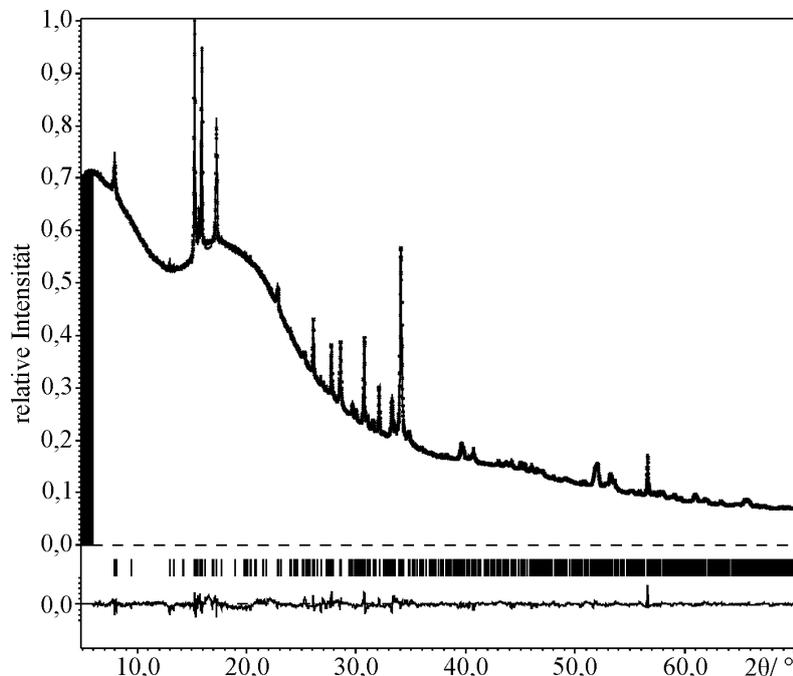


Abbildung 5.1.3: Rietveldanalyse des faserförmigen Phosphors. Die experimentellen Messwerte sind als Kreuze dargestellt, das theoretische Diagramm ist als Linie darübergelegt. Darunter befinden sich als senkrechte Striche die Bragg-Positionen. Die untere Linie stellt die Differenz $I(\text{obs}) - I(\text{calc})$ dar. Die Gütefaktoren betragen $R_p = 0,94$; $R_{wp} = 1,45$ und $R(\text{all}) = 7,65$; $R_w(\text{all}) = 7,05$.

Tabelle 5.1.2: Vergleich der Literaturwerte des faserförmigen Phosphors mit den verfeinerten Gitterparametern.

	Literatur ^[26]	diese Arbeit
	Einkristallstrukturanalyse	Rietveldanalyse
$a/\text{Å}$	12,198(8)	12,220(2)
$b/\text{Å}$	12,986(8)	13,005(2)
$c/\text{Å}$	7,075(7)	7,116(1)
$\alpha/^\circ$	116,99(7)	117,41(1)
$\beta/^\circ$	106,31(7)	106,30(1)
$\gamma/^\circ$	97,91(7)	97,63(2)
$V/\text{Å}^3$	911,25	916,9(4)

5.1.4 Thermogravimetrische Untersuchungen an faserförmigem Phosphor

Der Vorteil der Hochtemperatur-Gasphasenwaage besteht in der Möglichkeit eine thermogravimetrische Untersuchung an einer geschlossenen Ampulle durchzuführen. Es können mit dieser Methode verschiedene Reaktionstypen untersucht werden: Sublimation, Verdampfung, thermische Zersetzung und Phasenbildung, auch wenn metastabile Phasen vorliegen.

Schmidt et al. untersuchten roten und schwarzen Phosphor, graues Arsen, Selen(IV)oxid, Platin(II)iodid und Quecksilber(II)iodid. Aus den Untersuchungen der thermogravimetrischen Messungen wurde allgemeine Regeln abgeleitet.^[86] Diese vier Regeln wurden aus der Literatur entnommen.

1. Ein Phasenübergang von einer Tief- in eine Hochtemperaturmodifikation äußert sich in einer rapiden Änderung der Steigung der Kurven des thermogravimetrischen Signals und somit des Dampfdrucks. Die Steigung ist für die Tieftemperaturphase größer als für die Hochtemperaturmodifikation.
2. Die thermodynamische Unterscheidung von metastabilen und stabilen Phasen ist möglich. Entsprechend der unterschiedlichen thermodynamischen Stabilitäten tritt der thermogravimetrische Effekt der metastabilen Phasen bei niedrigeren Temperaturen auf, der stabilen Phase erst bei höheren Temperaturen.
3. Die Messungen an einer geschlossenen Ampulle ermöglichen die Bestimmung der Reversibilität von Gasphasenreaktionen. Die Verdampfung oder thermische Zersetzung erfolgt während des Erhitzungsprozesses, die jeweilige Kondensation während des Abkühlungsprozesses. Beide Reaktionen zeigen eine Hysterese in der Temperatur.
4. Der Versuchsaufbau der Hochtemperatur-Gasphasenwaage ist geeignet, um die Phasenbildungsreaktionen von flüchtigen Komponenten zu erfassen. Die thermogravimetrische Messung zeigt einen charakteristischen Verlauf für Sublimierung gefolgt von Kondensation und einer weiteren Sublimation oder Zersetzung der gebildeten Verbindungen.

Aufgrund des individuellen Dampfdruckverhaltens der Allotrope des Phosphors ist die Hochtemperatur-Gasphasenwaage eine geeignete Methode für die Identifizierung und Differenzierung der einzelnen Phasen. Es kann das Gleichgewicht zwischen festen Zustand und einer korrespondierender Gasphase analysiert werden, auch wenn ein metastabiles Allotrop

beteiligt ist. Die metastabile (thermodynamisch instabile) Phase besitzt einen höheren Dampfdruck, während das thermodynamisch stabile Allotrop bei höherer Temperatur in die Gasphase übergeht.

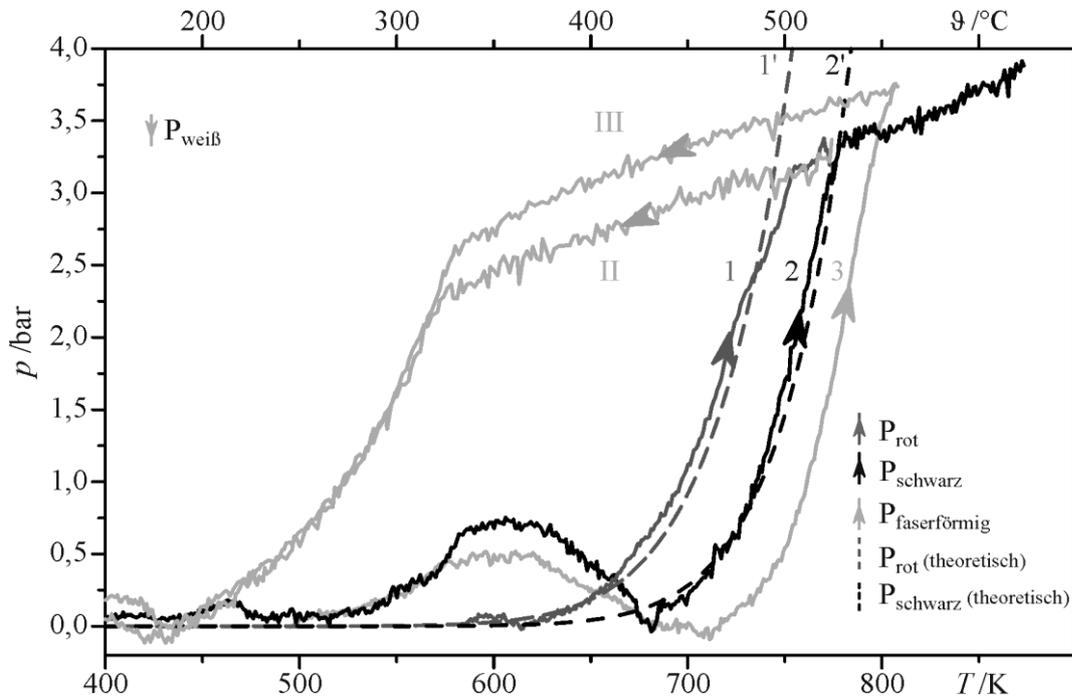


Abbildung 5.1.4: Bestimmung der Phasenbeziehungen von faserförmigem Phosphor durch Dampfdruckmessungen, unter Verwendung der Hochtemperatur-Gaswaage (HTGB). Vergleich der gemessenen Dampfdruckkurven von faserförmigem Phosphor (3) mit den Druckkurven von rotem Phosphor (1) und schwarzem Phosphor (2) sowie mit dem theoretischen Druckverlauf von rotem Phosphor (1') und schwarzem Phosphor (2'). Kurve II und III sind die Abkühlkurven von den Messungen an P_{schwarz} (Kurve 2) und P_{rot} (Kurve 3). Die Abbildung wurde aus der Literatur^[106] entnommen.

Abbildung 5.1.1 zeigt die gemessenen Dampfdruckkurven des faserförmigen Phosphors (Kurve 3) im Vergleich zu rotem Phosphor (Kurve 1) und schwarzem Phosphor (Kurve 2) sowie den theoretischen Druckverlauf des roten und schwarzen Phosphors (Kurve 1' und 2'). Die Dampfdruckkurve des faserförmigen Phosphors zeigt einen ersten Anstieg bei 425 K. Dies weist auf die Gegenwart von weißem Phosphor hin, der bei dem Abkühlungsprozess der Synthese auf die gemessenen Kristalle kondensiert ist. Die thermodynamisch instabilste weiße Phosphormodifikation wandelt sich zwischen 425 und 575 K, unter vollständiger Bildung und Kondensation stabiler Allotrope, um. Folglich sinkt der Dampfdruck bei 500 K auf ein lokales Minimum. Die Gleichgewichtsdrücke der Phosphorchloride und der Zersetzungsdruck von CuCl_2 , ebenso der Mechanismus der Phasenbildung und die Art der Wechselwirkung mit dem Mineralisator CuCl_2 sind unbekannt. An dieser Stelle kann für den Temperaturbereich zwischen

525 und 675 K nur die Vermutung der Bildung von Gaskomplexen angestellt werden.^[32,38,146] Ab einer Temperatur von 700 K ist das Fest-Gas Gleichgewicht des faserförmigen Phosphors beobachtbar, der unerwartet einen geringeren Dampfdruck und somit eine höhere Stabilität als der amorphe rote und der schwarze Phosphor besitzt. Dieses überraschende Verhalten sollten mit thermodynamische Rechnungen und weiteren experimentellen Untersuchungen erforscht werden.

Die Kühlkurve zeigt die Kondensation von reinem weißem Phosphor ab einer Temperatur unterhalb von 575 K. Dieses Verhalten wurde auch bei den jeweiligen Dampfdruckmessungen des roten und schwarzen Phosphors beobachtet.^[106]

5.1.5 Zusammenfassung

Phasenreiner faserförmiger Phosphor wurde mit großer Ausbeute und mit hoher Kristallqualität, unter Verwendung von CuCl_2 als Mineralisator in einer Kurzstreckentransportreaktion, synthetisiert. Durch röntgenographische und spektroskopische Methoden wurde die Bildung und hohe Reinheit nachgewiesen. Ein signifikanter Einbau von Fremdatomen wurde nicht beobachtet.

Die Phasenbeziehungen zwischen faserförmigen und rotem Phosphor sowie der als thermodynamisch stabilsten Modifikation bezeichnete, dem schwarzen Phosphor, wurde mit einer in-situ Methode, der Hochtemperatur-Gaswaage, untersucht. Diese Dampfdruckmessungen zeigte für die drei Allotropen die größte Stabilität für den faserförmigen Phosphor. Die thermogravimetrischen Untersuchung zeigt im Temperaturbereich von 525 bis 675 K einen noch nicht zu deutenden Effekt. Um Einflüsse des Kupfer(II)chlorids auszuschließen, sollen alle amorphen und kristallinen Modifikationen des Phosphors, isoliert vom Mineralisator, erneut untersucht werden.

5.2 LiP₁₅

Ein Blick ins *Lehrbuch der anorganischen Chemie*^[22] verrät, dass die binären Polyphosphide mit der Zusammensetzung MP_{15} ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) bekannt sind. Eine intensivere Literaturrecherche enthüllt, dass von der Lithiumverbindung, aufgrund der schlechten Kristallqualität, nur die Feststellung existiert, dass die Verbindung isotyp^[147] zu KP_{15} ^[101] ist. Für die spätere Diskussion wird diese LiP_{15} -1 genannt. Die Gitterparameter der Natriumverbindung wurde 1970 von *Schmidt* veröffentlicht und die Aussage gemacht, dass es eine große Ähnlichkeit der Gitterparameter zu denen von KP_{15} gibt.^[103] Die Literaturrecherche der Rubidiumverbindung endet bei einer nicht verfügbaren Diplomarbeit von 1972 (*Schmidt*, Münster). Zusätzlich befinden sich die Gitterparameter der Verbindung in einer Veröffentlichung von 1985.^[102] In zwei Dissertationen der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität (1953 und 1954, Bonn) wird die Existenz von binären Alkalipolyphosphiden (Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium), mit einer Zusammensetzung von einem Alkaliatom zu 15 oder 16 Phosphoratomen und sowie eine Struktur postuliert.^[148,149]

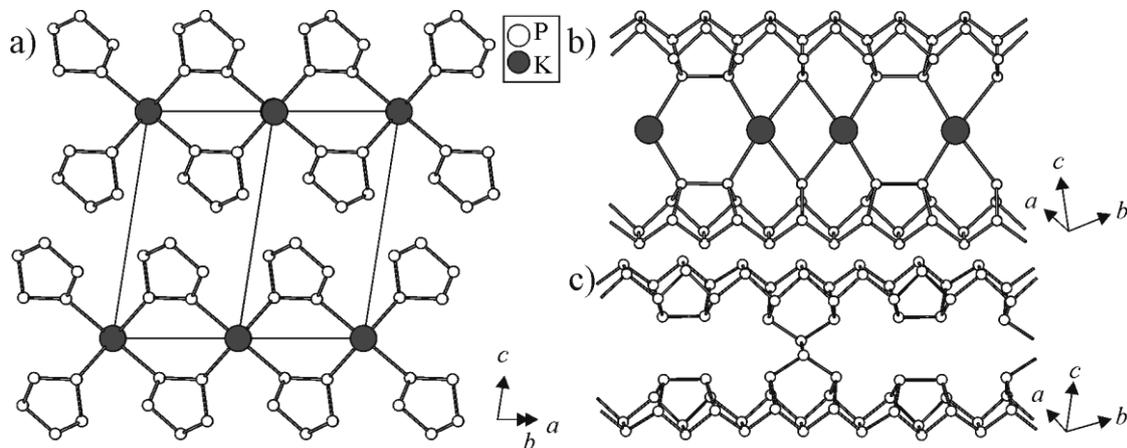


Abbildung 5.2.1: Kristallstruktur von KP_{15} ^[101] (a). Im rechten Abbildungsteil sind zur Verdeutlichung der strukturellen Verwandtschaft die Ausschnitte der Phosphordoppelstränge von KP_{15} (b) und von faserförmigem Phosphor^[26] (c) gegenübergestellt.

Die binäre Kaliumpolyphosphidverbindung ist dementsprechend der einzige vollständig beschriebene Vertreter der Zusammensetzung MP_{15} .^[101] Die Phosphorteilstruktur besteht aus unendlichen pentagonalen Polyphosphidröhren, die aus einer regelmäßigen Abfolge von einem realgranalogen Käfig mit acht Phosphoratomen, einer P_2 -Hantel und einer P_3 -Einheit aufgebaut ist.^[101-103] Die $\frac{1}{\infty}[P_{15}]$ -Phosphorröhre kann als Fragment der Elementmodifikationen des

violetten^[24,25] oder faserförmigen Phosphors^[26,146] angesehen werden (siehe Abbildung 5.2.1). Entsprechend der Nomenklatur nach *Baudler*^[143-145] und *Häser*^[146] kann die Polyphosphidteilstruktur als $\frac{1}{\infty}([\text{P8}]_2[\text{P3}]_2)$ beschrieben werden. Die Schreibweise verdeutlicht die strukturelle Ähnlichkeit zum faserförmigen und *Hittorf*'schen Phosphor $\frac{1}{\infty}([\text{P8}]_2[\text{P9}]_2)$, durch Austausch der [P9]-Einheit durch eine [P3]-Baueinheit. Die $\frac{1}{\infty}[\text{P}_{15}]^-$ -Phosphorröhren sind über koordinierte Kaliumatome zu Doppelröhren mit paralleler Anordnung verbunden.

LiP₁₅ konnte unter Verwendung des Mineralisator-konzepts mit CuCl₂ synthetisiert werden. Die Charakterisierung von LiP₁₅ erfolgte anhand von Einkristallstrukturanalyse und Rietveldanalyse sowie die Untersuchung der Zusammensetzung mittels EDX- und ICP-Analyse. Das experimentell gefundene Strukturmodell wurde durch quantenchemische Strukturoptimierung sowie IR- und Raman-Spektroskopie überprüft.

5.2.1 Synthese von LiP₁₅

Die Darstellung von LiP₁₅ erfolgte durch die Synthese von Lithium und Phosphor im Verhältnis 1 : 15. Die Gesamtmasse der Edukte betrug ca. 700 mg zu denen etwa 35 mg CuCl₂ als Mineralisator zugesetzt wurde. Alles zusammen wurde in eine Kieselglasampulle (Ampulleninnendurchmesser 0,8 cm) eingeschmolzen. Diese wurde innerhalb von 12 h auf 823 K geheizt und 7 Tage bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurden die Proben mit ca. 0,75 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Die nadelförmigen schwarzen LiP₁₅-Kristalle wuchsen auf einem violetten Pulver, das sich nach Untersuchung des Röntgenpulverdiffraktogramms als Cu₂P₂₀^[58] erwies. CuCl₂ oder andere Chloride konnten in der Probe nicht nachgewiesen werden.

5.2.2 Rasterelektronenmikroskopie und Elementaranalysen (EDX und ICP) an LiP₁₅

Die Kristallmorphologie und eine semiquantitative Elementaranalyse des binären Polyphosphids wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie und EDX untersucht. Die Verbindung zeigt einen extrem nadelförmigen Habitus und spaltet bei mechanischer Belastung in dünnere Nadeln auf. Die nadelförmigen Kristalle sind in Abbildung 5.2.2 gezeigt. In der EDX-Analyse konnte methodenbedingt nur Phosphor detektiert werden. Eine ICP-Analyse belegt die Anwesenheit von Lithium und ergab die Zusammensetzung Li_{1,01(5)}P_{14,92(16)}.

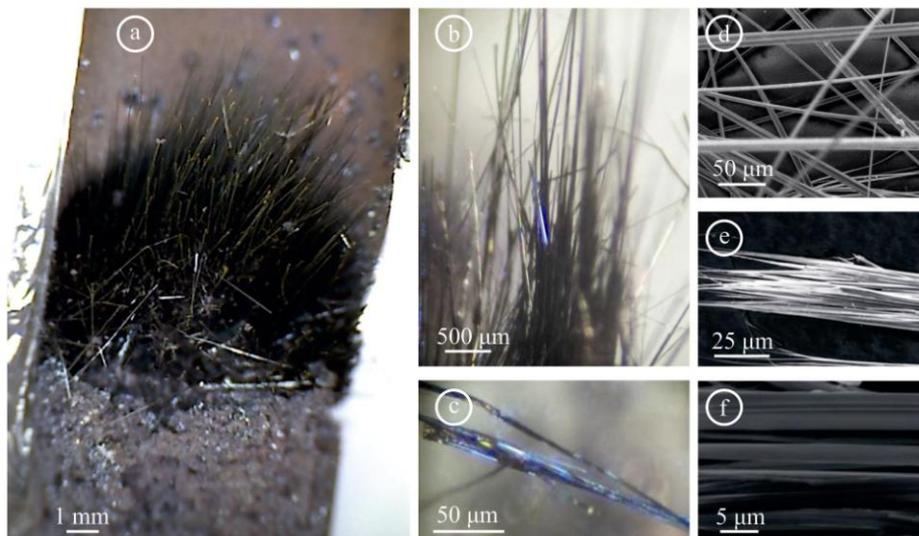


Abbildung 5.2.2: Aufgebrochene Kieselglasampullen (a), Nahaufnahme der aufgewachsenen LiP_{15} Kristalle (b) und einer verwachsene Nadel (c). Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der mechanisch instabilen und schwer trennbaren Kristallen (d). Die Aufnahmen (e) und (f) verdeutlicht die starke Aufspaltung der Nadeln.

5.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie an LiP_{15}

Das Röntgenpulverdiffraktogramm wurde von ungemörsterten Kristallen aufgenommen. Es konnte keine Übereinstimmung des Reflexmusters mit den in den Datenbanken^[74,75] hinterlegten Verbindungen beobachtet werden. Die Reflexe lassen sich mit einer triklinen Elementarzelle indizieren. In Abbildung A.9 in Anhang auf Seite XV ist ein gemessenes Pulverdiffraktogramm einem Berechneten gegenübergestellt.

5.2.4 Einkristallröntgendiffraktometrie an LiP_{15}

Zur Bestimmung der Kristallstruktur wurde ein Kristall bei Raumtemperatur auf dem STOE *IPDS II* Einkristalldiffraktometer untersucht. Die Indizierung der Intensitätsdaten ergab eine triklinen Metrik mit den Gitterparametern $a = 6,974(1) \text{ \AA}$; $b = 9,008(1) \text{ \AA}$; $c = 11,294(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 104,51(1)^\circ$; $\beta = 93,78(1)^\circ$; $\gamma = 106,33(1)^\circ$; $V = 652,1(2) \text{ \AA}^3$. Die *E*-Wert-Statistik deutete auf die Existenz eines Inversionszentrums hin. Diesbezüglich wurde die Raumgruppe $P\bar{1}$ gewählt. Aufgrund der schlechten Kristallqualität (Abbildung 5.2.2) oder einer Lithiumionenmobilität sind die Lithiumatome nicht lokalisierbar. Daher wurden die Atome nach chemischen Überlegungen auf geeigneten Positionen (Abbildung 5.2.4) platziert. Die Gütefaktoren und Restelektronendichte

veränderten sich dadurch nicht signifikant. Einzelheiten zu Messparametern und Verfeinerungsdaten sind in Tabelle A.10 angegeben. Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle A.11 im Anhang auf Seite XVI. Tabelle A.12 auf Seite XVIII zeigt die anisotropen Auslenkungsparameter.

5.2.5 Rietveldanalyse von LiP₁₅

Zur Bestätigung der Einkristallstrukturanalyse wurde ein Röntgenpulverdiffraktogramm von LiP₁₅-Kristallen nach der Rietveldmethode, mit dem Programm *Jana2006*^[76] verfeinert. Das Strukturmodell der Einkristallstrukturanalyse wurde als Ausgangsmodell genutzt. Die Profilanpassung erfolgte durch eine Gauß-Funktion und Legendre Polynome mit 18 unabhängigen Parametern für eine effektive Untergrundbeschreibung. Die Anpassung der bevorzugten Orientierung (2 -4 2) wurde mit dem March-Dollase-Modell erreicht.

Die isotropen Auslenkungsparameter der Lithiumatome und eine der 15 Phosphorlagen wurden auf 0,02 Å festgesetzt. Detaillierte Daten der Verfeinerung sind in Tabelle A.10 im Anhang zusammengefasst. Lageparameter und isotrope Auslenkungsparameter der Rietveldanalyse finden sich ebenfalls im Anhang, in Tabelle A.13.

Das Einkristallstrukturmodell lässt sich durch die Pulverdatenanalyse bestätigen (Abbildung 5.2.3). Die verfeinerten Gitterparameter der triklinen Elementarzelle sind leicht gegenüber denen der Einkristallstrukturverfeinerung verkleinert. Die ermittelten Gitterparameter der beiden Methoden sind in Tabelle 5.2.1 gegenübergestellt.

5.2.6 Strukturbeschreibung von LiP₁₅

LiP₁₅ besteht aus den gleichen $\infty[\text{P}_{15}]^{-}$ -Phosphorröhren, wie sie in der Verbindung KP₁₅^[101] realisiert sind. In Abbildung 5.2.4 wird die Struktur von LiP₁₅ dargestellt und der Vergleich der $\infty([\text{P8}]\text{P2}[\text{P3}]\text{P2}[])$ -Phosphorstränge mit denen des faserförmigen Phosphors aufgezeigt. Die interatomaren P-P-Bindungslängen von 2,172(6) Å bis 2,298(5) Å in den röhrenförmigen Polyphosphidsträngen besitzen einen üblichen Wert, der für viele Polyphosphide^[66] beschrieben wurde.

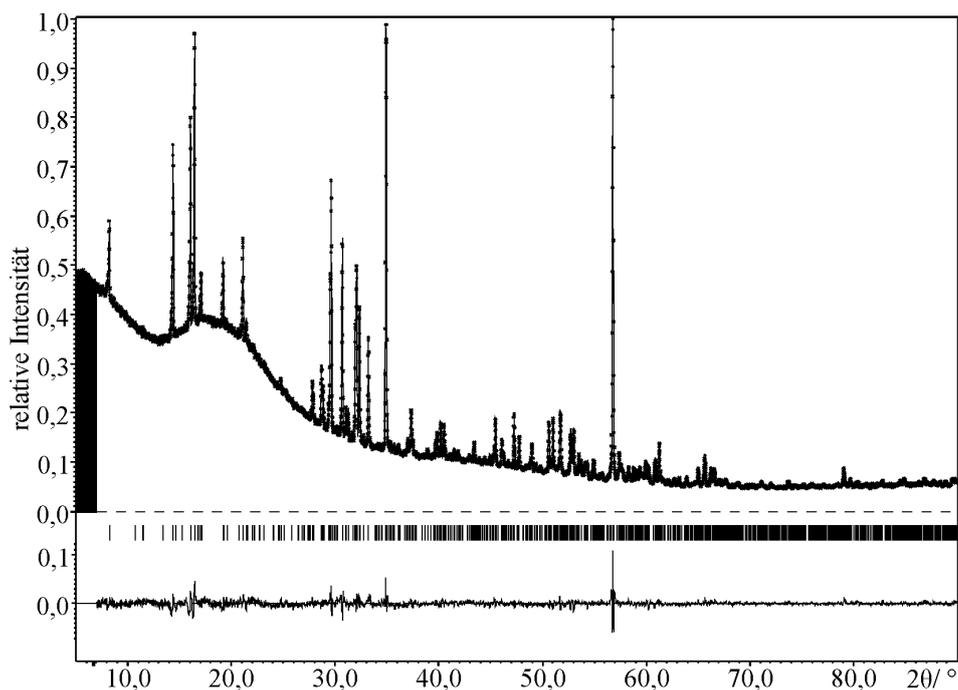


Abbildung 5.2.3: Rietveldanalyse von LiP_{15} . Die experimentellen Messwerte sind als Kreuze dargestellt, das theoretische Diagramm ist als Linie darübergelegt. Darunter befinden sich die Bragg-Positionen als senkrechte Striche. Die untere Linie stellt die Differenz $I(\text{obs})-I(\text{calc})$ dar. Die Gütefaktoren betragen $R_p = 2,01$; $R_{wp} = 2,89$ und $R(\text{all}) = 9,18$; $R_w(\text{all}) = 6,29$.

Tabelle 5.2.1: Vergleich der Gitterparameter von Einkristallstrukturanalyse und Rietveldanalyse.

	Einkristallanalyse	Rietveldanalyse
$a / \text{Å}$	6,974(1)	6,9661(3)
$b / \text{Å}$	9,008(1)	8,9964(3)
$c / \text{Å}$	11,294(2)	11,2686(5)
$\alpha / ^\circ$	104,51(1)	104,498(2)
$\beta / ^\circ$	93,78(1)	93,897(3)
$\gamma / ^\circ$	106,33(1)	106,148(2)
$V / \text{Å}^3$	652,1(2)	649,51(5)

Die Lithiumatome werden durch 3b-Phosphoratome (P10) oder (P15) [$d(\text{Li}-(3b)\text{P}) = 2,527(3) \text{ Å}$ und $2,567(3) \text{ Å}$] und durch ein 2b-Phosphoratom (P1) [$d(\text{Li}-(2b)\text{P}) = 3,094(3) \text{ Å}$ und $3,034(4) \text{ Å}$] koordiniert und zusätzlich durch 3b-Phosphoratome, die benachbarten Phosphidsträngen angehören mit $\text{Li}-(3b)\text{P}$ -Abständen von $3,130(4) \text{ Å}$ und $3,318(4) \text{ Å}$. Hinsichtlich literaturbekannte Lithium-Phosphor-Abständen, die für das Polyphosphid $\text{LiP}_7^{[150]}$ im Bereich von $2,67 \text{ Å}$ und $2,88 \text{ Å}$

und für LiP₅^[150,151] zwischen 2,525(3) Å und 3,099(4) Å liegen, kann die Lithiumkoordination in LiP₁₅ als eine 4 + 2-Koordination durch Phosphoratome betrachtet werden. Hinsichtlich der vier kürzesten Li-P-Abstände bilden zwei $\frac{1}{\infty}[\text{P8}]\text{P2}[\text{P3}]\text{P2}$ -Stränge durch Lithium koordiniert einen Doppelstrang. Die Polyphosphidröhren sind in den Doppelsträngen um eine halbe Translationsperiode gegeneinander verschoben (Abbildung 5.2.4.b). Diese Doppelröhren bilden Schichten in der *ab*-Ebene mit einem Abstand von 3,04 Å. Die Schichten der Doppelröhren sind in *c*-Richtung mit einem minimalen Schichtabstand von 1,53 Å angeordnet (Abbildung 5.2.4.a).

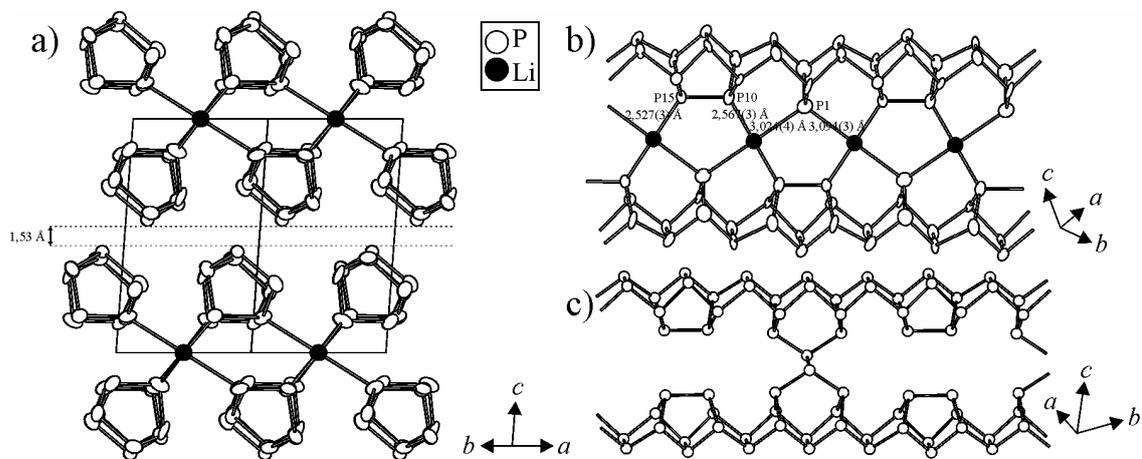


Abbildung 5.2.4: Kristallstruktur von LiP₁₅ (a). Im rechten Abbildungsteil sind Ausschnitte der Phosphordoppelstränge des LiP₁₅ (b) und des faserförmigen Phosphors^[26] (c) zur Verdeutlichung der strukturellen Verwandtschaft gegenübergestellt.

Das binäre Polyphosphid kann in Hinblick auf die ICP-Analyse und der Anionenteilstruktur des Phosphors als elektronenpräzise Verbindung gemäß dem Zintl-Klemm-Konzept als Li⁺[(3b)P₁₄⁰(2b)P₁⁻] beschrieben werden und wird für die folgende Diskussion LiP₁₅-2 genannt.

Die postulierte Isotypie von LiP₁₅ zu KP₁₅ konnte nicht bestätigt werden. Beide Verbindungen besitzen zwar identische $\frac{1}{\infty}[\text{P}_{15}]^{-}$ -Röhren, die über die jeweiligen Alkalimetallionen koordiniert, zu Doppelröhren angeordnet sind. Die Anordnung der Phosphorröhren in den Doppelröhren zu einander unterscheidet sich jedoch. Die Phosphorstränge sind in der Lithiumverbindung um eine halbe Translationsperiode gegeneinander verschoben, die der Kaliumverbindung besitzen keine Verschiebung (Abbildung 5.2.6.a und b). Dies stellt den strukturellen Unterschied der beiden Verbindungen dar. In beiden Verbindungen bilden Doppelröhren Schichten, die in *c*-Richtung gestapelt sind (Abbildung 5.2.1 und Abbildung 5.2.4).

5.2.7 IR- und Raman-Spektroskopie an LiP_{15}

Zur Verifizierung der Röntgenstrukturanalyse wurde LiP_{15} IR- und Raman-spektroskopisch untersucht. Die Messungen, Auswertung und Interpretation erfolgten in Kooperation mit Prof. Dr. *János Mink* (Faculty of Information Technology, University of Pannonien) und Dr. *Markus Drees* (TU München).

Abbildung 5.2.5 zeigt das komplexe IR- und Raman-Spektrum von LiP_{15} . Die IR- und Raman-Banden von LiP_{15} wurden quantenchemisch berechnet. Dadurch erfolgte eine Zuordnung der experimentell beobachteten Banden zu den P-P-Schwingungen. Eine vollständige Auflistung der IR- und Raman-Bande findet sich in Tabelle A.14 und Tabelle A.15 im Anhang. Zusätzlich wurde das Raman-Spektrum mit denen von NaP_{15} , KP_{15} und RbP_{15} verglichen. Es konnte die Struktur der $\infty^1([\text{P}_8]\text{P}_2[\text{P}_9]\text{P}_2)$ -Phosphorröhren bestätigt werden. Für eine genaue Untersuchung der leichten Lithiumionen sind Messungen am Einkristall nötig. Die detaillierte Auswertung findet sich in der Literatur.^[152]

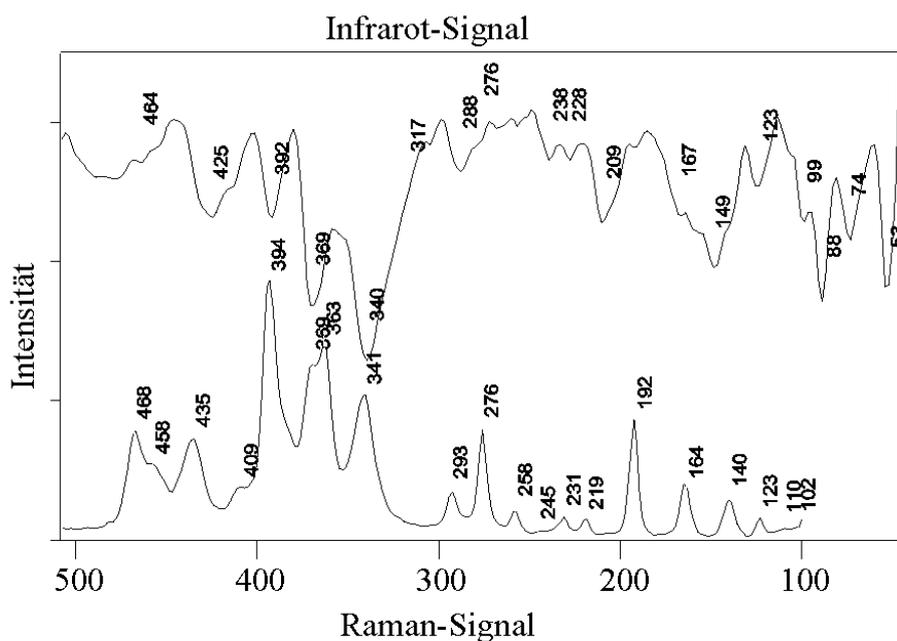


Abbildung 5.2.5: Fern-Infrarot- (obere Kurve) und Raman-Spektrum (untere Kurve) von LiP_{15} bei Raumtemperatur. Die stärkste IR-Bande bei 340 cm^{-1} und die starke Raman-Linie bei 363 cm^{-1} wurden auf den berechneten DFT-Werte normalisiert. Experimentelle Fern-IR-Absorptionen wurden mit -18 und Raman-Intensitäten mit 0,15 multipliziert. (Siehe skalierte Intensitäten in Tabelle A.14).

5.2.8 Quantenchemische Untersuchungen an LiP₁₅

Zur Verifizierung des experimentell bestimmten Strukturmodells von LiP₁₅, wurde eine Strukturoptimierung (DFT-PBE0/SVP) dieses Modells sowie vom literaturbekannten LiP₁₅ im KP₁₅-Strukturtyp vorgenommen. Die quantenchemischen Berechnungen wurden von *Laura-Alice Jantke*, M.Sc. vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien der TU München (Prof. *Fässler*) durchgeführt. Die Atomkoordinaten der Strukturoptimierungen finden sich in Tabelle A.16 und Tabelle A.17 im Anhang. Die detaillierte Angaben und die Auswertung zu den quantenchemischen Untersuchungen findet sich in der Literatur.^[152]

Tabelle 5.2.2: Vergleich der experimentell ermittelten Gitterparameter der Verbindung LiP₁₅ mit denen der Strukturoptimierungen.

	LiP ₁₅ -1 ^[147]	LiP ₁₅ -2 ^[152]	LiP ₁₅ -3	LiP ₁₅ -4
	literaturbekannt ^a (KP ₁₅ -Strukturtyp)	experimentell	Optimierung von KP ₁₅ -Strukturtyp	Optimierung vom exp.
<i>a</i> / Å	7,01	6,974(1)	6,90	7,12
<i>b</i> / Å	9,11	9,008(1)	9,23	9,08
<i>c</i> / Å	10,94	11,294(2)	11,20	11,45
<i>α</i> / °	88,12	104,51(1)	98,1	103,34
<i>β</i> / °	82,23	93,78(1)	79,4	94,4
<i>γ</i> / °	69,30	106,33(1)	73,0	107,0
<i>V</i> / Å ³	646	652,1(2)	656,1	680,7

^a nur Gitterparameter literaturbekannt

1. Optimierte LiP₁₅-Struktur des experimentell gefundenen LiP₁₅-Strukturmodells

Die Strukturoptimierung der experimentell gefundenen Verbindung erwies sich in der Raumgruppe $P\bar{1}$ als ein energetisch ungünstigeres Modell und wurde deshalb in der Raumgruppe $P1$ durchgeführt. Das Volumen der strukturoptimierten Elementarzelle ist methodenbedingt größer im Vergleich zum experimentell gefundenen ($V_{\text{exp.}} = 652,1(2) \text{ \AA}^3$, $V_{\text{theo.}} = 680,7 \text{ \AA}^3$). Die Lithiumatome verschieben sich zu den 2b-Phosphoratomen des Doppelstrangs (siehe Abbildung 5.2.6.c). Zusätzlich verschieben sich die Phosphorstränge

leicht gegeneinander. Die Lithiumatome sind alternierend näher an einer der $\infty[\text{P}_{15}]^-$ -Phosphorröhren.

2. Optimierte LiP_{15} -Struktur des literaturbekannten KP_{15} -Strukturmodells

Für die Strukturoptimierung wurde im KP_{15} -Strukturmodell Kalium durch Lithium ersetzt (Raumgruppe $P\bar{1}$), da für LiP_{15} in diesen Strukturtyp nur die Gitterparameter literaturbekannt^[147] sind. Im Vergleich zum KP_{15} verkleinert sich das Zellvolumen, aufgrund des kleineren Metallions. Die optimierten Gitterparameter von LiP_{15} im KP_{15} -Strukturtyp sind aber gegenüber den literaturbekannten LiP_{15} (KP_{15} -Strukturtyp) vergrößert. Es wird eine deutliche Verschiebung der Phosphorstränge beobachtet. Zusätzlich ist eine Annäherung der Lithiumatome zu den formal negativen 2b-Phosphoratom erkennbar (Abbildung 5.2.6).

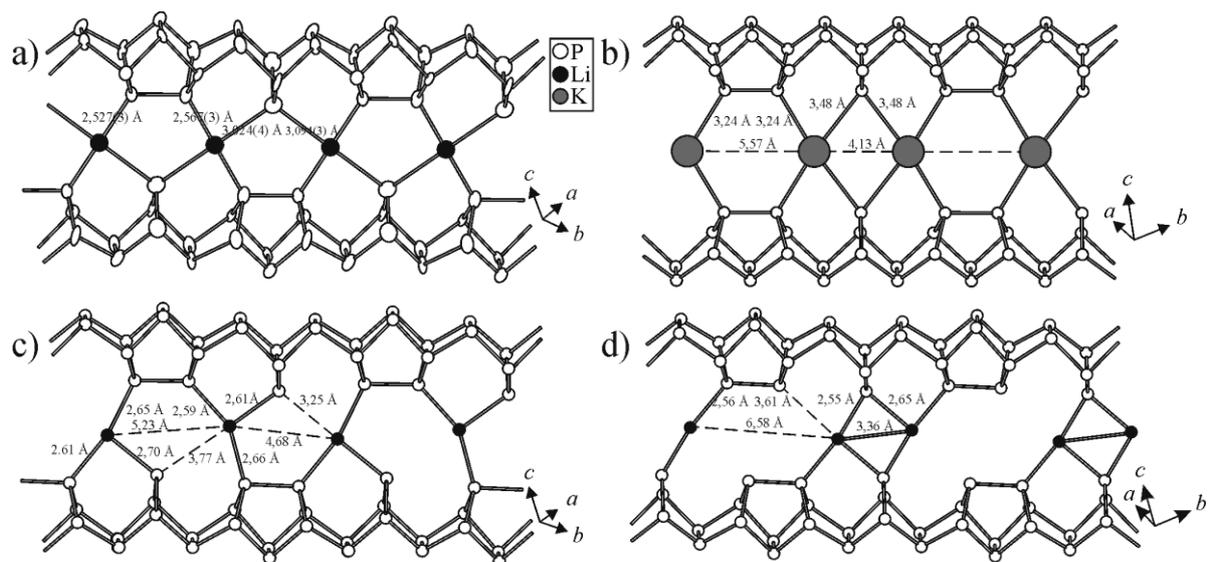


Abbildung 5.2.6: Die Alkalimetallionen koordinierten Phosphordoppelstränge vom experimentell bestimmten LiP_{15} (LiP_{15-2}) (a) und vom literaturbekannten KP_{15} (b). Die Doppelstränge der Lithiumverbindung sind gegeneinander verschoben. Weiterhin sind die Strukturausschnitte der Strukturoptimierungen von LiP_{15} (LiP_{15-4}) (c) und die der Strukturoptimierung von LiP_{15} im KP_{15} -Strukturtyp, bei dem die Kaliumatome durch Lithiumatome ersetzt wurden (LiP_{15-3}) (d), abgebildet.

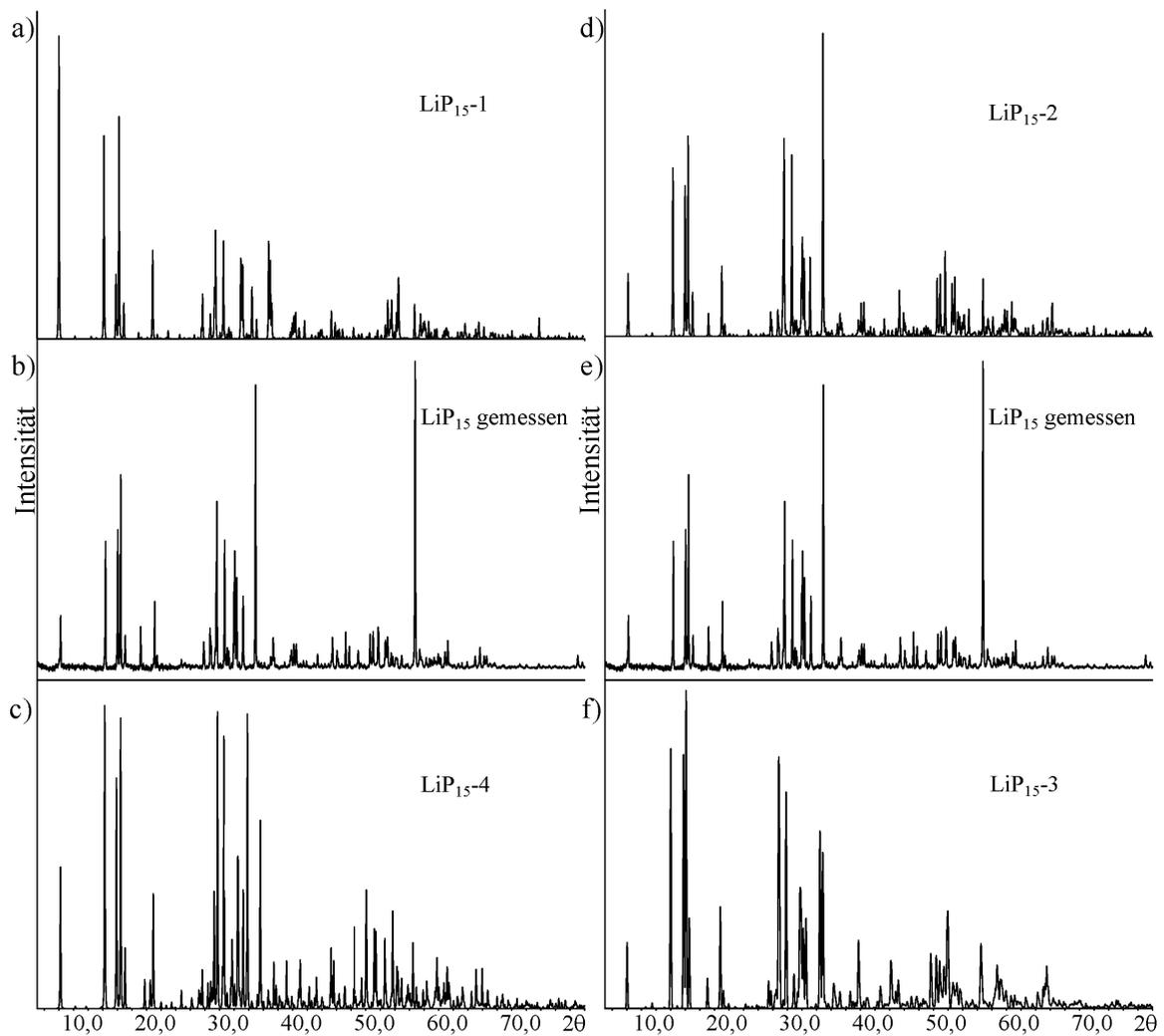


Abbildung 5.2.7: Vergleich des gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramms von LiP₁₅ (b und e) mit dem berechneten Röntgenpulverdiffraktogramm der Strukturoptimierungen von LiP₁₅. LiP₁₅-1 wurde aus den Strukturdaten von KP₁₅ mit den ersetzten Gitterparametern von Wichelhaus (a) berechnet^[147]. LiP₁₅-3 ist das berechnete Röntgenbeugungsmuster der Strukturoptimierung basierend auf dem KP₁₅-Strukturmodell (c). LiP₁₅-2 ist das theoretische berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm basierend auf den Einkristalldaten (d) und LiP₁₅-4 repräsentiert das berechnete Röntgenbeugungsmuster der optimierten Struktur auf Basis unserer Struktur (f). Die starken Intensitätsunterschiede zwischen berechneten und beobachteten Reflexen sind auf Textureffekte zurückzuführen.

Die Strukturoptimierung von LiP₁₅ im LiP₁₅- und KP₁₅-Strukturtyp ist mit einer Energiedifferenz von $\Delta E = 8,1 \text{ kJ/mol}$ fast identisch. Beide sind mögliche Strukturmodelle und besitzen in Hinblick auf die kürzesten Li-P-Bindungslängen eine (3b)P-Li-(3b)P-Bindung. Die Bildungsverhältnisse ändern sich in den Strukturoptimierungen durch die Verschiebung der Lithiumatome in Richtung

der 2b-Phosphoratome. Eine (3b)P-Li-(3b)P-Bindung konnte experimentell jedoch nicht beobachtet werden.

In Abbildung 5.2.7 ist das gemessene Röntgenpulverdiffraktogramm von LiP_{15} , den berechneten Röntgenpulverdiffraktogrammen der Strukturoptimierung sowie dem aus der Einkristallstrukturanalyse berechneten gegenübergestellt. Trotz Textureffekten im gemessenen Röntgenpulverdiffraktogramm (Abbildung 5.2.7.b und e) ist deutlich ersichtlich, dass das theoretische berechnete Röntgenpulverdiffraktogramm basierend auf den Einkristalldaten (Abbildung 5.2.7.d) mit dem gemessen am besten übereinstimmt.

5.2.9 Zusammenfassung

Die von *Wichelhaus*^{[147][147][147][147]} vorgeschlagene Isotypie von LiP_{15} und KP_{15} konnte durch unsere Untersuchungen nicht bestätigt werden. Stattdessen wurde ein neuer Strukturtyp für das Lithiumpolyphosphid gefunden, der mittels Einkristallstrukturanalyse und Rietveldanalyse charakterisiert sowie mit IR- und Raman-Spektroskopie untersucht wurde. Die Zusammensetzung von LiP_{15} konnte mittels ICP-Analyse belegt werden. Die beiden binären Verbindungen LiP_{15} und KP_{15} besitzen identische $\frac{1}{\infty}([\text{P8}]\text{P2}[\text{P3}]\text{P2})$ -Röhren die zu Doppelsträngen angeordnet sind. Die Phosphorröhren dieser Doppelstränge sind in der Lithiumverbindung um eine halbe Translationsperiode gegeneinander verschoben (Abbildung 5.2.6.a und b).

Das experimentell gefundene und das literaturbekannte Strukturmodell wurden quantenchemisch untersucht. Beide optimierten LiP_{15} -Strukturen sind im Vergleich zu den ursprünglichen verzerrt. Aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen dem LiP_{15} -Strukturtyp und dem KP_{15} -Strukturtyp können beide existieren. Unsere Experimente liefern jedoch ausschließlich Hinweise auf das LiP_{15} -Strukturmodell.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Substanzklasse der Polyphosphide stand in der vorliegenden festkörperchemischen Arbeit im Mittelpunkt. Die strukturelle Aufklärung neu synthetisierter Verbindungen erfolgte mittels röntgenographischer und spektroskopischer Methoden. Weiterhin wurden elektrochemische Eigenschaften untersucht.

Die Entdeckung von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ erweitert die Verbindungsklasse der adamantananalogen $[\text{P}_{10}]$ -Polyphosphide. Die Präparation erfolgte unter Einsatz der Elemente mit AuI als Mineralisator. $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ ist der erste Vertreter dessen Wyckoff $4a$ -Lage, die eine kubisch-flächenzentrierte Kationenteilstruktur aufbaut, von Goldionen und nicht von Kupferionen besetzt werden. Die $[\text{P}_{10}]$ -Käfige besetzen die Hälfte der Tetraeder- und die $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]$ -Heterocluster alle Oktaederlücken. Die Struktur des Polyphosphids $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ wurde mittels Rietveldanalyse bestätigt. Einkristalle zur Strukturanalyse konnten nicht in ausreichender Größe isoliert werden. Eine Polymerisationsreaktion wie von der isotypen Verbindung $[\text{Cd}_3\text{Cu}]\text{CuP}_{10}$ ^[53,117] konnte nicht nachgewiesen werden. Die Verbindung zersetzt sich teilweise zu Au, Au_2P_3 und Au_9In_4 .

Für eingehendere strukturelle Untersuchungen sind Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen notwendig. Das weitergehende Ziel ist daher die Darstellung ausreichend großer Einkristalle, mit Synthesemethoden wie Solvo- oder Hydrothermal, Reaktionen in der Schmelze (Cadmium oder Indium) sowie Synthese in der Mikrowelle.

$\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ konnte mittels Mineralisator-konzepts dargestellt werden und kristallisiert tetragonal, in der Raumgruppe $I4_122$. Durch Delithierung der luftempfindlichen Verbindung entsteht α' - CdP_2 das ebenfalls im α - CdAs_2 -Strukturtyp kristallisiert, jedoch mit einem um 0,7 % vergrößerten Zellvolumen gegenüber $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$. Die Cadmiumatome der lithiierten Verbindung $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ sowie die der delithiierten Phase α' - CdP_2 besetzen die Wyckofflage $4a$ und die Phosphoratome die Wyckofflage $8f$. Die Anordnung der Cd-Ionen bilden vier Kanäle entlang der c -Richtung. Zwei dieser Kanäle sind mit helikalen $\infty_1[\text{P}]^-$ -Ketten gefüllt. $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 sind die ersten Poly-

phosphide mit homogenen interatomaren, anstatt alternierenden, Bindungen in den helikalen $\infty[\text{P}]^-$ -Ketten. Im Fall von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ befinden sich in den beiden weiteren Kanäle die mobilen Lithiumionen. Da Lithium in der lithiierten Verbindung nicht mit röntgenographischen Methoden nachgewiesen werden konnte, wurden quantenchemische Untersuchungen durchgeführt, die eine Lithiuminterkalation vorhersagen. Die Lithiuminterkalation konnte mit Festkörper-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Die niedrigste beobachtete Aktivierungsenergie von 0,10 eV konnte bei $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ nachgewiesen werden, was auf eine hohe Lithiummobilität hindeutet.

Aufgrund der Struktur von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 wurden die Verbindungen für den Einsatz als Elektrodenmaterial untersucht. Es stellte sich jedoch heraus, dass die spezifische Kapazität gering ist und keine ausreichende Zyklenstabilität erreicht wird. Beide Verbindungen sind bereits nach dem 4. Zyklus zu Cd und Cd_3P_2 zersetzt. Es ist zu untersuchen, ob eine Zersetzung auch bei kleiner angelegter Spannung erfolgt.

Quantenchemische Untersuchungen sagen für $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ ein metallisches und für die delithiierte Verbindung ein halbleitendes Verhalten voraus, wobei die zusätzlichen Elektronen des Lithiums im Leitungsband platziert werden. Da eine stabile und dichte Tablette von den Verbindungen nicht hergestellt werden konnte, wurden die Gesamtleitfähigkeitsmessungen an einem ungeeichten selbstgebauten Messstand durchgeführt, bei dem auf die mikrokristallinen Proben ein Druck von 200 MPa ausgeübt wurde. Die Messungen ergaben eine Differenz der Leitfähigkeit für $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ (10^{-5} S/cm) und α' - CdP_2 (10^{-9} S/cm) von vier Größenordnungen bei Raumtemperatur. Für detailliertere Ergebnisse sind temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen geplant.

Die delithiierte Verbindung α' - CdP_2 vervollständigt die feste Lösung $\text{CdAs}_{2-x}\text{P}_x$ ^[122] mit $\Delta x = 0,2$, die vorher nur bis zur Grenzzusammensetzung $\text{CdAs}_{0,2}\text{P}_{1,8}$ realisiert werden konnte.

Die binäre Verbindung LiP_{15} ist laut Angaben im *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* bekannt und wird als isostrukturell zu KP_{15} beschrieben. Es ist gelungen LiP_{15} mit CuCl_2 als Mineralisator in einem neuen Strukturtyp darzustellen, jedoch gelang die Reproduktion im KP_{15} -Strukturtyp nicht. Das hier beschriebene LiP_{15} unterscheidet sich vom KP_{15} -artigen LiP_{15} , das von *Wichelhaus* vorgeschlagen wurde, in der Anordnung der $\infty^1([\text{P8}]\text{P2}[\text{P3}]\text{P2})$ -Röhren zu einander. Diese Phosphorröhren, die durch Koordination der Kationen Doppelstränge bilden, sind im LiP_{15} um eine halbe Translationsperiode, im Gegensatz zum KP_{15} -Strukturtyp, gegeneinander verschoben. Eine zusätzliche Rietveldanalyse bestätigte die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalyse. Quantenchemische Untersuchungen ergaben, dass für die Zusammensetzung LiP_{15} beide Strukturtypen

möglich sind. IR- und Raman-Spektroskopie bestätigte die Struktur der ∞^1 [(P8]P2[P9]P2)]-Phosphorröhren. Für eine detaillierte Aussage zur Position des leichten Kations sind IR- und Raman-spektroskopische Messungen am Einkristall notwendig.

Neben der Darstellung von neuen Polyphosphidverbindungen konnte auch ein neuer Darstellungsweg für phasenreinen, faserförmigen Phosphor entwickelt werden. Die Synthese erfolgte unter Verwendung von Kupfer(II)chlorid als Mineralisator, in einer Kurzstreckentransportreaktion. Untersuchungen zeigten, dass die Bildung des faserförmigen Phosphors von der Temperaturbehandlung abhängt. Die Zugabe von CuCl_2 vergrößert die Kristallinität erheblich.

Die Phasenbeziehungen zwischen faserförmigen Phosphor und dem amorphen roten sowie der thermodynamisch stabilsten Modifikation, dem schwarzen Phosphor, wurde mit einer in-situ Methode, der Hochtemperatur-Gaswaage, untersucht. Überraschenderweise zeigte der faserförmige Phosphor die größte Stabilität und noch nicht zu deutende Effekte. Der zur Synthese zugesetzte Mineralisator kann dafür verantwortlich sein. Zukünftig sollen alle Allotrope, befreit von Mineralisator, erneut untersucht werden.

7 Literatur

- [1] <http://www.bmub.bund.de/themen/klima-energie/klimaschutz/internationale-klimapolitik/un-klimakonferenzen/ergebnisse-der-un-klimakonferenzen/> (12.April.2012 20:45Uhr).
- [2] V. Pralong, D. C. S. Souza, K. T. Leung, L. F. Nazar, *Electrochem. Commun* **2002**, 4, 516.
- [3] R. Alcantara, J. L. Tirado, J. C. Jumas, L. Monconduit, J. Olivier-Fourcade, *J. Power Sources* **2002**, 109, 308.
- [4] R. A. Munson, J. S. Kasper, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 390.
- [5] M.-P. Bichat, T. Politova, H. Pfeiffer, F. Tancrét, L. Monconduit, J.-L. Pascal, T. Brousse, F. Favier, *J. Power Sources* **2004**, 136, 80.
- [6] M. Mansmann, *Z. Kristallogr.* **1965**, 122, 399.
- [7] K. Wang, J. Yang, J. Xie, B. Wang, Z. Wen, *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 480.
- [8] M. H. Möller, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 225.
- [9] H. Schenger, H. Jacobs, *Acta Cryst.* **1972**, B 28, 327.
- [10] C. Marino, A. Debenedetti, B. Fraisse, F. Favier, L. Monconduit, *Electrochem. Commun.* **2011**, 13, 346.
- [11] G. Fasol, M. Cardona, W. Hönle, H. G. v. Schnering, *Solid State Commun.* **1984**, 52.
- [12] D. W. Bullett, *Solid State Commun* **1985**, 55, 257.
- [13] Li-Qun Sun, Ming-Juan Li, Kai Sun, Shi-Hua Yu, R.-S. Wang, H.-M. Xie, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 14772.
- [14] T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeifer, *J. Solid State Chem* **2008**, 181, 1707.
- [15] A. Morita, *appl. Phys. A* **1986**, 39, 227.
- [16] S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorg. Chem* **2007**, 46, 4028.
- [17] J. Qian, D. Qiao, X. Ai, H. Yang, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8931.
- [18] H. Lesch, J. Müller, *Sternstunden des Universums*, Bertelsmann, München, **2011**.
- [19] A. C. Wimmer, *Die Chemischen Elemente*, Wimmer Weinburg, **2012**.
- [20] B.-C. Koo, Y.-H. Lee, D.-S. Moon, S.-C. Yoon, J. C. Raymond, *Science* **2013**, 342, 1346.
- [21] J. Koolman, K.-H. Röhm, *Taschenatlas der Biochemie*, 3 ed., Georg Thieme, Stuttgart, **2003**.
- [22] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. ed., de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [23] H. Okudera, R. E. Dinnebier, A. Simon, *Z. Kristallogr* **2005**, 220, 259.
- [24] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 125.
- [25] W. Hittorf, *Acta Cryst. Sect. B* **1865**, 25, 125.
- [26] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem* **2005**, 117, 7788.
- [27] J. C. Jamieson, *Science* **1963**, 139, 1291.
- [28] K. A. Brown, S. Rundqvist, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 684.
- [29] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1994**.
- [30] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4324.
- [31] R. Bunsen, *J. Prakt. Chem.* **1852**, 56, 53.
- [32] M. Binnewies, R. Glaum, M. Schmidt, P. Schmidt, *Chemische Transport Reaktionen*, de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [33] R. Gruehn, R. Glaum, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 706.

- [34] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc.* **1890**, 57, 749.
- [35] A. E. v. Arkel, J. H. D. Boer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 345.
- [36] A. E. v. Arkel, *Metallwirtschaft* **1934**, 13, 405.
- [37] H. Schäfer, *Chemical Transport Reactions*, Academic, New York, **1964**.
- [38] H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1961**, 1, 11.
- [39] H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, XI.
- [40] G. Krabbes, W. Bieger, K. H. Sommer, T. Söhnel, U. Steiner, *Computerprogramm TRAGMIN*, IFW Dresden, Universität Dresden, HTW Dresden, **2008**.
- [41] G. Gruehn, R. Glaum, O. Trappe, *Computerprogramm CVTrans*, Universität Giessen, **1997**.
- [42] R. Glaum, R. Gruehn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 568, 73.
- [43] D. Özalp, (Justus-Liebig-Universität-Universität Gießen), **1992**.
- [44] A. Schmidt, Justus-Liebig-Universität-Universität Gießen **1999**.
- [45] O. Y. Gukov, Y. A. Ugai, W. R. Rshestanchik, V. Anokhin, *Izv. Akad. Nauk SSSR neorg. Matter* **1972**, 8, 167.
- [46] H. G. v. Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
- [47] D. J. Braun, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 445.
- [48] U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 502, 218.
- [49] W. Hönle, H. G. v. Schnering, *Z. Kristallogr.* **1980**, 153, 339.
- [50] N. A. Goryunova, V. M. Orlov, V. I. Sokolova, G. P. Shepenkov, E. V. Tsvetkova, *Phys. Status Solidi A* **1970**, 3, 75.
- [51] S. Lange, C. P. Sebastian, L. Zhang, H. Eckert, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5878.
- [52] S. Lange, T. Nilges, *Z. Naturforsch* **2006**, 61b, 871.
- [53] M. Bawohl, T. Nilges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 667.
- [54] R. Weihrich, S. Lange, T. Nilges, *Solid State Sci.* **2009**, 11, 519.
- [55] M. M. Shartruk, K. A. Kovnir, A. V. Shevelkov, B. A. Popovkin, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2561.
- [56] M. Eschen, J. Wallinda, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2002**, 628, 2764.
- [57] S. Lange, C. P. Sebastian, T. Nilges, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 632, 195.
- [58] S. Lange, M. Bawohl, R. Weihrich, T. Nilges, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5736.
- [59] M. Köpf, O. Osters, M. Bawohl, T. Nilges, *Acta Cryst.* **2012**, E68.
- [60] M. Bawohl, Westfälische Wilhelms-Universität **2010**.
- [61] P. W. Bridgman, *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, 36, 1344.
- [62] Y. Maruyama, S. Suzuki, K. Kobayashi, S. Tanuma, *Physica B+C* **1981**, 105, 99.
- [63] W. Jeitschko, D. Braun, *Acta Crystallogr B* **1977**, 33, 3401.
- [64] B. C. Sales, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **2003**, 33, 1.
- [65] G. P. Meisner, *Physica B+C* **1981**, 108, 763.
- [66] R. Pöttgen, W. Hönle, H. G. v. Schnering, *Phosphides: Solid-state Chemistry, Vol. VII*, 2nd ed., John Wiley & Sons Ltd, Chichester **2005**.
- [67] H. Krebs, T. Ludwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 294.
- [68] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 125.
- [69] U. D. Scholz, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1987**, 67, 271.
- [70] K. E. Pachali, W. Ott, H. Thurn, *Acta Crystallogr.* **1975**, 31, 69.
- [71] M. Eschen, J. Wallinda, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2764.
- [72] H. P. Latscha, M. Mutz, *Chemie der Elemente - Chemie-Basiswissen IV*, 1 ed., Springer, Heidelberg, **2011**.
- [73] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie in drei Bänden*, 3. ed., Ferdinand Enke, Stuttgart, **1975**.
- [74] F. Karlsruhe, *FindIt, ICSD Database (Version 1.7.0)*, **2010**.
- [75] P. Villars, K. Cenzual, *Pearson's crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (Version 1.0)*, SM International, Materials Park, **2007/8**.

- [76] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana 2006. The Crystallographic Computing System*, Institute of Physics: Praha, Czech Republic, **2006**.
- [77] D. Stoe & Cie GmbH, *X-Area (Version 1.56)*, **2011**.
- [78] D. Stoe & Cie GmbH, *X-Red32 (Version 1.31)*, **2005**.
- [79] Bruker, *SAINT*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2001**.
- [80] Bruker, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, **2001**.
- [81] O. Diffraction, *CrysAlis RED (Version 171.33.34d)*, **2009**.
- [82] L. Palatinus, G. J. Chapuis, *Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786.
- [83] K. Brandenburg, *Diamond V3.2i*, Crystal Impact Gbr, Bonn, **2009**.
- [84] Agilent, *ICP Expert II*, USA, **2012**.
- [85] N. G. GmbH, *Netzsch Proteus - Thermal Analysis - (Version 5.2.0)*, Selb, **2010**.
- [86] P. Schmidt, M. Schöneich, M. Bawohl, T. Nilges, R. Weihrich, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *110*, 1511.
- [87] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [88] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [89] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* **1992**, *B45*, 13244.
- [90] J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev.* **1981**, *B23*, 5048.
- [91] G. Kresse, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, *193*, 222.
- [92] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev.* **1994**, *B49*, 14251.
- [93] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15.
- [94] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev.* **1996**, *B54*, 11169.
- [95] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev.* **1999**, *B59*, 1758.
- [96] P. E. Blochl, *Phys. Rev.* **1994**, *B50*, 17953.
- [97] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, C. M. Zicovich-Wilson, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 571.
- [98] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [99] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [100] A. T. Karttunen, T. F. Fässler, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1733.
- [101] H. G. v. Schnering, H. Schmidt, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 323.
- [102] D. Olego, *Phy. Rev.* **1985**, *B 31*, 2230.
- [103] H. Schmidt, Westfälische Wilhelms-Universität (Münster), **1970**.
- [104] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. Lopez, B. Civalleri, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 888.
- [105] C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, C. Roetti, V. R. Saunders, R. Orlando, R. Dovesi, *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1873.
- [106] N. Eckstein, A. Hohmann, R. Weihrich, T. Nilges, P. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2741.
- [107] E. A. Owen, E. A. O. D. Roberts, *J. Inst. Met.* **1945**, *71*, 213.
- [108] A. W. Hull, W.P. Davey, *Phys. Rev.* **1921**, *17*, 266.
- [109] M. pusel, K. Schubert, *J. Less-Common Met* **1975**, *41*, 33.
- [110] W. Jeitschko, M. H. Möller, *Acta Cryst.* **1979**, *35*, 573.
- [111] C. S. Menoni, I. L. Spain, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1987**, *35*, 7520.
- [112] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264.
- [113] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542.
- [114] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 1.
- [115] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc. London* **1958**, 329.
- [116] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *angew. Chem.* **1973**, 742.
- [117] M. Bawohl, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11895.
- [118] F. Laves, E. Hellner, *Z. Naturforsch.* **1947**, *2*, 177.
- [119] O. Olofsson, J. Gullman., *Acta Cryst* **1970**, *B26*, 1883.
- [120] J. Goodyear, G. A. Steigmann, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 2371.

- [121] J. Berak, Z. Pruchnik, *Rocz. Chem.* **1968**, *42*, 1403.
- [122] V. A. Rubtsov, E. M. Smolarenko, V. M. Trukhan, V. N. Yakimovich, L. K. Orlik, *Phys. Status Solidi, A115*, K155.
- [123] M. v. Stackelberg, R. Paulus, *Z. Phys. Chem.* **1935**, *B28*, 427.
- [124] K. Masumoto, S. Isomura, K. Sasaki, *Phys. Status Solidi* **1971**, *A6*, 515.
- [125] H. Krebs, K. H. Müller, G. Zürn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *285*, 15.
- [126] C. Detavernier, C. Lavoie, F. M. d'Heurle, *J. Appl. Phys* **2003**, *93*, 2510.
- [127] J. K. Karut, Z. Pruchink, K. Lukaszewicz, *Rocz. Chem.* **1971**, *45*, 1991.
- [128] E. A. Owen, D. A. Davies, *Br. J. Appl. Phys.* **1965**, *16*, 1291.
- [129] E. Prince, *Mathematical, Physical and Chemical Tables, Vol. III*, Kluwer Academic Dordrech, **2004**.
- [130] L. Z. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17.
- [131] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. L. Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70.
- [132] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2kAn Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Vienna, **2001**.
- [133] L. v. Wüllen, N. Sofina, L. Hildebrandt, C. Mühle, M. Jansen, *Solid State Ionics* **2006**, *117*, 1665.
- [134] L. v. Wüllen, L. Hildebrandt, M. Jansen, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1449.
- [135] L. v. Wüllen, T. Echelmeyer, H.-W. Meyer, D. Wilmer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3298.
- [136] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J.-B. Leriche, M. Morcrette, J. M. Tarascon, C. Masquelier, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, 913.
- [137] H.-J. Deiseroth, J. Maier, K. Weichert, V. Nickel, S.-T. Kong, C. Reiner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1287.
- [138] G. Jasinski, P. Jasinski, B. Chachulski, A. Nowakowski, *Materials Science-Poland* **2006**, *24*, 261.
- [139] K. Nakamura, H. Ohno, K. Okamura, Y. Michihiro, I. Nakabayashi, T. Kanashiro, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 143.
- [140] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7925.
- [141] M.-P. Bichat, J.-L. Pascal, F. Gillot, F. Favier, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, *67*, 1233.
- [142] W. L. Roth, T. W. DeWitt, A. J. Smith, *Journal American Chemica Society* **1947**, *69*, 2881.
- [143] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520.
- [144] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429.
- [145] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623.
- [146] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258.
- [147] W. Wichelhaus, Westfälische Wilhelms-Universität (Münster), **1973**.
- [148] K.-H. Worms, Rheinische Friedrich Wilhelms-Universität (Bonn), **1953**.
- [149] G. Zürn, heinische Friedrich Wilhelms-Universität (Bonn), **1954**.
- [150] H. G. v. Schnering, W. Wichelhaus, *Naturwissenschaften* **1972**, *59*, 78.
- [151] J. S. a. d. Günne, S. Kaczmarek, L. v. Wüllen, H. Eckert, D. Paschke, A. J. Foecker, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 341.
- [152] N. Eckstein, L.-A. Jantke, T. F. Fässler, J. Mink, M. Drees, T. Nilges, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *eingereicht 201402383*.

A. Anhang

A.1. Molekulare Polyphosphide $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$

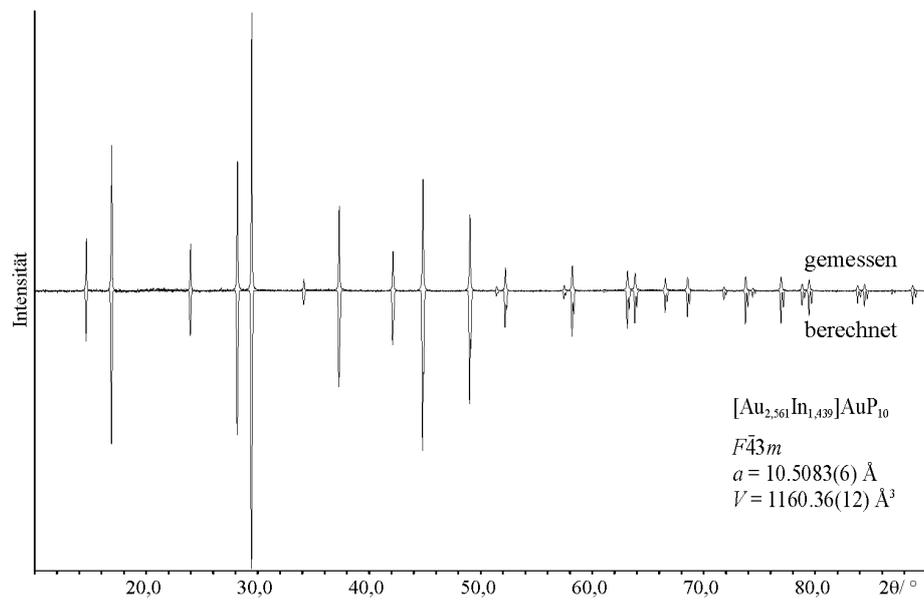


Abbildung A.1: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ bei 293 K mit Cu- K_α -Strahlung.

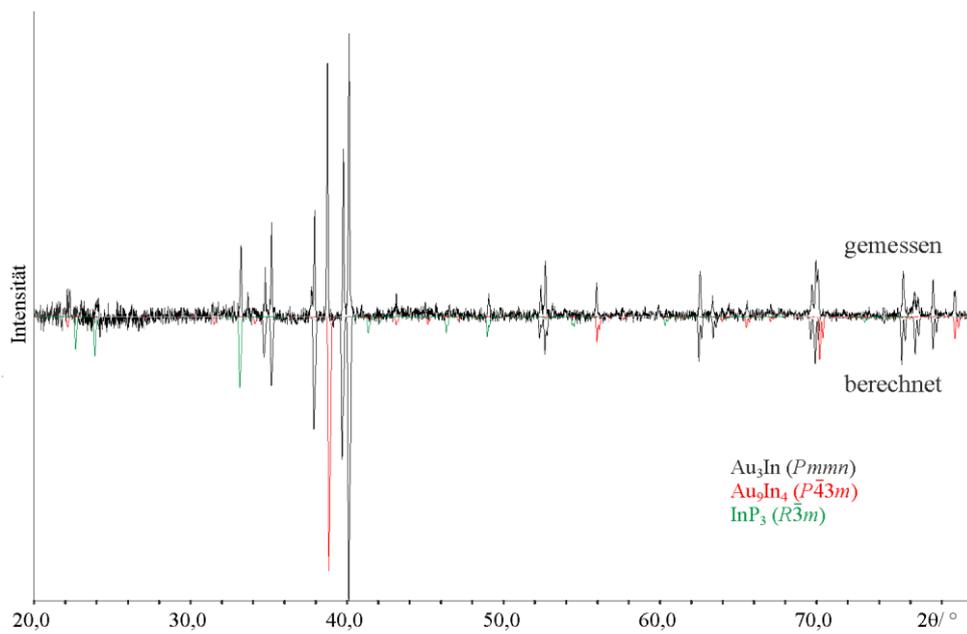


Abbildung A.2: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ bei 293 K mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, wurden die berechneten von Au_3In (schwarz), Au_9In_4 (rot) und InP_3 (grün) gegenübergestellt.

Tabelle A.1: Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten von der Rietveldanalyse von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$.

Verbindung	$[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$
Methode	Rietveldanalyse
Temperatur / K	293(5)
Molmass / g mol^{-1}	1170,4
Kristallfarbe	grau-schwarzes Pulver
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$F\bar{4}3m$
Gitterparameter	
a (Å)	10,5077(3)
V (Å ³)	1160,15(5)
Z	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g cm^{-3})	6,698
Diffraktometer	STOE <i>STADI P</i>
Strahlung	Cu- $K\alpha_1$ (1,54051 Å)
Monochromator	Germanium
R_p	1,96
R_{wp}	2,81
R -Werte ($I > 3\sigma_I$)	$R1 = 3,36$ $wR2 = 3,81$
R -Werte (alle Reflexe)	$R1 = 3,43$ $wR2 = 3,81$
Parameter	45
GOF (all)	1,32
$\rho_{\text{max/min}}$ / $\text{e}\text{Å}^{-3}$	3,29/-2,42

Tabelle A.2: Atomkoordinaten, Besetzungsparameter (sof) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($U_{iso} / \text{\AA}^2$) von der Verbindung $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$ bei Raumtemperatur. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	sof	Lage	x	y	z	U_{iso}
Au1	1	4a	0	0	0	0,02
Au2	0,62(3)	16e	0,5964(11)	0,5964(11)	0,5964(11)	0,0154(18)
In2	0,38	16e	0,604(3)	0,604(3)	0,604(3)	0,0154(18)
P1	1	16e	0,1308(8)	0,1308(8)	0,1308(8)	0,01
P2	1	24g	0,0106(17)	0,25	0,25	0,01

Tabelle A.3: Spezifische Gesamtleitfähigkeit von $[\text{Au}_{2,49}\text{In}_{1,51}]\text{AuP}_{10}$.

T/K	$\sigma/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$T^{-1} \cdot 10^{-3}/\text{K}^{-1}$	$\log(\sigma/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$
315	0,00804	3,1784	-2,0946
334	0,00956	2,9980	-2,0198
352	0,01117	2,8366	-1,9518
372	0,01287	2,6877	-1,8903
391	0,01470	2,5575	-1,8326
411	0,01671	2,4333	-1,7770
432	0,01898	2,3169	-1,7217
453	0,02180	2,2095	-1,6616
474	0,02475	2,1117	-1,6064
495	0,02760	2,0211	-1,5591
516	0,03056	1,9376	-1,5149
538	0,03314	1,8578	-1,4797

A.2. Polyphosphide $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$

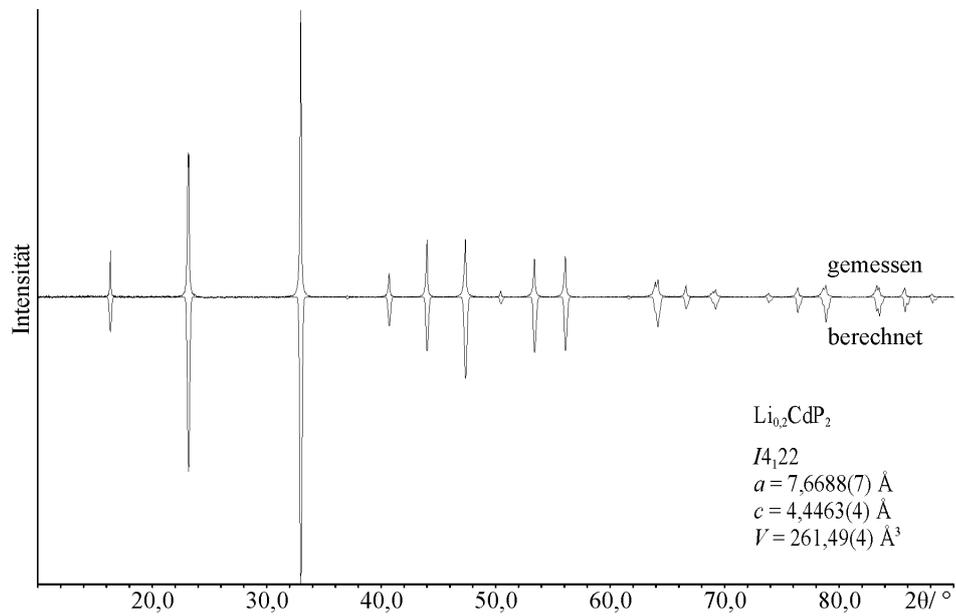


Abbildung A.3: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ bei 293 K mit Cu- K_α -Strahlung.

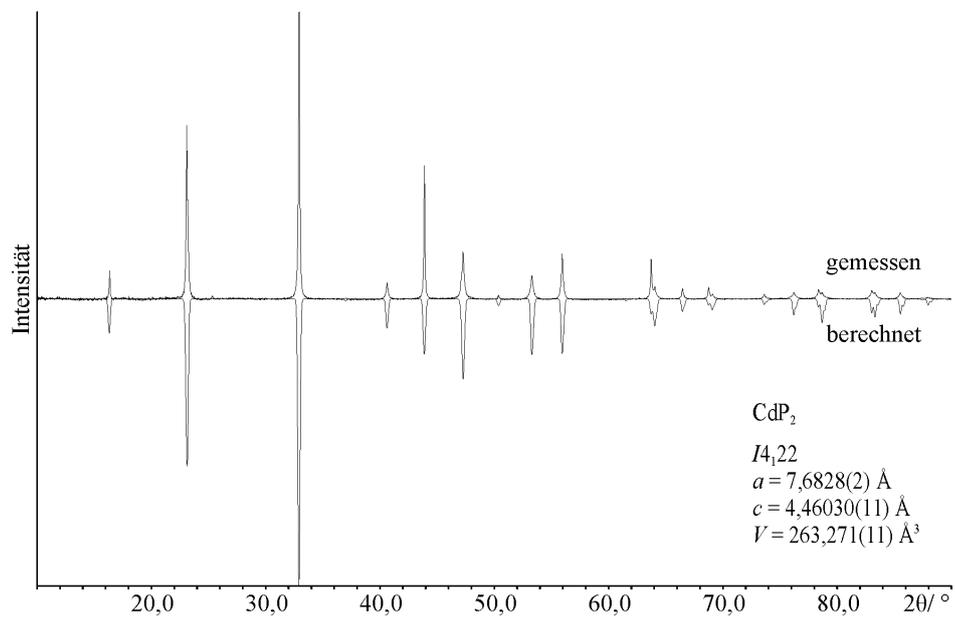


Abbildung A.4: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von CdP_2 bei 293 K mit Cu- K_α -Strahlung.

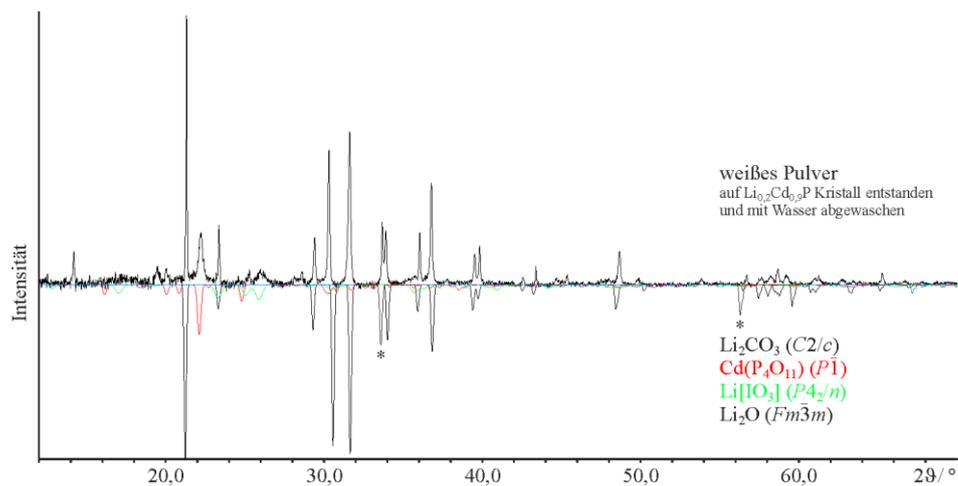


Abbildung A.5: Gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm des weißen Pulvers, das auf den $\text{Li}_{0.2}\text{CdP}_2$ Kristallen entsteht, dass mit Wasser abgewaschen und wieder eingedampft wurde bei 293 K mit Cu-K_α -Strahlung gemessen. Die berechneten Röntgenpulverdiffraktogramm von Li_2CO_3 (schwarz), $\text{Cd}(\text{P}_4\text{O}_{11})$ (dunkel grau), $\text{Li}[\text{IO}_3]$ (hell grau) und Li_2O (schwarz mit *) sind dem gemessenen gegenübergestellt.

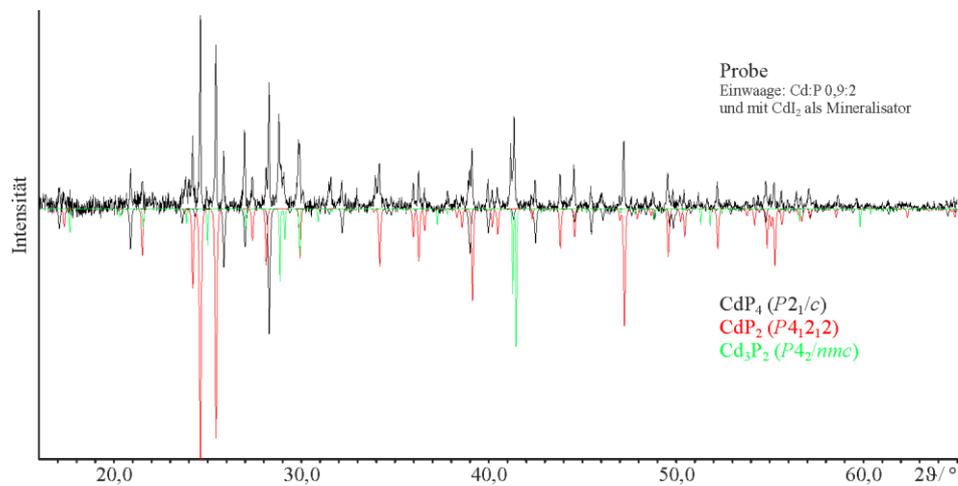


Abbildung A.6: Dem gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe mit der Einwaage Cd : P 0,9 : 2 und CdI_2 als Mineralisator bei 293 K mit Cu-K_α -Strahlung, wurden die berechneten von CdP_4 (schwarz), CdP_2 (dunkel grau) und Cd_3P_2 (hell grau) gegenübergestellt.

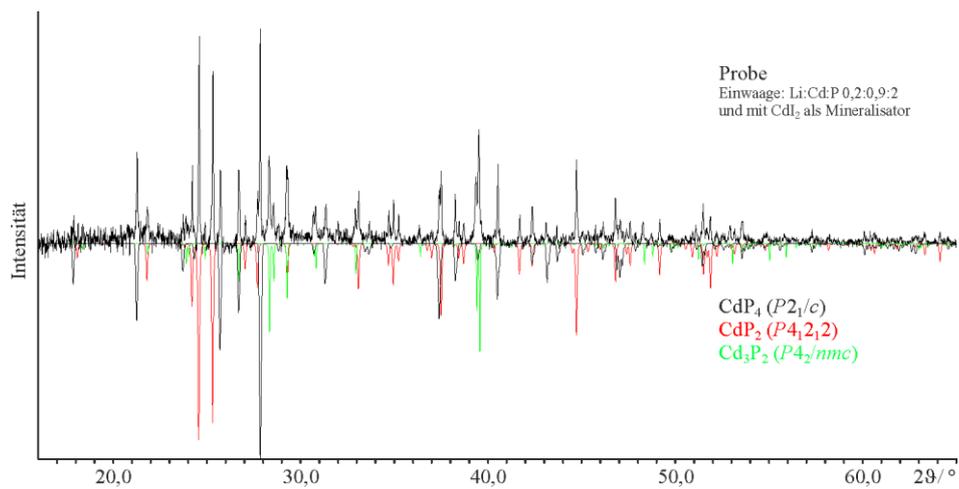


Abbildung A.7: Dem gemessenes Röntgenpulverdiffraktogramm der Probe mit der Einwaage Li : Cd : P 0,2 : 1 : 2 und CdI_2 als Mineralisator bei 293 K mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, wurden die berechneten von CdP_4 (schwarz), CdP_2 (dunkel grau) und Cd_3P_2 (hell grau) gegenübergestellt.

Tabelle A.4. Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse und Rietveldanalyse für $L_{0,2}CdP_2$.

Verbindung	$L_{0,2}CdP_2$	$L_{0,2}CdP_2$	$L_{0,2}CdP_2$
Verfeinerte Verbindung	CdP_2	CdP_2	CdP_2
Methode	Einkristallstrukturanalyse	Einkristallstrukturanalyse	Rietveldanalyse
Temperatur / K	293(2)	123(2)	293(5)
Molmass / $g\ mol^{-1}$	174,4	174,4	174,4
Kristallfarbe	schwarze Nadeln	schwarze Nadeln	schwarzes Pulver
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	$I4_122$	$I4_122$	$I4_122$
Gitterparameter			
a (Å)	7,6691(8)	7,6508(5)	7,6691(8)
c (Å)	4,4467(4)	4,4421(2)	4,4467(4)
V (Å ³)	261,53(4)	260,02(3)	261,53(4)
Z	4	4	4
$\rho_{berechnet}$ ($g\ cm^{-3}$)	4,43*	4,45*	4,43*
Diffraktometer	BRUKER APEX II	BRUKER APEX II	STOE STADI P
Strahlung	Mo-K α (0,71069 Å),	Mo-K α (0,71069 Å),	Cu-K α_1 (1,54051 Å)
Monochromator	Graphit	Graphit	Germanium
Unabhängige Reflexe	517	571	
R_{int} (all)	2,26	2,11	
R_p			2,04
R_{wp}			2,96
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	9,18	9,23	
$F(000)$	312	312	
R -Werte ($I > 3\sigma_I$)	$R1 = 2,23/ wR2 = 4,33$	$R1 = 2,98/ wR2 = 7,54$	$R1 = 2,84/ wR2 = 2,87$
R -Werte (alle Reflexe)	$R1 = 3,09/ wR2 = 4,54$	$R1 = 3,16/ wR2 = 7,59$	$R1 = 2,90/ wR2 = 2,87$
Reflexe	6291	8794	
Parameter	9	9	32
GOF (all)	1,25	2,52	1,65
$\rho_{max/min}$ / $e\text{Å}^{-3}$	0,60/-0,63	1,32/-1,67	0,66/-0,58

* Die Berechnung der Dichte basiert auf Cadmium und Phosphor.

Tabelle A.5: Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten der Einkristallstrukturanalyse und Rietveldanalyse für CdP₂.

Verbindung	CdP ₂	CdP ₂
Verfeinerte Verbindung	CdP ₂	CdP ₂
Methode	Einkristallstrukturanalyse	Rietveldanalyse
Temperatur / K	293(5)	293(5)
Molmass / g mol ⁻¹	174,4	163,1
Kristallfarbe	schwarze Nadeln	schwarzes Pulver
Kristallsystem	tetragonal	tetragonal
Raumgruppe	<i>I</i> 4 ₁ 22	<i>I</i> 4 ₁ 22
Gitterparameter		
<i>a</i> (Å)	7,6829(2)	7,6829(2)
<i>c</i> (Å)	4,46036(11)	4,46036(11)
<i>V</i> (Å ³)	263,279(12)	263,279(12)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g cm ⁻³)	4,40	4,40
Diffraktometer	OXFORD <i>Xcalibur3</i>	STOE <i>STADI P</i>
Strahlung	Mo-K α (0,71069 Å),	Cu-K α_1 (1,54051 Å)
Monochromator	Graphit	Germanium
Unabhängige Reflexe	118	
R_{int} (all)	1,99	
R_p		2,62
R_{wp}		3,96
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	8,36	
<i>F</i> (000)	312	
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 3 σ_I)	<i>R</i> 1 = 1,60/ <i>wR</i> 2 = 4,22	<i>R</i> 1 = 3,92/ <i>wR</i> 2 = 4,19
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 1,60/ <i>wR</i> 2 = 4,22	<i>R</i> 1 = 4,19/ <i>wR</i> 2 = 4,21
Reflexe	2576	
Parameter	9	22
GOF (all)	1,92	2,53
$\rho_{\text{max/min}}$ / eÅ ⁻³	0,25/-0,53	1,36/-1,20

Tabelle A.6: Atomkoordinaten, Besetzungsparameter (sof) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$) von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ und α' - CdP_2 . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	Atom	sof	Lage	x	y	z	U_{iso}
1	Cd1	1	$4a$	0	0	0	0,01609(5)
	P1	1	$8f$	0,42541(8)	1/4	1/8	0,00989(14)
2	Cd1	1	$4a$	0	0	0	0,01146(7)
	P1	1	$8f$	0,42610(10)	1/4	1/8	0,00439(17)
3	Cd1	1	$4a$	0	0	0	0,025(2)
	P1	1	$8f$	0,4256(11)	1/4	1/8	0,01
4	Cd1	1	$4a$	0	0	0	0,0157(2)
	P1	1	$8f$	0,42565(15)	1/4	1/8	0,0097(3)
5	Cd1	1	$4a$	0	0	0	0,0115(5)
	P1	1	$8f$	0,4256(6)	1/4	1/8	0,01

1) aus Einkristalldaten von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ bei 293 K

2) aus Einkristalldaten von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ bei 123 K

3) aus Rietvelddaten von $\text{Li}_{0,2}\text{CdP}_2$ bei 293 K

4) aus Einkristalldaten von α' - CdP_2 bei 293 K

5) aus Rietvelddaten von CdP_2 bei 293 K

Tabelle A.7: Anisotrope Auslenkungsparameter ($U_{ij} / \text{\AA}^2$) von $\text{L}_{0,2}\text{CdP}_2$ und CdP_2 . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
1	Cd1	0,01894(9)	0,01894(9)	0,01041(8)	-0,00890(10)	0	0
	P1	0,0105(3)	0,0108(3)	0,0083(2)	0	0	-0,00103(18)
2	Cd1	0,01388(12)	0,01388(12)	0,00661(13)	-0,00825(12)	0	0
	P1	0,0041(3)	0,0043(3)	0,0048(3)	0	0	-0,0002(2)
3	Cd1	0,028(4)	0,028(4)	0,018(4)	-0,023(3)	0	0
	P1						
4	Cd1	0,0189(3)	0,0189(3)	0,0094(4)	-0,0095(2)	0	0
	P1	0,0098(6)	0,0110(6)	0,0081(6)	0	0	0,0002(6)

1) aus Einkristalldaten von $\text{L}_{0,2}\text{CdP}_2$ bei 293 K2) aus Einkristalldaten von $\text{L}_{0,2}\text{CdP}_2$ bei 123 K3) aus Rietvelddaten von $\text{L}_{0,2}\text{CdP}_2$ bei 293 K4) aus Einkristalldaten von CdP_2 bei 293 K5) aus Rietvelddaten von CdP_2 bei 293 K

A.3. Tubulare Polyphosphide

A.3.1. Faserförmiger Phosphor

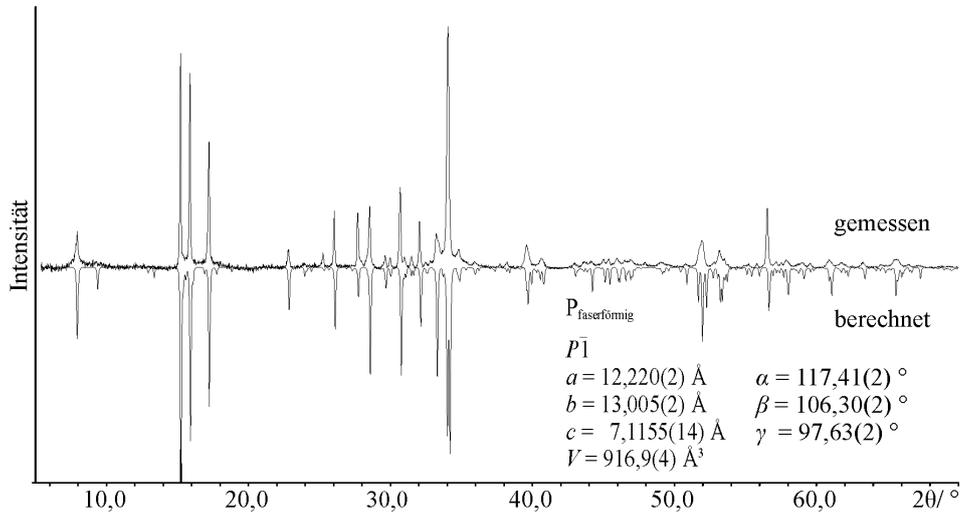


Abbildung A.8: Gemessenes und berechnetes^[26] Röntgenpulverdiffraktogramm vom faserförmigen Phosphor bei 293 K mit Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung. Die starken Intensitätsunterschiede zwischen berechneten und beobachteten Reflexen sind auf Textureffekte zurückzuführen.

Tabelle A.8: Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten von der Rietveldanalyse des faserförmigen Phosphors.

Verbindung	faserförmiger Phosphor
Methode	Rietveldanalyse
Temperatur / K	293(5)
Molmass / g mol ⁻¹	650,5
Kristallfarbe	rot-violette Nadeln
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter	
<i>a</i> (Å)	12,220(2)
<i>b</i> (Å)	13,005(2)
<i>c</i> (Å)	7,1155(14)
α (°)	117,41(2)
β (°)	106,30(2)
γ (°)	97,63(2)
<i>V</i> (Å ³)	916,9(4)
<i>Z</i>	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g cm ⁻³)	2,355
Diffraktometer	STOE <i>STADI P</i>
Strahlung	Cu-K α_1 (1,54051 Å)
Monochromator	Germanium
<i>R_p</i>	0,94
<i>R_{wp}</i>	1,45
<i>R</i> -Werte (<i>I</i> > 3 σ _{<i>I</i>})	<i>R</i> 1 = 6,59 <i>wR</i> 2 = 7,02
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> 1 = 7,65 <i>wR</i> 2 = 7,05
Parameter	91
GOF (all)	4,18
$\rho_{\text{max/min}}$ / eÅ ⁻³	0,86/-0,68

Tabelle A.9: Atomkoordinaten, Besetzungsparameter (sof) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{iso}}/\text{\AA}^2$) des faserförmigen Phosphors bei Raumtemperatur. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	sof	Lage	x	y	z	U_{iso}
P1	1	$2i$	0,165(11)	0,330(13)	-0,26(2)	0,01
P2	1	$2i$	0,297(11)	0,490(12)	-0,19(2)	0,01
P3	1	$2i$	0,125(12)	0,577(15)	-0,26(3)	0,01
P4	1	$2i$	0,293(12)	0,712(13)	-0,24(2)	0,01
P5	1	$2i$	0,139(14)	-0,161(13)	-0,28(2)	0,01
P6	1	$2i$	0,267(11)	-0,034(13)	-0,24(2)	0,01
P7	1	$2i$	0,155(13)	0,074(14)	-0,28(2)	0,01
P8	1	$2i$	0,276(11)	0,207(11)	-0,29(2)	0,01
P9	1	$2i$	0,334(10)	0,510(12)	0,328(19)	0,01
P10	1	$2i$	0,424(11)	0,574(13)	0,11(3)	0,01
P11	1	$2i$	0,353(10)	0,732(13)	0,25(3)	0,01
P12	1	$2i$	0,419(13)	0,837(13)	0,14(2)	0,01
P13	1	$2i$	0,329(11)	-0,019(14)	0,26(2)	0,01
P14	1	$2i$	0,419(12)	0,100(13)	0,13(2)	0,01
P15	1	$2i$	0,364(14)	0,248(12)	0,27(2)	0,01
P16	1	$2i$	0,389(12)	0,306(11)	0,09(2)	0,01
P17	1	$2i$	0,144(12)	0,393(11)	0,03(2)	0,01
P18	1	$2i$	0,163(11)	0,680(12)	0,11(2)	0,01
P19	1	$2i$	0,164(12)	-0,041(13)	0,10(2)	0,01
P20	1	$2i$	0,178(11)	0,156(12)	0,15(2)	0,01
P21	1	$2i$	0,087(9)	0,556(13)	0,198(15)	0,01

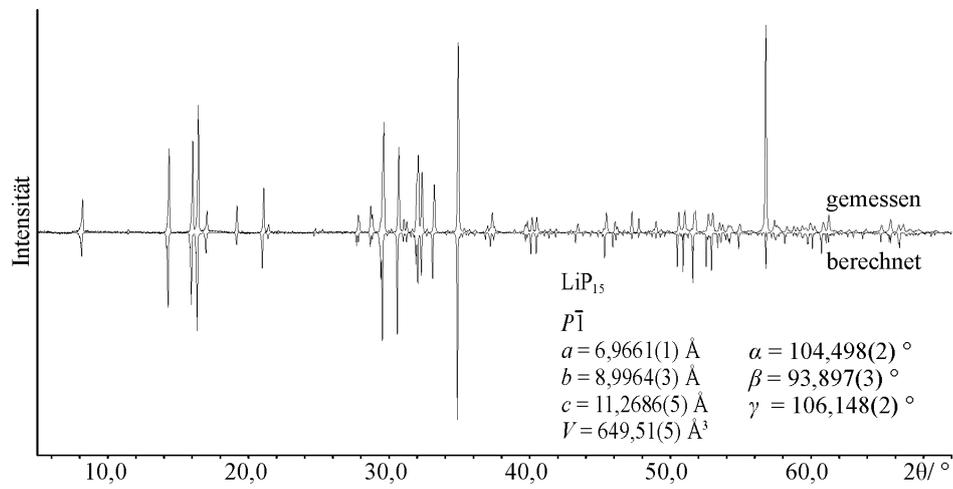
A.3.2. LiP_{15} 

Abbildung A.9: Gemessenes und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm von LiP_{15} bei 293 K mit Cu-K α -Strahlung. Die starken Intensitätsunterschiede zwischen berechneten und beobachteten Reflexen sind auf Textureffekte zurückzuführen.

Tabelle A.10: Kristallographische Daten, Messparameter und Verfeinerungsdaten von der Einkristallstrukturanalyse und Rietveldanalyse von LiP_{15} .

Verbindung	LiP_{15}	LiP_{15}
Methode	Einkristallstrukturanalyse	Rietveldanalyse
Temperatur / K	293(2)	293(5)
Molmass / g mol^{-1}	471,6	471,6
Kristallfarbe	schwarze dünne Nadeln	schwarze dünne Nadeln
Kristallsystem	Triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Gitterparameter		
a (Å)	6,974(1)	6,9661(3)
b (Å)	9,008(1)	8,9964(3)
c (Å)	11,294(2)	11,2686(5)
α (°)	104,51(1)	104,498(2)
β (°)	93,78(1)	93,897(3)
γ (°)	106,33(1)	106,148(2)
V (Å ³)	652,1(2)	649,51(5)
Z	2	2
$\rho_{\text{berechnet}}$ (g cm^{-3})	2,401	2,410
Diffraktometer	STOE <i>IPDS II</i>	STOE <i>STADI P</i>
Strahlung	Mo-K α (0,71359 Å)	Cu-K α_1 (1,54051 Å)
Monochromator	Graphit	Germanium
Unabhängige Reflexe	17081	
R_{int} (all)	21,08	
R_p		2,01
R_{wp}		2,89
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	1,89	
$F(000)$	456	
R -Werte ($I > 3\sigma_I$)	$R1 = 6,91/ wR2 = 8,99$	$R1 = 7,33/ wR2 = 6,06$
R -Werte (alle Reflexe)	$R1 = 15,61/ wR2 = 11,26$	$R1 = 9,14/ wR2 = 6,29$
Reflexe	1750	
Parameter	136	90
GOF (all)	1,55	1,74
$\rho_{\text{max/min}}$ / eÅ^{-3}	1,47/-1,52	0,79/-0,84

Tabelle A.11: Atomkoordinaten, Besetzungsparameter (*sof*) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$) der Einkristallanalyse von LiP_{15} bei Raumtemperatur. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	<i>sof</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}
P1	1	<i>2i</i>	0,4088(5)	-0,2545(4)	0,1371(3)	0,0232(12)
P2	1	<i>2i</i>	0,4320(5)	-0,1749(3)	0,3336(3)	0,0144(10)
P3	1	<i>2i</i>	-0,3563(5)	-0,3703(4)	0,1320(3)	0,0199(12)
P4	1	<i>2i</i>	-0,2416(5)	-0,0563(3)	0,4068(3)	0,0153(10)
P5	1	<i>2i</i>	-0,0953(5)	-0,1992(4)	0,2692(3)	0,0153(10)
P6	1	<i>2i</i>	-0,4166(5)	0,4761(4)	0,2593(3)	0,0160(10)
P7	1	<i>2i</i>	0,4358(5)	-0,3858(3)	0,4017(3)	0,0149(10)
P8	1	<i>2i</i>	0,3321(5)	0,2658(4)	0,1505(3)	0,0163(11)
P9	1	<i>2i</i>	0,1108(5)	0,4817(4)	0,3565(3)	0,0164(11)
P10	1	<i>2i</i>	0,0581(5)	0,3510(3)	0,1543(2)	0,0128(10)
P11	1	<i>2i</i>	0,2797(5)	0,1373(4)	0,2950(3)	0,0170(10)
P12	1	<i>2i</i>	0,1244(4)	0,2822(3)	0,4321(2)	0,0107(10)
P13	1	<i>2i</i>	-0,2026(4)	0,1697(4)	0,3582(3)	0,0134(11)
P14	1	<i>2i</i>	0,0268(5)	-0,0381(4)	0,1552(3)	0,0159(10)
P15	1	<i>2i</i>	-0,1755(5)	0,1165(4)	0,1576(2)	0,0155(10)
						U_{iso}
Li1	1	<i>1c</i>	0	0,5	0	0,02
Li2	1	<i>1d</i>	-0,5	0	0	0,02

Tabelle A.12: Anisotrope Auslenkungsparameter ($U_{ij} / \text{\AA}^2$) der Einkristallstrukturanalyse von LiP_{15} . Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
P1	0,020(2)	0,029(2)	0,018(2)	0,002(1)	-0,002(1)	0,011(1)
P2	0,005(2)	0,005(1)	0,028(1)	-0,001(1)	0,008(1)	-0,002(1)
P3	0,022(2)	0,022(2)	0,020(2)	0,0090(1)	0,011(1)	0,006(1)
P4	0,021(2)	0,012(2)	0,011(1)	0,0000(13)	0,003(1)	0,004(1)
P5	0,012(2)	0,015(2)	0,023(1)	0,001(1)	0,011(1)	0,012(1)
P6	0,007(2)	0,016(2)	0,024(1)	0,002(1)	0,005(1)	0,004(1)
P7	0,019(2)	0,004(1)	0,014(1)	-0,004(1)	-0,003(1)	0,001(1)
P8	0,010(2)	0,017(2)	0,017(1)	-0,004(1)	0,008(1)	0,004(1)
P9	0,014(2)	0,010(2)	0,023(1)	0,001(1)	-0,003(1)	0,004(1)
P10	0,014(2)	0,011(1)	0,010(1)	-0,002(1)	-0,001(1)	0,004(1)
P11	0,010(2)	0,017(2)	0,023(1)	-0,0003(12)	-0,0009(12)	0,008(1)
P12	0,012(2)	0,012(1)	0,012(1)	0,003(1)	0,007(1)	0,010(1)
P13	0,004(2)	0,019(2)	0,018(1)	-0,001(1)	0,003(1)	0,012(1)
P14	0,021(2)	0,010(1)	0,011(1)	-0,0006(12)	0,003(1)	0,0000(10)
P15	0,013(2)	0,015(1)	0,016(1)	-0,0003(12)	0,004(1)	0,005(1)

Tabelle A.13: Atomkoordinaten, Besetzungsparameter (*sof*) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($U_{\text{iso}} / \text{\AA}^2$) von LiP_{15} bei Raumtemperatur bestimmt nach der Rietveldmethode aus Röntgenpulverdaten. Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Atom	<i>sof</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}
P1	1	<i>2i</i>	0,418(5)	-0,252(4)	0,144(4)	0,063(11)
P2	1	<i>2i</i>	0,424(4)	-0,171(3)	0,343(3)	0,033(8)
P3	1	<i>2i</i>	-0,361(4)	-0,362(3)	0,140(3)	0,038(9)
P4	1	<i>2i</i>	-0,245(4)	-0,055(3)	0,402(3)	0,043(11)
P5	1	<i>2i</i>	-0,090(4)	-0,203(3)	0,258(3)	0,019(7)
P6	1	<i>2i</i>	-0,416(4)	0,485(3)	0,275(4)	0,052(10)
P7	1	<i>2i</i>	0,424(4)	-0,385(3)	0,404(3)	0,042(10)
P8	1	<i>2i</i>	0,331(4)	0,268(3)	0,153(3)	0,039(9)
P9	1	<i>2i</i>	0,114(4)	0,481(3)	0,353(3)	0,02
P10	1	<i>2i</i>	0,056(3)	0,352(2)	0,153(3)	0,020(7)
P11	1	<i>2i</i>	0,274(3)	0,137(2)	0,295(3)	0,015(8)
P12	1	<i>2i</i>	0,123(3)	0,275(3)	0,422(3)	0,022(8)
P13	1	<i>2i</i>	-0,207(4)	0,172(3)	0,356(3)	0,038(10)
P14	1	<i>2i</i>	0,030(4)	-0,049(3)	0,154(3)	0,026(8)
P15	1	<i>2i</i>	-0,172(3)	0,112(3)	0,156(3)	0,035(9)
						U_{iso}
Li1	1	<i>1c</i>	0	0,5	0	0,02
Li2	1	<i>1d</i>	-0,5	0	0	0,02

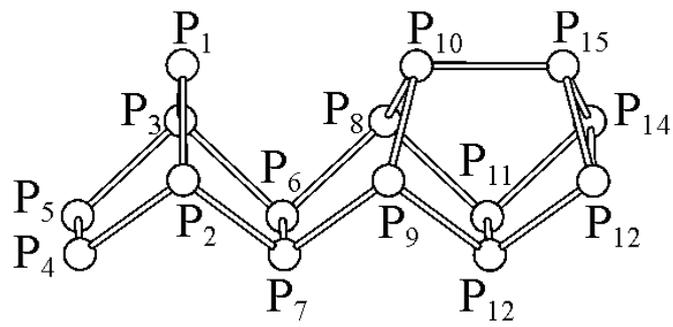


Abbildung A.10: Die Nummerierung der P-Atome der $[P_{15}]^-$ -Einheit für die Zuordnung der Schwingungen zu den IR- und Raman-Banden (Tabelle A.14).

Tabelle A.14: Berechnete und experimentelle IR- und Raman-Banden von LiP₁₅.

N o	Berechnete				Experiment		Zuordnung	Art
	Frequenz (cm ⁻¹)	IR- intensität ^a	Raman- intensität ^b	ρ^c	IR (cm ⁻¹) (A _u) ^d	Raman (cm ⁻¹) (A _g) ^d		
1	584	0,1	76	0,13	—	—	P ₄ -P ₅ Str. ^e	A'
2	478	5,9	26	0,03	(463)	468(77)	P ₁₃ -P ₁₅ -P ₁₄ sym. Str. ^{e f}	A'
3	451	3,1	45	0,13	453(2)	458(57)	P ₃ -P ₁ -P ₂ sym Str. ^e	A'
4	442	0,4	0,13	0,75	(463)	(458)	P ₈ -P ₁₁ <i>sw</i> ⊖ P ₁₂ -P ₉ oop. Str. ^e	A''
5	436	1,6	0,2	0,73	432	(435)	P ₃ -P ₁ -P ₂ asym. Str. ⊕ P ₈ -P ₁₁ Str. ⊖ P ₉ -P ₁₂ Str.	A''
6	434	1,8	2,8	0,44	(432)	435(73)	P ₈ -P ₁₁ Str. ⊖ P ₉ -P ₁₂ oop. sym. Str.	A'
7	431	0,03	0,5	0,75	(432)	—	P ₇ -P ₉ Str. ⊖ P ₆ -P ₈ asym. Str.	A''
8	421	0,48	20	0,48	425(4,2)	—	P ₆ -P ₈ -P ₁₁ ⊕ P ₇ -P ₉ -P ₁₂ ip. asym. Str. ^h	A'
9	414	0,11	44	0,27	410(3,2)	409(37)	P ₈ -P ₁₁ ⊕ P ₉ -P ₁₂ ip. Str.	A'
10	398	2,1	4	0,75	392(4,4)	(394)	P ₁₁ -P ₁₄ stretch ⊖ P ₁₂ - P ₁₃ oop. Str	A''
11	388	1,1	46	0,52	392(4,4)	394(180)	P ₈ -P ₁₀ -P ₉ sym. Str ⊖ P ₁₀ -P ₁₅ stretch	A'
12	384	0,2	0,8	0,75	(392)	384	P ₈ -P ₁₀ -P ₉ asym. Str.; P ₁₄ -P ₁₁ ⊖ P ₁₂ -P Str.	A''
13	373	0,4	18	0,06	369	369(130)	P ₁₁ -P ₁₂ Str.	A'
14	365	8,7	133	0,21	369(7,8)	363(140) ^g	P ₁₀ -P ₁₅ Str.	A'

N o	Berechnete				Experiment		Zuordnung	Art
	Frequenz (cm^{-1})	IR- intensität ^a	Raman- intensität ^b	ρ^c	IR (cm^{-1}) (A_u) ^d	Raman (cm^{-1}) (A_g) ^d		
1 5	365	0	3,8	0,75	(369)	—	P_{12} - $P_{13} \ominus P_{11}$ - P_{14} oop Str.	A''
1 6	358	0	7,7	0,75	354(7)	(345)	P_{13} - P_{15} - P_{14} asym. Str.	A''
1 7	350	1,4	15	0,31	340(10) ^g	341(105)	P_2 - $P_4 \oplus P_3$ - P_5 ip. Str.	A'
1 8	344	0,1	0,4	0,75	(340)	(341)	P_2 - P_4 - P_3 - P_5 oop. Str.	A''
1 9	339	0,1	7,7	0,73	(340)	(341)	P_{13} - P_{15} - P_{14} sym. Str.	A'
2 0	338	0,3	71	0,09	340(10)	341(155)	P_6 - $P_7 \oplus P_{10}$ - P_{15} ip. Str.	A'
2 1	311	0,9	8,2	0,55	317	—	P_2 - P_1 - P_3 sym. deform.	A'
2 2	302	0,2	5,9	0,75	305	—	P_1 - P_2 - P_4 - P_5 - P_3 ring asym Deform.	A''
2 3	292	0,1	23	0,41	288(2,6)	293(33)	P_8 - P_{10} - P_9 Deform.	A'
2 4	291	0,1	1,2	0,75	(288)	286	P_{13} - P_{12} - P_{11} - P_{14} asym Deform.	A''
2 5	269	0,2	2,2	0,75	(267)	(276)	P_1 - P_2 - P_4 - P_5 - P_3 asym- ring Deform.	A''
2 6	269	2,5	15	0,72	276	276(78)	P_2 - P_1 - P_3 - P_7 -Einheit sym. Deform.	A'
2 7	264	2	21	0,55	(276)	258(17)	P_{15} - P_{10} - P_{15} - P_{13} , P_{15} - P_{14} sym. Deform.	A'
2 8	239	0,4	0,1	0,75	—	245	P_8 -einheit asym. Deform.	A''

N °	Berechnete				Experiment		Zuordnung	Art
	Frequenz (cm ⁻¹)	IR- intensität ^a	Raman- intensität ^b	ρ^c	IR (cm ⁻¹) (A _u) ^d	Raman (cm ⁻¹) (A _g) ^d		
2 9	235	1,9	1,6	0,33	238(2)	231(16)	P ₂ -P ₁ -P ₃ und P ₇ -Einheit sym. Deform.	A'
3 0	206	0,1	6,6	0,75	228(2)	219(15)	P ₈ -Einheit sym. Deform.	A''
3 1	203	13	20	0,22	209(4)	—	P ₂ -P ₁ -P ₃ und P ₇ -Einheit sym. Deform.,	A''
3 2	151	0	2,5	0,75	167(4)	164(40)	P ₄ -P ₅ Kippschwingung	A''
3 3	137	0,1	7,9	0,75	148(4,5)	140(29)	P ₁₃ -P ₁₅ -P ₁₄ Schaukelschwingung, P ₄ -P ₅ Kippschwingung	A''
3 4	111	0,3	5,5	0,75	123(2)	123(15)	P ₈ -P ₇ -P ₆ -P ₈ asym. Brücken Deform.	A''
3 5	111	2,2	11	0,22	—	(102)	P ₄ -P ₂ -P ₇ und P ₅ -P ₃ -P ₆ ip Ringschwingung	A'
3 6	109	4,3	6,5	0,72	108	102(5)	P ₂ -P ₇ -P ₉ and P ₃ -P ₆ -P ₈ ip Ringschwingung	A'
3 7	90	0	0,01	0,75	(99)	—	P ₂ -P ₇ -P ₉ and P ₃ -P ₆ -P ₈ oop. Ringschwingung	A''
3 8	55	1,4	0,9	0,73	53 (7)	—	P ₁ -P ₂ -P ₄ -P ₅ -P ₃ sym. Ring-Kippschwingung	A'
3 9	39	0,1	0,1	0,75	—	—	P ₇ und P ₈ -Einheit asym. Torsionschwingung	A''

Str. : Streckschwingung; oop. : out of phase; ip. : in phase; sym. : symmetrisch; asym. : asymmetrisch;
Deform. : Deformationsschwingung

a) Berechnete Infrarotintensität.

b) Berechnete Raman-intensität.

c) Depolarisationsverhältnis von Raman-Linien.

d) Symmetrie in der Elementarzelle von LiP₁₅ ($P\bar{1}$; (C_i^1); Z = 2).

e) Überschätzte P-P Streckungsfrequenz, die P₄- und P₅-Atome wurden in der Modellrechnung nur zweifach koordiniert.

f) Überschätzte Frequenz der P-P-P Streckungsschwingung zwischen dem P₁₃- und P₁₄-Atom, da zwischen den Atomen in der Modellrechnung eine zusätzlich Bindung besteht.

- g) Normierte IR- und Raman Intensitäten aufgrund der berechneten Werte.
 i) Positive Zeichen zwischen Molekülfragmente zeigen und In-Phase-Schwingung und Minuszeichen bezieht sich auf die Out-of-Phase-Schwingung.

Tabelle A.15: Vergleich und Zuordnung von Röhren gegeneinander für MP_{15} Polyphosphide (M = Rb, K, Na und Li).

RbP ₁₅ ^{ab}	KP ₁₅ ^a	NaP ₁₅ ^{ab}	LiP ₁₅		Zuordnung
Raman (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	Raman (cm ⁻¹)	
111	119,5	131		192	A _g , Translation des Kations M ⁺
102	108,4	111		(110)	A _g , Röhrenschwingung
—	95,6	—		110	A _g , Röhrenschwingung
86,5	88	95	99	102	A _g , Röhrenschwingung (ν ₃₅) ^c
—	—	—	88	—	A _u , Röhrenschwingung
63	68,7	95		123	A _g , Translation des Kations M ⁺
68	72	79		(d)	A _g , Röhrenschwingung
—	—	—	74		A _u , Röhrenschwingung
—	—	—	67		A _u , Röhrenschwingung
—	64,1	67		(d)	A _g , Röhrenschwingung
—	51	56		(d)	A _g , Röhrenschwingung

a) Raman-Banden von Literatur^[102] übernommen.

b) Die Bande von RbP₁₅ und NaP₁₅ wurden aus der Abbildung 3^[102] abgeschätzt.

c) Der Raman-Bande bei 102 cm⁻¹ wurde Schwingung innerhalb der Röhre zugeordnet(ν₃₅).

d) Erfassungsgrenze der experimentellen Daten war 100 cm⁻¹.

Tabelle A.16: Atomkoordinaten und Besetzungsparameter (*sof*) der Strukturoptimierung von der experimentell bestimmten Verbindung LiP_{15} , die Lithiumlagen wurden frei verfeinert (Raumgruppe: *P1*).

Atom	<i>sof</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
P1	1	<i>2i</i>	0,1222	0,4834	0,3529
P2	1	<i>2i</i>	0,8935	0,519	0,6464
P3	1	<i>2i</i>	0,4396	0,8283	0,3329
P4	1	<i>2i</i>	0,5727	0,1769	0,6751
P5	1	<i>2i</i>	0,4412	0,616	0,3980
P6	1	<i>2i</i>	0,5743	0,3864	0,6050
P7	1	<i>2i</i>	0,9059	0,8071	0,2665
P8	1	<i>2i</i>	0,1036	0,1952	0,7327
P9	1	<i>2i</i>	0,1286	0,2818	0,4283
P10	1	<i>2i</i>	0,8816	0,7220	0,5743
P11	1	<i>2i</i>	0,8327	0,1244	0,1573
P12	1	<i>2i</i>	0,1832	0,8812	0,8427
P13	1	<i>2i</i>	0,0710	0,3562	0,1560
P14	1	<i>2i</i>	0,9547	0,6445	0,8450
P15	1	<i>2i</i>	0,2787	0,1406	0,2944
P16	1	<i>2i</i>	0,7332	0,6592	0,713
P17	1	<i>2i</i>	0,6469	0,6381	0,1319
P18	1	<i>2i</i>	0,3617	0,3684	0,8668
P19	1	<i>2i</i>	0,4251	0,7591	0,1367
P20	1	<i>2i</i>	0,5976	0,2618	0,8704
P21	1	<i>2i</i>	0,8086	0,1743	0,3557
P22	1	<i>2i</i>	0,2027	0,8297	0,6437
P23	1	<i>2i</i>	0,5869	0,4847	0,2608
P24	1	<i>2i</i>	0,4326	0,5242	0,7413
P25	1	<i>2i</i>	0,7628	0,9457	0,4018
P26	1	<i>2i</i>	0,2507	0,0594	0,5997
P27	1	<i>2i</i>	0,3393	0,2756	0,1568
P28	1	<i>2i</i>	0,6847	0,7247	0,8519
P29	1	<i>2i</i>	0,0282	0,9698	0,1566
P30	1	<i>2i</i>	0,9863	0,0341	0,8452
Li1	1	<i>1c</i>	0,1217	0,5282	0,0023
Li2	1	<i>1d</i>	0,5037	0,0432	0,9997

Tabelle A.17: Atomkoordinaten und Besetzungsparameter (*sof*) der Strukturoptimierung von der KP_{15} -Struktur^[101], die Kaliumatome wurden durch Lithiumatome ersetzt (Raumgruppe: $P\bar{1}$).

Atom	<i>sof</i>	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
P1	1	<i>2i</i>	0,0069	0,6653	0,5908
P2	1	<i>2i</i>	0,0549	0,5133	0,1545
P3	1	<i>2i</i>	0,0203	0,0874	0,3444
P4	1	<i>2i</i>	0,0868	0,2665	0,7051
P5	1	<i>2i</i>	0,1147	0,0526	0,1440
P6	1	<i>2i</i>	0,2375	0,3742	0,2647
P7	1	<i>2i</i>	0,3073	0,5584	0,6361
P8	1	<i>2i</i>	0,2536	0,1817	0,8459
P9	1	<i>2i</i>	0,3172	0,0021	0,4052
P10	1	<i>2i</i>	0,3368	0,3145	0,5651
P11	1	<i>2i</i>	0,3708	0,1460	0,1297
P12	1	<i>2i</i>	0,5308	0,6754	0,1545
P13	1	<i>2i</i>	0,5548	0,0510	0,2625
P14	1	<i>2i</i>	0,6180	0,2506	0,6410
P15	1	<i>2i</i>	0,7688	0,4428	0,1609
K1	1	<i>2i</i>	0,1207	0,8126	0,9975