



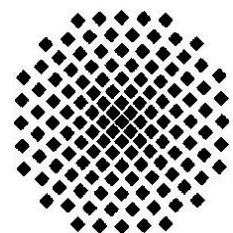
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Stuttgart

**Einfluß relativistischer Effekte auf die Chemie
von Platin und Thallium**

Andrey Karpov

Dissertation an der Universität Stuttgart

Stuttgart, 2006



Einfluß relativistischer Effekte auf die Chemie von Platin und Thallium

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

Vorgelegt von

Andrey Karpov

aus Dzerzhinsk, Rußland

Hauptberichter:	Prof. Dr. M. Jansen
Mitberichter:	Prof. Dr. Th. Schleid
Tag der Einreichung:	12.12.2005
Tag der mündlichen Prüfung:	30.01.2006

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
2006

Inhaltsverzeichnis

I. EINLEITUNG	5
II. ALLGEMEINER TEIL	12
1 Apparaturen und Arbeitstechniken	12
1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen	12
1.1.1 Vakuum-Schutzgasanlage.....	12
1.1.2 Handschuhkasten	14
1.2 Reaktionsgefäße	14
1.3 Handhabung von Alkalimetallen.....	15
1.4 Präparation der Einkristalle	16
1.5 Hochtemperatureinrichtungen	17
2 Analysenmethoden	17
2.1 Chemische Analyse und Energiedispersive Röntgenspektroskopie	17
2.1.1 Metall-Bestimmung.....	17
2.1.2 Wasserstoff-Bestimmung	17
2.1.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie	17
2.2 Röntgenbeugung an Pulvern	18
2.2.1 Laborpulverdiffraktometer	18
2.2.2 Synchrotronmessungen.....	18
2.2.3 Strukturlösung und -verfeinerung aus Pulverdaten.....	19
2.3 Röntgenbeugung an Einkristallen	20
2.3.1 Präzessions-Verfahren	20
2.3.2 Vier- und Dreikreisdiffraktometer	20
2.4 Thermische Analyse.....	20
2.5 Elektrische Leitfähigkeit	21
2.6 Diffuse Reflexionsspektroskopie	21
2.7 Messung magnetischer Eigenschaften.....	21
2.8 ESCA-Messungen.....	23
3 Theoretische Rechnungen	23
3.1 Quantenmechanische Methoden	23
3.1.1 Extended-Hückel-Rechnungen	23
3.1.2 Hartree-Fock-Rechnungen.....	24
3.1.3 Dichte-Funktional-Theorie	24
3.1.4 Auswahl von Basissätzen	25
3.1.5 Einbeziehung relativistischer Effekte	26
3.2 Analyse der Bandstrukturen im Bezug auf Ladungsverteilung und chemische Bindung.....	27
3.2.1 Methoden analog zur Mulliken-Populationsanalyse.....	27

3.2.2	Topologische Analyse der Elektronendichte (nach Bader).....	27
3.2.3	Elektronenlokalisierungsfunktion.....	28
3.3	Madelung-Anteil der Gitterenergie.....	29
4	Ausgangssubstanzen.....	31
4.1	Alkali- und Erdalkalimetalle.....	31
4.1.1	Kalium.....	31
4.1.2	Rubidium und Cäsium.....	31
4.1.3	Barium.....	31
4.2	Alkalimetalloxide M_2O ($M = K, Rb, Cs$).....	32
4.3	Platin und Thallium.....	34
III. SPEZIELLER TEIL.....		36
1	Alkalimetallplatinide.....	36
1.1	Cs_2Pt – ein Platinid mit vollständiger Ladungstrennung.....	37
1.1.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern.....	37
1.1.2	Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung.....	39
1.1.3	Bandstrukturrechnungen und quantenchemische Analyse.....	44
1.1.4	Zusammenfassung.....	47
1.2	A_xPt ($A = K, Rb, Cs; x < 0,5$) – Platinide mit ${}^2_\infty[Pt]^{6-}$ -Schichten.....	47
1.2.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Magnetismus.....	47
1.2.2	Strukturbeschreibung.....	49
1.2.3	Zusammenfassung.....	57
2	Bariumplatinide.....	59
2.1	$BaPt$ – eine Zintl-Phase mit ${}^1_\infty[Pt]^-$ -Ketten.....	59
2.1.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern.....	59
2.1.2	Strukturanalyse und Strukturbeschreibung.....	60
2.1.3	Bandstrukturrechnungen und quantenchemische Analyse.....	63
2.1.4	Elektrische Leitfähigkeit.....	67
2.1.5	Magnetische Eigenschaften.....	68
2.1.6	Zusammenfassung.....	69
2.2	Pt-Hanteln in Ba_3Pt_2	70
2.2.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern.....	70
2.2.2	Strukturanalyse und Strukturbeschreibung.....	71
2.2.3	Bandstrukturrechnungen und quantenchemische Analyse.....	75
2.2.4	Elektrische Leitfähigkeit.....	80
2.2.5	Zusammenfassung.....	81
2.3	Isolierte Platinid-Anionen in Ba_2Pt_x ($0,333 \leq x \leq 1$).....	81
2.3.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern.....	82
2.3.2	Strukturanalyse und Strukturbeschreibung.....	84

2.3.3	Bandstrukturrechnungen und quantenchemische Analyse	98
2.3.4	Elektrische Leitfähigkeit.....	100
2.3.5	Magnetische Eigenschaften	101
2.3.6	Zusammenfassung	102
2.4	ESCA-Messungen an Bariumplatiniden	102
3	Alkalimetalloxidthallide	105
3.1	A_8Tl_8O (A = Cs, Rb) – Beispiele für ein isoliertes achteckiges <i>closo</i> -Deltaeder als Cluster-Anion.....	106
3.1.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern.....	106
3.1.2	Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung	108
3.1.3	Optische Spektroskopie	112
3.1.4	Elektrische Leitfähigkeit.....	113
3.1.5	Magnetische Eigenschaften	114
3.1.6	Elektronenbilanz des $[Tl_8]^{6-}$ -Clusters	115
3.1.7	Zusammenfassung	116
3.2	$A_{10}Tl_6O_2$ (A = Rb, K) – Oxidthallide mit hypoelektronischen $[Tl_6]^{6-}$ -Clustern, isolierten $[OA_6]^{4+}$ -Gruppen und neuartigen, kantenverknüpften $^1_{\infty}[OA^{t}_{2/1}A^k_{4/2}]^{2+}$ -Ketten	116
3.2.1	Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern.....	116
3.2.2	Strukturanalyse und Strukturbeschreibung.....	118
3.2.3	Elektronenbilanz des $[Tl_6]^{6-}$ -Clusters	125
3.2.4	Zusammenfassung	126
	IV. ZUSAMMENFASSUNG	128
	V. ABSTRACT.....	133
	VI. LITERATURVERZEICHNIS.....	138
	VII. ANHANG	148
	VIII. DANKSAGUNG	170

I. Einleitung

Als im Jahr 1926 Schrödinger seine berühmte Gleichung formulierte, vernachlässigte er die Tatsache, dass im Rahmen der Relativitätstheorie die effektive Elektronenmasse von der Geschwindigkeit abhängt. Allerdings erklärte Sommerfeld schon früher die Feinstruktur des Wasserstoffatoms als einen relativistischen Effekt [1, 2]. Dasselbe Bild für die Feinstruktur wasserstoffähnlicher Atome ergibt sich unter der Verwendung der Dirac-Gleichung, die im Jahr 1928 veröffentlicht wurde [3-5]. Seitdem erschien eine große Zahl an Publikationen, die sich mit der korrekten Behandlung relativistischer Auswirkungen auf die Elektronenstruktur und die chemische Bindung beschäftigten. Die frühe Periode zeichnete sich einerseits durch Streitigkeiten über verschiedene Arten der Behandlung des Elektronenspins in der Schrödinger- bzw. Dirac-Gleichung, andererseits durch die Verbesserung der Rechengenauigkeit bei der Lösung der Dirac-Gleichung aus. Die erste relativistische Berechnung atomarer Strukturen von Grant [6] und etwas umfassendere Rechnungen von Desclaux [7] markieren einen Meilenstein, weil sie die erste quantitative Grundlage für die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen relativistischer Bewegung eines Elektrons in einem Element und den chemischen und physikalischen Eigenschaften dieses Elements schaffen.

Im Grunde genommen war sich Dirac der Unterschiede zwischen der Berechnung der Elektronenstruktur im Rahmen seiner Theorie und einer nichtrelativistischen Behandlung bewusst. Er unterschätzte jedoch die Bedeutung des relativistischen Beitrags auf chemisch relevante Phänomene ganz erheblich. Mittlerweile wurden relativistische Rechnungen der Elektronenstruktur für alle Atome durchgeführt. Sie zeigen, dass der Unterschied deutlich und keineswegs vernachlässigbar ist. Die Konsequenzen relativistischer Effekte für die Chemie sind von Grant [6], Pyykkö und Desclaux [7] ausführlich diskutiert worden. Die theoretische Behandlung relativistischer Effekte ist in der Literatur gut dokumentiert und in mehreren Aufsätzen [8-15] und Monographien [16-21] umfassend dargestellt.

Man unterscheidet direkte und indirekte relativistische Effekte. Zu den direkten Effekten gehört erstens die Spin-Bahn-Aufspaltung der Orbitale mit der Quantenzahl $l > 0$ in Zustände mit der Quantenzahl $j = l \pm 1/2$ (zum Beispiel das p-Orbital wird in $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Orbitale aufgespalten) und zweitens die Kontraktion der s- und p-Orbitale. Sie haben in der Nähe des Kerns eine hohe Elektronendichte und demzufolge eine hohe kinetische Energiedichte, was sich im Einklang mit der Einstein'schen Relativitätstheorie in der Massenzunahme und der Kontraktion des Orbitalradius äußert. Bei den f- und d-Orbitalen wirkt sich die Relativistik weniger aus, da sie am Kern eine geringere Elektronendichte und Geschwindigkeit haben. Im Gegenteil, auf Grund der effektiveren Abschirmung der kontrahierten s- und p-Orbitale wird als indirekter relativistischer Effekt eine Expansion festgestellt.

Relativistische quantenmechanische Rechnungen sind vor allem an Schweratomsystemen, immer noch ziemlich aufwendig. Deshalb werden signifikante Näherungen in Kauf genommen werden, die unter Umständen die Aussagekraft solcher Rechnungen verringern. Deswegen sind experimentelle Belege für die Wirkung relativistischer Effekte auf die chemische Bindung von besonderer Bedeutung [22].

Für Gold ist der experimentelle Nachweis dieser Effekte eindrucksvoll geführt. So weist es mit 2,31 eV [23] die höchste Elektronenaffinität aller Metalle auf und nähert sich in dieser Beziehung den Werten der Halogene an (vgl. I: 3,06 eV [23]). Die Gitterkonstante von Gold ($a = 4,078 \text{ \AA}$ [24]) ist kleiner als die seines leichteren Homologen Silber ($a = 4,086 \text{ \AA}$ [24]). Noch ausgeprägter ist die Inversion bei den kovalenten Atomradien in 2-fach koordinierten ligandenstabilisierten Verbindungen ($r(\text{Au}^+) = 1,25 \text{ \AA}$; $r(\text{Ag}^+) = 1,33 \text{ \AA}$) [25].

Eines der eindrucksvollsten Beispiele für die relativistische Stabilisierung des 6s-Orbitals von Gold ist die Existenz einer salzartigen Verbindung Cs^+Au^- . Den ersten Hinweis für die Bildung dieser Verbindung erhielten Biltz und Weibke im Jahr 1938. Bei ihren Untersuchungen des Phasendiagramms von Cäsium und Gold beobachteten sie bei einem Atomverhältnis von 1:1 das Auftreten orangeroter Kristalle [26]. Im weiteren Verlauf ihrer Arbeiten stellten sie fest, dass bei Bildung dieser Phase aus den Elementen eine signifikante Volumenverkleinerung zu beobachten ist. Etwas später wurden diese Beobachtungen von Sommer bestätigt: in seinen Experimenten (Verdampfen von Alkalimetallen auf Gold) stellte er die Bildung einer transparenten Legierung CsAu fest [27]. CsAu kristallisiert im CsCl-Strukturtyp [28-30]. Die Messungen der optischen Absorption [28] sowie der Photoemission [31-34] und der Photoelektronenspektren [35] zeigen eine ausgeprägte Bandlücke von 2,6 eV. Die Zuordnung der Oxidationstufe -1 zu Gold in CsAu wurde mittels ESCA- [36], Mößbauer- [35, 37, 38] und XANES- [39, 40] Untersuchungen abschließend abgesichert. In Übereinstimmung mit den ionischen Eigenschaften von CsAu deutet die Analyse von ^{133}Cs -NMR-Spektren auf das Vorliegen lokalisierter Elektronen hin [41-43]. Im Einklang mit den experimentellen Befunden, resultiert auch aus Bandstrukturrechnungen eine deutliche Bandlücke, die damit ebenfalls einen Ladungstransfer von Cäsium auf Gold belegen, unabhängig von der Art der Rechnung [44-52]. Es ist auch interessant zu erwähnen, dass nach theoretischen Untersuchungen CsAu ohne relativistische Kontraktion der 6s-Orbitale metallisch leitend wäre [47]. Das ionische Bindungsverhalten von CsAu kommt auch in Schmelzen [42, 43, 53-57] zum Ausdruck. Schließlich wurde auch die ungewöhnlich hohe Bindungsenergie des CsAu-Moleküls in der Gasphase auf einen ionischen Charakter der Cs–Au-Bindung zurückgeführt [58-60].

Das ideale Bild des reinen Ionenkristalls wird allerdings durch einige Literaturberichte getrübt. So wurde von einer signifikanten beidseitigen Fehlordnung [29], von einer schwarzen

Farbe [30], und von hohen absoluten Werten oder einem positiven Gradienten der elektrischen Leitfähigkeit [28, 53, 61, 62] berichtet. Bei der Analyse der magnetischen Suszeptibilität von CsAu wurden sogar kovalente Beiträge zur chemischen Bindung in Betracht gezogen [63].

Einen eindeutigen Nachweis für das Vorliegen von Aurid-Ionen als integrale Einheiten konnten nur Transportexperimente liefern. Mit diesem Ziel wurde die Interdiffusion binärer Auride mit den entsprechenden Alkalimetallmonooxiden untersucht. Die Entstehung eines neuen ternären Auridoxides (Cs_3AuO) bei Temperaturen unterhalb der Schmelzpunkte der eingesetzten Edukte hat alle Zweifel an der Existenz von stabilen Aurid-Ionen ausgeräumt [39]: Zwei halbleitende Edukte mit großen Bandlücken (Cs_2O : 1,9 eV [64], CsAu: 2,6 eV [28]) bilden bei ihrer Reaktion ein weiteres halbleitendes Produkt (Cs_3AuO : 2,35 eV [65]), was auf eine Lokalisierung aller Elektronen hindeutet. Cs_3AuO wird hierbei als gelborangefarbene, transparente Kristalle erhalten und kristallisiert im hexagonalen anti-Perowskit-Gitter. Über analoge Synthesewege sind auch K_3AuO und Rb_3AuO zugänglich [40, 66]. Im Gegensatz zu Cs_3AuO sind jedoch die Kalium- und Rubidium-Verbindungen opak und kristallisieren im idealen kubischen Perowskit-Typ. Neben Einzelheiten der Kristallstruktur wie z.B. den Bindungslängen [67] stützen auch Au-L_{III}- und -L_I-XANES-Messungen die Beschreibung von Cäsiumauridoxid als ionisches Salz (Cs^+)₃Au⁻O²⁻ [40, 66]. Interessant ist auch, dass ternäre Alkalimetallhalogenidoxide M_3XO (M = K, Rb, Cs; X = Br, I) isotyp kristallisieren, was eine ausgeprägte kristallchemische Ähnlichkeit von Aurid- und Bromid- bzw. Iodid-Ionen aufzeigt [68]. Deshalb kann Gold als Pseudohalogen angesehen werden. Weitere Parallelen des Aurid-Ions zu den Halogenid-Ionen kommen in der vollständigen Mischbarkeit von CsBr bzw. CsI und CsAu zum Ausdruck [69, 70]. Wie Halogene disproportioniert auch Gold bemerkenswerterweise baseninduziert zu Au^+ und Au^- [71, 72]. Dabei entstehen die Alkalimetallauridoxoaurate(I) $[\text{CsAu}^-]_4[\text{Cs}_3\text{Au}^+\text{O}_2]$ und $[\text{RbAu}^-]_2[\text{Rb}_3\text{Au}^+\text{O}_2]$. Das Vorliegen von Gold in diesen Verbindungen in zwei verschiedenen Oxidationsstufen wurde mittels Mößbauer-Spektroskopie eindeutig belegt [73].

Die Mobilität von Auridionen wurde ferner in polaren Elektrolyten untersucht. CsAu löst sich in flüssigem Ammoniak, wobei die entstehende Lösung schwachgelb gefärbt ist [73]. Ähnliche Lösungen werden durch eine direkte Zugabe von Gold zu der Lösung von Cäsium in flüssigem NH_3 oder Ethylendiamin erhalten [74-76]. Die durch elektrolytische Dissoziation entstehenden Aurid-Ionen können in weitere chemische Reaktionen eintreten. Bietet man etwa Liganden wie z.B. [2,2,2]-Cryptand an, so bildet sich ein weißer Niederschlag von (2,2,2-crypt-M⁺)Au⁻ [38, 77]. Die Elektronenkonfiguration $5d^{10}6s^2$ von Gold wurde hierbei durch Mößbauer-Spektroskopie nachgewiesen [38]. In einer Lösung von CsAu in flüssigem NH_3 können auch Cs^+ -Kationen durch $[\text{NMe}_4]^+$ -Kationen mittels Metathesereaktion ausgetauscht werden. Dabei entstehen farblose transparente Kristalle von $[\text{NMe}_4]^+\text{Au}^-$ – einem salzartigen Festkörper, der

isotyp zu Tetramethylammoniumbromid kristallisiert [78]. Daher kann Tertamethylammoniumaurid als ein weiteres starkes Indiz für die kristallchemische Ähnlichkeit zwischen von Bromid- und Aurid-Ionen bewertet werden. Nach derzeitigem Kenntnisstand handelt es sich dabei um die Verbindung mit dem größten Abstand zwischen benachbarten Aurid-Ionen.

Läßt man aus Lösungen von CsAu in Ammoniak das Solvens langsam abdampfen, so fallen die Kristalle von CsAu nicht direkt aus, sondern es bildet sich zunächst ein kristallines Präzipitat $\text{CsAu}\cdot\text{NH}_3$ [73, 79], dessen tiefblaue Farbe der Farbe von verdünnten Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak sehr ähnlich ist. Die Mößbauer-Spektroskopie zeigt, dass Gold im Vergleich zu Cäsiumaurid hier in einem etwas weniger negativen Valenzzustand vorliegt [73]. Die ^{133}Cs -NMR-Spektren von $\text{CsAu}\cdot\text{NH}_3$ zeigen eine asymmetrisch verbreiterte Linie und eine Abhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsrate von der Frequenz [80]. Ein solches Verhalten, kann mit einem partiellen Ladungsübertrag von Gold auf das an Cs^+ koordinierte Ammoniak gut erklärt werden.

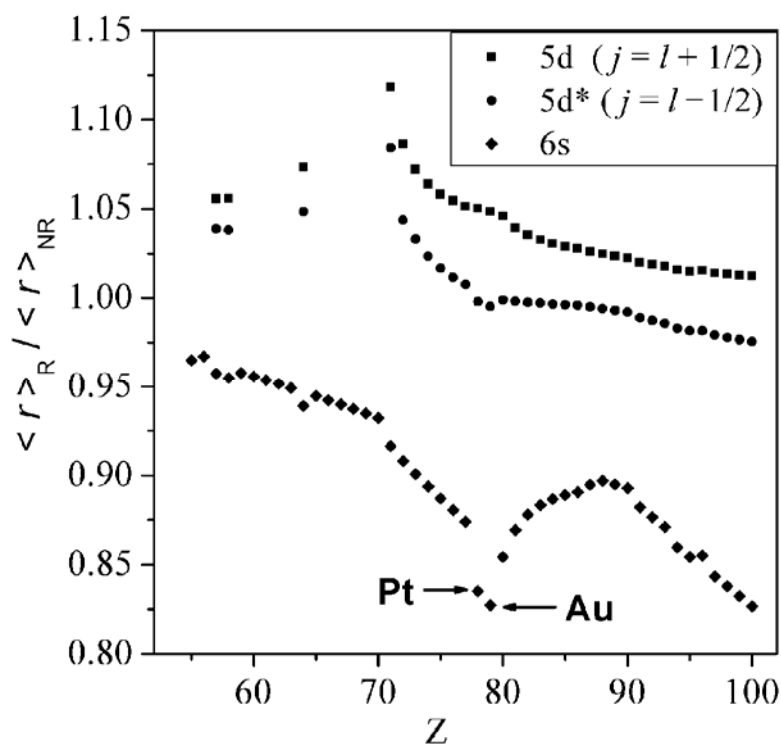


Abbildung 1: Die relativistisch bedingte Kontraktion des 6s-Orbitals und die Ausdehnung der 5d-, 5d*-Orbitale für die Elemente mit Z von 55 bis 100 nach Rechnungen von Desclaux [7].

Diese kurzgefaßte Zusammenstellung bisheriger Ergebnisse zeigt auf, dass im Falle von Gold die relativistisch bedingte Kontraktion und Stabilisierung des 6s-Orbitals sowie die Destabilisierung der 5d-Orbitale (indirekter relativistischer Effekt [9, 81]) zu einer ganzen Reihe einzigartiger, ja exotischer Phänomene führt. Daher drängt sich die Frage geradezu auf, ob Gold

das einzige Element ist, bei dem der Einfluß “relativistischer Effekte” sich so ausgeprägt in den chemischen Eigenschaften niederschlägt. Hält man Ausschau nach weiteren Kandidaten, so bietet sich zumindest auf der Grundlage der vorliegenden Berechnungen der Elektronenstruktur [7, 81] der Elemente das dem Gold benachbarte Platin an (Abbildung 1).

Nach dem Gold ist Platin das Metall mit der zweitgrößten Elektronenaffinität (2,13 eV [23]). Bemerkenswerterweise übersteigt die Elektronenaffinität von Platin diejenige von Schwefel (Abbildung 2), das mit 2,08 eV [23] den höchsten Wert in der Gruppe der Chalkogene erreicht und als typisches Nichtmetall bereitwillig zweifach geladene Anionen bildet. Daher bestehen Aussichten, Verbindungen mit Pt^{2-} -Anionen, analog zu Chalkogeniden, synthetisieren zu können. Am ehesten bieten sich für dieses Unterfangen binäre Systeme von Platin mit elektropositiven Elementen wie Alkalimetalle oder Barium an.

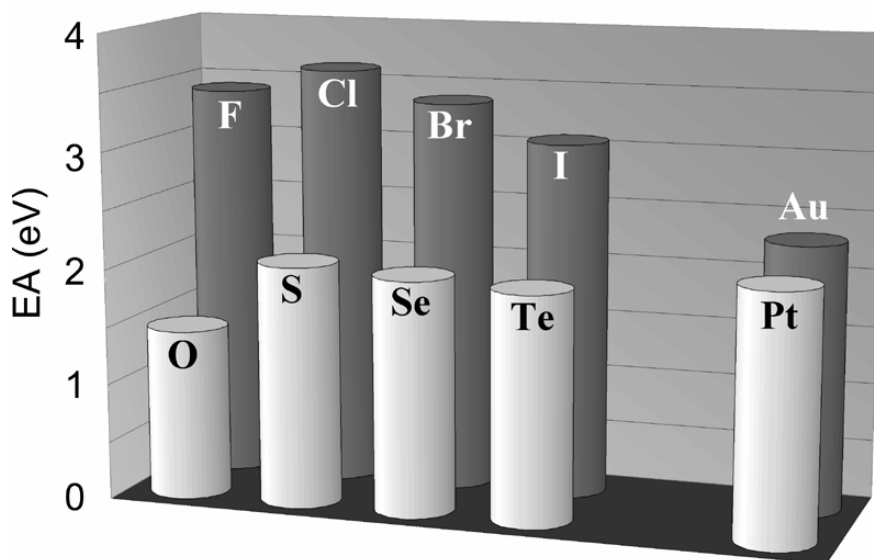


Abbildung 2: Elektronenaffinitäten von ausgewählten Elementen [23].

In den bisher diskutierten Fällen ist eine eindeutige Trennung relativistischer Effekte von konventionellen Orbitaleffekten nicht möglich: die Valenzelektronen der Übergangsmetalle der 6. Periode sind durch die aufgefüllte 4f-Schale effektiv weniger abgeschirmt und dementsprechend stärker vom Kern angezogen als die Valenzelektronen ihrer leichten Homologen. Dieser Effekt ist als die “Lanthanoid-Kontraktion“ bekannt und spiegelt sich auch in der Tatsache wieder, dass das 6s-Orbital der Elemente, die im PSE auf Quecksilber folgen und deren 6p-Orbitale aufgefüllt werden, wieder expandiert. Dieser Tendenzwechsel kann ausschließlich den konventionellen Orbitaleffekten, genauer der stärkeren Abschirmung der Kernladung durch p-Elektronen im Vergleich zu d- und f-Elektronen, zugeschrieben werden. In einigen theoretischen Arbeiten wurde das Verhältnis der Einflüsse des relativistischen und des 4f-Abschirmungseffekt für die Elemente

der 6. Periode zu 2:1 [242] bis 1:1 [243], je nach verwendeter Methode, berechnet. Damit ist auch eine ähnliche Chemie denkbar, selbst wenn sich die Elektronen nichtrelativistisch bewegen würden.

Eindeutig von relativistischen Effekten kann gesprochen werden, wenn die Spin-Bahn-Kopplung eine Rolle spielt. Eine seiner Konsequenzen ist die Aufhebung der Entartung der p-Orbitale, und damit ihre Aufspaltung in $p_{1/2}$ - und $p_{3/2}$ -Unterschalen [3, 4], wobei die $p_{1/2}$ -Unterschale energetisch abgesenkt ist. Daher scheint die Realisierung eines geschlossenen Grundzustands $(p_{1/2})^2$ vorstellbar. Ein solches Szenarium kann bereits von den Atomspektren [82] und den ersten Ionisierungspotentialen abgeleitet werden (Abbildung 3). Normalerweise ist der Höchstwert der ersten Ionisierungspotentiale bei den Elementen der 15. Gruppe (halbbesetzte p-Schalen) zu erwarten. Das trifft bis zu den Elementen der 5. Periode zu, während innerhalb der 6. Periode das Element Blei, dessen Grundterm sich von der Konfiguration $(p_{1/2})^2$ ableitet, einen höheren Wert für das erste Ionisierungspotential als Bismut ($6p^3$) aufweist. Das Tl^- -Anion scheint daher ein guter Kandidat für die Realisierung einer solchen Elektronenkonfiguration zu sein: ein diamagnetisches isoliertes Tl^- -Anion wäre nur auf der Basis der Relativitätstheorie zu verstehen. Da alle bisher bekannte binäre Alkalimetallthallide aus Thallium-Clustern bestehen [83], sollte im Rahmen dieser Dissertation versucht werden, die Thalliumatome zu separieren, um isolierte diamagnetische Tl^- -Anionen herzustellen. In diesem Zusammenhang sollten ternäre Alkalimetall-Thallium-Sauerstoff-Systeme untersucht werden.

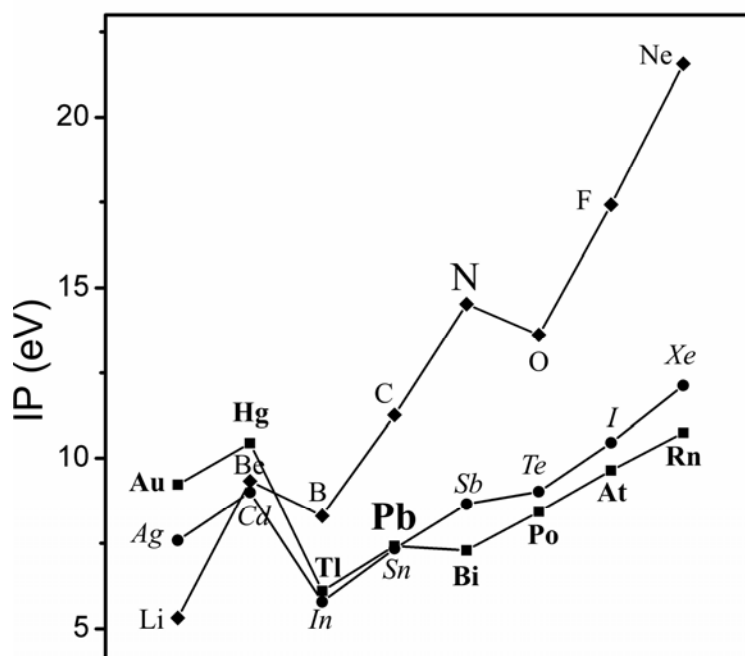


Abbildung 3: Die ersten Ionisierungspotentiale einiger ausgewählter Elemente [84]. Rauten/Standardschrift, Kreise/Kursivschrift und Quadrate/Fettschrift entsprechen jeweils der 2., 5. und 6. Periode.

Im Mittelpunkt dieser Dissertation steht die Synthese neuer Verbindungen, die den beiden genannten Problemkreisen zugeordnet werden können. Die Strukturen neu erhaltener Phasen sollten dann aufgeklärt und die Bindungsverhältnisse und Bandstrukturen mittels quantenmechanischen Rechnungen untersucht werden. Die Charakterisierung der Verbindungen mit verschiedenen physikalischen Methoden sollte eine Überprüfung ermöglichen, ob die auf Theorie beruhenden Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse mit experimentellen Daten in Einklang sind.

II. Allgemeiner Teil

1 Apparaturen und Arbeitstechniken

1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Beim Umgang mit extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wie den Alkalimetallen, dem schweren Erdalkalimetall Barium sowie den im Rahmen dieser Arbeit behandelten intermetallischen Verbindungen und Oxothalliden sind geeignete Schutzmaßnahmen erforderlich. Deswegen wurden solche Substanzen nach der Schlenktechnik an einer Vakuum-Schutzgasanlage oder in einem Handschuhkasten gehandhabt.

1.1.1 Vakuum-Schutzgasanlage

Die Vakuum-Schutzgasanlage besteht aus der Gasreinigungsanlage für Argon, einer Gasstrecke, die mit Argon geflutet werden kann, einer Vakuumstrecke und aus einem Verteiler, an den die jeweiligen Arbeitsapparaturen angeschlossen werden.

Das Argon (5.0; Tieftemperaturservice, Max-Planck-Institute Stuttgart) wird über eine Kupferleitung in einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler zwecks Durchflusskontrolle und von dort aus durch vier Trockentürme geleitet, die nacheinander Blaugel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb (Porenweite 3 Å) und Phosphorpentoxid auf einem inerten Trägermaterial (Sicapent, Fa. Merck) enthalten. Diese Anordnung entfernt Feuchtigkeitsspuren aus dem Schutzgas Argon.

Der Vakuum-Strang der in Abbildung 4 dargestellten Apparatur aus Duranglas ist an eine Drehschieberölpumpe (Typ RD 4, Fa. Vacuumbrand) angeschlossen. Die Güte des Vakuums wird durch ein Pirani-Manometer (Thermovac TM 20, Fa. Leybold) mit dem Meßbereich 10^{-3} – 10^3 mbar kontrolliert. Zur Suche von Undichtigkeiten in Glasgeräten wird ein Hochfrequenzvakuumprüfer (VP 201, Fa. G. Lauer) eingesetzt. Apparaturen, die mit einem der Abgriffe über Glasspiralen und Glaswinkel verbunden sind, können evakuiert werden und mit Schutzgas, das die Gasreinigungsanlage passiert hat, wieder geflutet werden. Die Schliffverbindungen werden mit Siliconfett (Fa. Wacker) abgedichtet. Vor dem Gebrauch werden die benötigten Geräte mit der Flamme eines Erdgasbrenners bei Anlegen eines Vakuums und bei zwischenzeitlichem Spülen mit Argon gründlich ausgeheizt.

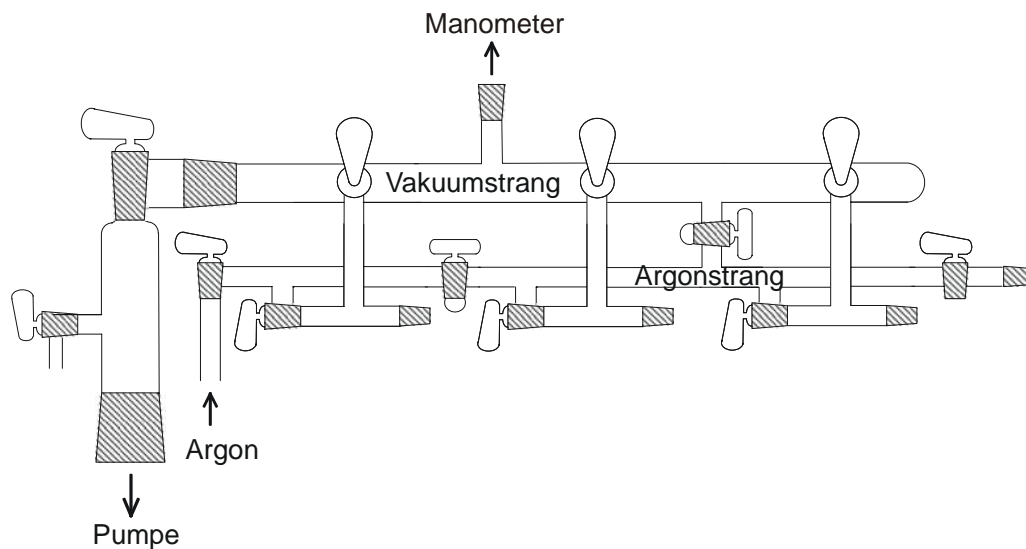


Abbildung 4: Vakuum-Schutzgasanlage.

Die Arbeiten unter Inertbedingungen werden in Standardumfüllapparaturen (Abbildung 5) oder Oxidationsrohren (Abbildung 6A) durchgeführt, die auf der von Schlenk [85] entwickelten Technik zur Handhabung empfindlicher Substanzen basieren. Die Apparaturen ermöglichen die Homogenisierung von Substanzen unter Zuhilfenahme ausgeheizter Glasstäbe, Portionierung durch Einschmelzen in Glasampullen (5–10 mm Durchmesser) (s. a in Abbildung 5). Daneben besteht die Möglichkeit, Glaskapillaren für Röntgenaufnahmen zu füllen (s. b in Abbildung 5). Alle Arbeiten werden an geöffneten Apparaturen unter strömendem Argon durchgeführt.

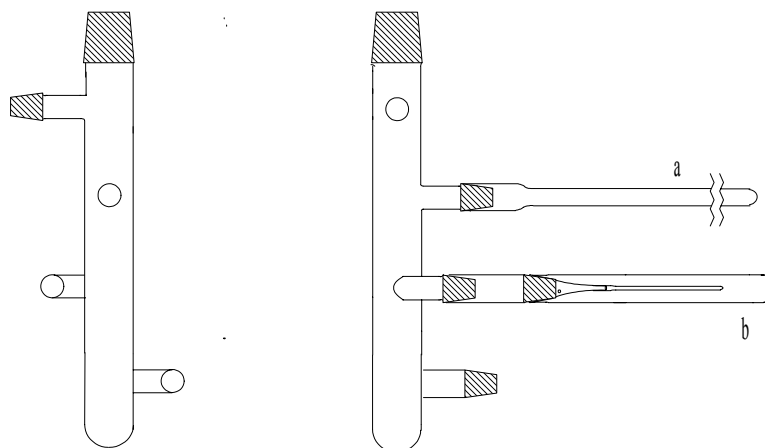
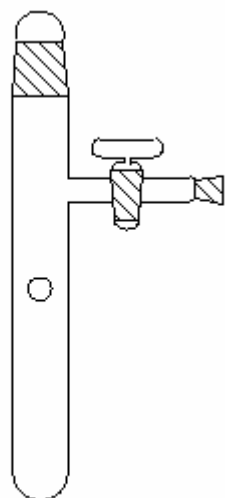


Abbildung 5: Umfüllapparatur (obere Schliffe: NS 29, übrige Schliffe: NS 14,5).

Sollen Edukte getrocknet werden, benutzt man das in Abbildung 6A skizzierte Oxidationsrohr.

A



B

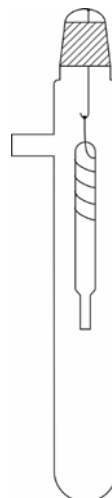


Abbildung 6: **A** Oxidationsrohr (Länge etwa 40 cm, Durchmesser etwa 3 cm); **B** Apparatur zum Wiegen von Alkalimetallen.

1.1.2 Handschuhkasten

Arbeitsgänge, die nicht an der Vakuum-Schutzgasanlage durchführbar sind, wie zum Beispiel das Anfertigen von Preßlingen, lassen sich meist in einem Handschuhkasten bewältigen. Zur Verfügung stand der Handschuhkasten MB 150B-G-II (Fa. M. Braun, gefüllt mit Argon). Die Reinigung des Schutzgases erfolgt durch Umwälzen über Molekularsieb und einen Kupferkontakt. Die Güte des Schutzgases läßt sich über Gasanalysatoren beurteilen. Der Wasser- und der Sauerstoffgehalt sollten unter 0,1 ppm liegen. Das Ein- und Ausbringen der Geräte und Substanzen erfolgt über eine evakuierbare Schleuse.

1.2 Reaktionsgefäße

Bis zu Temperaturen von ca. 200 °C verhält sich Duran gegenüber Alkalimetallen über lange Zeiträume inert und wurde daher als Behältermaterial eingesetzt. Gefäße aus Duran wurden vor Gebrauch im dynamischen Vakuum ($\sim 10^{-3}$ mbar) mit der Flamme ausgeheizt.

Tantal widersteht Alkalimetallen bis etwa 700 °C und Barium bis 1200 °C. Tantalgefäße werden vor der Benutzung zuerst mit verdünnter HF-Säure (5%), dann mit Wasser gereinigt, getrocknet, im dynamischen Hochvakuum auf 1100 °C erhitzt und bei dieser Temperatur ca. 12 Stunden getempert. Die so behandelten Tantalampullen mit den Reaktionansätzen werden in einer speziellen Anlage (Abbildung 7) unter Argon gasdicht verschweißt und in Duran (bei

Temperaturen $< 500\text{ °C}$) oder Quarzglasampullen (Temperaturen $> 500\text{ °C}$) unter Schutzgas eingeschmolzen.

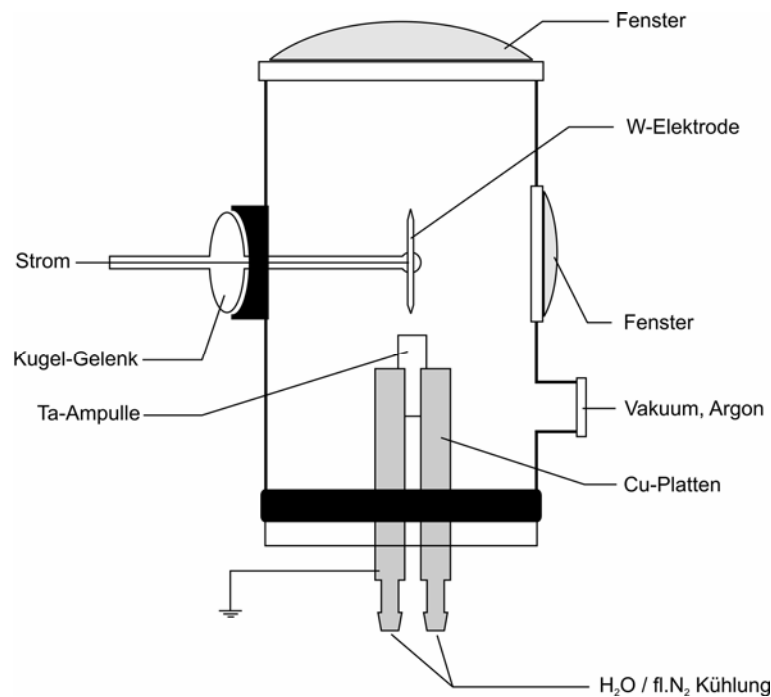


Abbildung 7: Apparatur zum Verschweißen von Ta-Ampullen.

1.3 Handhabung von Alkalimetallen

Der Umgang mit Alkalimetallen erfordert wegen der hohen Luftempfindlichkeit, der großen Duktilität und vor allem wegen der geringen Schmelzpunkte besondere Arbeitstechniken. Die Ampullen mit Alkalimetall wird mit einem Kupferdraht umwickelt, der am oberen Ende zu einer Öse gedreht ist. Im Argongegenstrom wird die Ampulle über dem Arbeitsgefäß geöffnet, am Kupferdraht in das Gefäß eingelassen und dieser am oberen Ende in den Haken der Schliffkappe eingehängt. Nachdem die Kappe mit Argon durchgespült worden ist, wird sie fest aufgesetzt und die Apparatur (Abbildung 6B) evakuiert. Nach Fluten der Apparatur mit Argon wird das Alkalimetall von oben nach unten durch Fächeln mit der blauen Erdgasbrennerflamme gleichmäßig aufgeschmolzen. Wird nun vorsichtig evakuiert, so wird das Alkalimetall langsam durch das expandierende Schutzgas in der Ampulle in die Glasapparatur gedrückt. Im Argongegenstrom wird anschließend die leere Ampulle entfernt.

1.4 Präparation der Einkristalle

Die Präparation der Einkristallen für röntgenographische Zwecke von extrem lüftempfindlichen Substanzen wie z. B. Cs_2Pt geschieht in einer speziellen Einkristallsuchapparatur (Abb. 8), welche aus einem langen Suchrohr mit zwei Reihen zu je drei Kapillaransätzen im Winkel von 90° besteht.

Das Suchrohr wird mit Substanz über ein glasiertes Porzellanschiffchen beschickt, in das im Argongegenstrom eine Ampulle mit Kristallen entleert worden ist. Geeignete Kristalle werden unter einem Stereomikroskop ausgewählt, mit einer Präpariernadel aufgenommen und zu einem der trichterförmigen Kapillaransätze transportiert. Die am Kapillaransatz mit Parafilm befestigten Lindemann-Kapillaren (Hilgenberg, Malsfeld) sind vor der Verwendung mit Königswasser, dann mit destilliertem Wasser und Ethanol gespült und bei 120°C über Nacht im dynamischen Vakuum ausgeheizt. Damit ein Kristall an einer Stelle fest verkeilen kann, wird eine dünnere ausgezogene Kapillare ($\varnothing_a = 0,1\text{ mm}$) in eine dickere Kapillare ($\varnothing_a = 0,2\text{ mm}$) eingesteckt und mit ihm an einem Ende zusammengeschmolzen (Abbildung 8). Die gefüllten Kapillaren werden nach Abnehmen der Schutzhüllen mit einem kleinen Handbrenner abgeschmolzen.

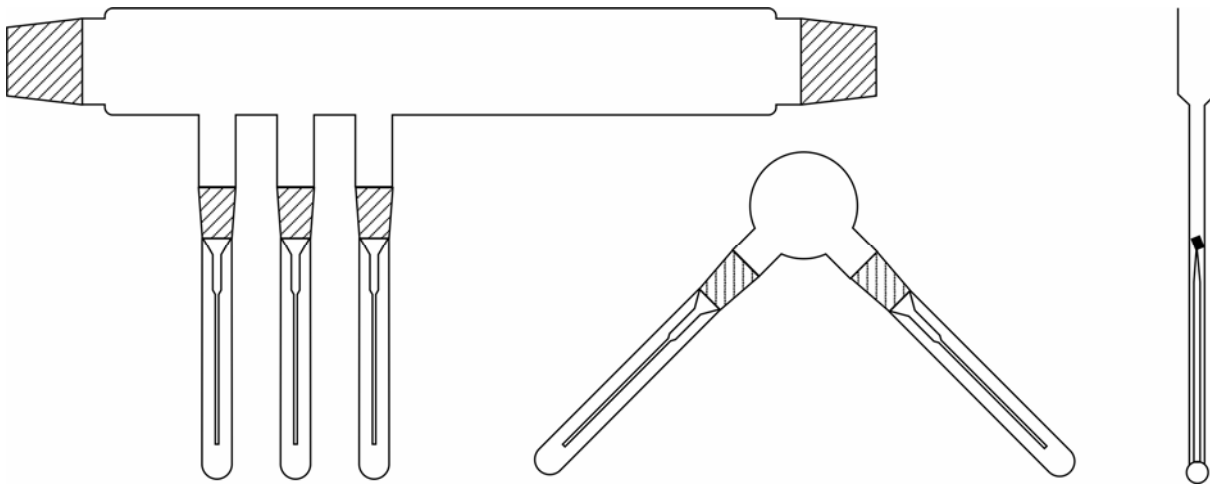


Abbildung 8: Einkristallsuchapparatur.

Darüber hinaus ermöglicht eine Glovebox mit einem in die Sichtscheibe eingelassenem Mikroskop die Kristallpräparation zur Einkristallröntgenstrukturanalyse. Hierzu werden geeignete Kristalle ausgewählt und mit einer Präpariernadel in eine Lindemannkapillare entsprechender Größe geschoben. Die gefüllte Kapillare wird direkt in der Glovebox an einem widerstandsgeheizten Platindraht abgeschmolzen.

1.5 Hochtemperatureinrichtungen

Das Erreichen von Temperaturen bis 1100 °C gestatten Widerstands-Röhrenöfen mit Kanthal-Drahtwicklung (Fa. Reetz). Sie werden von Steuereinheiten (Fa. Eurotherm) geregelt, wobei die Temperaturüberwachung mit Ni-CrNi-Thermoelementen erfolgt.

2 Analysenmethoden

2.1 Chemische Analyse und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

2.1.1 Metall-Bestimmung

Die quantitative Analyse der Metalle erfolgt mit Hilfe der Atomemissionspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES = Inductive Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer; Vista Pro, Varian, Darmstadt). Die Proben werden unter Schutzgas in einen Nickeltiegel (ca. 10–15 mg) eingewogen. Die Substanz wird in einer Teflonbombe mit einer HCl/HNO₃ – Mischung bei 700 °C aufgeschlossen und die Lösung als Aerosol mit Argon als Trägergas in die Plasmafackel (6000–10000 °C) eingeblasen.

2.1.2 Wasserstoff-Bestimmung

In einem Korundschiffchen wird ein Gemenge aus der zu untersuchenden Substanz und V₂O₅ im Sauerstoff verbrannt [86] und das entstandene Wasser pulscoulometrisch nach der Karl-Fischer-Methode [87] bestimmt (Coulometer 652 KF, Fa. Metrohm). Alkalimetallhaltige Proben können nicht analysiert werden, da MOH unter diesen Bedingungen flüchtig ist.

2.1.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Verwendet wird ein im Elektronenmikroskop integriertes EDX-System (EDX = Energy Dispersive X-Ray Analysis) von EDAX (EDAX, Traunstein-Neuhof) mit S-UTW-Si(Li)-Detektor (S-UTW = Super Ultra Thin Window, Polymerfenster, aktive Detektorfläche von 10 mm²). Die Eigenabsorption dieses Detektorfensters erlaubt einen Nachweis bis zur Ordnungszahl Z = 5 (Bor). Die qualitative und quantitative Auswertung des Energiespektrums (Auflösung <135 eV für Mn- K_{α} / 1000 cps bzw. 65 eV für C) erfolgt mit dem Programmsystem Phoenix (EDAX, Traunstein-

Neudorf). Die luftempfindliche Proben werden in einer Glovebox präpariert und in einer Transferschleuse unter Schutzgas an das Elektronenmikroskop angeschlossen.

2.2 Röntgenbeugung an Pulvern

2.2.1 Laborpulverdiffraktometer

Für die röntgenographischen Untersuchungen an Pulvern werden zwei automatische Pulverdiffraktometer (STADI-P, Fa. Stoe) mit fokussierendem Germaniumeinkristall-monochromator und Debye-Scherrer-Geometrie verwendet.

Ein Gerät ist mit einer Kupferanode ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) ausgerüstet und besitzt drei Detektoren mit verschiedener Auflösung und Winkelbereichen: gebogener PSD1 (Position Sensitive Detector), Winkelbereich 35° , Auflösung $\Delta 2\theta = 0,15^\circ$), linearer PSD2 (Winkelbereich 6° , Auflösung $\Delta 2\theta = 0,08^\circ$) und IP-PSD (Image Plate Position Sensitive Detector, Winkelbereich 140° , Auflösung $\Delta 2\theta = 0,10^\circ$). Wegen der höheren Intensitäten bei gleicher Meßzeit eignen sich PSD1 und IP-PSD besonders für schnelle Routinemessungen, d.h. für die Phasenanalyse der Proben. Der PSD 2 wird für Präzisionsmessungen eingesetzt.

Das zweite Gerät ist mit einer Molybdänanode ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) ausgerüstet und besitzt einen linearen Detektor. Dieses Gerät wird für Röntgenbeugung an Pulvern verwendet, die stark strahlabsorbierende Elemente (z. B. Barium) erhalten. An dem Gerät besteht auch Möglichkeit temperaturabhängige ($25 \text{ }^\circ\text{C} < T(\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}) < 500 \text{ }^\circ\text{C}$) Beugungsaufnahmen aufzuzeichnen.

Elementares Silicium dient als externer Standard für die Korrektur der Meßwerte bezüglich des 2θ -Nullpunktes. Die Aufnahme und Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgt rechnergestützt durch die Stoe-STADI-P-Software [88]. Die Identifizierung von Produkten erfolgt durch Vergleich mit bekannten Substanzen, deren kristallographische Daten in Datenbanken (z.B. PCPDFWIN [89]) niedergelegt sind.

Luftempfindliche Proben werden unter Argon in Markröhrchen ($\varnothing_a = 0,2 \text{ mm}$, Glas Nr. 14, Fa. Hilgenberg) gefüllt, die durch Verschmelzen versiegelt werden.

2.2.2 Synchrotronmessungen

Im Gegensatz zu Laborgeräten weisen Synchrotronquellen eine hohe Intensität, hohe Kohärenz, geringe Divergenz und einen durchstimmbaren Wellenlängenbereich auf. Die damit verbundene höhere Auflösung erlaubt eine deutliche bessere Trennung benachbarter Reflexe auch

bei hohen Streuwinkeln. Gleichzeitig ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis um etwa Faktor 10 besser als bei einem Laborgerät, wodurch auch Reflexe mit geringer Intensität detektiert werden können.

Hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente wurden an der Beamline BM16/ID31 [90] der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Frankreich [91]) durchgeführt. Die Fokussierung des Strahls erfolgt mittels eines rhodiumbeschichteten Siliciumspiegels, die anschließende Monochromatisierung mit Hilfe eines Si(111)-Doppelmonochromators [90]. Die Größe des einfallenden Strahls wird durch einen Spalt [92] auf $2 \cdot 0,6 \text{ mm}^2$ begrenzt. Die Wellenlänge wird durch die Messung von Silizium als externen Standard bestimmt. Der gebeugte Strahl wird durch neun Ge(111)-Analysatorkristalle (Abstand von 2°) und neun Szintillationszähler gleichzeitig detektiert. Der Intensitätsabfall des Primärstrahls wird durch Normierung ausgeglichen.

2.2.3 Strukturlösung und -verfeinerung aus Pulverdaten

Beugungsuntersuchungen an Pulvern liefern eine eindimensionale Abbildung des reziproken Gitters. Aufgrund der begrenzten Auflösung der Detektoren geht bei der Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen häufig die Information über die Intensität der einzelnen Reflexe durch die Überlagerung benachbarter Reflexe verloren. Zusätzlich kommt es bei niedersymmetrischen Strukturen oder solchen mit großen Gitterkonstanten oft zu einer Überlagerung von nicht symmetrieäquivalenten Reflexen. Daher können Strukturverfeinerungsmethoden, die auf der Berechnung der Strukturparameter auf Grundlage gemessener, integrierter Intensitäten beruhen, im allgemeinen nicht zur Lösung komplexer Strukturen verwendet werden. Liegt jedoch ein Strukturmodell vor, so kann das Problem der Überlagerung von Reflexen durch eine von Rietveld entwickelte Methode [93, 94] umgegangen werden. Dieses Verfahren eignet sich sowohl für an Synchrotron als auch mit Labordiffraktometern gemessenen Daten. Hierbei gehen nicht die integrierten Intensitäten, sondern die einzelnen Datenpunkte der Messung in die Berechnung ein. Im ersten Schritt werden Gitterparameter, Profilparameter und Untergrundkoeffizienten nach der LeBail-Methode verfeinert [95]. Im zweiten Schritt werden Strukturparameter durch die Methode der kleinsten Quadrate so lange variiert, bis das berechnete Profil mit dem beobachteten Pulverdiffraktogramm möglichst genau übereinstimmt. In dieser Arbeit werden für die Rietveld-Verfeinerung der Röntgendaten die Programme FullProf [96], GSAS [97] und JANA2000 [98] eingesetzt. Zur graphischen Darstellung der erhaltenen Strukturinformationen werden die Programme Diamond [99] und Atoms [100] eingesetzt.

2.3 Röntgenbeugung an Einkristallen

2.3.1 Präzessions-Verfahren

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

2.3.2 Vier- und Dreikreisdiffraktometer

Für die Sammlung von Einkristallintensitäten stehen ein automatisches Vierkreisdiffraktometer mit Eulerwiegen-Geometrie (STADI4, Stoe), ein Dreikreisdiffraktometer mit CCD-Detektor (AXS, Bruker), sowie ein Stoe Imaging Plate (IPDSII) zur Verfügung. Eine Feinfokusröhre mit Molybdänanode ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) dient als Röntgenstrahlquelle. Die Monochromatisierung der Strahlung erfolgt mittels eines Graphitmonochromators. Die Diffraktometersteuerung sowie die Speicherung und Verarbeitung der Meßdaten erfolgt computergestützt [101].

Zur Strukturlösung wurden direkte Methoden angewandt (SHELXS-97 [102]). Mit den Programmen SHELXTL [103] und JANA2000 [98] erfolgte die Verfeinerung der ermittelten Strukturmodelle über das Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate.

2.4 Thermische Analyse

Die thermische Analyse umfaßt die Methoden, bei denen physikalische und/oder chemische Eigenschaften einer Substanz als Funktion der Temperatur gemessen werden. Im Rahmen dieser Arbeit kamen Thermogravimetrie (TG), Differenzthermoanalyse (DTA) und Wärmestromkalorimetrie (DSC, Differential Scanning Calorimetrie) zur Anwendung. Die gleichzeitige Aufnahme von Thermogravimetrie- und Differenzthermoanalysekurven wurden auf einem STA 429 Thermoanalysegerät (Fa. Netzsch) durchgeführt. Ein Wärmestromkalorimeter

(DSC 404, Fa. Netzsch) mit NiCr/NiCu-Thermoelement (Typ E, Trägergas Argon) wurde verwendet. Als Probenbehälter kamen zylindrische Korund- (DTA–TG, $\varnothing_a = 8$ mm, $l = 14$ mm) oder Platin/Rhodium-Tiegel (DSC, $\varnothing_a = 7$ mm, $l = 2,5$ mm) mit Deckeln zum Einsatz.

2.5 Elektrische Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit nach dem Van-der-Pauw-Verfahren [104, 105] wird die Probensubstanz fein verrieben und zu einem Preßling ($\varnothing = 6$ mm, $d = 1\text{--}2$ mm) geformt. Gemessen wird der Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur (5–300 K).

Die Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A aus Widerstandsmessungen an Pulverproben ist sehr fehlerbehaftet (Einfluß der Korngröße, bei luftempfindlichen Proben Gefahr der Oberflächenoxidation). Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit nur eine qualitative Einteilung der Substanzen in Isolatoren, Halbleitern und Metallen vorgenommen.

2.6 Diffuse Reflexionsspektroskopie

Hinweise auf die Bandstruktur von Feststoffen können mit optischen Methoden an polikristallinen Proben gewonnen werden. Für die Absorption von Licht durch die Anregung von Valenzelektronen muß $h \cdot \nu \geq E_g$ ($E_g =$ Bandlücke) sein. Im Rahmen dieser Dissertation wird die Bandlücke mittels diffuser Reflexion bestimmt. Die Messung erfolgt mit einem Perkin-Elmer Lambda 9 Spektrometer im Bereich $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 2500 \text{ nm}$. Die Proben werden als fein zerriebenes Pulver unter Schutzgas in flache gasdichte Quarzglasröhrchen gefüllt. Die optische Bandlücke wird durch den Schnittpunkt des extrapolierten Steilabstiegs mit der Verlängerung der Basislinie definiert. Die Umrechnung der Wellenlänge λ [nm] in die Energie E [eV] erfolgt durch die folgende Gleichung:

$$E = h \cdot c / \lambda$$

$h =$ Planck-Konstante [$4,136 \cdot 10^{-15}$ eV·s]

$c =$ Lichtgeschwindigkeit im Vakuum [$2,998 \cdot 10^8$ m·s $^{-1}$]

2.7 Messung magnetischer Eigenschaften

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität erfolgt mit einem SQUID-Magnetometer (SQUID = Superconducting Quantum Interferometer Device, MPMS 5.5, Fa. Quantum Design). Das Gerät erlaubt Untersuchungen im Temperaturbereich 1,7–800 K in homogenen Magnetfeldern bis 7 T. Die zerriebenen Proben (80–150 mg) werden

unter Helium in Ampullen aus hochreinem Quarzglas eingeschmolzen. Die Magnetisierung wird um Beiträge des Probenhalters korrigiert. Die Molsuszeptibilitätswerte in SI-Einheiten werden aus Werten der Magnetisierung durch folgende Gleichung erhalten:

$$\chi_m = 4\pi \cdot 10^{-6} MF / Hm$$

M = Magnetisierung [emu Oe]

F = Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]

H = Feldstärke [Oe]

m = Einwaage [g]

Spuren von ferromagnetischen Verunreinigungen können die Genauigkeit der Suszeptibilitätswerte stark beeinflussen. Dadurch hervorgerufene Verfälschungen der Meßergebnisse lassen sich rechnerisch eliminieren. Dazu muß die Suszeptibilität bei verschiedenen, ausreichend hohen Feldstärken gemessen werden, so dass die Verunreinigung magnetisch gesättigt wird. Man erhält die gesuchte Suszeptibilität $\chi_g(\infty)$ des von Verunreinigungen freien Stoffes, indem man

$$\chi_g(H) = \chi_g(\infty) + \sigma^S/H$$

gegen H^{-1} aufträgt und die im Idealfall erhaltenen Geraden bis $H^{-1} = 0$ verlängert (σ^S = spezifische magnetische Sättigung) [106]. Jedoch darf die Feldstärke nicht so weit gesteigert werden, dass auch die Suszeptibilität der zu untersuchenden Substanz in den Bereich der Sättigung gelangt, d.h., dass die Bedingung $(\mu B/k_B T) \ll 1$ nicht mehr erfüllt ist.

Die Werte der diamagnetischen Kernkorrekturen werden aus [107] genommen. Für Clusterverbindungen (wie z. B. $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$) muß auch eine diamagnetische Korrektur für die Larmor-Präzession der Elektronenpaare in den Clusterorbitalen (χ_L , [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cluster}^{-1}$]) berücksichtigt werden [108, 109]:

$$\chi_L = -4\pi \cdot 0.79 \cdot Z_i \cdot 10^{-12} (r_{\text{av}}/a_0)^2$$

Z_i = die Zahl der Gerüstelektronen des Clusters

r_{av} = der durchschnittliche Radius der Orbitale [\AA]

$a_0 = 0.529 \text{ \AA}$

Die Darstellung der Meßergebnisse in Form von Graphiken und die Anpassung der Daten durch verschiedene Modelle werden mit Hilfe des Programms Microcalc Origin [110] durchgeführt.

2.8 ESCA-Messungen

Die ESCA-Messungen (ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) erfolgen mit einem AXIS ULTRA Spektrometer (Kratos, UK, monochromatisierte Al-K_α-Strahlung, 1486.58 eV). Dafür wird die Probensubstanz fein verrieben und zu einem Preßling (∅ = 6 mm, d ~ 1 mm) geformt. Die Proben werden in einer Transferschleuse unter Schutzgas an das Spektrometer angeschlossen. Das Vakuum beträgt bei den Messungen etwa 3·10⁻⁹ Torr. Die Probenoberflächen werden durch Sputtern mit hochreinem Argon 5 Minuten lang gereinigt. Während des Sputterns werden keine Verschiebungen der Pt(4f)-Bindungsenergien beobachtet. Die Lage des C(1s)-Bandes (Bindungsenergie: 285.0 eV) dient dabei als interner Standard für die Korrektur der Meßwerte bezüglich der Fermi-Niveau-Verschiebung durch Probenbeladung. Das Linienprofil wird durch eine Voigt-Funktion angepasst.

3 Theoretische Rechnungen

Die quantenchemischen Rechnungen schaffen die Grundlage zum Verständnis der Eigenschaften gebundener Atome und gehören zu den unerläßlichen Ergänzungen der Experimente in der modernen Festkörperforschung.

3.1 Quantenmechanische Methoden

3.1.1 Extended-Hückel-Rechnungen

Die Extended-Hückel-Methode (EHM) ist eine der einfachsten semiempirischen Methoden zur quantenchemischen Beschreibung molekularer und periodischer Systeme. Sie wurde von Roald Hoffmann ursprünglich für Kohlenwasserstoffe und Borwasserstoffe entwickelt [247,248]. Der Basissatz ist ein minimaler Satz von atomaren Valenzorbitalen (im Gegensatz zu der Hückel-Methode werden hier außer den π-Elektronen auch die σ-Elektronen der Valenzschale berücksichtigt). In der EHM werden folgende Näherungen angenommen:

- 1) die Molekülorbitale werden als Linearkombinationen von Atomorbitalen betrachtet;

- 2) der Hamilton-Operator wird als die Summe von den Eielektronen-Termen dargestellt;
- 3) die Gesamtenergie wird als die Summe von den Eielektronen-Energien der besetzten Molekülorbitalen berechnet.

Eine der Stärken der EHM ist die gute qualitative Darstellung der Molekülorbitale.

3.1.2 Hartree-Fock-Rechnungen

Das Hartree-Fock- (HF) Verfahren ist eine bedeutende quantenchemische Methode zur näherungsweise Berechnung der Wellenfunktion und der Eigenwerte von Mehrelektronensystemen. Die Wellenfunktion wird als ein antisymmetrisches Produkt von Einteilchenfunktionen, der sogenannten Slater-Determinante angesetzt. Durch Einsetzen der Wellenfunktion in die Schrödinger-Gleichung erhält man die Gesamtenergie des Systems. Die Genauigkeit der Wellenfunktion und somit der Gesamtenergie hängt davon ab, welche Einteilchenfunktionen für die Slaterdeterminante verwendet werden und wieviel von diesen in sogenannten post-HF-Verfahren linear kombiniert werden. Würde man alle möglichen Slaterdeterminanten bei vollständigem Basissatz linear kombinieren (full CI, CI = Configuration Interaction), hätte man eine exakte Wellenfunktion und somit durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung die exakte Gesamtenergie des Mehrelektronensystems. Die Differenz zwischen exakter Energie und mit vollständiger Basis berechneter HF-Energie (HF-Limit) wird Korrelationsenergie genannt. Für eine periodische Struktur sind HF-Rechnungen allerdings aufwendig. Deswegen wird das HF-Verfahren für Festkörper weniger eingesetzt.

3.1.3 Dichte-Funktional-Theorie

Nach der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) wird die Gesamtenergie nicht anhand der Wellenfunktion sondern als ein Funktional der Elektronendichte berechnet. Dieser Ansatz ist aufgrund des Hohenberg-Kohn-Theorems [111] gerechtfertigt. Ausgehend von dem Lemma, dass die elektronische Ladungsdichte des Grundzustandes das „äußeren“ Potential und damit alle Aspekte der elektronischen Struktur eines Systems wechselwirkender Elektronen bestimmt, haben Hohenberg und Kohn bewiesen, dass die Grundzustandenergie wechselwirkender Elektronen ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte ist. Die Ladungsdichte ist eine Funktion von nur drei Variablen (zum Vergleich beim HF-Verfahren ist die Wellenfunktion ohne Berücksichtigung des Spins eine Funktion von $3N$ Variablen, N – Elektronenzahl). Im Jahr 1965 haben Kohn und Sham das Problem N wechselwirkender Elektronen auf N Gleichungen einzelner Teilchen zurückgeführt [112]. Nach Kohn und Sham bewegt sich jedes Elektron unabhängig von den anderen Elektronen,

welche sich aber alle in einem gemeinsamen "effektiven" Potential befinden. Dieses "effektive" Potential ist ein eindeutiges Funktional der Ladungsdichte, die aus der Summe der Einteilchendichten berechnet wird.

3.1.4 Auswahl von Basissätzen

Zur Beschreibung der HF- oder Kohn-Sham-Orbitale existieren zwei generelle Typen von Basissätzen – lokale Basissätze und ebene Wellen.

Beim ersten Ansatz werden die Orbitale gebundener Atome durch eine Linearkombination von Atomorbitalen approximiert. Als Basisfunktionen für die Atomorbitale werden Gaußfunktionen (oder ihre Linearkombinationen) mit oder ohne Pseudopotentialen verwendet. Natürlicherweise eignen sich die lokale Basissätze in erster Linie für Moleküle. Die Rechnung an Festkörpern ist mit lokalen Basissätzen aufwendig. Lokale Basissätze sind im Programm CRYSTAL-98 implementiert.

Für periodische Strukturen (Oberflächen oder Festkörper) bieten sich symmetrieadaptierte Basisfunktionen (ebene Wellen mit der Wellenlänge angepasst an die Translationssymmetrie eines Objektes) an. Allerdings kann die exponentielle Steigung der Elektronendichte an den Atomen und die Unstetigkeit am Kernort wegen des sinoidalen Charakters der ebenen Wellen nur mit sehr vielen Basisfunktionen beschrieben werden. Es gibt zwei Wege dieses Problem zu bewältigen.

Bei einem Verfahren setzt man an die Kernpositionen ein effektives Rumpfpotential (Pseudopotentiale, PP bzw. *effective core potential*, ECP), das alle Rumpfelektronen repräsentiert. Die Steigung der verbleibenden Valenzelektronendichte in der Nähe des Kerns ist geringer und läßt sich leichter durch ebene Wellen beschreiben. Der Rest der Elektronendichte, einschließlich der Valenzelektronen, wird durch ebene Wellen angepaßt. Ein Vorteil des PP-Codes liegt in der Vereinigung einer ziemlich hohen Genauigkeit mit der Möglichkeit relativ schnell hunderte von Atomen zu behandeln. Pseudopotentiale bieten auch eine elegante Möglichkeit zur Berücksichtigung relativistischer Effekte. Die Einteilung der Elektronen in Rumpf- und Valenzelektronen ist dabei willkürlich.

Beim zweiten Verfahren wird der Raum in nicht-überlappende Atomkugeln (Muffin-Tins, MT) und einen Zwischenraum (interstitieller Bereich) aufgeteilt. Als Basissatz für den Bereich innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln werden die Eigenfunktionen der Schrödinger-Gleichung mit dem jeweiligen sphärischen Potential verwendet. Außerhalb der Muffin-Tins variieren die Wellenfunktionen nicht mehr so stark und werden mittels ebener Wellen angenähert (Augmented Plane Wave). Das Problem dieses Verfahrens besteht in der Abhängigkeit des radialen Anteiles der Eigenfunktionen von der Eigenenergie E , und dieses E ist ursprünglich unbekannt. Andersens

linealisierte die Optimierung der Wellenfunktion unter Einführung einer Taylor-Entwicklung für den radialen Anteil in der Nähe einer festgelegten Energie E_0 (es gibt bestimmte Kriterien für die Auswahl von E_0 , so dass sie sich nicht sehr stark von E unterscheidet) [113]. Dieses Verfahren ist als Linearized Augmented Plane Wave (LAPW) bekannt. Bei APW (auch LAPW) Methoden gibt es ein allgemeines Problem: häufig treten Konvergenzprobleme auf als Folge von Singularitäten an der Grenze zwischen Muffin-Tins und dem interstitiellen Bereich. Um solche Singularitäten auszuschließen, wird an Stelle des konstanten Potentials im interstitiellen Bereich ein leicht gebogenes Potential eingesetzt. Dieses Verfahren ist in das Programm Wien-2k implementiert und als F-LAPW (Full-potential-LAPW) bekannt. In einem zweiten Verfahren (LMTO-TB-ASA [114]) wird der interstitielle Bereich ganz vernachlässigt. Die Raumerfüllung erfolgt durch überlappende Atom-Kugeln. In offenen Strukturen können zusätzliche Leerkugeln, Pseudoatome mit Kernladung 0, eingeführt werden, um das Maß der Überlappung zu reduzieren. Dies ist notwendig um den Gültigkeitsbereich der Korrekturen für überlappende Atom-Kugeln nicht zu verlassen. Im Vergleich zu F-LAPW ist die LMTO-Methode viel effizienter. Ein Nachteil ist, dass die Abhängigkeit der Energie von den Strukturparametern nicht stetig ist.

3.1.5 Einbeziehung relativistischer Effekte

Da es sich im Rahmen dieser Dissertation um schwere Elemente handelt, werden die Bandstrukturechnungen für alle neue Verbindungen unter Verwendung von relativistischen Näherungen berechnet, die die skalarrelativistischen Effekte berücksichtigen. Beim Einsatz von Pseudopotentialen werden solche verwendet, welche an relativistischen Referenzdaten justiert wurden. Wird die LMTO-TB-ASA-Bandstruktur berechnet, setzt man die Einteilchen-Dirac-Gleichung bei der Lösung der atomaren Wellenfunktion in den Muffin-Tin-Kugeln ein. Eine Abschätzung des Einflusses von relativistischen Effekten erhält man durch den Vergleich mit Ergebnissen, die entweder mit nichtrelativistisch justierten Pseudopotentialen oder mit nichtrelativistischen Basissätzen im Rahmen der LMTO-TB-ASA-Methode berechnet wurden.

3.2 Analyse der Bandstrukturen im Bezug auf Ladungsverteilung und chemische Bindung

3.2.1 Methoden analog zur Mulliken-Populationsanalyse

Chemische Bindung ist ein intuitiver Begriff [115], der im Rahmen der Quantenmechanik nicht eindeutig definiert werden kann. Mulliken war der erste, der versuchte nach bestimmten Kriterien die Elektronen den Atomen oder Bindungen zuzuordnen [244,245]. Im Rahmen seiner Populationsanalyse wird eine Bindungsordnung in einem Molekül mit dem Überlappungintegral $S_{rs} = \int_{\infty} \chi_r \chi_s dv$ zwischen zwei Atomorbitalen χ_r und χ_s im Rahmen des LCAO-MO-Schemas (LCAO = Linear Combination of Atomic Orbital, MO = Molecular Orbital) in Zusammenhang gebracht. Eine solche Einteilung hängt allerdings stark von den verwendeten Basissätzen ab. Hoffmann et al. erweiterten die Mulliken-Populationsanalyse auf Festkörper im Rahmen der EHT [116, 117]. Die herausgearbeitete Methode ist heutzutage als Cystal Orbital Overlap Population (COOP) bekannt. Die COOP-Methode wurde erfolgreich bei Lösung verschiedener Festkörperprobleme eingesetzt [117]. Wird aber eine andere Basis als ein minimaler Satz von lokalen Funktionen (Slater- oder Gaussfunktionen) verwendet, so treten Schwierigkeiten auf [118]. Dronskowski und Blöchl entwickelten die Idee von Hoffmann weiter: sie wichteten die Zustandsdichte nicht mit den Überlappungsintegralen sondern schlugen eine energiegewichtete Zustandsdichte (COHP = Cystal Orbital Hamilton Populations) vor [118]. Im Rahmen des letzten Schemas ist es möglich, quantitative Aussagen über die chemische Bindungen anhand der *first-principle*-Rechnungen (wie z. B. DFT) zu machen. COHP und COOP haben unterschiedliche Vorzeichen für die Bindungsbeträge (ein negativer Wert von COHP entspricht Bindungen, ein positiver Wert Antibindungen).

3.2.2 Topologische Analyse der Elektronendichte (nach Bader)

Im Gegensatz zur Mulliken-Populationsanalyse wird die Ladungsaufteilung bei der topologischen Analyse der Elektronendichte (Bader-Analyse [246]) nicht im Bezug auf die Basisfunktionen definiert, sondern durch die Zuordnung begrenzter Bereiche des realen Raums zu bestimmten Atomen. Dabei wird das Vektorfeld des Gradienten der Elektronendichte untersucht. Folgt man dem negativen Gradienten, so erhält man Linien (Trajektorien), die an Maxima der Elektronendichte (Attraktoren) oder an Sattelpunkten enden. Die Gesamtheit aller Trajektorien, die an einem Attraktor enden, definieren den Wirkungsbereich eines Attraktors bzw. Atoms.

Dieser Wirkungsbereich (Basin) wird begrenzt durch Flächen, die von Trajektorien gebildet werden, welche an Sattelpunkten enden. Sie werden Nullflußflächen genannt, da sie folgender Bedingung genügen:

$$\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0$$

$\rho(r)$ = Elektronendichte

$n(r)$ = Einheitsvektor senkrecht zur Oberfläche

Integriert man die Elektronendichte über den von Nullflussflächen abgeteilten Bereich, so kann man Partialladungen für den Einzugsbereich eines Attraktors ausrechnen.

Die Bedingung für eine Bindung zwischen zwei Atomen besteht Bader zufolge im Vorliegen eines Maximums der Elektronendichte an einer Linie, die diese Atome verbindet, im Vergleich zu jeder anderen benachbarten Linie.

3.2.3 Elektronenlokalisierungsfunktion

Während mit den verschiedenen Verfahren der Populationsanalyse eine Aufteilung der Elektronen vorgenommen wird, können mit Hilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) die Eigenschaften der Elektronen untersucht werden. Unter anderem wird die ELF bei Diskussion und Visualisierung von Bindungsverhältnisse in Atomen und Molekülen oft verwendet [119, 120]. Die Schalenstruktur von Atomen, kovalente Bindungen, Mehrzentrenbindungen und freie Elektronenpaare werden durch Auswertung der ELF anschaulich [121].

Nach der ursprünglichen Definition von Becke und Edgecombe [122] wird die ELF aus der Paardichte abgeleitet. Es wird dabei die Wahrscheinlichkeit bestimmt, dass sich in der Nähe eines Elektrons ein weiteres mit gleichem Spin aufhält. Diese Wahrscheinlichkeit wird durch die Krümmung der radial gemittelten, bedingten Paardichte $K(r)$ angenähert:

$$K(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n |\nabla\varphi_i|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho|^2}{\rho}$$

K = Krümmung der Paardichte

r = Ortskoordinate

φ = Orbitalfunktion

ρ = Elektronendichte; $\rho = \sum_i n_i |\varphi_i|^2$

Nach einer lokalen Normierung auf das homogene Elektronengas und Skalierung auf Werte zwischen 0 und 1 ergibt sich die ELF wie folgt:

$$\text{ELF} = [1 + [K(r)/K_h(\rho(r))]^2]^{-1}$$

Ein Nachteil dieser Definition liegt in der Ableitung der ELF ausschließlich aus der Hartree-Fock-Näherung.

Savin et al. haben die ELF mit der Pauli'schen kinetischen Energiedichte in Zusammenhang gebracht [123]:

$$\text{ELF} = [1 + [t_P(r)/t_{P,h}(\rho(r))]^2]^{-1}$$

t_P = dreidimensionale Dichte der kinetischen Energie nach Pauli

$t_{P,h}$ = Wert von t_P beim homogenen Elektronengas der jeweiligen Dichte ρ

In diesem Fall wird die Paardichte für die Ableitung der ELF nicht benötigt. Die Grundzustandsenergie eines Systems kann auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie nach Kohn und Sham allein auf Basis der Elektronendichte berechnet werden. Die kinetische Energie der Elektronen wird als Funktional der Elektronendichte angesehen. $K(r)$ und $t_P(r)$ haben dieselbe funktionale Form.

Analog zur topologischen Analyse der Elektronendichte (s. Kap. II 3.2.2) kann auch die ELF untersucht werden [124]. Dabei werden die Wirkungsbereiche der Rumpfschalen und der kovalenten Strukturen definiert.

3.3 Madelung-Anteil der Gitterenergie

Der Madelung-Anteil der Gitterenergie (MAPLE; von: Madelung Part of the Lattice Energy [125, 126]), ist ein wertvolles Hilfsmittel bei der Analyse einer Einkristallstruktur und der Überprüfung einer Strukturlösung auf Stimmigkeit.

Die Madelung-Energie hängt von der Geometrie der Ladungsverteilung im Kristallraum, der den einzelnen Teilchen zugeschriebenen Ladung und dem Abstand zwischen den Teilchen ab:

$$\text{MAPLE} = \frac{f_1(z_i)e^{2MF}}{d_{ki}}; {}_i\text{MAPLE}(A_i) = \frac{f_2(z_i)e^{2PMF}}{d_{ki}}$$

MAPLE = Madelung-Anteil der Gitterenergie der betrachteten Struktur

${}_i\text{MAPLE}(A_i)$ = Madelung-Anteil der Gitterenergie des betrachteten Teilchens

$f(z_i)$ = Funktion der Ionenladung

MF = Madelungfaktor

PMF = partieller Madelungfaktor

d_{ki} = kürzeste Kation-Anion-Abstand

Dabei gibt es zwischen den Madelungfaktoren und den partiellen Madelungfaktoren eine einfache Relation. Für die Verbindung A_mB_n (Formeleinheit Z), in welcher die A-Teilchen i verschiedenen Punktlagen (Zähligkeit v_i) und die B-Teilchen j verschiedenen Punktlagen (Zähligkeit v_j) besetzen, gilt:

$$MF(A_mB_n) = \sum_{i=1}^i m_i \times PMF(A_i) + \sum_{j=1}^j n_j \times PMF(B_j)$$

$$m_i = v_i/Z; n_j = v_j/Z$$

Die partiellen Madelungfaktoren geben Auskunft über die potentielle Energie der einzelnen Ionen, während die Madelungfaktoren selbst die gesamten energetischen Verhältnisse eines Strukturtyps widerspiegeln.

Verwendet man ladungsunabhängige, reduzierte partielle Madelungfaktoren, oder MAPLE-Werte:

$$*PMF(A_i) = \frac{PMF(A_i)}{z_i^2}; *MAPLE = \frac{MAPLE}{z_i^2} \cdot d_{ki}$$

z_i = Ladungsstufe des betrachteten Teilchens,

so ist es möglich, verschiedene Strukturen und Teilchen unterschiedlicher Ladungsstufen direkt miteinander zu vergleichen.

Im Rahmen dieser Dissertation werden MAPLE-Berechnungen mit dem Programm MAPLE [127] durchgeführt.

4 Ausgangssubstanzen

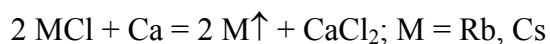
4.1 Alkali- und Erdalkalimetalle

4.1.1 Kalium

Handelsübliches Kalium (Aldrich) wird vor der Verwendung durch Seigern gereinigt. Hierzu werden die unter Mineralöl gelagerten Stücke zunächst mit Petroleum gewaschen, dann unter Schutzgas in einen Seigerstern gegeben, der über Nacht evakuiert wird, um die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe zu entfernen. Danach wird Kalium zweifach im Vakuum destilliert.

4.1.2 Rubidium und Cäsium

Rubidium und Cäsium werden durch Reduktion des Chlorids mit elementarem Calcium im Hochvakuum dargestellt.



Zunächst wird das Alkalimetallchlorid (99%, Aldrich) in einer Achatschale fein zerrieben und dann mit der anderthalbfachen Menge an Calciumgranulat (97%, Degussa) abwechselnd in mehreren Schichten in einen Eisentiegel gefüllt. Die oberste Schicht wird mit Glaswatte abgedeckt. Der Eisentiegel wird in ein Reaktionsrohr mit Ampullenansatz gebracht und die Mischung im Vakuum auf 850 °C erhitzt. Bei Temperaturen um 600 °C beginnt das jeweilige Alkalimetall in den Ampullenansatz zu destillieren. Das Alkalimetall ist allerdings noch mit Calcium verunreinigt und wird deshalb durch zweifache Destillation gereinigt.

4.1.3 Barium

Barium („LAB“, Merck) wird mit Benzin gewaschen und vor der Destillation bei 400 °C im dynamischen Vakuum von Kohlenwasserstoffresten befreit. Anschließend wird es unter Schutzgas in eine Stahl-Destillationsapparatur transferiert und im dynamischen Hochvakuum schrittweise auf 800 °C erhitzt (erst 12 Stunden bei 550 °C und anschließend 12 Stunden bei 800

°C), wobei das Erdalkalimetall auf einen wassergekühlten Kupferfinger destilliert wird. Der Vorlauf wird verworfen. Danach wird der Vorgang nochmals wiederholt, wodurch das Erdalkalimetall von Bariumoxid und -nitrid befreit wird. Kommerzielles Barium enthält bis zu 20 at-% Wasserstoff. Dieser wird durch das Zwischentempeln bei 550 °C im Vakuum entfernt. Dieser Schritt ist wichtig, da das sofortige Aufheizen des Bariums über seine Schmelztemperatur (> 730 °C) zu einer Wiederaufnahme der Wasserstoffs führt.

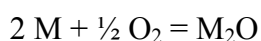
Zweifach destilliertes Barium (99.99%, Aldrich, graue blanke Farbe mit einer bronzenen Farbschattierung), welches unter Argon geliefert wird, kann ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

Konventionell gereinigtes Barium enthält immer noch etwa 1–3 at-% Wasserstoff. Zur Darstellung von wasserstofffreiem Barium wird destilliertes Barium unter Schutzgas in eine Tantalampulle gebracht, die danach gasdicht verschweißt wird. Die Ampulle wird schrittweise in einem Quarzrohr unter dynamischen Hochvakuum auf 1100 °C erhitzt (12 Stunden bei 400 °C, 12 Stunden bei 750 °C und anschließend bei 1100 °C bis zum Abfallen des Drucks auf $\sim 1-2 \times 10^{-5}$ mbar). Dabei wird der Wasserstoff ab ca. 550 °C freigesetzt und beginnt durch die Ta-Ampulle zu diffundieren [128]. Die Ampulle wird nach dem Abkühlen geöffnet und das Barium herausdestilliert.

Allerdings ist es bekannt, dass Quarzglas bei Temperaturen höher als 850–900 °C anfängt Wasser zu verlieren [128]. Dieses reagiert mit der Ta-Ampulle, wodurch eine kleine Menge Wasserstoff entsteht, welcher in das Reaktionsgemisch eintreten kann. Diese Probleme können vermindert werden, wenn in den Ta-Ampullen gearbeitet wird, die im dynamischen Vakuum bei etwa 1100 °C erhitzt werden. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, dass es in diesem Fall nicht nötig ist, konventionell gereinigtes Barium noch zweimal zu destillieren.

4.2 Alkalimetalloxide M_2O (M = K, Rb, Cs)

Die Dialkalimetalloxide werden durch Oxidation des elementaren Metalls mit einem geringen Unterschluß an Sauerstoff dargestellt [129].



Dazu wird das jeweilige Alkalimetall in einem Reaktionsrohr vorgelegt und anschließend die gewünschte Menge an Sauerstoff über ein Gasdosimeter in kleinen Portionen zugegeben. Durch Tempeln bei 120 °C in einem Standofen und Homogenisieren mit ausgeheizten Messingstäben

wird das noch sehr inhomogene Reaktionsgemisch aus Alkalimetall, Alkalimetalloxid, -peroxid und -hyperoxid in das jeweilige Monoxid überführt. Anschließend wird der Alkalimetallüberschuß abdestilliert. Zur Reinheitskontrolle wurden Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 9–11) aufgenommen.

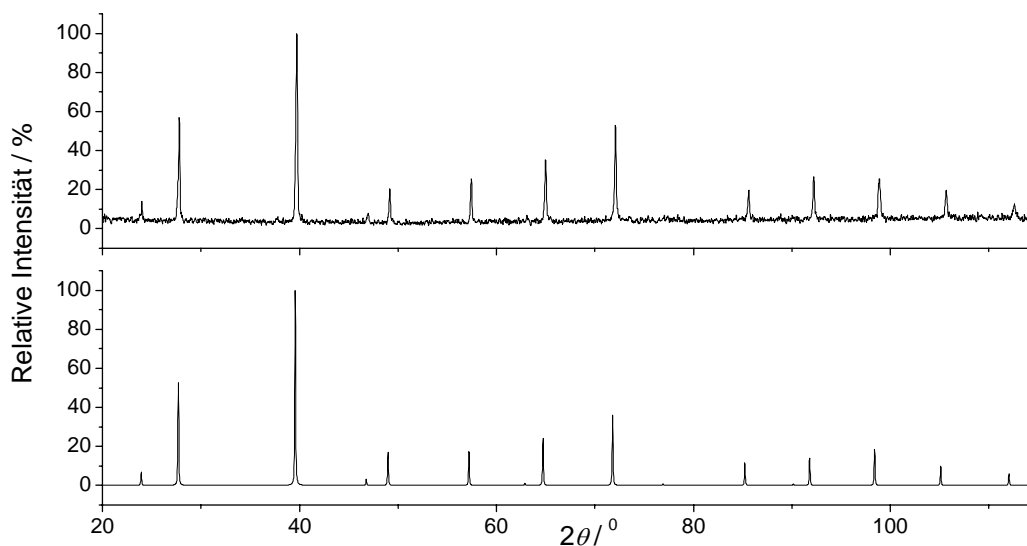


Abbildung 9: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) [130] Pulverdiffraktogramm von K₂O ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

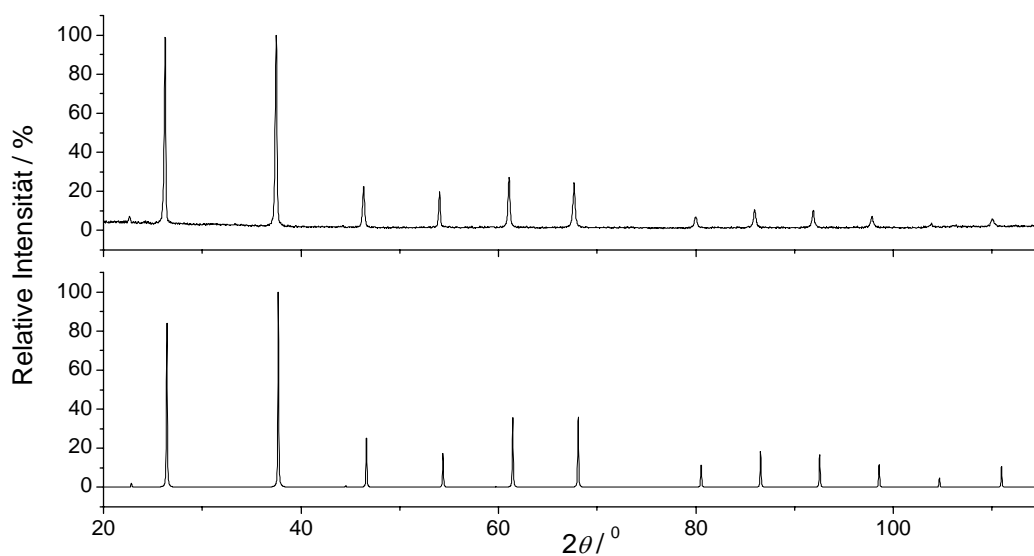


Abbildung 10: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) [131] Pulverdiffraktogramm von Rb₂O ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

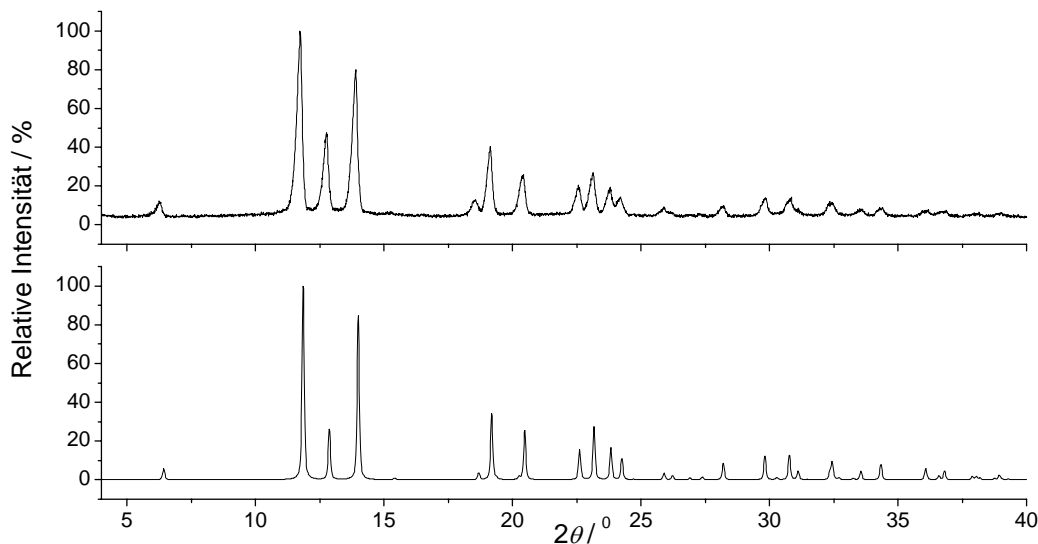


Abbildung 11: Gemessenes (oben) und berechnetes (unten) [132] Pulverdiffraktogramm von Cs_2O ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$).

4.3 Platin und Thallium

Zu Hochtemperatur-Versuchen (bei $T \geq 700 \text{ °C}$) wurde kommerzieller Platin-Schwamm (99,9%, ChemPur/MaTeck, Jülich) eingesetzt. Vor der Verwendung wird das Metall im dynamischen Vakuum von $\sim 1\text{--}2 \times 10^{-5}$ mbar bei 450 °C ausgeheizt und entgast.

Die Versuche bei niedrigen Temperaturen ($200 \text{ °C} \leq T \leq 400 \text{ °C}$) werden mit selbsthergestelltem, feinem Platinpulver [133] durchgeführt. In einem typischen Ansatz wird $0,5 \text{ g}$ K_2PtCl_4 in einem Dreihals-Rundkolben (100 mL) mit Thermometer und Magnetrührstäbchen vorgelegt, in 50 mL Diethylenglykol (DEG) suspendiert und bei einer Temperatur von 120 °C eine Stunde lang erhitzt. Nach dem Abkühlen der dann vorliegenden Reaktionssuspension wird diese zentrifugiert. Die Mutterlösung von KCl in DEG wird dekantiert und der schwarzer Platin-Rückstand zweimal mit Ethanol aufgenommen, zentrifugiert und dekantiert. Anschließend wird das Platin-Pulver im Vakuum von 10^{-3} mbar bei Raumtemperatur getrocknet. Es werden etwa $0,15 \text{ g}$ ($\sim 65\%$ Ausbeute) mesoskaliger Platin-Partikel erhalten. Zur Morphologie- und Reinheitskontrolle werden REM-Aufnahmen (Abbildung 12) erstellt bzw. EDX-Analysen durchgeführt. Dabei wurden keine Spuren von Sauerstoff oder anderen fremden Elementen beobachtet.

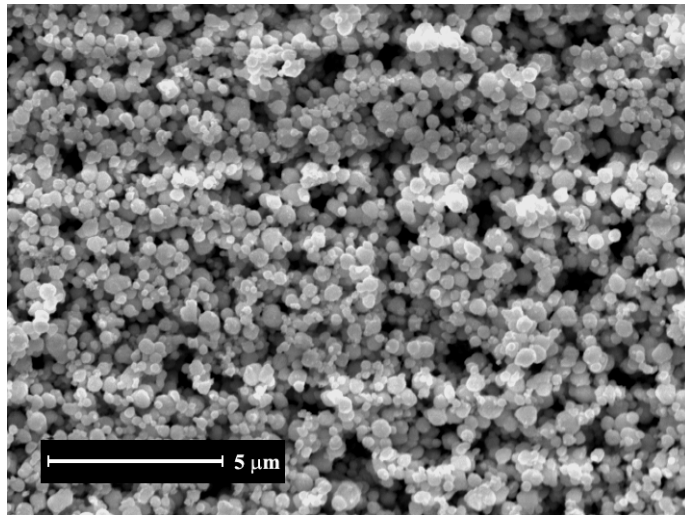


Abbildung 12: REM-Aufnahme von selbsthergestelltem Platin.

Handelsübliches, granuliertes Thallium (99,9+%, verpackt unter Wasser, Sigma-Aldrich) wird im dynamischen Vakuum von $\sim 1 \times 10^{-3}$ mbar bei 150 °C getrocknet und unter Schutzgas in Ampullen verpackt. Vor der Verwendung wird die mattgraue Oberflächenschicht mit einem Skalpell sorgfältig entfernt.

III. Spezieller Teil

1 Alkalimetallplatinide

Binäre Legierungen und intermetallische Verbindungen gehören ohne Zweifel zu einer der meist untersuchten Klassen anorganischer Substanzen. Die Pauling-Datenbank enthält mehr als 45000 Einträge, die zirka 2500 binäre Systeme der nicht radioaktiven Metalle umfassen [134]. Doch sind ihre Bindungsverhältnisse immer noch wenig verstanden [135, 136]. So ist es im Unterschied zu ionischen oder kovalenten Verbindungen unmöglich, auf der Basis einfacher heuristischer Konzepte eine zuverlässige Aussage zu machen, welche chemischen Zusammensetzungen oder Strukturen sich bei Reaktionen zweier Metalle mit bestimmten Valenzelektronenzahlen bilden. Auch das einfache Fermi-Bild versagt bei der Beschreibung selbst solch fundamentaler physikalischer Eigenschaften wie der elektrischen Leitfähigkeit oder der magnetischen Suszeptibilität. Der wichtigste Grund dafür ist, dass einige der Merkmale wie z.B. das Maß des Elektronentransfers oder der Elektronenlokalisierung, die im Wesentlichen die chemische Bindung bestimmen, sich erheblich und fast kontinuierlich mit der Zusammensetzung und der Natur der an der Bindung beteiligten Metalle ändern. Mehrere verschiedene Konzepte wurden zur Vorhersage einer möglichen intermetallischen Verbindung in einem binären System entwickelt. Sie berücksichtigen viele Eigenschaften der Komponenten u.a. ihre Größe, Ordnungszahl, Kohäsionsenergie, elektrochemische Eigenschaften und Valenzelektronenzahl [137]. Ein Konzept, das eine sehr gute Übereinstimmung zwischen theoretischen Vorhersagen und experimentellen Ergebnissen vorzuweisen hat, ist das Miedema-Modell, welches die Bildungsenthalpie für eine Legierung aufgrund zweier atomarer Eigenschaften, des chemischen Potentials und der Elektronendichte an der Grenze der Wigner-Seitz-Atomzelle, berechnet [138-140]. Nach diesem Modell sollen nur in Systemen von Platin mit den leichten Alkalimetallen, Lithium und Natrium, stabile Verbindungen gebildet werden. Diese Vorhersage war lange Zeit mit den experimentellen Befunden im Einklang. Im System Li–Pt wurden vier Festkörperverbindungen, Li_2Pt [141], LiPt [141], LiPt_2 [142] und LiPt_7 [143-145], synthetisiert und charakterisiert. Im System Na–Pt ist derzeit nur eine Verbindung, NaPt_2 [142, 146], bekannt. Bis in die jüngste Zeit wurde angenommen, dass Platin mit schweren Alkalimetallen, K, Rb und Cs, keine Festkörperverbindungen bildet. Es gab nur Hinweise auf eine Adsorption der Alkalimetalle, Na und K, auf der Pt(111)-Oberfläche und der Bildung geordneter Oberflächenstrukturen. Hierbei besetzen die Alkalimetalle Dreieckslücken der Pt-Schicht [147, 148].

Den ersten Hinweis auf die Existenz binärer Phasen im System Cs–Pt erhielten Jansen und Mudring [149]. Die chemischen Zusammensetzungen und Strukturen konnten allerdings nicht aufgeklärt werden. Von besonderem Interesse wäre die Realisierung der chemischen Zusammensetzung A_2Pt , wobei Platin in Form zweifach negativ geladener Anionen Pt^{2-} , isoelektronisch zu Au^- , vorliegen würde. Zwei Faktoren, die im Rahmen der Miedema-Theorie nicht berücksichtigt wurden, sprechen für die Realisierbarkeit einer solchen chemischen Zusammensetzung: 1) die relativistische Stabilisierung der $6s^2$ -Elektronenkonfiguration (s. Einleitung) und 2) Dispersionswechselwirkungen als signifikante Beiträge zur Kohäsionsenergie (insbesondere im System Cs–Pt).

In dieser Arbeit ist es u.a. gelungen, mit Cs_2Pt das erste Platinid mit isolierten, zweifach negativ geladenen Platinanionen zu erhalten (s. Kap. 1.1). Außerdem wurden in den Systemen A–Pt (A = K, Rb, Cs) neuartige isostrukturelle Platinide dargestellt und charakterisiert (s. Kap. 1.2).

1.1 Cs_2Pt – ein Platinid mit vollständiger Ladungstrennung

1.1.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern

Cs_2Pt wurde durch Reaktion von Cäsium mit Platin-Schwamm im Verhältnis 3:1 erhalten. Die Mischung (2–3 g) wurde unter Ar in eine Ta-Ampulle eingeschmolzen, 2 Tage bei 700 °C getempert und anschließend mit einer Kühlrate von 10 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Dunkelrote, transparente, hexagonale Säulen von Cs_2Pt wurden von überschüssigem, flüssigem Cäsium in einem Handschuhkasten separiert, in Glas-Markröhrchen mechanisch verkeilt und anschließend eingeschmolzen. Wird der Cs-Überschuß bei 120 °C im Vakuum abdestilliert, so erhält man ein Zweiphasen-Gemisch aus Cs_2Pt und einer weiteren, Pt-reicheren Phase (EDX: Cs/Pt \sim 1/2). Abbildung 13 zeigt das gemessene und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von Cs_2Pt , dem ein gemessenes Pulverdiffraktogramm von $Cs_{0,5}Pt$ überlagert wurde (zu der letzteren Verbindung: s. Kap. 1.2).

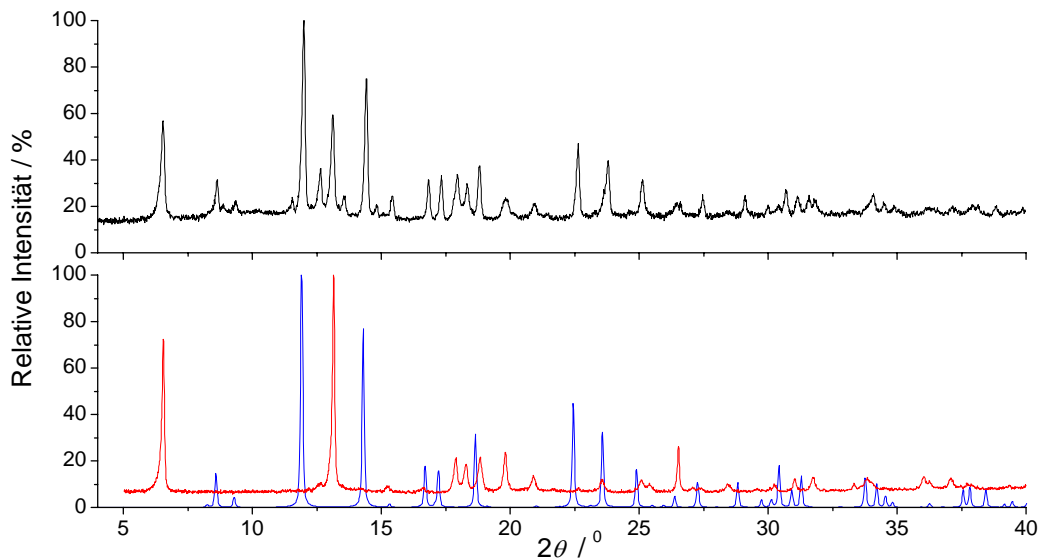


Abbildung 13: Gemessenes Pulverdiffraktogramm einer Cs₂Pt-Probe nach Abdestillieren des Cs-Überschusses bei 120 °C im Vakuum (schwarz, oben) und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von Cs₂Pt (blau, unten) sowie ein gemessenes Pulverdiffraktogramm von Cs_{0,5}Pt (rot, unten).

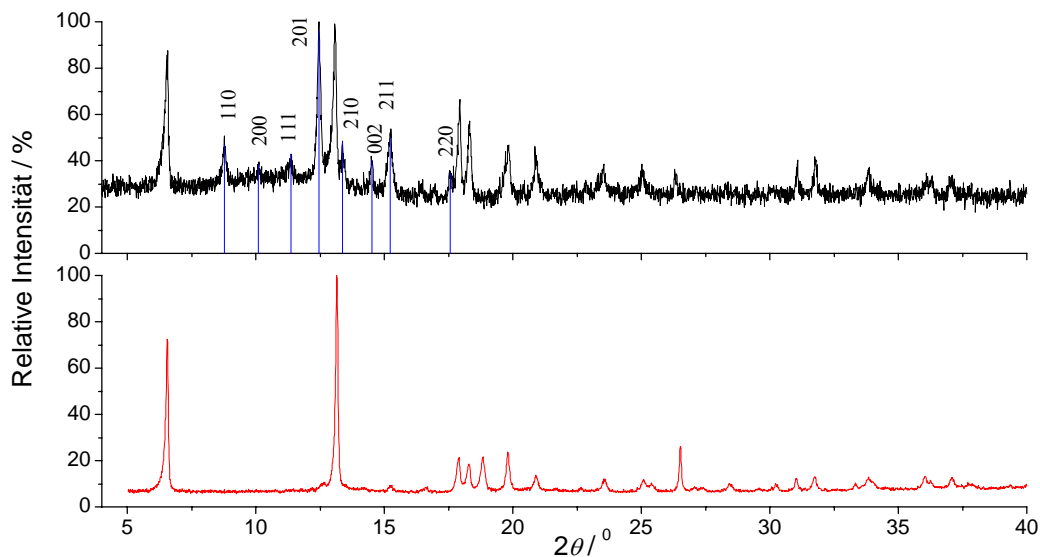


Abbildung 14: Gemessenes Pulverdiffraktogramm einer Cs₂Pt-Probe bei 300 °C (schwarz, oben), Indizierung der entstehenden Phase in der hexagonalen Symmetrie (blau, oben) sowie das Pulverdiffraktogramm von Cs_{0,5}Pt (rot, unten).

Cs₂Pt ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, aber thermisch bis ca. 200 °C beständig. Bei dieser Temperatur zersetzt es sich in eine noch unbekanntere Cäsium-ärmere Phase. Abbildung 14 zeigt das Pulverdiffraktogramm einer Cs₂Pt-Probe, die auf 300 °C aufgeheizt wurde. Alle Reflexe der entstehenden neuen Phase (“HT-Cs₂Pt”) können unter Annahme des hexagonalen Kristallsystems ($a = 9,1617 \text{ \AA}$, $c = 5,4894 \text{ \AA}$) indiziert werden.

Heizt man die Probe weiter auf, so bleiben bei 400 °C metallisches Platin und Cs_{0,5}Pt als feste Rückstände zurück.

1.1.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von Cs₂Pt wurde aus Einkristalldaten aufgeklärt. In Tabelle 1 sind kristallographische Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung (293 K) zusammengefaßt. Die Gitterkonstanten von Cs₂Pt wurden mittels Pulverdiffraktometrie (Mo-K_{α1}-Strahlung, Messbereich 4–40° für 2θ) bestimmt und verfeinert. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren sind in Tabelle 2 und 3 angegeben.

Tabelle 1: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Cs₂Pt.

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe (Nr.); Z	<i>P</i> 6 ₃ / <i>m</i> <i>m</i> <i>c</i> (194); 2
Gitterparameter / Å (aus Pulverdaten)	<i>a</i> = 5,680(1); <i>c</i> = 9,474(3) <i>c/a</i> = 1,668
Molares Volumen / cm ³ ·mol ⁻¹	79,716
Molmasse / g·mol ⁻¹	460,91
Röntgenographische Dichte / g·cm ⁻³	5,783
Kristallform, -farbe	Säulen, rot (transparent)
Kristallgröße / mm ³	0,2 × 0,2 × 0,4
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung, λ / Å	Mo-K _α , 0,71073
Messbereich	3,25 < θ < 34,45 -9 < <i>h</i> , <i>k</i> < 9, -14 < <i>l</i> < 14
Absorptionskorrektur	SADABS [150]
Anzahl der gemessenen Reflexe	4832
Anzahl der symmetrieunabhängigen	242; 207
Reflexe <i>N(hkl)</i> ; <i>N'(hkl)</i> mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	
Absorptionskoeffizient, μ / mm ⁻¹	39,86
F(000)	376
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über <i>F</i> ²
Anzahl der freien Parameter	9
<i>R</i> ₁ (<i>N'</i> ; <i>N</i>)	0,0221; 0,0265
<i>wR</i> ₂ (<i>N'</i> ; <i>N</i>)	0,0529; 0,0557
Wichtungsfaktoren	<i>q</i> ₁ = 0,0216; <i>q</i> ₂ = 1,61
Δρ _{min} ; Δρ _{max} / e·Å ⁻³	-1,68 / 1,10

Tabelle 2: Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (*U*_{eq} / Å²) von Cs₂Pt.

Atom	Lage	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Pt	2 <i>c</i>	1/3	2/3	1/4	0,026
Cs1	2 <i>a</i>	0	0	0	0,044
Cs2	2 <i>d</i>	1/3	2/3	3/4	0,032

Tabelle 3: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($U_{ij} / \text{\AA}^2$) von Cs_2Pt .

Atom	$U_{11} = U_{22} = 2U_{12}$	U_{33}	$U_{23} = U_{13}$
Pt	0,021(1)	0,038(1)	0
Cs1	0,044(1)	0,043(1)	0
Cs2	0,024(1)	0,049(1)	0

Tabelle 4: Interatomare Abstände ($d / \text{\AA}$), und Winkel ($\angle / ^\circ$) in Cs_2Pt .

Pt – Cs2	$3,2793(6) \times 3$	Cs2 – Cs1 – Pt	$108,323(19) \times 6$
– Cs1	$4,0452(6) \times 6$		$132,176(6) \times 12$
Cs1 – Pt	$4,0452(6) \times 6$	Cs2 – Cs1 – Cs2	$89,185(13) \times 6$
– Cs2	$4,0452(6) \times 6$		$90,815(13) \times 6$
Cs2 – Pt	$3,2793(6) \times 3$		180×3
– Cs1	$4,0452(6) \times 6$	Pt – Cs1 – Pt	$89,185(13) \times 6$
Cs2 – Pt – Cs2	120×3		$90,815(13) \times 6$
Cs2 – Pt – Cs1	$66,088(3) \times 12$		180×3
	$144,161(9) \times 6$	Pt – Cs2 – Pt	120×3
Cs1 – Pt – Cs1	$71,677(19) \times 3$	Pt – Cs2 – Cs1	$66,088(3) \times 12$
	$89,185(13) \times 6$		$144,161(9) \times 6$
	$132,176(6) \times 6$	Pt – Cs2 – Cs1	$71,677(19) \times 3$
Cs2 – Cs1 – Pt	$47,824(6) \times 12$		$89,185(13) \times 6$
	$71,677(19) \times 6$		$132,176(6) \times 6$

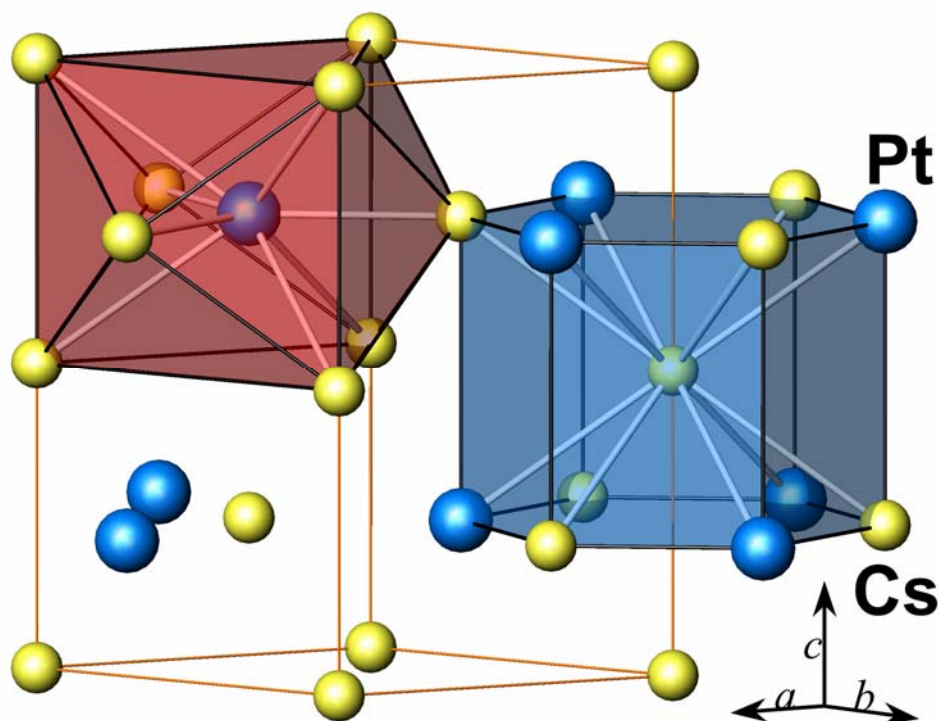


Abbildung 15: Kristallstruktur von Cs_2Pt (rot: PtCs_9 -Polyeder, blau: $(\text{Cs1})\text{Pt}_6(\text{Cs2})_6$ -Polyeder, orange Linien: Elementarzelle).

Nach den Ergebnissen der Einkristallröntgenstrukturanalyse kristallisiert Cs_2Pt im Ni_2In -Typ. Dieser Strukturtyp weist keine variablen Ortsparameter auf (Tabelle 2), alle strukturchemischen Merkmale sind also durch die Länge der Gitterkonstanten bzw. das c/a -Verhältnis vollständig festgelegt. Platin ist in Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas von neun Cäsiumatomen ($3,28$ ($3\times$) und $4,05$ ($6\times$) Å) umgeben (Tabelle 4; Abbildung 15), zwei weitere folgen erst in einem Abstand von $4,73$ Å. Die Umgebungen der beiden unabhängigen Cäsiumatome unterscheiden sich markant: Cs1 ist von sechs Pt und sechs Cs2 im gleichen Abstand von $4,05$ Å koordiniert, Cs2 von drei Pt ($3,28$ Å) und sechs Cs1 ($4,05$ Å). Gleichwohl sind die beiden Cäsiumlagen bei einer ionischen Betrachtungsweise (Cs^+ , Pt^{2-}) nach Ausweis der partiellen Madelungenergien (MAPLE) energetisch ausgewogen (Tabelle 5).

Tabelle 5: Ergebnisse der MAPLE-Analyse.

	MEFIR /Å	Volumen/ $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	ECoN	Ladung	Potential	PMF	*MAPLE / $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$
Pt	1,541	9,230	6,482	-2	0,909	2,982	75,430
Cs1	2,152	25,140	10,710	+1	-0,424	0,695	70,360
Cs2	1,916	17,730	8,694	+1	-0,524	0,859	86,919

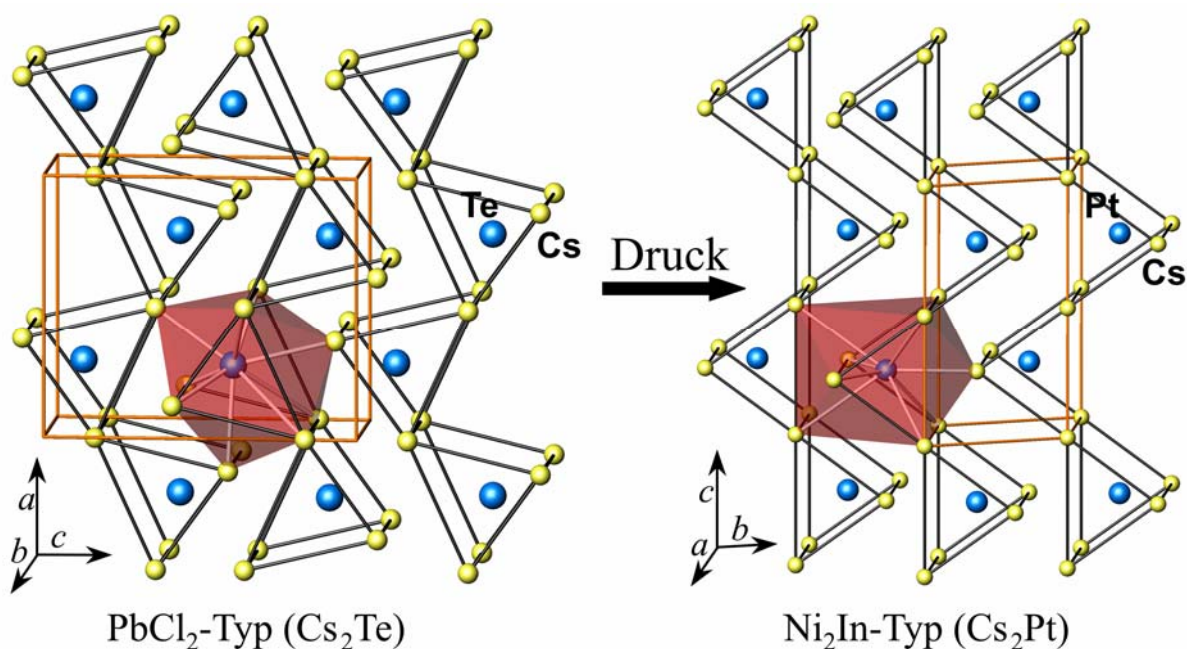
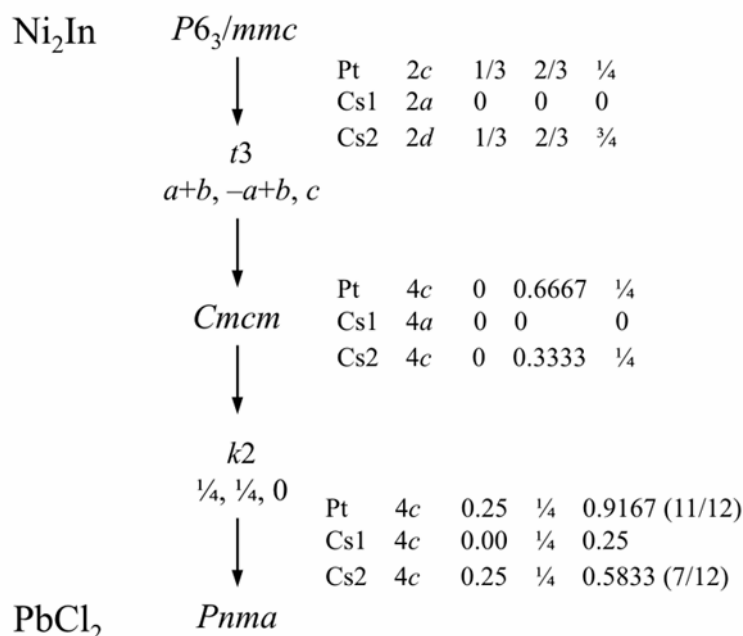


Abbildung 16: Vergleich der Kristallstrukturen von Cs_2Te (links) und Cs_2Pt (rechts). Dreifach überdachte trigonale Prismen von TeCs_9 (links) bzw. PtCs_9 (rechts) sind als rote Polyeder gezeigt; schwarze Stäbe entsprechen den Kanten der trigonalen Prismen, orange Stäbe den Kanten der Elementarzellen.

Der Ni₂In-Typ ist nach dem derzeitigen Kenntnisstand das Endglied der Reihe polymorpher Modifikationen, die von Verbindungen im Flußspattyp unter ansteigendem hydrostatischen Druck durchlaufen werden [151]. Kürzlich wurde gezeigt, dass die Sequenz Flußspattyp → Bleidichloridtyp → Ni₂In-Typ auch bei den Monochalkogeniden der Alkalimetalle auftritt [152-154]. An dieser Stelle sei an die enge strukturelle Verwandtschaft von PbCl₂- und Ni₂In-Typ erinnert (s. Abbildung 16), die sich über einen displaziven Mechanismus ineinander umwandeln. Diese Beziehung macht verständlich, dass auch ionisch aufgebaute Festkörper in der Ni₂In-Struktur kristallisieren können. Die enge Relation zwischen den beiden Strukturtypen kommt auch in ihrer Gruppe-Untergruppe-Beziehung zum Ausdruck (Schema 1).

Schema 1: Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen dem Ni₂In-Typ und dem PbCl₂-Typ.



In Übereinstimmung mit der Druck-Homologen-Regel liegen Cs₂S, Cs₂Se und Cs₂Te bereits bei Normaldruck im PbCl₂-Typ vor und markiert Rb₂Te [155] insofern einen Übergang, als es in der CaF₂-, PbCl₂- und, bei hohen Temperaturen, der Ni₂In-Struktur vorliegt. In diesem Sinne wäre Pt²⁻ als ein höheres Homologes der Chalkogenide anzusehen (Tabelle 6).

Die strukturelle Zugehörigkeit von Cs₂Pt zur Familie der Alkalimetallmonochalkogenide kann als ein erster Hinweis auf die ionische Natur dieser Verbindung bewertet werden. Allerdings wird der Ni₂In-Typ sowohl bei (polaren) intermetallischen Phasen als auch bei Ionenkristallen angetroffen. Dabei gilt: je ionischer bzw. polarer eine Verbindung, umso höher ist das c/a-Verhältnis. In typischen intermetallischen Verbindungen liegt c/a im Intervall von 1,20 bis 1,32, während in ionischen Verbindungen der Elemente der Gruppen 1 und 2 mit Elementen der Gruppen 14–16 c/a von 1,73 bis 2,48 reicht

[159]. In Cs_2Pt ist c/a mit 1,67 unter der Grenze der typischen ionischen Verbindungen, aber immer noch deutlich höher als in der HT-Modifikation von Rb_2Te (1,50 bei $T = 680\text{ °C}$) [155].

Tabelle 6: Zusammenfassung der Strukturtypen von Alkalimetallmonochalkogeniden (aktueller Kenntnisstand) [130-132, 152-159].

	Li	Na	K	Rb	Cs
O	CaF_2 , $\text{PbCl}_2(\text{HP})$	CaF_2	CaF_2	CaF_2	CdCl_2
S	CaF_2 , $\text{PbCl}_2(\text{HP})$	CaF_2 , $\text{PbCl}_2(\text{HP1})$, $\text{Ni}_2\text{In}(\text{HP2})$	CaF_2 , Verzerrtes $\text{Ni}_2\text{In}(\text{HP})$	CaF_2	PbCl_2
Se	CaF_2	CaF_2	CaF_2	CaF_2	PbCl_2 , $\text{Cs}_2\text{Se}(\text{HP})$ in <i>Fdd2</i>
Te	CaF_2	CaF_2	CaF_2	$\text{CaF}_2(\text{meta})$, PbCl_2 , Ni_2In (HP, HT)	PbCl_2
Pt					Ni_2In

Als Resümee kann die Adaption des Ni_2In -Typs von Cs_2Pt zwar als Hinweis auf, aber nicht als hinreichender Beleg für seinen Aufbau aus Ionen bewertet werden. Ein starkes und eindeutiges Indiz für eine Ladungstrennung ist in der roten Farbe und der Transparenz der Kristalle zu sehen, die das Vorliegen einer Bandlücke anzeigen (Abbildung 17).

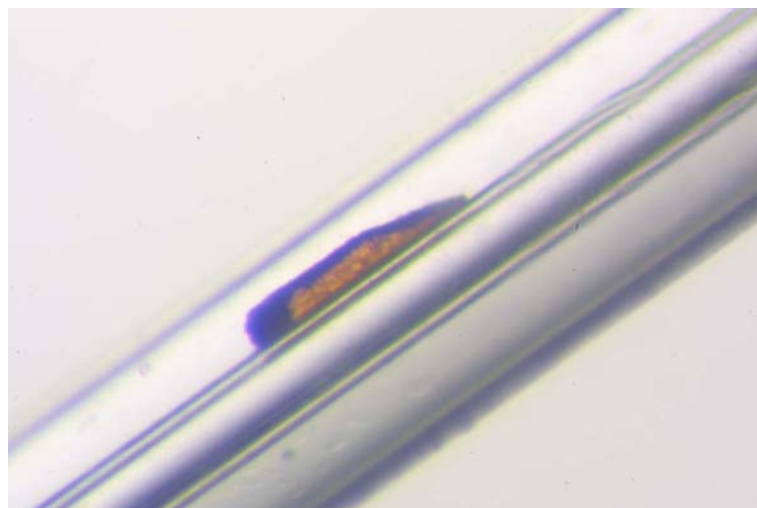


Abbildung 17: Einkristall von Cs_2Pt , eingeschmolzen in einem Markröhrchen.

1.1.3 Bandstrukturechnungen und quantenchemische Analyse

Rechnungen, sowohl im Rahmen der DFT- als auch der HF-Näherung, bestätigen einen ionischen Aufbau von Cs_2Pt . Die mit dem LMTO-Programm ermittelten Bandlücken liegen zwischen 1,3 eV und 1,8 eV, je nach verwendetem Funktional (lokal [160] oder gradientenkoriigiert (Perdew-Wang [161-163])), der Wahl der Muffin-Tin-Radien (Variante A, Standardwerte: $R(\text{Pt}) = 3,34$ a.u., $R(\text{Cs1}) = 4,99$ a.u., $R(\text{Cs2}) = 3,73$ a.u.; Variante B: $R(\text{Pt}) = 3,73$ a.u., $R(\text{Cs1}) = 4,99$ a.u., $R(\text{Cs2}) = 3,34$ a.u.) oder der Art der Behandlung der 5s-, 5p-Orbitale der Cs-Atome (Rumpf- oder Valenzbereich). Die in der Abbildung 18 gezeigten Bänder wurden mit dem gradientenkoriigierten Funktional, der Radien-Variante B und Cs-5p-Valenzorbitalen gerechnet und geben in der "Fatband"-Darstellung durch die Breite die Beiträge einzelner Atomorbitale zu den jeweiligen Bändern wieder.

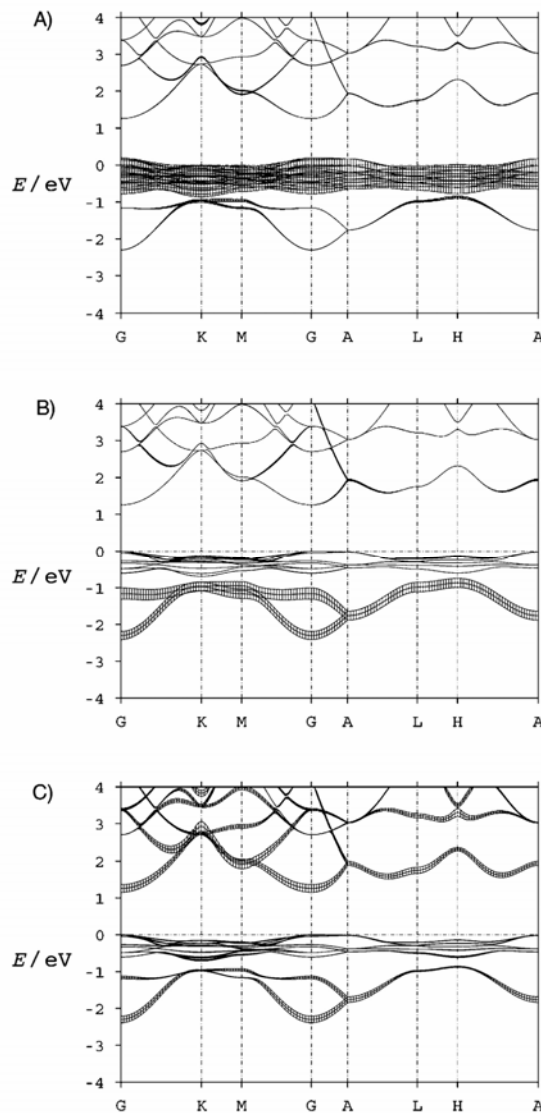


Abbildung 18: TB-LMTO-ASA-Bandstruktur von Cs_2Pt (A): Pt-5d-, B): Pt-6s-, C): 5s- und 5p-Orbitale von Cs1 und Cs2). Die Breite der Bänder gibt die Beiträge der verschiedenen Atomorbitale wieder.

Direkt unterhalb des Fermi-Niveaus liegen Bänder mit ausschließlich Pt-5d-Charakter. Die geringe Aufspaltung und Dispersion deuten auf eine abgeschlossene d-Schale hin. Darunter befinden sich Bänder, die im wesentlichen aus Pt 6s-Orbitalen bestehen. Werden die Einteilchengleichungen innerhalb der Muffin-Tin-Kugeln nicht relativistisch gerechnet, so tauschen s- und d-Bänder ihre Lage. Obwohl die Bandlücke dann um 45% schrumpft, bleibt der ionische Charakter erhalten. Die relativistisch bedingte Kontraktion der 6s-Orbitale der Platin-Atome ist nicht allein für die Stabilität von kristallinem Cs₂Pt verantwortlich. Die Domänen der ELF zeigen die starke Polarisierung sowohl der Pt²⁻-Ionen als auch der Cs⁺-Rümpfe, vor allem innerhalb der hexagonalen Cs₂-Pt-Schichten (Abbildung 19). Statische und dynamische Polarisationswechselwirkungen tragen wesentlich zur Bindung bei.

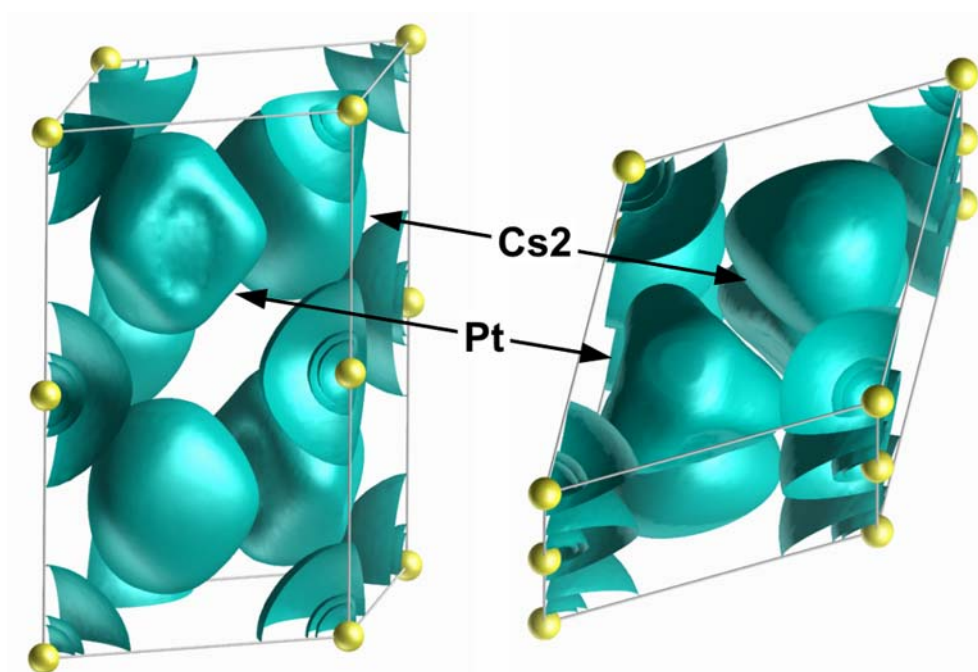


Abbildung 19: ELF-Domänen in Cs₂Pt ($\eta = 0,35$).

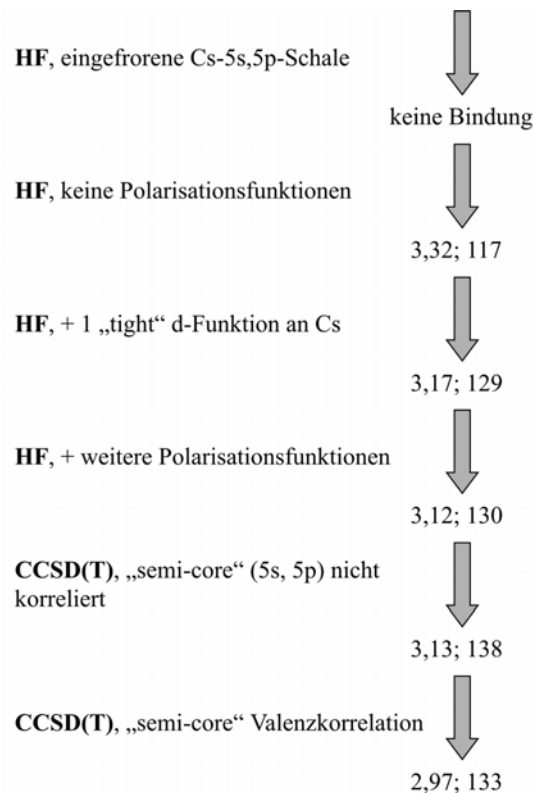
Tabelle 7: Ladungsanalyse von Cs₂Pt (Zahl der Elektronen pro Spin).

Pt	HF	LA(HF)	LDA	Cs2	HF	LA(HF)	LDA
6s	0,98	0,98	0,96	5s	0,97	0,98	0,97
6p _{x,y}	0,07	0,08	0,12	5p _{x,y}	0,96	0,96	0,94
6p _z	0,02	0,02	0,04	5p _z	0,99	1,00	0,99
5d _{z²}	1,00	1,00	0,99	Cs1			
5d _{xz,yz}	1,00	1,00	0,99	5s	0,99	0,99	1,00
5d _{x²-y²,xy}	0,99	0,99	0,98	5p _{x,y}	0,99	0,99	0,99
				5p _z	0,99	0,99	0,99

Eine ausführliche Ladungsanalyse zeigt die Vollbesetzung der Pt-6s- und -5d-Orbitale, unabhängig von der Bestimmungsmethode (Tabelle 7). Dabei wurden die Atomorbitale für den HF-Grundzustand optimiert [164]. Die Cs-6s- und -6p-Orbitale sind leer. Die etwas von Null abweichende Besetzung der Pt-6p-Orbitale rührt von einer geringen Hybridisierung mit den Cs-5s-, -5p-Orbitalen innerhalb der Cs₂–Pt-Schichten her.

Theoretische Untersuchungen des hypothetischen Cs₂Pt-Moleküls, welche genauere Rechnungen bezüglich der Basis und Korrelationsmethoden erlauben, geben einen weiteren Einblick in die Bindung von Cs₂Pt. Bei eingefrorener 5s,5p-Schale der Cs-Atome kommt keine Bindung zustande. Die Auswirkung verschiedener Näherung auf die Cs–Pt-Bindungslänge sind in dem Schema 2 dargestellt. Am ausgeprägtesten wird die Bindungslänge verändert, wenn dem Cs-Basissatz kompakte Polarisationsfunktionen hinzugefügt und die äußere Rumpfschale in die Korrelationsrechnung einbezogen wird. Um die Bindung im Molekül richtig zu beschreiben, müssen sowohl die statische Polarisation (entsprechende Funktionen auch für die Cs-5s,5p-Schale) als auch die Dispersionswechselwirkung (CCSD(T)) sowie relativistische Effekte (quasirelativistische Pseudopotentiale) berücksichtigt werden. Bei der nichtrelativistischen Behandlung ist die Bindungslänge um 0,14 Å größer. Alle drei Effekte tragen auch gleichermaßen zu einer Verstärkung der Ladungstrennung bei. Das Molekül ist ein gutes Modell, um die Bindung innerhalb der hexagonalen Cs₂–Pt-Schichten im Kristall zu verstehen.

Schema 2: Cs–Pt-Bindungslänge (d / Å) und der (Pt–Cs–Pt)-Bindungswinkel (\angle / °) in dem Cs₂Pt-Molekül.



1.1.4 Zusammenfassung

Cs_2Pt ist die erste ionische Verbindung mit Platin in einer negativen Oxidationsstufe. Die Verbindung kristallisiert im Ni_2In -Typ, der Hochdruckvariante vom PbCl_2 -Typ. Die strukturellen Beziehungen zu den Alkalimetallmonochalkogeniden und eine Bandlücke im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums belegen einen ionischen Aufbau aus Cs^+ und Pt^{2-} . Diese Sicht wird durch quantenchemische Rechnungen gestützt, die eine vollständige Ladungstrennung anzeigen. Die erfolgreiche Darstellung von Cs_2Pt liefert einen eindrucksvollen Beweis für die relativistische Stabilisierung des 6s-Orbitals.

1.2 A_xPt (A = K, Rb, Cs; $x < 0,5$) – Platinide mit ${}^2_{\infty}[\text{Pt}]^{\delta-}$ -Schichten

1.2.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Magnetismus

Durch Reaktion der Alkalimetalle mit kommerziellem Platin-Schwamm gelingt die Darstellung der Kalium- und Rubidiumplatinide K_xPt bzw. Rb_xPt . Die Mischungen (1–2 g) in Verhältnissen A/Pt von 1 bis 3 (A = K, Rb) wurden unter Ar in Ta-Ampullen eingeschmolzen, 2 Tage bei 700 °C getempert und anschließend mit einer Kühlrate von 10 °C/h auf Raumtemperatur

abgekühlt. Unabhängig von den Verhältnissen der eingesetzten Komponenten reagierte das eingesetzte Alkalimetall niemals vollständig ab. Wegen der duktilen Eigenschaften der Produkte konnten sie nur sehr schwer in ein Markröhrchen für die Röntgenbeugungsuntersuchungen eingefüllt werden. Daher wurden die Alkalimetall-Überschüsse im Vakuum bei geeigneten Temperaturen (Rubidium bei 100–150 °C; Kalium bei 180–250 °C) abdestilliert. Die so erhaltenen Präparate sind hellgrau und bestehen aus kleinen (etwa zehn Mikrometer) glänzenden Kristalliten in Form hexagonaler Plättchen.

Unter den gleichen Bedingungen führte die Reaktion von Cäsium mit Platin, mit anschließendem Abdestillieren des Cs-Überschusses bei 120 °C im Vakuum (10^{-3} mbar), zu einem Zweiphasengemisch aus Cs_2Pt und Cs_xPt (s. Kap. 1.1). Ein Erhitzen dieses Gemisches bei höheren Temperaturen ($T > 150$ °C) im Vakuum führte zu der Zersetzung von Cs_2Pt , unter Ausscheidung von Platin. Reines Cs_xPt , frei von Verunreinigungen durch Cs_2Pt oder Pt, wurde durch Reaktion von Cäsium mit selbsthergestelltem, feinem Platinpulver (s. II, 4.3) bei $T < 400$ °C erhalten. Beispielsweise wurde eine Mischung von Cäsium mit Platin in einem Verhältnis 2.1:1 in ein Pt-Rohr (einseitig zugeschweißt, 4 cm lang) unter Ar eingefüllt. Das Rohr wurde mit Hilfe einer Zange mechanisch verschlossen und in eine lange Glas-Ampulle (Duran) unter Ar eingeschmolzen. Ein Ende des Rohres mit der Probe befand sich in einem Ofen und wurde bei 300 °C 2 Wochen lang erhitzt, während das andere Ende außerhalb des Ofens kalt blieb. Hierbei bildete sich in dem Pt-Rohr schwarzes Cs_xPt als fester Rückstand, während der Cs-Überschuß in dem kalten Teil des Rohrs kondensierte. Dadurch vermeidet man ein nachträgliches Abdestillieren des Cs-Überschusses.

Die Verbindungen sind feuchtigkeitsempfindlich und thermisch bis 420–540 °C stabil (die K–Pt-Phase bis 540 °C, die Rb–Pt-Phase bis 450 °C und die Cs–Pt-Phase bis 420 °C). Bei höheren Temperaturen geben die Phasen dann unter Abscheidung von Pt Alkalimetalle ab (Pulver-Röntgenaufnahmen). In einigen TEM- (TEM = Transmission-Elektronen-Mikroskop) Experimenten bei Raumtemperatur wurde die Verdampfung der Alkalimetalle in Form nanoskaliger Kristalliten während des Belichtens von Proben mit dem Elektronenstrahl im Hochvakuum beobachtet.

Den ICP-OES- und EDX-Analysen zufolge zeigen alle A_xPt -Verbindungen Homogenitätsbereiche, wobei die chemische Zusammensetzung der Proben von der Temperatur abhängt, bei der der Alkalimetall-Überschuß abdestilliert wurde. Allerdings lag in keinem Fall das Verhältnis von Alkalimetall zu Platin über 0,5. Die untere Grenze ließ sich nicht vollständig bestimmen. Hierbei ist vor allem die Bildung eines Zweiphasengemisches verantwortlich, was die eindeutige Bestimmung der exakten Zusammensetzungen verhinderte. Folgende Alkalimetall-

Gehalte wurden bislang beobachtet: $0,3 \leq x \leq 0,5$ in K_xPt , $0,33 \leq x \leq 0,5$ in Rb_xPt und $x \approx 0,5$ in Cs_xPt .

Die Verbindungen sind bei Raumtemperatur diamagnetisch (330 K: $\chi(Rb_{0,33}Pt) = -7,61 \times 10^{-8}$ emu/g, $\chi(Cs_{0,5}Pt) = -1,41 \times 10^{-7}$ emu/g). Sie weisen allerdings häufig Temperaturabhängigkeit als Folge der Verunreinigung durch elementares Platin auf.

1.2.2 Strukturbeschreibung

Alle Verbindungen A_xPt zeigen sehr ähnliche Pulverdiffraktogramme. Dabei können die Reflexe mit hohen Intensitäten im rhomboedrischen Kristallsystem indiziert werden. (Abbildungen 20–22, Tabelle 8). Die Gitterkonstante a der hexagonalen Zellen ist innerhalb der Fehlergrenze unabhängig vom entsprechenden Alkalimetall und mit etwa 2,64 Å in einer guten Übereinstimmung mit dem Pt–Pt-Abstand in $NaPt_2$ (2,645 Å), wo Platin von sechs weiteren Platinatomen und sechs Natriumatomen in Form eines Ikosaeders umgeben ist [146]. Daher ist die Translationsperiode des rhomboedrischen Gitters der Packung von Pt-Atomen zuzuschreiben.

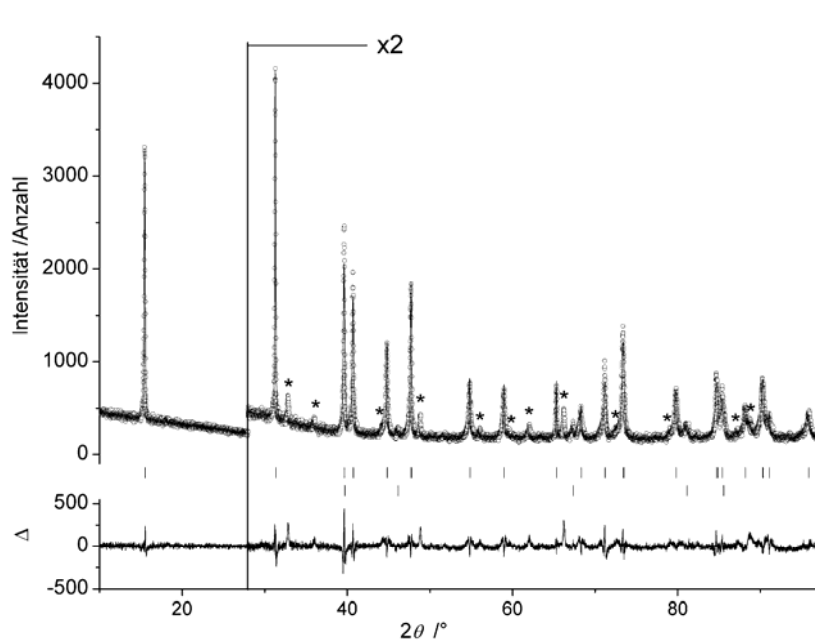


Abbildung 20: Plot der Le-Bail-Verfeinerung für $K_{0,4}Pt$ (Cu- $K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,5406$ Å), Indizierung im rhomboedrischen Kristallsystem ($R_p = 7,52$ %, $R_{wp} = 11,31$ %, $GOF = 1,64$, alle Werte nach JANA2000 definiert [98]). Aufgetragen sind die gemessenen (Kreise) und berechneten (durchgezogene Linie) Daten sowie die Differenzkurve zwischen beobachtetem und berechnetem Profil (in einem zusätzlichen Fenster). Senkrechte Linien kennzeichnen die Bragg-Reflexlagen von $K_{0,4}Pt$ (oben) und Pt (unten). Sterne kennzeichnen nicht indizierte Satellitenreflexe. Der Winkelbereich ab einem Wert von $2\theta = 28^\circ$ ist um den Faktor 2 für die bessere Übersichtlichkeit vergrößert.

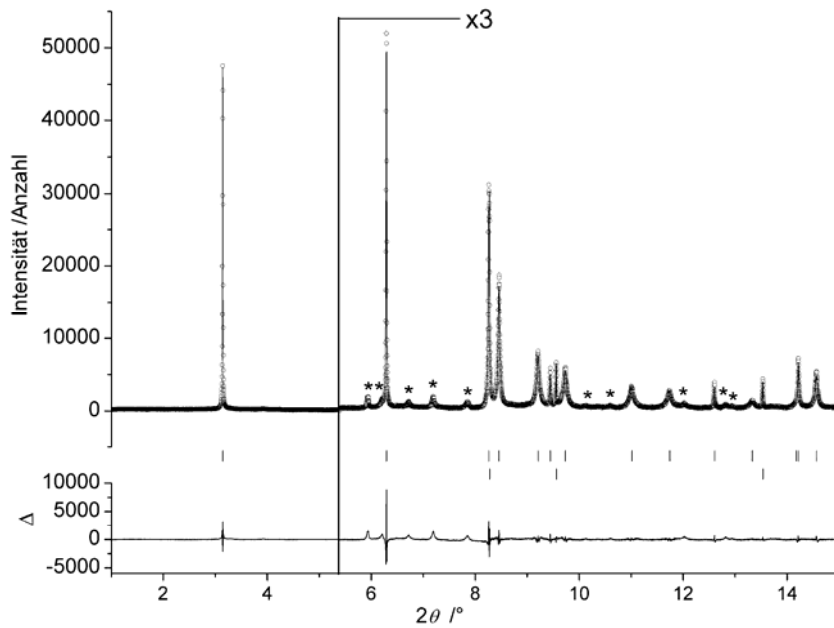


Abbildung 21: Plot der Le-Bail-Verfeinerung für Rb_{0.33}Pt (Synchrotron, $\lambda = 0,32696 \text{ \AA}$), Indizierung im rhomboedrischen Kristallsystem ($R_p = 10,94 \%$, $R_{wp} = 15,95 \%$, $GOF = 3,22$, alle Werte nach JANA2000 definiert [98]). Aufgetragen sind die gemessenen (Kreise) und berechneten (durchgezogene Linie) Daten sowie die Differenzkurve zwischen beobachtetem und berechnetem Profil (in einem zusätzlichen Fenster). Senkrechte Linien kennzeichnen die Bragg-Reflexlagen von Rb_{0.33}Pt (oben) und Pt (unten). Sterne kennzeichnen nicht indizierte Satellitenreflexe. Der Winkelbereich ab einem Wert von $2\theta = 5,4^\circ$ ist um den Faktor 3 für die bessere Übersichtlichkeit vergrößert.

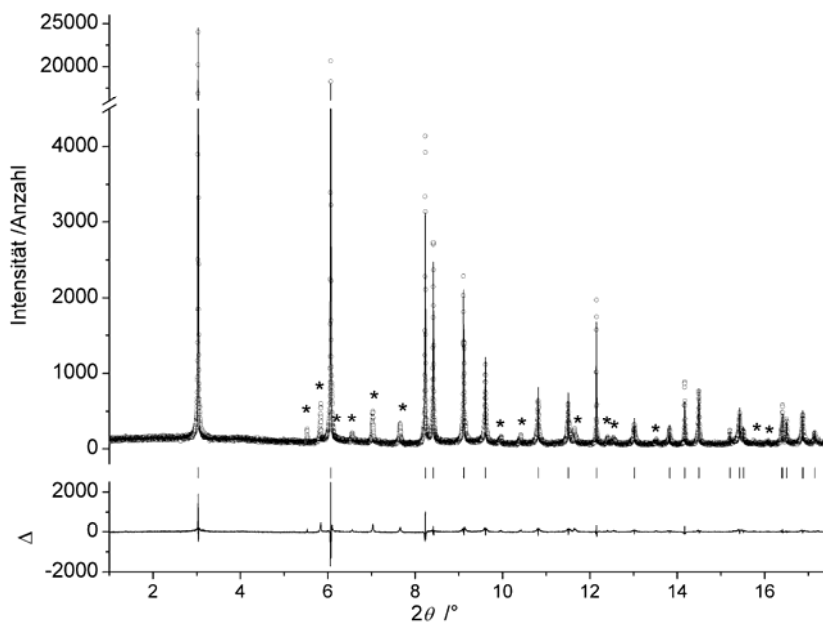


Abbildung 22: Plot der Le-Bail-Verfeinerung für Cs_{0.5}Pt (Synchrotron, $\lambda = 0,32696 \text{ \AA}$), Indizierung im rhomboedrischen Kristallsystem ($R_p = 16,86 \%$, $R_{wp} = 22,02 \%$, $GOF = 2,73$, alle Werte nach JANA2000 definiert [98]). Aufgetragen sind die gemessenen (Kreise) und berechneten (durchgezogene Linie) Daten sowie die Differenzkurve zwischen beobachtetem und berechnetem Profil (in einem zusätzlichen Fenster). Senkrechte Linien kennzeichnen die Bragg-Reflexlagen von Cs_{0.5}Pt. Sterne kennzeichnen nicht indizierte Satellitenreflexe. Die Intensitätsskala ist zwischen der Anzahl von 4500 und 16000 für die bessere Übersichtlichkeit unterbrochen.

Jedoch kann mit dieser Länge kein periodisches Netzwerk der Alkalimetallatome gebildet werden, weil sie deutlich kleiner ist als die Werte für die Abstände von Alkalimetallatomen in den Elementen oder die Summe der metallischen Radien ($2r(\text{K}) = 4,60 \text{ \AA}$, $2r(\text{Rb}) = 4,94 \text{ \AA}$, $2r(\text{Cs}) = 5,34 \text{ \AA}$ [165], S. 47) oder jener der Alkalimetallionen ($2r(\text{K}^+) = 2,76 \text{ \AA}$, $2r(\text{Rb}^+) = 3,04 \text{ \AA}$, $2r(\text{Cs}^+) = 3,34 \text{ \AA}$, alle Werte beziehen sich auf die KZ (Koordinationszahl) = 6 [165], S. 49). Die Gitterkonstante c steigt monoton mit dem zunehmenden Atomradius der Alkalimetalle (Abbildung 23, Tabelle 8), zeigt aber keine Abhängigkeit von dem Alkalimetallgehalt.

Tabelle 8: Gitterparameter der Alkalimetallplatinate $A_x\text{Pt}$ für die rhomboedrischen Subzellen.

Verbindung	$a / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$0,333 \cdot c / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$	$0,333 \cdot V / \text{\AA}^3$
$\text{K}_{0,4}\text{Pt}$	2,6462(1)	17,123(1)	5,708(-)	103,839(5)	34,613(-)
$\text{Rb}_{0,33}\text{Pt}$	2,6415(1)	17,871(1)	5,957(-)	107,991(2)	35,997(-)
$\text{Cs}_{0,5}\text{Pt}$	2,6505(1)	18,536(1)	6,179(-)	112,768(2)	37,589(-)

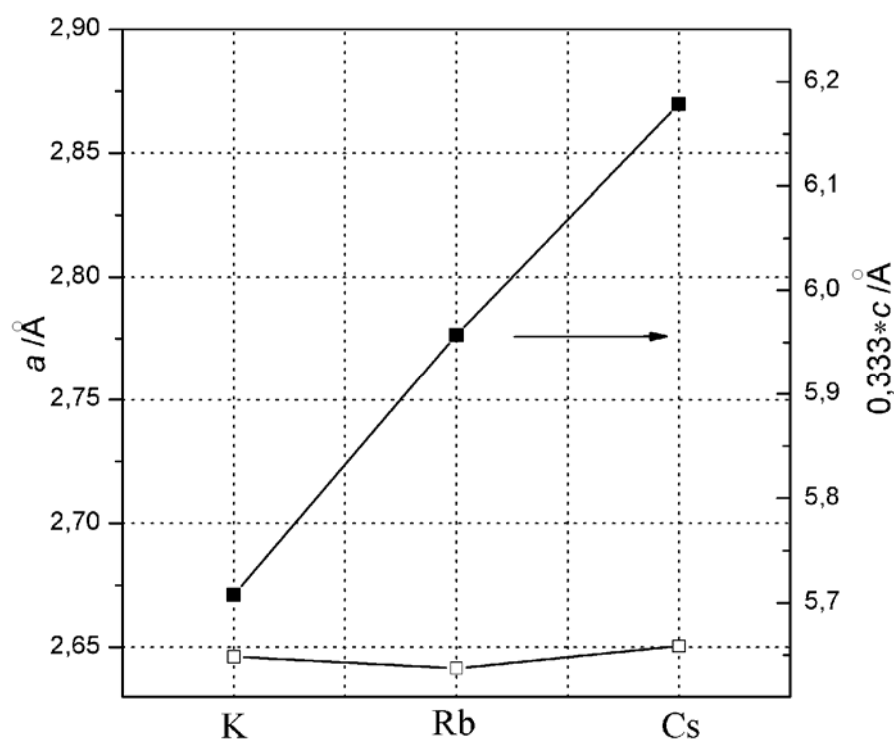


Abbildung 23: Die Abhängigkeit der a (links) und $c/3$ (rechts) Gitterkonstante in $A_x\text{Pt}$ von dem Alkalimetall.

Der Radius der Oktaederlücken, welche durch die kubisch-dichteste Packung der Platinatome entstehen, kann durch die folgende Gleichung berechnet werden:

$$r_{\max}(A_{A_x}\text{Pt}) = \sqrt{(\sqrt{3} a / 3)^2 + (c / 6)^2} - a / 2$$

$$r_{\max}(\text{K}_{\text{K}_{0,4}\text{Pt}}) = 1,91 \text{ \AA}, r_{\max}(\text{Rb}_{\text{Rb}_{0,33}\text{Pt}}) = 2,03 \text{ \AA}, r_{\max}(\text{Cs}_{\text{Cs}_{0,5}\text{Pt}}) = 2,12 \text{ \AA}$$

Dies entspricht dem maximal verfügbaren Raum für die Alkalimetalle in den Platiniden.

Der minimal verfügbare Raum entspricht komplett fehlgeordneter Schichten der Alkalimetalle in der Mitte zwischen den Platinschichten und kann folgendermassen abgeschätzt werden:

$$r_{\min}(\text{A}_{\text{A}_x\text{Pt}}) = (c/3 - a)/2$$

$$r_{\min}(\text{K}_{\text{K}_{0,4}\text{Pt}}) = 1,53 \text{ \AA}, r_{\min}(\text{Rb}_{\text{Rb}_{0,33}\text{Pt}}) = 1,66 \text{ \AA}, r_{\min}(\text{Cs}_{\text{Cs}_{0,5}\text{Pt}}) = 1,76 \text{ \AA}.$$

Danach liegen die “erlaubten” Werte für die Alkalimetallradien im Bereich zwischen den entsprechenden Ionen- und Atomradien (letztere in den Elementen; Abbildung 24). Für alle drei Verbindungen ist eine signifikante Verkleinerung der Alkalimetallgröße im Vergleich zu Alkalimetall-Atomradien festzustellen, was auf eine beträchtliche Ionisierung der Alkalimetalle hindeutet.

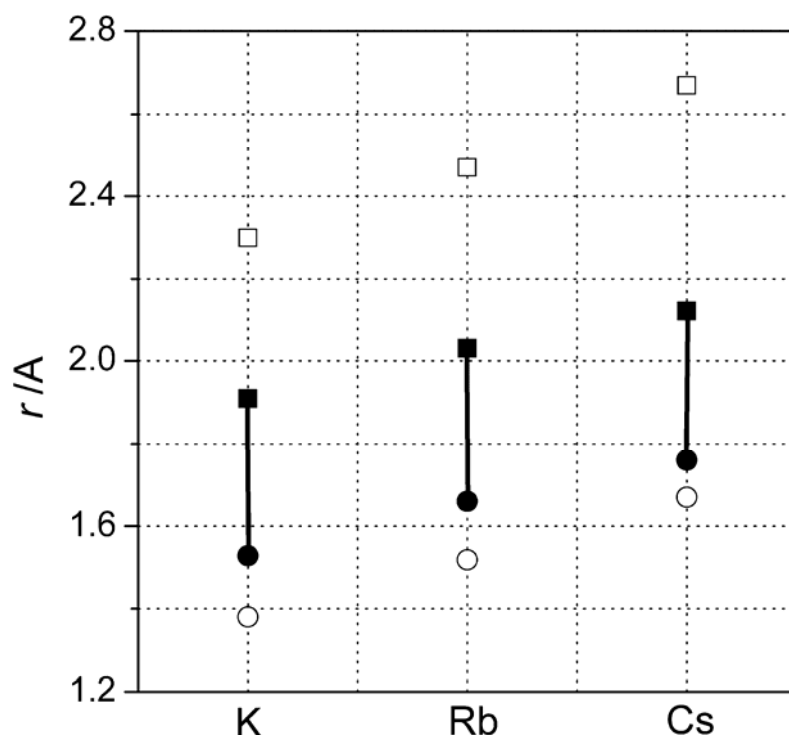


Abbildung 24: Bereiche (durchgezogene Linien) von “erlaubten” Alkalimetall-(A) Radien in den A_xPt -Platiniden. Offene Kreise stellen die Alkalimetall-Ionenradien dar, volle Kreise berechnete minimale Alkalimetallradien in den Platiniden, volle Quadrate berechnete maximale Alkalimetallradien in den Platiniden und offene Quadrate die Alkalimetall-Atomradien.

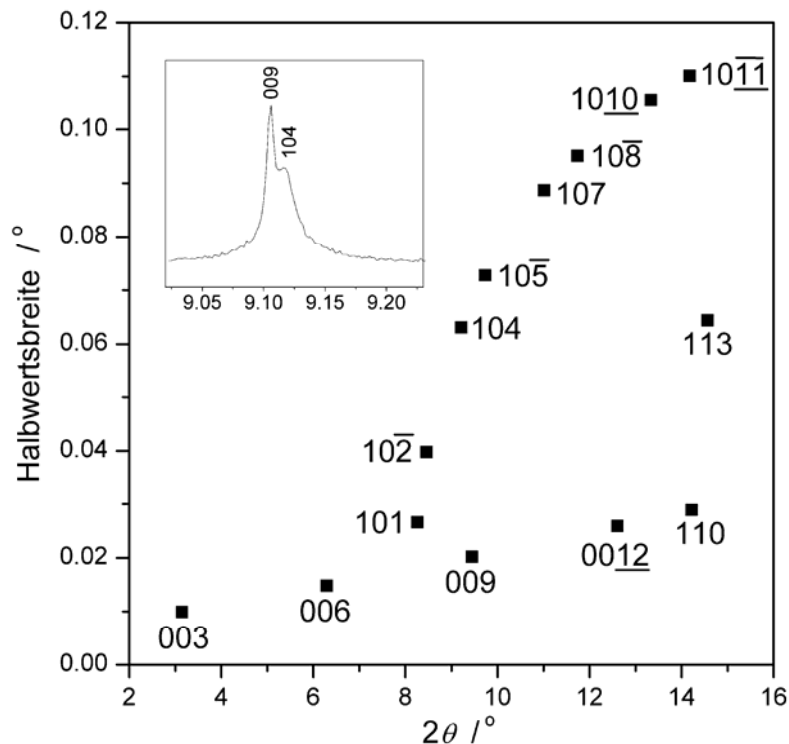


Abbildung 25: Halbwertsbreite in der Abhängigkeit von 2θ für $\text{Rb}_{0,33}\text{Pt}$. In dem zusätzlichen Fenster links oben ist beobachtetes Röntgenbeugungsprofil der 009 - und 104 -Reflexe von $\text{Cs}_{0,5}\text{Pt}$ aufgetragen, das den Formunterschied zwischen den beiden Gitterrichtungen verdeutlicht.

Ein charakteristisches Merkmal aller drei Pulverdiffraktogrammen ist eine starke Anisotropie der Halbwertsbreiten der Reflexe. Bei denselben 2θ Werten haben $00l$ - und $hh0$ -Reflexe drei- bis sechsfach kleinere Halbwertsbreiten als $h0l$ -Reflexe ($h, l \neq 0$, Abbildung 25), was auf eine signifikante Fehlordnung dieser Schichtstruktur innerhalb der ab -Ebene hindeutet.

Neben den oben erwähnten rhomboedrischen Reflexen wird in allen Pulverdiffraktogrammen auch eine Reihe von Reflexen mit schwachen Intensitäten beobachtet. Diese lassen sich allerdings nicht zusammen mit den starken Reflexen in einem rationalen 3-dimensionalen Gitter indizieren. Da diese Reflexe in allen Diffraktogrammen die gleiche Intensitätsverhältnisse zu den Hauptreflexen zeigen, wird eine Nebenphase ausgeschlossen. Deshalb wurde eine Indizierung unter Annahme einer Modulation versucht. Mit dem Programm SUPERCELL von FULLPROF2000 [96] wurden Ansätze unternommen, den "propagation"-Vektor entlang der c - oder a -Achse auszurichten (Festlegung: $h, k = 0$ bzw. $k, l = 0$), jedoch kam dabei keine Lösung zustande. Geht man von inkommensurablen Modulationen innerhalb der ab -Ebene aus (Festlegung: $l = 0$), so werden mehrere Lösungen gefunden. Die beste Lösung für $\text{Cs}_{0,5}\text{Pt}$ ist mit $k = (0,1011, 0,2506, 0)$ und für $\text{Rb}_{0,33}\text{Pt}$ mit $k = (0,0168, 0,2785, 0)$.

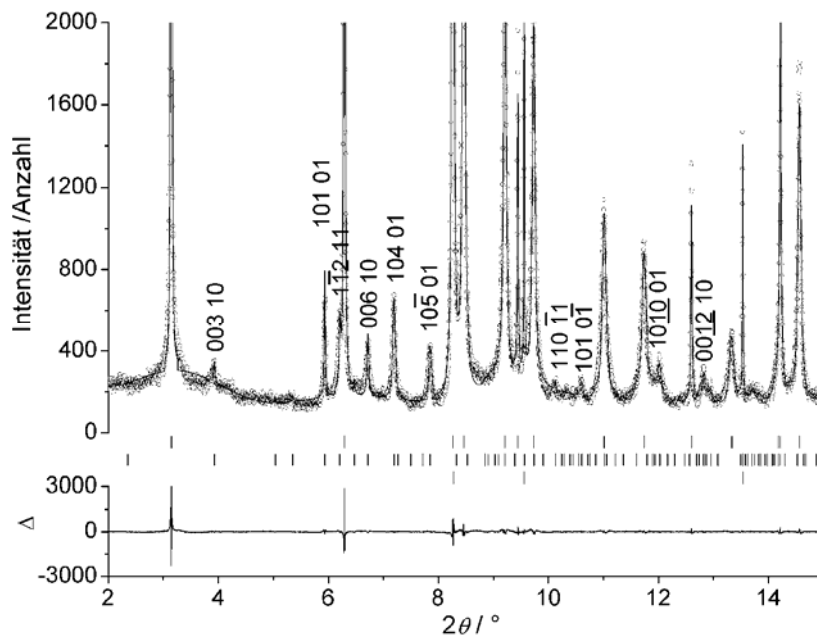


Abbildung 26: Plot der Le-Bail-Anpassung für $\text{Rb}_{0,33}\text{Pt}$, 5-dimensionale Indizierung (“propagation”-Vektor $k = (0,0168, 0,2785, 0)$, $R_p = 7,99 \%$, $R_{wp} = 10,29 \%$, $\text{GOF} = 2,08$, alle Werte mit JANA2000 berechnet [98]). Aufgetragen sind die gemessenen (Kreise) und berechneten (durchgezogene Linie) Daten sowie die Differenzkurve zwischen beobachtetem und berechnetem Profil (in einem zusätzlichen Fenster). Senkrechte Linien kennzeichnen die Bragg-Reflexlagen von $\text{Rb}_{0,33}\text{Pt}$ auf der Basis von der rhomboedrischen Subzelle (oben), Reflexlagen der inkommensurabel modulierten Überstrukturzelle (in der Mitte) und Pt (unten). Satellitenreflexe sind mit fünf Indices beschriftet.

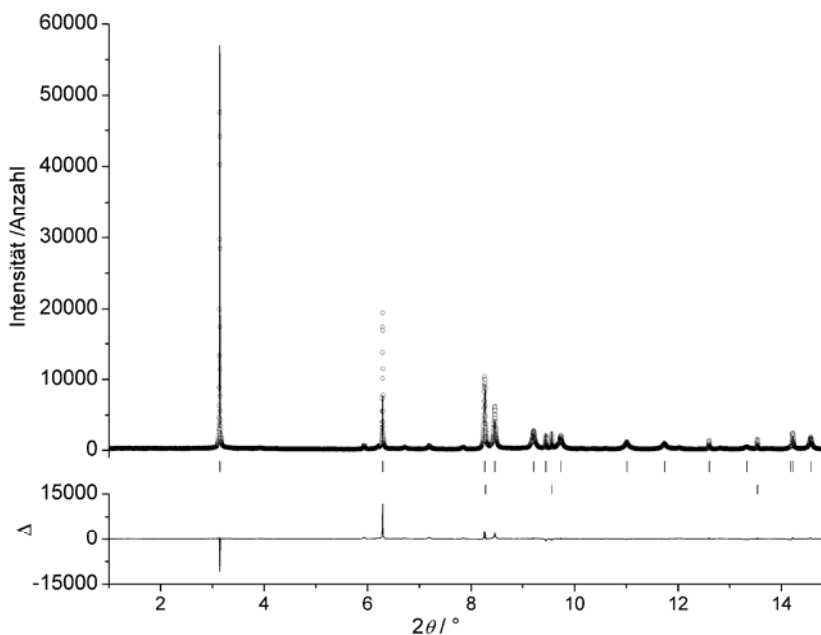


Abbildung 27: Plot der Rietveld-Verfeinerung für “ $\text{Rb}_{0,5}\text{Pt}$ ” unter Verwendung von folgendem Strukturmodell: Pt 3a (0,0,0) ($R(\text{alle}) = 11,53 \%$, $R_w(\text{alle}) = 12,78 \%$, $R_p = 17,45 \%$, $R_{wp} = 22,90 \%$, $\text{GOF} = 4,62$, alle Werte mit JANA2000 berechnet [98]). Für die Beschriftung s. Abbildung 21.

Die Versuche der Bestimmung eines "propagation"-Vektors für $K_{0,4}Pt$ aus dem Laborpulverdiffraktogramm haben aufgrund einer schlechten Auflösung der Satelliten-Reflexe zu keiner Lösung geführt. Die Le-Bail-Anpassung für $Rb_{0,33}Pt$ anhand 5-dimensionaler Indizierung ist in der Abbildung 26 dargestellt. Alle Versuche, eine Überstruktur mittels Elektronenbeugungsexperimenten zu finden, waren wegen der geringen Stabilität der Proben unter dem Elektronenstrahl vergeblich.

Aufgrund dieser unbefriedigenden Ergebnisse wurde die Strukturanalyse in der Subzelle durchgeführt. Die vier möglichen Raumgruppen ($R\bar{3}$, $R\bar{3}m$, $R3m$, $R\bar{3}m$) der rhomboedrischen Subzelle sind aus dem Pulverdiffraktogramm nicht unterscheidbar. Sie alle müssen deshalb bei der Strukturlösung überprüft werden. Unter Berücksichtigung der Ähnlichkeit der Pt-Abstände in $NaPt_2$ zu der Translationsperiode a in rhomboedrischen Subzellen wurden die Platinatome in den Ursprung der Elementarzelle (0,0,0) gesetzt. Beim Übergang von Cäsium über Rubidium zu Kalium wird der Unterschied zwischen den berechneten Röntgenbeugungsdaten der Platinteilstruktur und den gemessenen Intensitäten kleiner, aufgrund der Tatsache des abnehmenden Streubeitrags der Alkalimetalle im Vergleich zu Platin. Die größte Differenz ergibt sich bei dem Verhältnis der Intensitäten von Reflexen (0,0,3) zu (0,0,6) (vgl. Abbildung 27).

Die darauf folgende Differenz-Fourier-Synthese in allen rhomboedrischen Raumgruppen führte zu keinem Maximum mit einer Elektronendichte, vergleichbar mit den Streufaktoren der entsprechenden Alkalimetalle. Das weist auf eine partielle Besetzung der kristallographischen Lagen durch die Alkalimetalle in den betrachteten rhomboedrischen Raumgruppen hin. Eine Optimierung der Besetzungsfaktoren führte zu der besten Übereinstimmung für eine Alkalimetallverteilung in ungeordneten Schichten bei $z = 1/8, 5/24$ in zentrosymmetrischen Raumgruppen ($R\bar{3}$, $R\bar{3}m$) bzw. bei $z = 1/6$ in nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen ($R3$, $R3m$). Im Falle der zentrosymmetrischen Raumgruppen ergeben sich damit zu kurze Abstände zwischen den Alkalimetallen und den Platinatomen, im Vergleich zu der Summe ihrer Ionenradien oder Atomradien. Deshalb können diese Raumgruppen ausgeschlossen werden. Demgegenüber bieten die Strukturlösungen in den nichtzentrosymmetrischen Raumgruppen plausible Abstände, wie es schon früher angesprochen wurde.

Abbildung 28 zeigt einen Plot der Rietveld-Verfeinerung für Rubidiumplatinid unter Verwendung des Strukturmodells mit ungeordneten Rubidium-Schichten, die in der Mitte zwischen den kdp -Platin-Schichten gesetzt sind (Raumgruppe $R3m$, Pt in $3a$ (0,0,0), Besetzung = 1, Rb1 in $18c$ (0,1/3,1/6), Besetzung = 0,056, Rb2 in $3a$ (0,0,1/6), Besetzung = 0,056, Rb3 in $3a$ (1/3,2/3,1/6), Besetzung = 0,056, Rb4 in $3a$ (2/3,1/3,1/6), Besetzung = 0,056, die gesamte chemische Zusammensetzung $Rb_{0,5}Pt$, Abbildung 29). Nach diesem Strukturmodell wird eine

wesentlich bessere Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Pulverdiffraktogrammen erreicht.

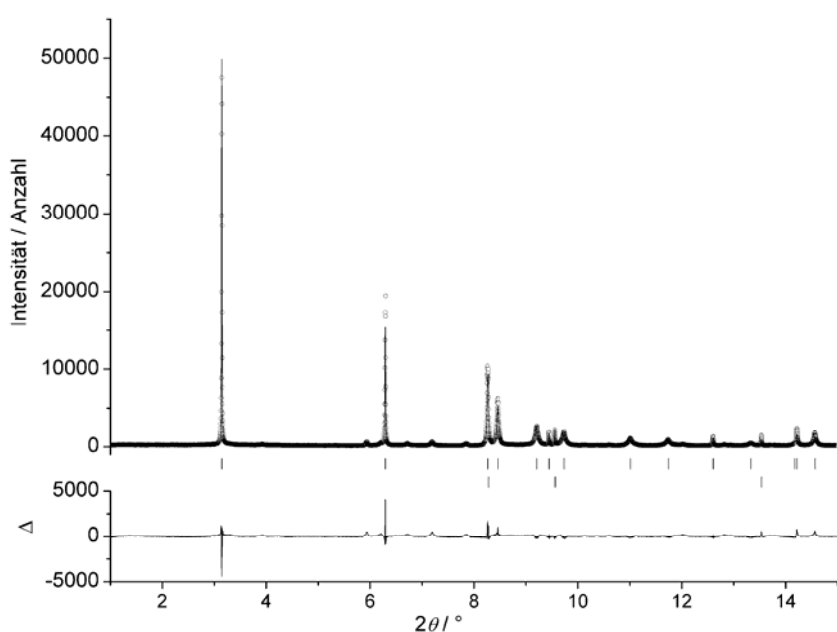


Abbildung 28: Plot der Rietveld-Verfeinerung für “Rb_{0,5}Pt” unter Verwendung von dem folgenden Strukturmodell: Pt in 3a (0,0,0), Besetzung = 1, Rb1 in 18c (0,1/3,1/6), Besetzung = 0,056, Rb2 in 3a (0,0,1/6), Besetzung = 0,056, Rb3 in 3a (1/3,2/3,1/6), Besetzung = 0,056, Rb4 in 3a (2/3,1/3,1/6), Besetzung = 0,056 ($R(\text{alle}) = 5,12 \%$, $R_w(\text{alle}) = 4,57 \%$, $R_p = 12,80 \%$, $R_{wp} = 17,05 \%$, $GOF = 3,45$, alle Werte mit JANA2000 berechnet [98]). Für die Beschriftung s. Abbildung 21.

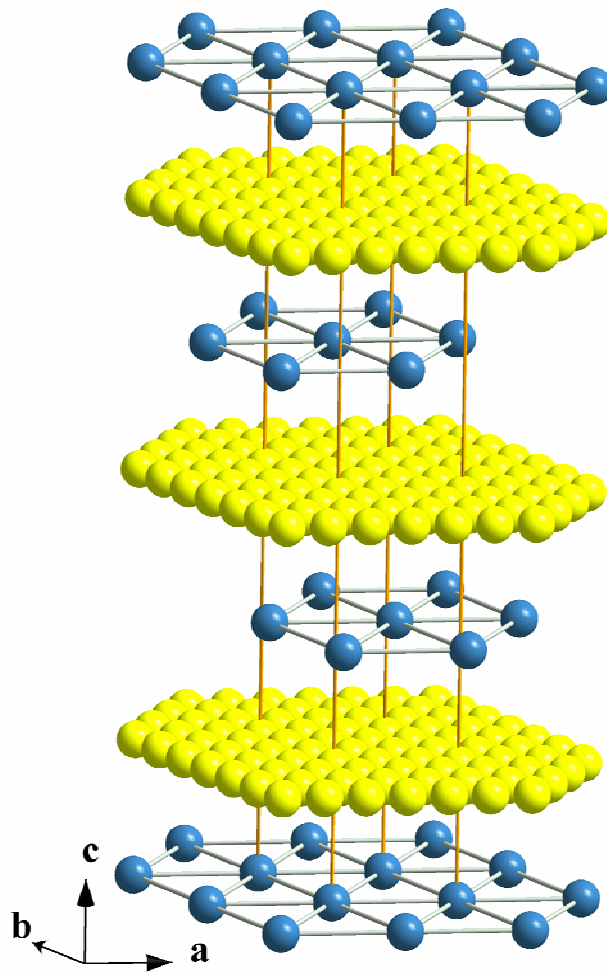


Abbildung 29: Kristallstruktur von “Rb_{0,5}Pt” unter Verwendung von dem Modell mit Rb in ungeordneten Schichten (blau: Platinatome; gelb: Rubidiumatome; orange Linien: Elementarzelle).

1.2.3 Zusammenfassung

Neue binäre Legierungen von Platin mit schweren Alkalimetallen A_xPt (A = K, Rb, Cs; x < 0,5) wurden dargestellt. In erster Näherung kann die Kristallstruktur der Verbindungen als eine Stapelvariante der *kdp*-Schichten von Platin mit einem Pt–Pt-Abstand von etwa 2,64 Å beschrieben werden, die durch teilweise besetzte Schichten ungeordneter Alkalimetalle getrennt sind. Eine signifikante Verkleinerung des Pt–Pt-Abstands im Vergleich zu jenem in dem elementaren Platin (2,77 Å) kann starken kovalenten Wechselwirkungen zugeordnet werden (vgl. Kap. 2.1). Die sich aus der Struktur ergebende Werte für die Alkalimetallradien sind wesentlich kleiner als die entsprechenden Werte der Metallatome, was auf Ionisierung der Alkalimetalle mit einem partiellen Ladungstransfer auf Platin hindeutet. Daher können die Legierungen als weitere Vertreter der Platinide, den Verbindungen mit negativ geladenen Platin-Ionen angesehen werden.

Allerdings war die Strukturverfeinerung nur in einer Subzelle möglich. Die schwachen Überstrukturreflexe können mit Hilfe von innerhalb der *ab*-Ebene ausgerichteten

Modulationsvektoren indiziert werden, jedoch ist es nicht gelungen, die modulierte Struktur zu lösen. Darüber hinaus waren alle Versuche, Bilder mit einem Transmission-Elektronen-Mikroskop aufzunehmen, wegen der geringen thermischen Stabilität der Proben im Vakuum vergeblich. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu bewältigen, ist die Durchführung von TEM-Experimenten an gekühlten Proben. Eine andere Vorgehensweise ist die Züchtung von Einkristallen unter hohem Druck: dieses Verfahren wurde bereits bei der Kristallzüchtung von NaPt_2 erfolgreich angewendet [146].

2 Bariumplatinide

Neben den Alkalimetallen bietet sich das elektropositive Barium für die Stabilisierung negativ geladener Platinid-Ionen an. Im System Ba–Pt sind bisher zwei Verbindungen bekannt, BaPt₂ und BaPt₅, die durch Reaktion von Platin mit Bariumoxid im Wasserstoffstrom dargestellt wurden [166]. Der bariumreiche Teil des Systems wurde bisher nicht untersucht, was u.a. an der schweren Handhabbarkeit des Erdalkalimetalls Barium liegen mag.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktion von elementarem Barium mit Platinmetall untersucht. Dabei wurden mehrere neue Phasen mit einem Verhältnis von Barium zu Platin größer als eins entdeckt und charakterisiert.

2.1 BaPt – eine Zintl-Phase mit ${}^1_0[\text{Pt}]^-$ -Ketten

2.1.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern

Weiß man von der Existenz von Cs₂Pt (s. III, 1.1), so erscheint der Versuch zur Synthese einer analogen Verbindung mit Barium (Ba²⁺Pt²⁻) lohnend. Dazu wurde eine Mischung (0,5–1g) von Barium (99,99%; Sigma-Aldrich) mit Platin-Schwamm im Verhältnis 1:1 unter Argon in eine Ta-Ampulle eingeschmolzen, 2 Tage bei 950 °C getempert und anschließend mit einer Kühlrate von 10 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Um eine mögliche Verunreinigung durch Wasserstoff auszuschließen, wurde ein entsprechender Kontrollversuch im dynamischen Vakuum (10⁻⁶ mbar) durchgeführt (s. II, Kap. 4.1.3). In beiden Fällen erhält man ein Produkt aus schwarzen, metallisch glänzenden, säulenförmigen Kristallen mit hexagonalem Habitus. Die Substanz ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Durch EDX-Analyse an ausgewählten Kristallen wird das Atomverhältnis der schweren Elemente zu Ba:Pt = 1:1 bestimmt.

Die Pulveraufnahmen (Mo-K_{α1}-Strahlung, Messbereich: 4–40° für 2θ) lassen sich vollständig hexagonal indizieren ($a = 5,057(2) \text{ \AA}$, $c = 5,420(3) \text{ \AA}$) und zeigen folglich keine Reflexe der Ausgangskomponenten oder bereits bekannter Ba–Pt-Verbindungen (s. Abbildung 30). Thermischen Messungen (DTA) zufolge ist die erhaltene Verbindung erstaunlicherweise bis zur maximal erreichten Temperatur von 1000 °C stabil.

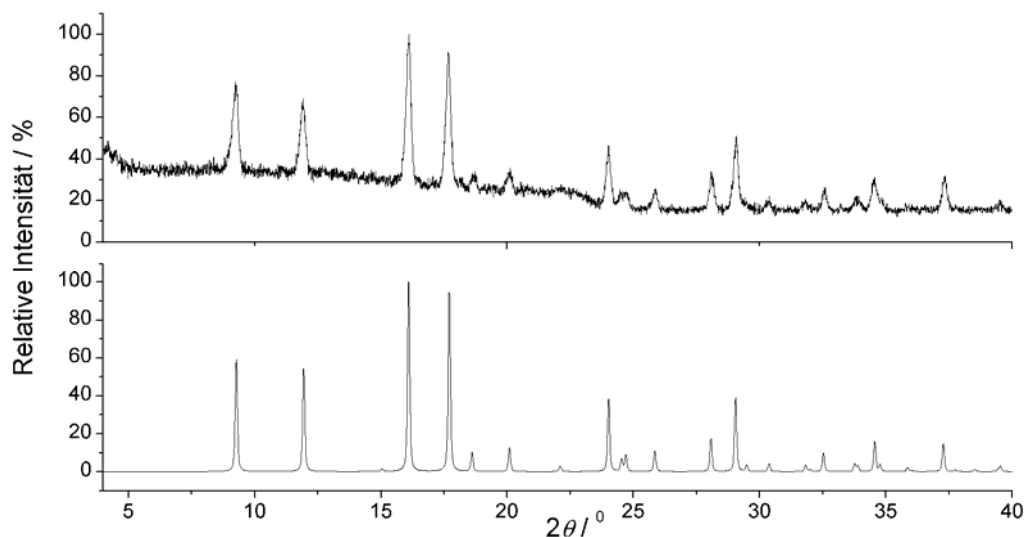


Abbildung 30: Gemessenes und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von BaPt.

2.1.2 Strukturanalyse und Strukturbeschreibung

Einkristallblöcke der erhaltenen Substanz wurden unter Schutzgas in Glas-Markröhrchen mechanisch verkeilt und anschließend eingeschmolzen. Die Strukturbestimmung am Einkristalldiffraktometer bestätigte die Zusammensetzung der neuen Verbindung als BaPt. In Tabelle 9 sind kristallographische Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung zusammengefasst. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind in Tabelle 10 bzw. Tabelle 11 angegeben. Die Anisotropie der Auslenkungsparameter ist auf geringfügige Mängel in der Absorptionskorrektur ($\mu = 74,063 \text{ mm}^{-1}$) zurückzuführen.

BaPt kristallisiert im NiAs-Strukturtyp, dabei besetzen die Platinatome die Ni-Lagen, während sich Barium auf den As-Lagen befindet. Ein wesentlicher und entscheidender Unterschied ist das deutlich kleinere c/a -Verhältnis (BaPt: $c/a = 1,072$; NiAs: $c/a = 1,389$), was markante strukturelle Unterschiede andeutet. Im NiAs-Strukturtyp sind die Ni-Atome in der ersten Koordinationssphäre von sechs As-Atomen in Form eines Oktaeders und in der zweiten Koordinationssphäre von zwei weiteren Ni-Atomen linear umgeben (Koordinationszahl: 6+2). Demgegenüber sind die Pt-Atome in BaPt zunächst von zwei anderen Pt-Atomen linear umgeben ($2,710 \text{ \AA}$), erst dann, in einem deutlich größeren Abstand ($3,219 \text{ \AA}$, Tabelle 12), folgen sechs Ba-Atome (Koordinationszahl: 2+6, Lagesymmetrie: D_{3d} , Abbildung 31).

Tabelle 9: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von BaPt.

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	hexagonal
Raumgruppe (Nr.); Z	$P6_3/mmc$ (194); 2
Gitterparameter / Å (aus Pulverdaten)	$a = 5,057(2)$; $c = 5,420(3)$ $c/a = 1,072$
Molares Volumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	36,142
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	332,43
Röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	9,198
Kristallform, -farbe	Block, schwarz (metallisch glänzend)
Kristallgröße / mm^3	$0,08 \times 0,08 \times 0,12$
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung, λ / Å	Mo- K_α , 0,71073
Messbereich	$4,65 < \theta < 30,73$ $-7 < h, k, l < 7$
Absorptionskorrektur	SADABS [150]
Anzahl der gemessenen Reflexe	1324
Anzahl der symmetrieunabhängigen	93; 88
Reflexe $N(hkl)$; $N'(hkl)$ mit $I > 2\sigma(I)$	
Absorptionskoeffizient, μ / mm^{-1}	74,063
F(000)	268
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F^2
Anzahl der freien Parameter	5
R_1 (N' ; N)	0,0297; 0,0319
wR_2 (N' ; N)	0,0787; 0,0794
Wichtungsfaktoren	$q_1 = 0,0373$; $q_2 = 3,10$
$\Delta\rho_{\min}$; $\Delta\rho_{\max}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	-1,7 / 4,40

Tabelle 10: Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq} / Å^2) von BaPt.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Pt	$2a$	0	0	0	0,014(1)
Ba	$2c$	1/3	2/3	1/4	0,015(1)

Tabelle 11: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter (U_{ij} / Å^2) von BaPt.

Atom	$U_{11} = U_{22} = 2U_{12}$	U_{33}	$U_{23} = U_{13}$
Pt	0,011(1)	0,020(1)	0
Ba	0,011(1)	0,025(1)	0

Tabelle 12: Interatomare Abstände ($d / \text{\AA}$), und Winkel ($\angle / ^\circ$) in BaPt.

Pt – Pt	$2,710(2) \times 2$	Ba – Pt – Ba	$76,46(2) \times 6$
– Ba	$3,219(1) \times 6$	Pt – Ba – Pt	$49,79(3) \times 3$
Ba – Pt	$3,219(1) \times 6$		$103,54(2) \times 6$
– Ba	$3,984(1) \times 6$		$126,06(1) \times 6$

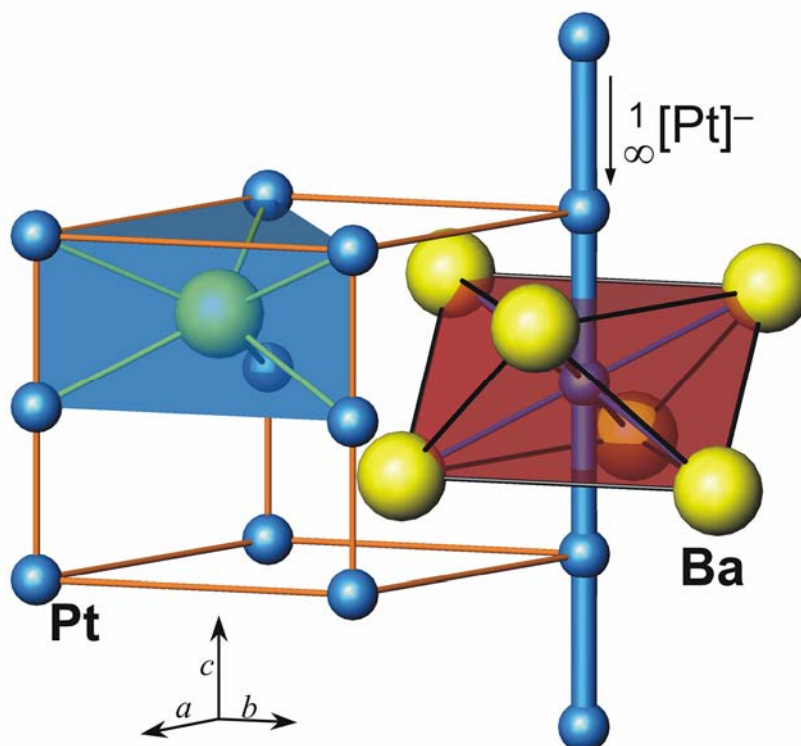


Abbildung 31: Kristallstruktur von BaPt (rot: PtBa_6 -Oktaeder, blau: BaPt_6 -Prismen, blaue fette Linie: $\frac{1}{\infty}[\text{Pt}]^-$ -Kette, orange Linien: Elementarzelle).

Als treibende Kraft für diese strukturelle Besonderheit ist die Bildung unendlicher linearer Ketten von Pt-Atomen anzusehen. Dabei sind die homoatomaren Pt–Pt-Abstände kürzer als im elementaren Platin ($2,77 \text{ \AA}$ [167]) oder in Krogmann's-Salz ($2,80 \text{ \AA}$ [168, 169]). Ganz generell sind schwache Metall–Metall-Wechselwirkungen entlang der c -Achse ein charakteristisches Merkmal des NiAs-Typs, sie spiegeln sich direkt im c/a -Verhältnis wider. Beim Verlauf vom höchsten bekannten c/a -Wert ($2,47$; LaI) zum niedrigsten Wert ($1,27$; PtBi) beobachtet man eine fast kontinuierliche Zunahme der Metall–Metall-Bindungsstärken. Nach Laves und Wallbaum [170] sollte der kleinstmögliche Wert für das c/a -Verhältnis $\sqrt{3} / \sqrt{2} = 1,225$ sein, die Autoren geben jedoch keine Begründung für ihre Annahme an. Ein anderer denkbarer minimaler Grenzwert, $c/a = 0,99 \approx 1$, wurde von Schönberg unter der Annahme 12-facher Verknüpfung von Atomen der hexagonal-dichtesten Packung (As: $1/3, 2/3, 1/4$) diskutiert [171]. Derselbe Autor schränkt aber ein, dass dieser theoretische Wert wohl niemals in der Natur erreicht werden könne. Der bisher kleinste c/a -Wert für die Verbindungen dieses Strukturtyps unter Normaldruck wurde

für AuSn ($c/a = 1,278$ [172]) und PtBi ($c/a = 1,272$ [173]) beobachtet. Bemerkenswerterweise sind diese Werte nur ein wenig kleiner als das "ideale" Verhältnis, $c/a = 4/3 = 1,333$, bei dem die Ni-Atome (in 0,0,0) von 6+2 Nachbarn in genau gleichem Abstand umgeben sind. Ein Beispiel der NiAs-Struktur mit einem hohen Wert von $c/a = 2,47$ stellt LaI dar [174]. Hierbei haben die Autoren diesen ungewöhnlich hohen Wert auf die Tendenz zur Optimierung der La–La-Bindungen innerhalb der ab -Ebene zurückgeführt. In BaPt erreicht das c/a -Verhältnis mit 1,072 den kleinsten jemals beobachteten Wert einer Verbindung mit NiAs-Struktur.

2.1.3 Bandstrukturrechnungen und quantenchemische Analyse

Um die elektronische Ursache für eine solch starke Kontraktion entlang der c -Achse zu verstehen, wurden Bandstrukturrechnungen durchgeführt. Wie es schon im Falle von Cs₂Pt festzustellen war (s. III, Kap. 1.1.3), befindet sich das Pt-Band in dem der 6s-Beitrag dominiert unter den 5d-Bändern, was auf die starke relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals zurückzuführen ist. Der hauptsächlich s-Charakter des niedrigsten Bandes kann als erster Hinweis für das Vorliegen negativ geladener Pt-Atome bewertet werden. Die 5d-Bänder sind ihrerseits gut von den Leitungsbändern getrennt. Außerdem geben die in den Abbildungen 32 und 33 dargestellten Bandstrukturen von BaPt den anisotropen Charakter der Bindungsverhältnisse wieder. Die Bandenergien unter $-0,26$ Ry zeigen fast keine Schwankungen, wenn die c^* -Komponente der k -Punkte konstant gehalten wird. In den abgebildeten Bandstrukturen ist eine wesentliche Dispersion der Pt-5d_{z²}, 5d_{xz}, 5d_{yz}- und -6s-Bänder entlang des Pfades Γ –A im reziproken Raum zu sehen. Allerdings ist zu beachten, dass diese Dispersionen entlang jedes k -Pfades parallel zu c^* des reziproken Raums auch auftreten. Diese Besonderheit der Bandstruktur ist sehr ähnlich der unendlichen Kette von Wasserstoffatomen, zwei je Formeleinheit, in welcher sich die zwei Bloch-Funktionen vom bindenden bzw. antibindenden Zustand bei $k = 0$ bis zum nichtbindenden Zustand an der Grenze der ersten Brillouin-Zone ändern [175]. Formal entspräche dies einer $\frac{1}{\infty}[\text{Pt}]^{2-}$ -Kette, in der Bindung und Antibindung sich kompensieren. Wie weiter unten noch diskutiert wird, findet über die Bänder am Fermi-Niveau ein Ladungsübetrag auf die Ba-Teilstruktur aus den antibindenden Bändern statt. Insgesamt ist damit eine kovalente Bindung in den Pt-Ketten zu erwarten. Der Ladungsübertrag wird auch durch die topologische Analyse der Elektronendichte bestätigt: das Pt-Bassin enthält 10,9 Elektronen.

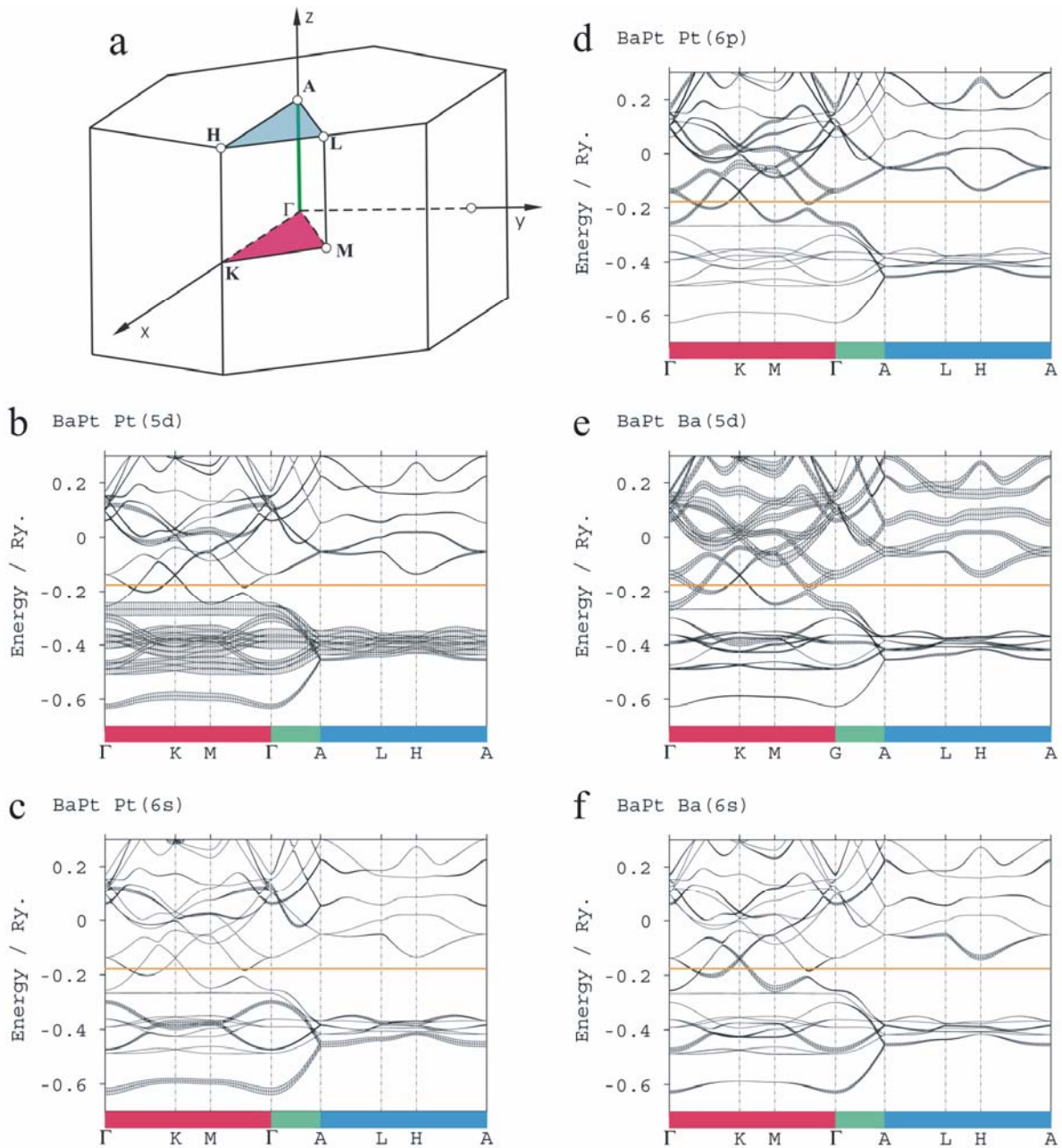


Abbildung 32: (a) Brillouin-Zone eines hexagonalen Kristalls mit speziellen k -Punkten, die in den Bandstrukturdiagrammen abgebildet werden. (b–f) TB-LMTO-ASA-Bandstruktur von BaPt. Die Breite der Bänder gibt die Beiträge der verschiedenen Atomorbitale wieder; (b) Pt 5d, (c) Pt 6s, (d) Pt 6p, (e) Ba 5d (f) Ba 6s; die orange Linie entspricht dem Fermi-Niveau.

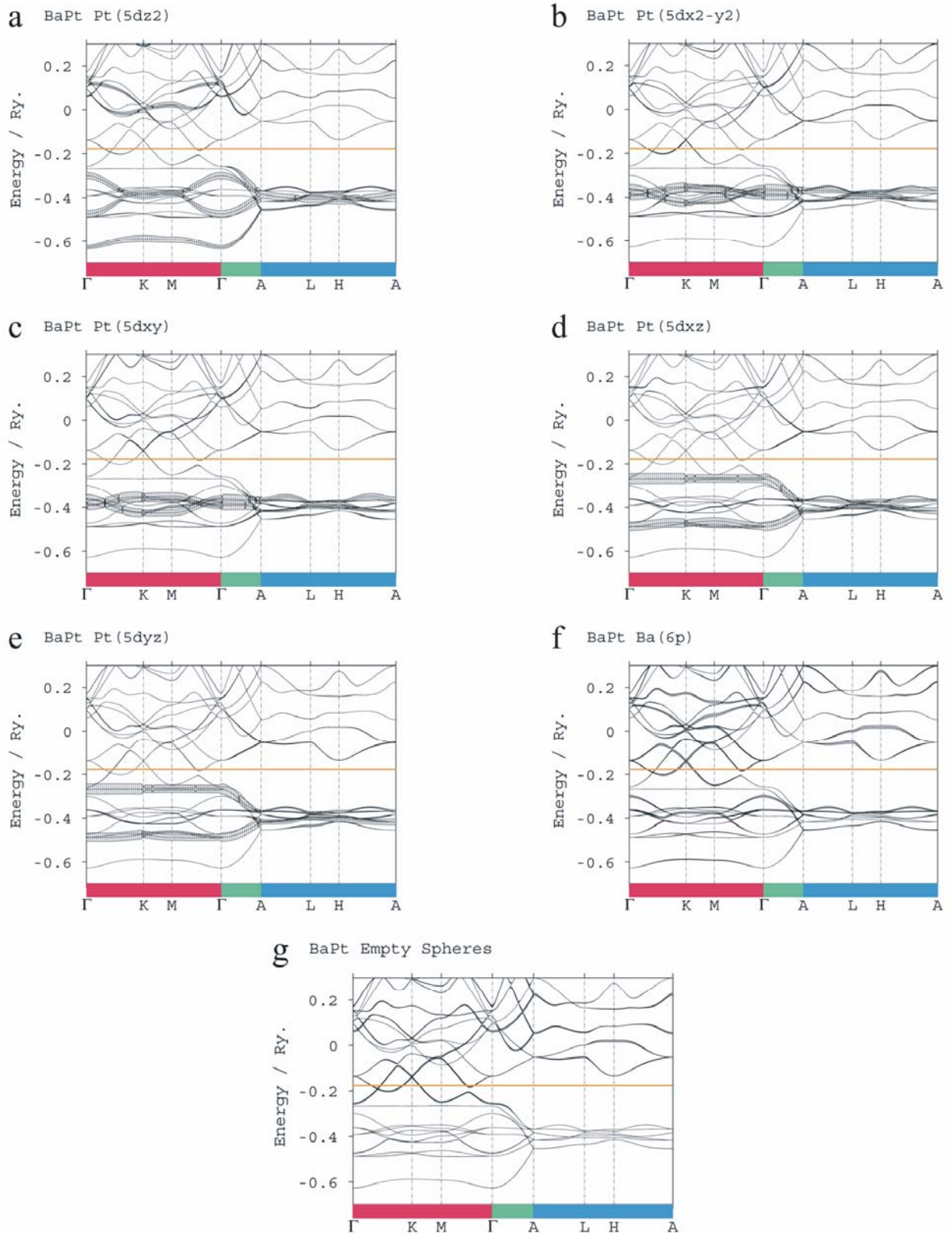


Abbildung 33: TB-LMTO-ASA-Bandstruktur von BaPt. Die Breite der Bänder gibt die Beiträge der verschiedenen Atomorbitale wieder; (a) Pt $5d_{z^2}$, (b) Pt $5d_{x^2-y^2}$, (c) Pt $5d_{xy}$, (d) Pt $5d_{xz}$, (e) Pt $5d_{yz}$, (f) Ba $6p$, (g) leere Kugeln; die orange Linie entspricht dem Fermi-Niveau.

Die Interpretation der Bandstruktur wird durch die ELF-Analyse bestätigt. In der Mitte zwischen den benachbarten Pt-Atomen innerhalb der Ketten entlang der c -Achse erscheinen ELF-Attraktoren ($\eta = 0,35$). Die entsprechenden Domänen ($\eta = 0,35$) sind in der Abbildung 34 dargestellt. Ihre Gestalt ist typisch für eine σ -Bindung und deutet auf kovalente Wechselwirkungen innerhalb der Pt-Ketten hind. Die integrierte Elektronendichte innerhalb des entsprechenden Bassins (rotes Objekt in der Abbildung 34), erhalten durch eine topologische Analyse der ELF, beträgt 0,5 Elektronen. Damit weisen die Pt–Pt-Bindungen in den Ketten nur eine partielle Bindungsordnung auf. Sechs ELF-Attraktoren bei $\eta = 0,64$ können der 5d-Schale von Platin zugeschrieben werden. Ihre Bassins werden in zwei Bassinsätze je drei Attraktoren mit dem Verknüpfungswert $\eta = 0,63$ zusammengefaßt. Die reduzierbare Domäne der Pt-5d-Schale ist auch in der Abbildung 34 dargestellt. Bei $\eta = 0,62$ wird nur ein Bassinsatz gebildet (gelbes Objekt in der Abbildung 34), welcher 10,6 Elektronen enthält. Damit unterstützen beide Bestimmungen der integrierten Elektronendichten, sowohl im Rahmen der topologischen Analyse der Gesamt-ELF (11,1 Elektronen) als auch der Elektronendichte (10,9 Elektronen), die Beschreibung der Pt-Ketten entlang der c -Achse als ${}^1_{\infty}[\text{Pt}]^-$ -Anionen-Kette.

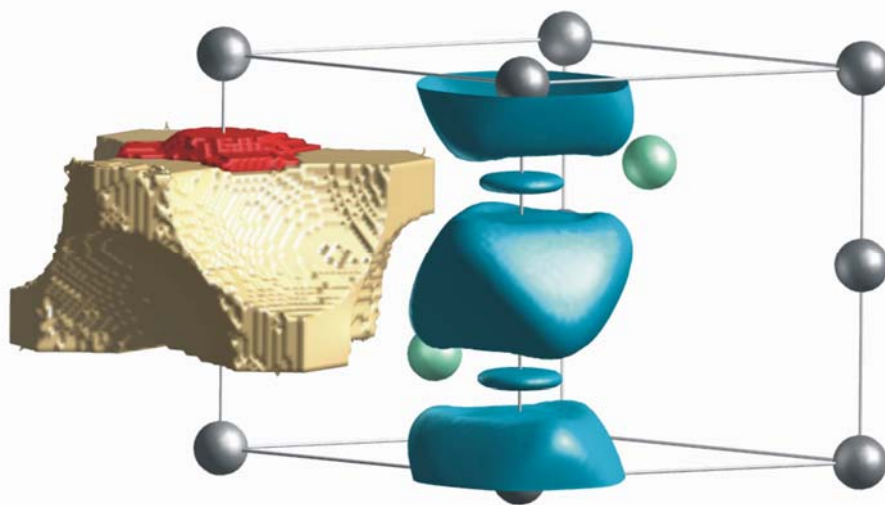


Abbildung 34: ELF-Domänen (hellblau: gesamte ELF $\eta = 0,32$) einer ${}^1_{\infty}[\text{Pt}]^-$ -Kette. Aufgetragen sind die reduzierbaren Domänen der Pt-5d-Schale und die irreduziblen Domänen der Pt–Pt- σ -Bindung. Die Objekte links stellen Nullflußflächen dar, die die Sätze von Bassins der ELF-Attraktoren umschließen (gelb: Pt-5d-Schale; rot: Pt–Pt- σ -Bindung).

Die kovalenten Wechselwirkungen innerhalb der Ketten lassen sich auch aus der COHP-Kurve in Abbildung 35 erkennen. Bindende Beiträge zwischen $-0,6$ Ry und $-0,4$ Ry und einige antibindende Beiträge um $-0,3$ Ry, hauptsächlich von den Pt- $5d_{xz}$ - und $-5d_{yz}$ -Orbitalen, werden bis auf das Fermi-Niveau integriert und führen insgesamt zu der bindenden Wechselwirkung.

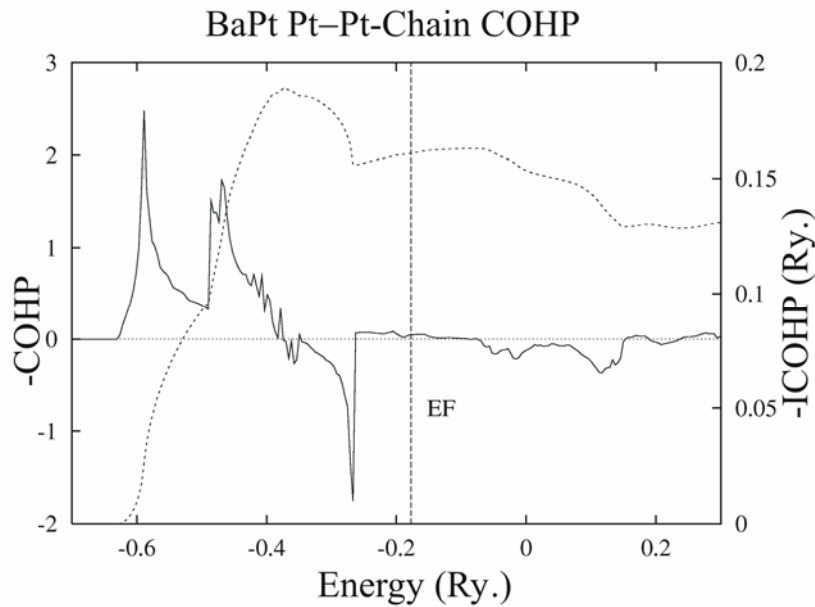


Abbildung 35: Negative COHP-Werte der Pt–Pt-Bindung in den Ketten parallel zu der c -Achse und deren Integral.

Die restliche Elektronendichte ist der Teilstruktur von Barium zuzuordnen, was auch durch die “Fatband”-Darstellung der Bandstruktur bestätigt wird (Abbildung 32). Beiträge zu den Bändern im Energiebereich höher als $-0,26$ Ry, oberhalb und unterhalb des Fermi-Niveaus ($-0,18$ Ry), rühren von Ba-Orbitalen, insbesondere der 5d-Schale, her. Außerhalb der Rumpfbereiche wird keine ELF-Struktur beobachtet. Das übrige Valenzelektron ist stark delocalisiert, was eine formale Beschreibung der Verbindung als $(\text{Ba}^{2+})(\infty[\text{Pt}]^{-})(e^{-})$ rechtfertigt. In jedem Punkt des reziproken Raums mit einer von Null abweichenden c^* -Komponente zeigt die Bandstruktur eine offene Bandlücke. Die Bandlücke ist nur innerhalb der a^*b^* -Ebene des reziproken Raums geschlossen. Deshalb ist für BaPt eine zweidimensionale Leitfähigkeit parallel der ab -Ebene zu erwarten.

2.1.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit ist zwischen 5 und 300 K mit $(1/\rho) \partial\rho/\partial T = 0,21\% \text{ K}^{-1}$; $\rho(5 \text{ K}) = 0,15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, $\rho(300 \text{ K}) = 0,35 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) charakteristisch für einen mittelmäßigen metallischen Leiter (Abbildung 36). Bei 300 K liegt aber der Widerstand von BaPt einen um eine Größenordnung über demjenigen von metallischem Barium ($\rho(280 \text{ K}) = 0,03 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ [176]).

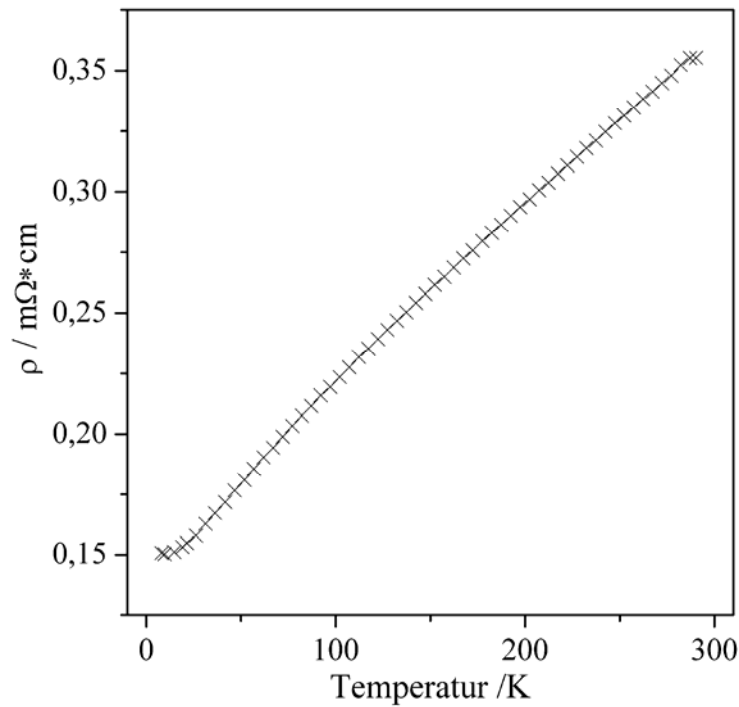


Abbildung 36: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von BaPt.

2.1.5 Magnetische Eigenschaften

Abbildung 37 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität bei der Feldstärke $1/H \rightarrow 0$. Die Verbindung weist schwachen Diamagnetismus auf. Beim Abkühlen nimmt die Suszeptibilität leicht von $-5,7 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$ (330 K) auf $-7,2 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$ (50 K) ab und erreicht bei der letzteren Temperatur ein Minimum. Beim weiteren Abkühlen (bis 5 K) steigt die magnetische Suszeptibilität rasch auf $-5,4 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{mol}$. Vier verschiedene Beiträge zur Magnetisierung müssen dabei berücksichtigt werden: der Diamagnetismus der Atomrümpfe, der Pauli-Paramagnetismus, der Landau-Diamagnetismus und der paramagnetische Beitrag durch Leitungselektronen mit d-Charakter [107]. Die ersten drei Beiträge sind im betrachteten Temperaturbereich im Wesentlichen nicht temperaturabhängig. Der Diamagnetismus der Atomrümpfe der hypothetischen Teilstruktur $\text{Ba}^{2+}\text{Pt}^{1-}$ kann als die Summe $\chi_{dia}(\text{Ba}^{2+}\text{Pt}^{1-}) = \chi_{mol}(\text{Ba}^{2+})$ [107] + $\chi_{mol}(\text{Pt}^{1-}) = (-4,0 \times 10^{-10}) + (-7,2 \times 10^{-10}) = -1,12 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ berechnet werden, wobei der Wert von $\chi_{mol}(\text{Pt}^{1-})$ durch eine lineare Anpassung der Suszeptibilitäten von $(\text{Pt}^{2+}, \text{Pt}^{3+}, \text{Pt}^{4+})$ -Ionen [107] und eine lineare Extrapolation auf das Pt^{1-} -Ion erhalten wird. Der Pauli-Paramagnetismus und der Landau-Diamagnetismus haben in der Regel einen um eine Größenordnung niedrigeren absoluten Wert als der Diamagnetismus der Atomrümpfe. Der vierte Beitrag ist temperaturabhängig und spielt eine große Rolle beim Magnetismus der d-Metalle mit teilweise gefüllten d-Schalen. Eines der besonders eindrucksvollen Beispiele hierfür ist der

Paramagnetismus von Palladium mit $\chi_{mol} = +7,0 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ bei 295 K und $+1,01 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{mol}$ bei 80 K [107]. Die magnetische Suszeptibilität von Platin weist auch eine schwache Temperaturabhängigkeit bei Temperaturen höher als 298 K auf ($\chi_{mol} = +2,40 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ bei 295 K und $+1,83 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol}$ bei 698 K [177]).

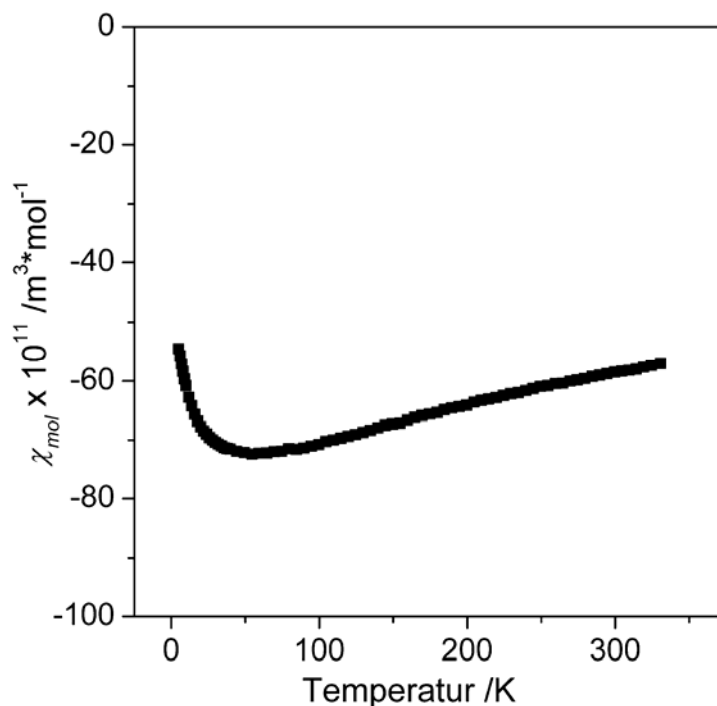


Abbildung 37: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von BaPt.

2.1.6 Zusammenfassung

Ein markantes strukturelles Merkmal von BaPt sind kovalent gebundene, lineare, eindimensionale Ketten von Pt-Atomen. Neben den kurzen experimentell gefundenen Pt–Pt-Abständen von 2,71 Å (zum Vergleich in elementarem Platin: 2,77 Å) liefern Bandstrukturrechnungen mit einer anschließenden topologischen Analyse sowohl der Elektronendichte als auch der ELF sowie die Werte der COHP einen eindeutigen Beleg für diese Sichtweise. Insbesondere zeigen die Rechnungen eine ausgeprägte Bindungsanisotropie. Die Pt-Bänder mit dem 6s- und 5d-Orbitalcharakter sind parallel zur a^*b^* -Ebene des reziproken Raums nahezu flach, zeigen aber auch eine starke Dispersion parallel zu c^* , d.h. in Richtung der Pt–Pt-Bindungen. Ein Elektron wird von Barium auf Platin übertragen, während das restliche Valenzelektron im Wesentlichen innerhalb der Teilstruktur von Barium delokalisiert bleibt. Die Ladungsverteilung und die wichtigsten strukturellen Merkmale können durch eine formale Beschreibung entsprechend $(\text{Ba}^{2+})(\frac{1}{\infty}[\text{Pt}]^{-})(e^{-})$ wiedergegeben werden. Dieser Ladungstransfer von einem elektropositiven zu einem elektronegativen Element in einer intermetallischen Phase und

die Bildung kovalenter Bindungen zwischen den entstehenden Anionen entspricht einer Situation, wie sie im Zintl-Klemm-Konzept unterstellt wird. Zugegebenermaßen ist dieses Konzept im klassischen Sinne nicht völlig auf BaPt übertragbar. Grund ist der nicht vollständige Ladungstransfer von Valenzelektronen des elektropositiven Metalls. Dennoch kann BaPt im verallgemeinerten Sinne als erste Zintl-Phase mit einer polyanionischen Gruppe aus einem Übergangsmetall angesehen werden.

2.2 Pt-Hanteln in Ba₃Pt₂

2.2.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern

Setzt man BaPt mit zusätzlichem elementarem Barium um, so erhöht man die Bariumkonzentration und somit auch die Valenzelektronenkonzentration. Dies sollte, nach dem Zintl-Klemm-Konzept, ein Aufbrechen der Pt-Ketten zur Folge haben und zu einer Kettenverkürzung (Oligomerisierung) bis hin zur Bildung isolierter Platinid-Anionen führen. Ausgehend von dieser Überlegung wurde ein Teil des Phasendiagramms Ba_xPt mit $1 < x < 2$ untersucht. Die Syntheseveruche wurden analog der Darstellung von BaPt durchgeführt. Von den erhaltenen Produkten wurden Pulverdiffraktogramme (Mo-K_{α1}-Strahlung: Messbereich 4–40° für 2θ) aufgenommen. Es stellte sich heraus, dass beim Verhältnis Ba:Pt = 3:2 eine neue Phase entsteht, wobei keine Beimengung an BaPt nachweisbar ist (Abbildung 38). Alle Reflexe ließen sich in einer rhomboedrischen Zelle ($a = 9,6240(6)$ Å, $c = 18,606(1)$ Å) indizieren.

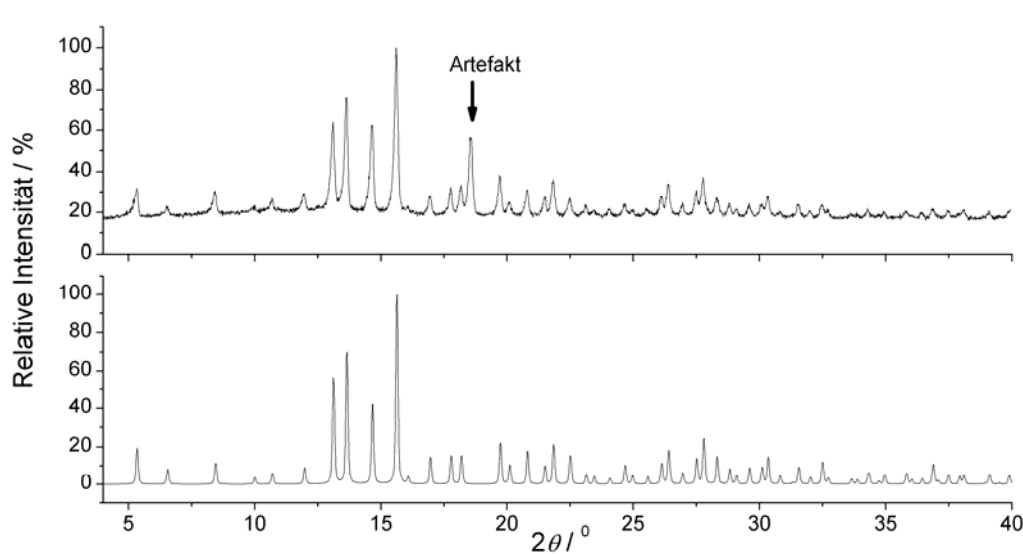


Abbildung 38: Gemessenes und aus Einkristalldaten berechnetes Pulverdiffraktogramm von Ba₃Pt₂.

Die Verbindung ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Das Atomverhältnis der schweren Elemente wurde durch EDX-Analyse belegt. Der Wasserstoffanalyse zufolge lag der H₂-Gehalt bei 3±1 at-%. Nach Aussage von DSC-Untersuchungen schmilzt die Verbindung bei 854 °C.

2.2.2 Strukturanalyse und Strukturbeschreibung

Schwarze, metallisch glänzende Einkristallblöcke wurden unter Schutzgas in Glas-Markröhrchen mechanisch verkeilt und anschließend eingeschmolzen. Die Kristallstrukturanalyse bestätigte für die Verbindung die chemische Zusammensetzung Ba₃Pt₂. In Tabelle 13–15 sind kristallographische Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung, Parameter der Datensammlung, Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter zusammengefaßt.

Tabelle 13: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Ba₃Pt₂.

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	Trigonal (rhomboedrisch)
Raumgruppe (Nr.); Z	$R\bar{3}$ (148); 9
Gitterparameter / Å (aus Pulverdaten)	$a = 9,6240(6)$, $c = 18,606(1)$ $c/a = 1,933$
Molares Volumen / cm ³ ·mol ⁻¹	99,863
Molmasse / g·mol ⁻¹	802,20
Röntgenographische Dichte / g·cm ⁻³	8,033
Kristallform, -farbe	Block, schwarz (metallisch glänzend)
Kristallgröße / mm ³	0,15 × 0,15 × 0,2
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung, λ / Å	Mo-K _α , 0,71073
Messbereich	2,68 < θ < 28,00 -12 < h,k < 12, -24 < l < 24
Absorptionskorrektur	SADABS [150]
Anzahl der gemessenen Reflexe	5237
Anzahl der symmetrieunabhängigen	795; 777
Reflexe N(hkl); N'(hkl) mit I > 2σ(I)	
Absorptionskoeffizient, μ / mm ⁻¹	59,430
F(000)	2916
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F ²
Anzahl der freien Parameter	24
R ₁ (N'; N)	0,0628; 0,0643
wR ₂ (N'; N)	0,1271; 0,1276
Wichtungsfaktoren	q ₁ = 0; q ₂ = 737,73
Δρ _{min} ; Δρ _{max} / e·Å ⁻³	-3,12 / 4,64

Tabelle 14: Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($U_{eq} / \text{Å}^2$) von Ba_3Pt_2 .

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Pt	18f	0,3103(1)	0,2488(1)	0,1020(1)	0,023(1)
Ba1	18f	0,0891(2)	0,4120(2)	0,0763(1)	0,018(1)
Ba2	6c	0	0	0,2029(1)	0,016(1)
Ba3	3a	0	0	0	0,021(1)

Tabelle 15: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($U_{ij} / \text{Å}^2$) von Ba_3Pt_2 .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pt	0,015(1)	0,020(1)	0,032(1)	-0,008(1)	0,002(1)	0,008(1)
Ba1	0,018(1)	0,018(1)	0,020(1)	0,002(1)	0,001(1)	0,009(1)
Ba2	0,014(1)	U_{11}	0,021(1)	0	0	$1/2U_{11}$
Ba3	0,020(1)	U_{11}	0,022(2)	0	0	$1/2U_{11}$

Tabelle 16: Ausgewählte interatomare Abstände ($d / \text{Å}$) in Ba_3Pt_2 .

Pt	- Pt	303,1(2)	Ba1	- Pt	325,1(2)
	- Ba2	314,9(1)		- Pt	326,8(2)
	- Ba1	325,1(2)		- Pt	334,9(2)
	- Ba1	326,8(2)		- Pt	343,1(2)
	- Ba2	332,0(2)		- Pt	365,3(2)
	- Ba3	333,2(1)		- Ba2	387,8(2)
	- Ba1	334,9(2)		- Ba3	388,2(2)
	- Ba1	343,1(2)		- Ba1	409,6(3)
	- Ba1	365,3(2)		- Ba1	413,4(3) $\times 2$
Ba2	- Pt	314,9(1) $\times 3$		- Ba1	416,1(3) $\times 2$
	- Pt	332,0(2) $\times 3$		- Ba2	431,3(2) $\times 2$
	- Ba3	377,5(3)		- Ba2	453,5(3)
	- Ba1	387,8(2) $\times 3$		- Ba1	459,3(2)
	- Ba1	431,3(2) $\times 3$	Ba3	- Pt	333,2(1) $\times 6$
	- Ba1	453,5(3) $\times 3$		- Ba2	377,5(3) $\times 2$
				- Ba1	388,2(2) $\times 6$

Ba_3Pt_2 kristallisiert im Er_3Ni_2 -Strukturtyp [178]. Die Pt-Atome ordnen sich paarweise in einem Abstand von 3,033 Å (Abbildung 39; Tabelle 16). In etwas größeren Abständen (3,15–3,65 Å) befinden sich zwölf Ba-Atome, welche die Pt_2 -Hanteln voneinander trennen, so dass die weiteren Pt-Atome erst mit Pt–Pt-Abständen von über 4,60 Å auftreten.

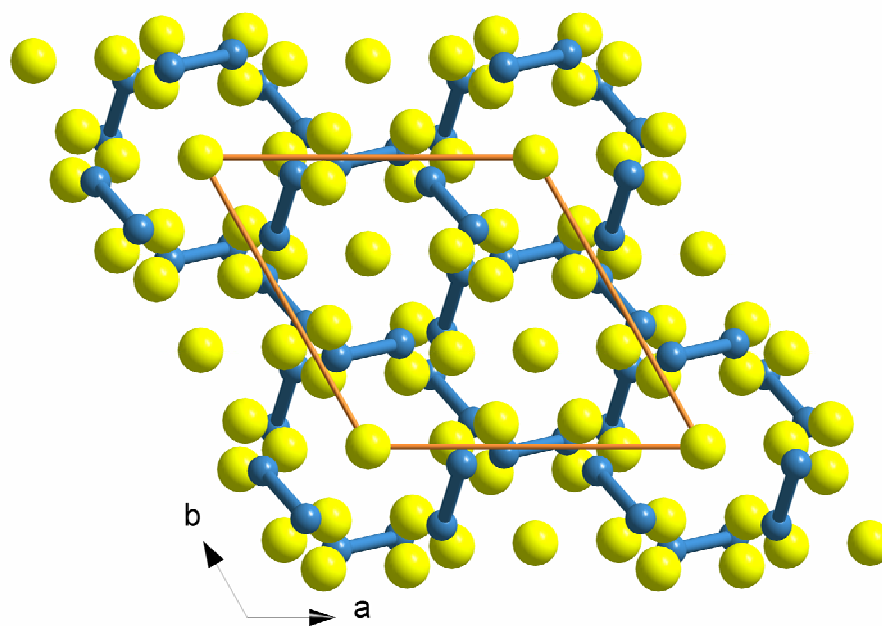


Abbildung 39: Darstellung der Kristallstruktur von Ba_3Pt_2 als Projektion auf (001) (gelb: Ba-Atome, blau: Pt_2 -Hanteln, orange Linien: Elementarzelle).

Die strukturelle Basis-Einheit kann als ein Paar rechteckiger, flächenverknüpfter, trigonaler Prismen beschrieben werden. Vier weitere Flächen sind von Barium überkappt (Abbildung 40 a)). Ba_3 -Atome besetzen die Lagen mit der höchstmöglichen Symmetrie dieser Struktur (3a) und sind in der ersten Koordinationssphäre von sechs Pt-Atomen (in einem Abstand von 3,33 Å), in der zweiten Koordinationssphäre von sechs Ba2-Atomen (in einem Abstand von 3,78 Å) und schließlich in der dritten Koordinationssphäre von zwei Ba1-Atomen (in einem Abstand von 3,88 Å) in Form eines rhombischen Dodekaeders umgeben (Abbildung 40 b)). Ba2-Atome werden durch sechzehn Nachbarn in Form eines idealen Frank-Kasper-Polyeders [179] (Abbildung 40 c); Tabelle 16) und die Ba1-Atome durch sechzehn Nachbarn in Form eines stark verzerrten Koordinationpolyeders koordiniert (Abbildung 40 d)).

Erwähnenswerterweise kristallisiert in demselben Strukturtyp eine Vielzahl von anderen EA_3T_2 -Verbindungen (EA = Erdalkalimetall, T = Übergangsmetall). In Tabelle 17 wird eine Übersicht ausgewählter EA_3T_2 -Verbindungen zusammen mit ihren Kristallvolumina pro Formeleinheit und T–T-Abständen gegeben. In der Reihe Ca–Sr–Ba wird erwartungsgemäß eine monotone Zunahme des Kristallvolumens pro Formeleinheit beobachtet. Alle Verbindungen EA_3T_2 zeigen bei der Bildung aus den Elementen eine Volumenverkleinerung. Dabei wird mit ~25% das Maximum der Kontraktion für Sr_3Pt_2 und Ba_3Pt_2 festgestellt. Für Ca_3Pt_2 wird auch eine signifikante Verkleinerung des Pt–Pt-Abstandes im Vergleich zu elementarem Platin [167] beobachtet (Tabelle 17). Im Gegensatz dazu werden bei der Sr- und Ba-Verbindung die Pt-Atome durch ihre größeren Nachbarn auseinander gezogen. Der Pt–Pt-Abstand steigt damit in Ba_3Pt_2 auf

3,03 Å. Gleichwohl bleibt er in der Größenordnung möglicher bindender Wechselwirkungen zwischen den Pt-Atomen.

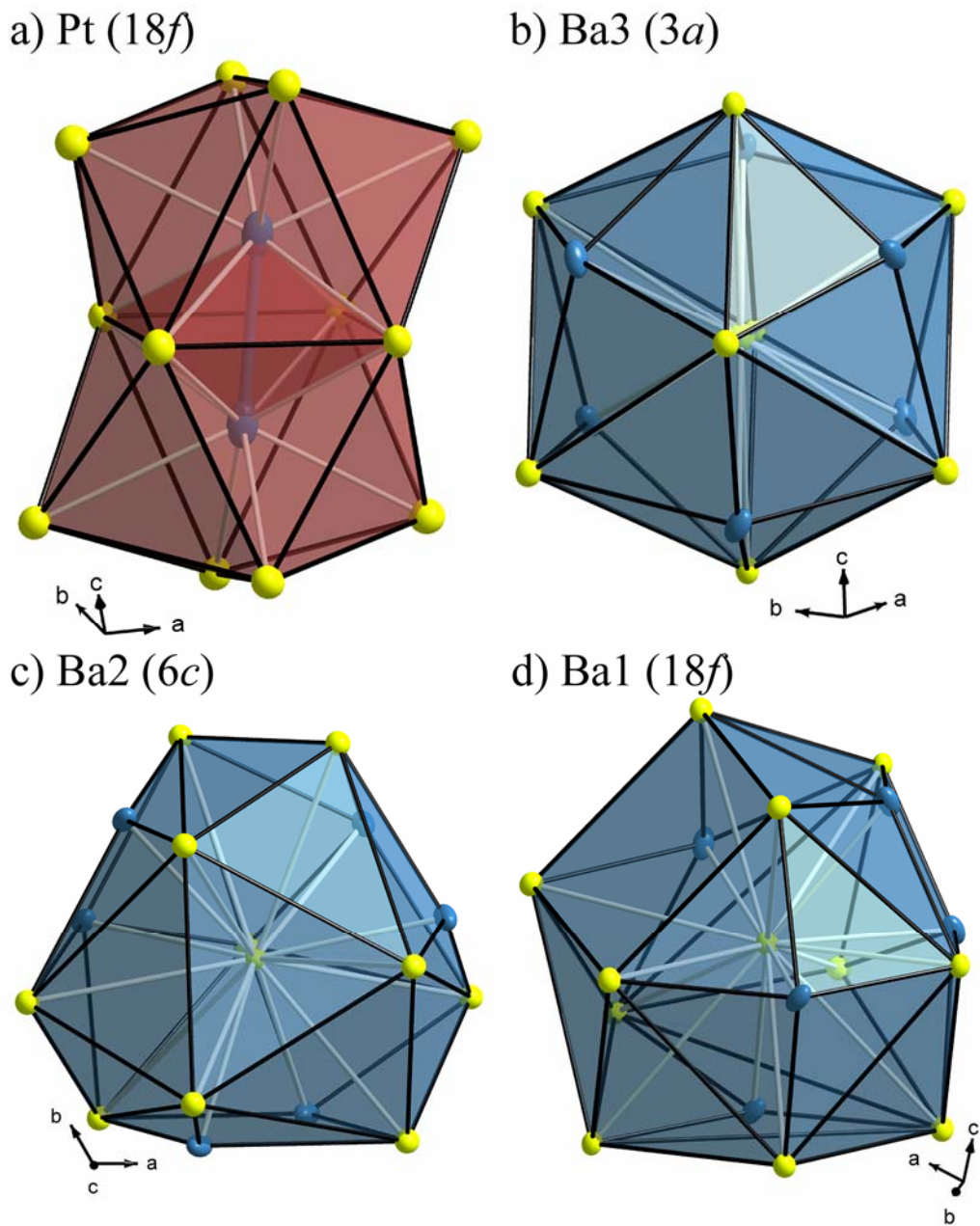


Abbildung 40: Koordinationspolyeder um vier kristallographisch unterschiedliche Atome in Ba_3Pt_2 : a) Pt; b) Ba3; c) Ba2; d) Ba1 (die Auslenkungsparameter entsprechen 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; blau: Pt-Atome, gelb: Ba-Atome). Für Pt-Atome ist ein Paar einander durchdringender Polyeder dargestellt.

Tabelle 17: Kristallvolumen pro Formeleinheit und T–T-Abstände einiger ausgewählter EA₃T₂-Verbindungen.

Verbindung	$V_{\text{Zelle}}/Z / \text{\AA}^3$	$\Delta V / \%$ ^a	$d(\text{T-T})_{\text{EA}_3\text{T}_2} / \text{\AA}$ ^b	$\Delta d / \%$ ^c
Ca ₃ Pd ₂ [180]	129,9	–18,9	2,71 (2,75)	–1,45
Ca ₃ Pt ₂ [181]	124,7	–22,5	2,68 (2,77)	–3,24
Sr ₃ Ag ₂ [182]	177,7	–12,2	2,99 (2,89)	+3,46
Sr ₃ Au ₂ [183]	163,0	–19,3	3,04 (2,88)	+5,56
Sr ₃ Pt ₂ [181]	149,0	–24,9	2,84 (2,77)	+2,53
Ba ₃ Ag ₂ [184]	200,6	–10,7	3,12 (2,89)	+7,96
Ba ₃ Au ₂ [183]	184,2	–17,9	3,05 (2,88)	+5,90
Ba ₃ Pt ₂	165,8	–24,9	3,03 (2,77)	+9,39

^a Volumenänderung $\Delta V = 100 \times [V(\text{EA}_3\text{T}_2) - 3V(\text{EA}) - 2V(\text{T})] / [3V(\text{EA}) + 2V(\text{T})]$;

^b In Klammern sind mit $d(\text{T-T})_{\text{T}}$ die Metall–Metall-Abstände in den jeweiligen Elementen angegeben [24];

^c T–T-Abstandsänderung $\Delta d = 100 \times [d(\text{T-T})_{\text{EA}_3\text{T}_2} - d(\text{T-T})_{\text{T}}] / [d(\text{T-T})_{\text{T}}]$.

2.2.3 Bandstrukturrechnungen und quantenchemische Analyse

Um einerseits Gemeinsamkeiten in der Familie der EA₃T₂-Verbindungen und andererseits Besonderheiten der Pt-Verbindungen herauszuarbeiten, wurden Bandstrukturrechnungen für Ba₃Pt₂, Ca₃Pt₂ und Ca₃Pd₂ durchgeführt. Die Bandstruktur jeder Verbindung (Abbildung 41) kann entlang der Energieskala in drei Bereiche eingeteilt werden.

Unterhalb von etwa –0,4 Ry sind drei Bänder zu finden. Die aus diesen Bändern berechneten Elektronendichten (Abbildung 42 a)–c)) sehen für alle drei Verbindungen sehr ähnlich aus und deuten auf die Bildung von Bindungen zwischen den Übergangsmetallatomen hin. Dieser Energiebereich wird im Folgenden als “*kovalenter Bereich*” bezeichnet.

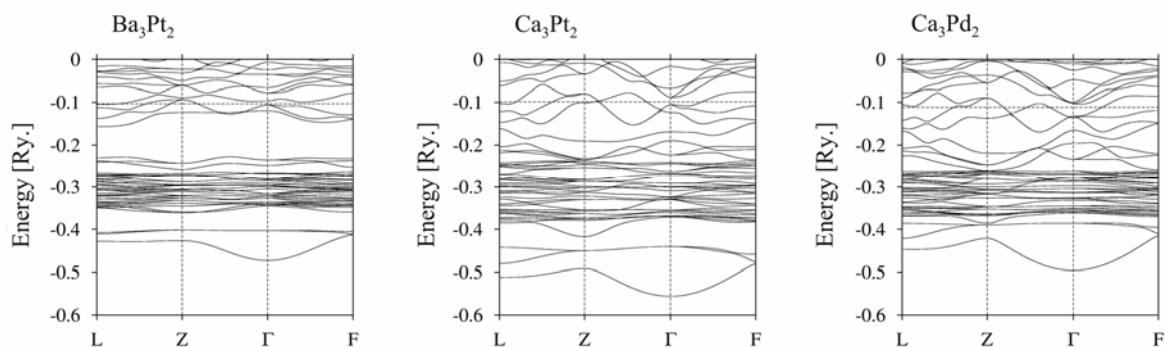


Abbildung 41: LMTO-TB-ASA-Bandstruktur von Ba₃Pt₂ (links), Ca₃Pt₂ (in der Mitte) und Ca₃Pd₂ (rechts).

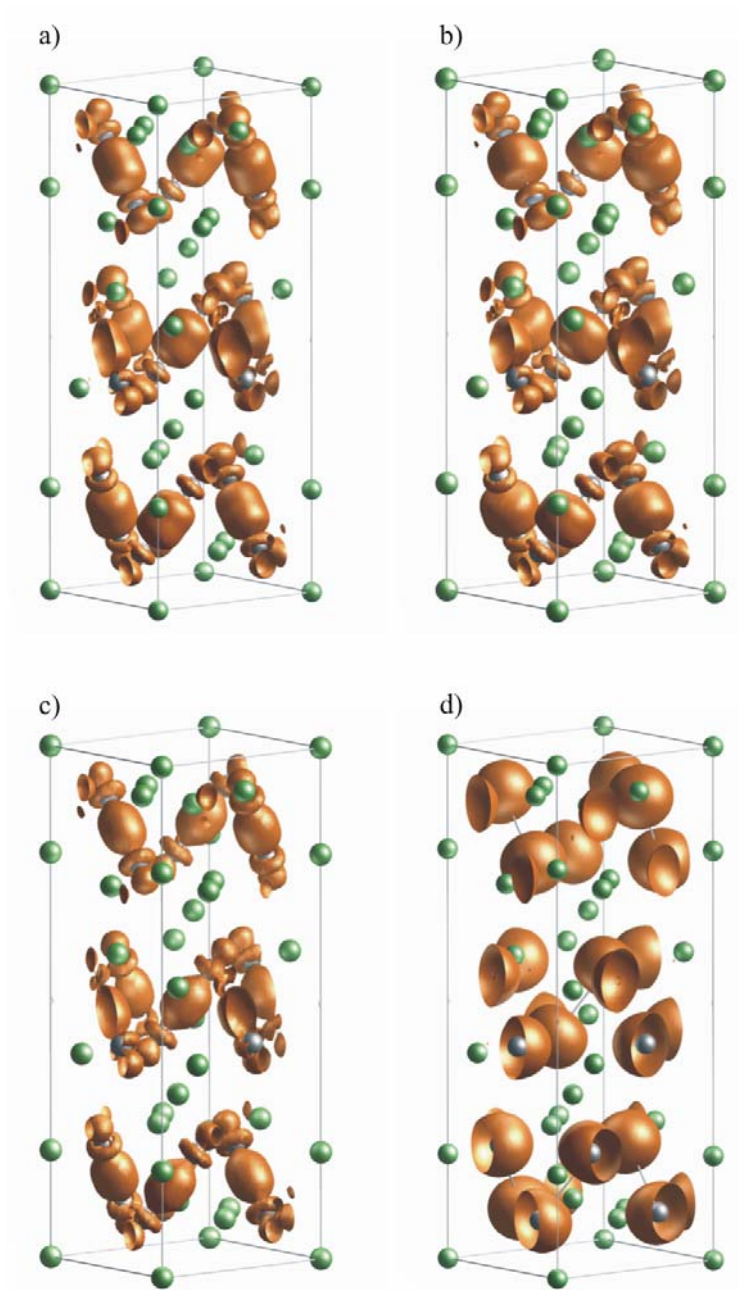


Abbildung 42: Isoflächen der Elektronendichten des *kovalenten Bereichs*: a) Ba_3Pt_2 : $\rho = 0,01 e^-/\text{Bohr}^3$; b) Ca_3Pt_2 : $\rho = 0,01 e^-/\text{Bohr}^3$; c) Ca_3Pd_2 : $\rho = 0,01 e^-/\text{Bohr}^3$; und des *atomaren Bereichs*: d) Ba_3Pt_2 : $\rho = 0,05 e^-/\text{Bohr}^3$.

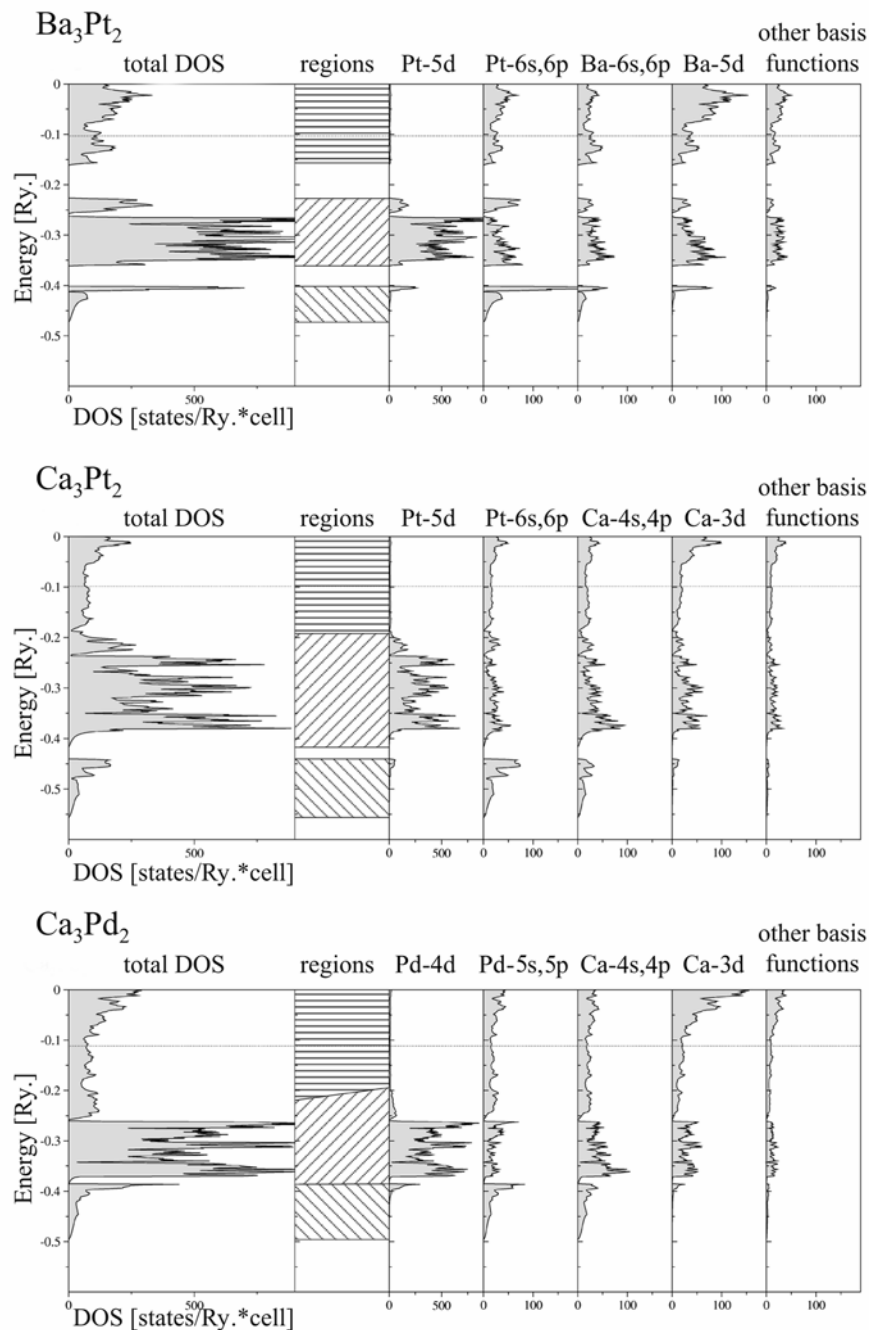


Abbildung 43: Gesamte und partielle Zustandsdichten von Ba_3Pt_2 (oben), Ca_3Pt_2 (Mitte) und Ca_3Pd_2 (unten). Die Aufteilung der Energieskala in 3 Bereiche ist in der Spalte neben der Gesamtzustandsdichte schematisch dargestellt: *kovalenter Bereich* (unten), *atomarer Bereich* (Mitte) und *metallischer Bereich* (oben).

Die oberhalb des kovalenten Bereichs liegenden 33 Bänder können ebenfalls zusammengefaßt werden. Wie die in der Abbildung 43 dargestellten partiellen Zustandsdichten zeigen, werden diese Bänder im Wesentlichen von den d-Orbitalen der Übergangsmetalle gebildet. In der trigonalen *R*-Zelle mit drei Formeleinheiten entsprechen diese 33 Bänder 11 Elektronen pro Übergangsmetall. Dies sind mehr Elektronen als zum vollständigen Auffüllen der d-Schale benötigt wird. Gleichwohl wird dieser Energiebereich der Bandstruktur als “*atomarer Bereich*”

bezeichnet, weil die aus diesen Bändern berechnete Elektronendichte an den Übergangsmetallatomen lokalisiert ist (Abbildung 42 d) für Ba_3Pt_2). Die Valenzbänder oberhalb des *atomaren Bereichs* bis zum Fermi-Niveau und die Leitungsbänder bestehen aus einer Mischung von Basisfunktionen der Erdalkalimetalle mit nicht vernachlässigbaren Beimengungen von Beiträgen der s- und p-Funktionen der Übergangsmetalle. Der Energiebereich um das Fermi-Niveau wird als "*metallischer Bereich*" bezeichnet.

Die oben definierten und in Abbildung 43 schematisch dargestellten Bereiche können in allen drei Verbindungen zugeordnet werden, ihre Wechselwirkungen untereinander unterscheiden sich aber erheblich von Verbindung zu Verbindung. In Ba_3Pt_2 sind diese Bereiche durch eine deutliche Bandlücke voneinander getrennt. Der *atomare Bereich* ist schmaler als in den anderen Verbindungen. Das weist auf eine höhere Elektronenlokalisierung hin. In Ca_3Pt_2 ist die Bandlücke zwischen dem *metallischen* und dem beträchtlich verbreiterten *atomaren Bereich* geschlossen. In Ca_3Pd_2 sind beide Lücken geschlossen, zudem überlappen der *atomare* und der *metallische Bereich* signifikant. Damit ist in Ca_3Pd_2 die Aufteilung in diese Bereiche nicht mehr eindeutig.

Die integrierten Gesamtzustandsdichten des *kovalenten* und des *atomaren Bereichs* ergeben insgesamt 72 Elektronen. Bei einer vollständigen Zuordnung der Elektronen zu den Übergangsmetallatomen ergäbe sich die Oxidationstufe -2 sowohl für Pd als auch für Pt. Die integrierten partiellen Zustandsdichten (Abbildung 43) nur der s-, p- und d-Funktionen des Platins in Ba_3Pt_2 ergeben aber lediglich einen Wert von 59,1 Elektronen. Der Rest muss von Beiträgen anderer Basisfunktionen herrühren. An dieser Stelle ist es wichtig anzumerken, dass eine Analyse der partiellen Zustandsdichten keine Untersuchung auf der Basis der Atomorbitale, sondern der Basisfunktionen ist. In den oben diskutierten Verbindungen werden aber die Radien der Atomkugeln, in welchen im Rahmen des LMTO-TB-ASA-Formalismus die atomzentrierten Basisfunktionen definiert sind, durch den Abstand der Übergangsmetallatome innerhalb der Hanteln beschränkt. Deshalb sind die Radien der Übergangsmetalle kleiner als die Radien der Erdalkalimetalle. Zudem muss der verbleibende interstitielle Bereich mit zusätzlichen Leerkugeln und damit mit weiteren Basisfunktionen aufgefüllt werden. Damit liegen die Basissatzeffekte in der gleichen Größenordnung wie die hier diskutierten partiellen Ladungen. Um eine Ladungsverteilung zu erhalten, die weniger vom Basissatz abhängig ist, wurde die Valenzelektronendichte innerhalb der durch topologische Analyse der Elektronendichte erhaltenen Atombassins integriert (s. II, Kap. 3.2.2). Die erhaltenen partiellen Ladungen für Pt und Pd betragen $-1,2$ in Ba_3Pt_2 , $-1,5$ in Ca_3Pt_2 und $-1,4$ in Ca_3Pd_2 . Bei der Diskussion dieser Zahlen ist allerdings zu berücksichtigen, dass die topologische Analyse nur ein Kriterium für die Aufteilung des realen Raums eines Kristalls und die Zuordnung von Raumbereichen zu einzelnen Atomen an die Hand gibt. Die Werte, die durch Integration der Elektronendichte innerhalb dieser Bassins

bestimmt werden, enthalten keine Information über den Charakter der Elektronen, z.B. ob sie mehr delokalisiert sind oder zu einer lokalen ionischen Struktur gehören. Die verschiedenen Methoden der Zuordnung von Partialladungen sind in diesem Falle also nicht eindeutig. Dennoch weisen die geringere Dispersionen und die deutliche Trennung der verschiedenen Bereiche in der Bandstruktur von Ba_3Pt_2 auf einen mehr ionischen Charakter des Platins in dieser Verbindung hin.

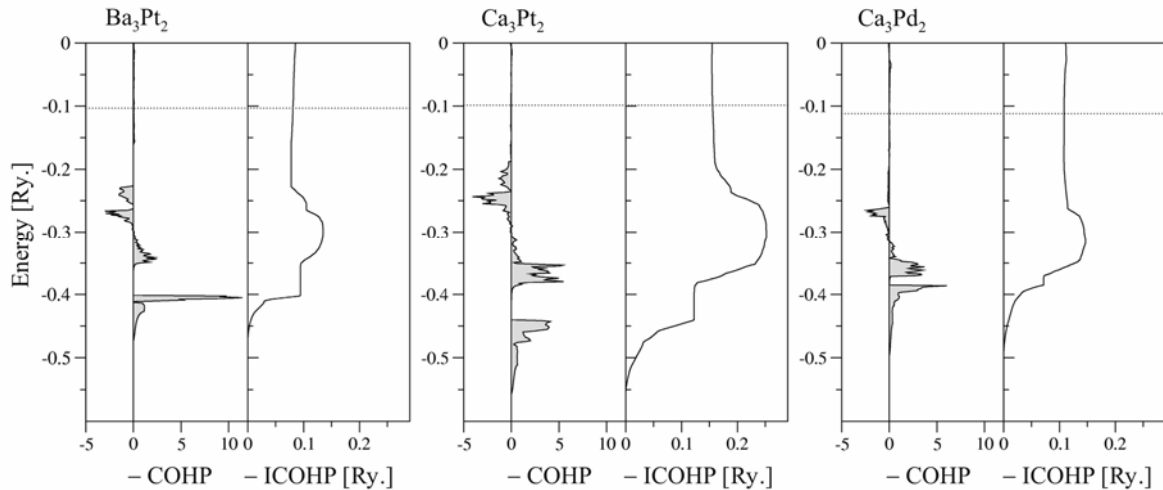


Abbildung 44: Negative Werte der Crystal Overlap Hamilton Population ($-\text{COHP}$) und integrierte Werte ($-\text{ICOHP}$) für Ba_3Pt_2 (links), Ca_3Pt_2 (Mitte) und Ca_3Pd_2 (rechts).

Wesentliche Unterschiede zwischen den Verbindungen werden auch beim Vergleich der COHP deutlich (Abbildung 44). Die integrierten Werte (ICOHP) des *kovalenten Bereichs* sind für Ba_3Pt_2 kleiner als für Ca_3Pt_2 ein Folge der größeren Pt–Pt-Abstände. Die ICOHP-Beiträge der *atomaren Bereiche* haben unterschiedliche Vorzeichen. Die Pt–Pt-Bindung in Ca_3Pt_2 wird verstärkt, während sich in Ba_3Pt_2 ein antibindender Beitrag ergibt, der erneut den mehr lokalen Charakter des *atomaren Bereichs* in Ba_3Pt_2 widerspiegelt. Wie in Ca_3Pt_2 sind die Beiträge des *atomaren Bereichs* in Ca_3Pd_2 auch bindend. Die Bindung im *kovalenten Bereich* von Ca_3Pd_2 ist im Vergleich zu Ca_3Pt_2 wesentlich kleiner, obwohl die Bindungsabstände in den Hanteln beider Ca-Verbindungen ähnlich sind. Wie aus den partiellen Zustandsdichten zu sehen ist, kann dies einem kleineren Beitrag des s-Orbitals zu den Bändern des *kovalenten Bereichs* zugeschrieben werden. Die Hypothese unterschiedlicher s-Beiträge zu den T–T-Bindungen wird auch durch das Auftreten von Maxima der ELF in der Mitte der Hanteln der Pt-Verbindungen unterstützt (Abbildung 45). In Ca_3Pd_2 ist kein Maximum festzustellen. Ein größerer Beitrag der s-Funktionen in den Pt–Pt-Bindungen im Vergleich zu den Pd–Pd-Bindungen ist auch zu erwarten, wenn die relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals berücksichtigt wird. Das Verhältnis der r-Erwartungswerte der an der Bindung beteiligten Orbitale $r[(n+1)s]/r[nd]$ ist für Pt (1,7) deutlich kleiner als für Pd (2,1).

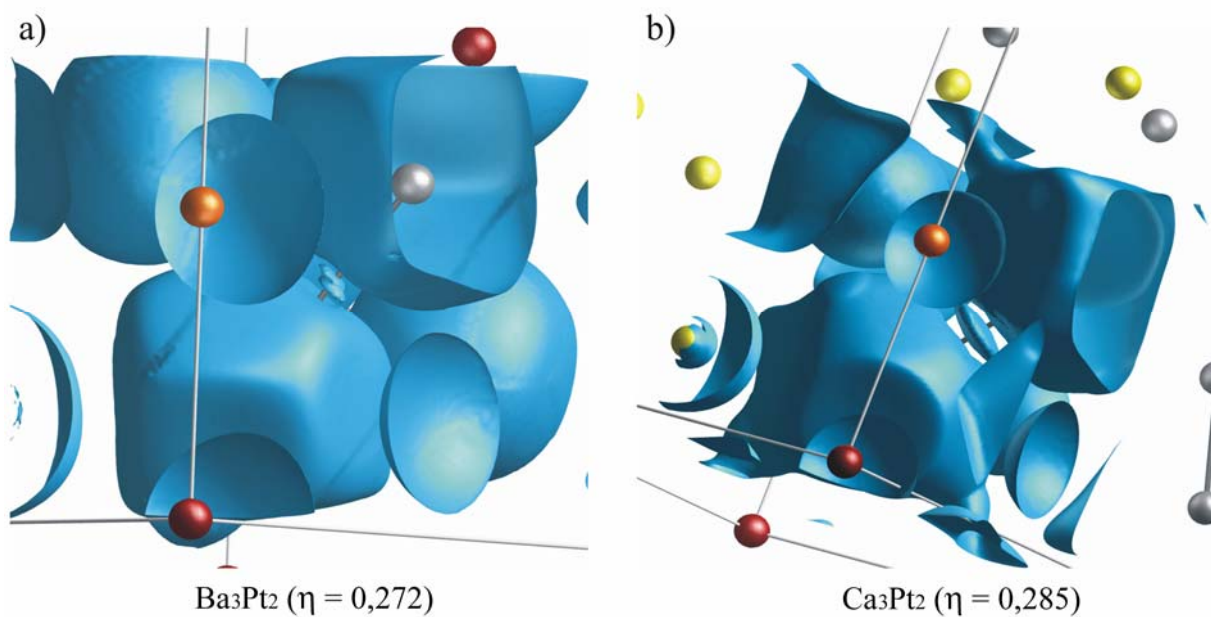


Abbildung 45: ELF-Domänen in Ba₃Pt₂ ($\eta = 0,272$) und in Ca₃Pt₂ ($\eta = 0,285$).

Aufgrund der Eigenschaften der Bänder im *kovalenten Bereich* können ähnliche Bindungsverhältnisse in den Übergangsmetall-Hanteln sowohl für die Pt- als auch für die Pd-Verbindungen angenommen werden. Während für Ca₃Pd₂ die Berücksichtigung relativistischer Effekte bei Betrachtung der Bindung nicht notwendig ist, spielt die relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals und damit verbundene höhere Elektronenaffinität des Platins eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung der Pt–Pt-Bindung in EA₃Pt₂ über den großen beobachteten Abstandsbereich. Diese Effekte ermöglichen eine flexiblere Kombination von s- und d-Orbitalen bei der Bildung entsprechender Bänder und bei der Stabilisierung der mehr ionischen Atome bei größeren Abständen. Deswegen wird für alle drei EA₃Pt₂-Verbindungen (EA = Ca, Sr, Ba) trotz der starken Änderung der Erdalkalimetallradien und der Pt–Pt-Abstände derselbe Strukturtyp beobachtet. Nach derzeitigem Kenntnisstand sind Sr- und Ba-Verbindungen von Palladium noch unbekannt.

2.2.4 Elektrische Leitfähigkeit

Im Einklang mit den Bandstrukturrechnungen und analog zu BaPt weist Ba₃Pt₂ im Temperaturbereich 5–300 K eine für ein Metall charakteristische Leitfähigkeit (Abbildung 46; $(1/\rho) \partial\rho/\partial T \approx 0,14\% \text{ K}^{-1}$; $\rho(5 \text{ K}) = 0,45 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, $\rho(300 \text{ K}) = 0,77 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) auf.

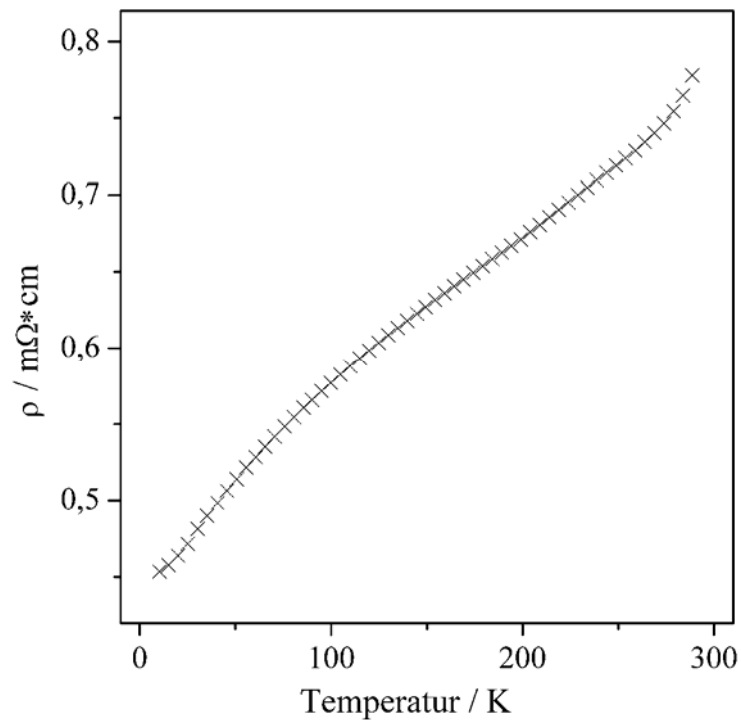


Abbildung 46: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Ba_3Pt_2 .

2.2.5 Zusammenfassung

Ein charakteristisches Merkmal der neuen Verbindung Ba_3Pt_2 ist das Auftreten von Pt-Atompaaren. Diese homoatomare Pt–Pt-Bindung, die in der ganzen Reihe der EA_3Pt_2 -Verbindungen gefunden wird, ist beim Übergang von Ca zu Ba aufgrund strukture geometrischer Randbedingungen geschwächt. Die Tatsache, dass EA_3Pt_2 -Verbindungen mit allen drei Erdalkalimetallen in demselben Strukturtyp kristallisieren, während für EA_3Pd_2 nur die Ca-Verbindung bekannt ist, wird auf die relativistische Kontraktion des Pt-6s-Orbitals zurückgeführt.

2.3 Isolierte Platinid-Anionen in Ba_2Pt_x ($0,333 \leq x \leq 1$)

Bei den Untersuchungen des Systems Ba–Pt mit Verhältnissen $(\text{Ba}/\text{Pt}) < 2$ wurden Pt-Ketten (in BaPt) und Pt-Hanteln (in Ba_3Pt_2) entdeckt. Bei einer weiteren Erhöhung des Ba-Gehalts ist nach dem Zintl-Klemm-Konzept die vollständige Isolierung der Pt-Atome zu erwarten. Mit dem Ziel, diese Erwartung zu verifizieren, wurde das System Ba_2Pt_x ($0,333 \leq x \leq 1$) untersucht.

2.3.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern

Die Verbindungen im System Ba_2Pt_x ($0,333 \leq x \leq 1$) wurden unter denselben Reaktionsbedingungen dargestellt wie im Falle von BaPt bzw. Ba_3Pt_2 (s. Kap. 2.1.1 bzw. 2.2.1). Um eine mögliche Verunreinigung durch Wasserstoff auszuschließen, wurden entsprechende Kontrollversuche im dynamischen Vakuum (10^{-6} mbar) durchgeführt (s. II, Kap. 4.1.3). In beiden Fällen werden identische Produkte beobachtet, die allerdings bei den Versuchen unter Ar noch geringe Mengen von BaH_2 erhalten (Pulverdiffraktogramme; Abbildung 47). Die Ba_2Pt_x -Phasen ($0,333 \leq x \leq 1$) sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Das Atomverhältnis Ba/Pt wurden durch EDX-Analyse bestätigt. DSC-Untersuchungen wurden exemplarisch an Ba_2Pt durchgeführt und zeigten dessen Schmelzpunkt bei 804°C an.

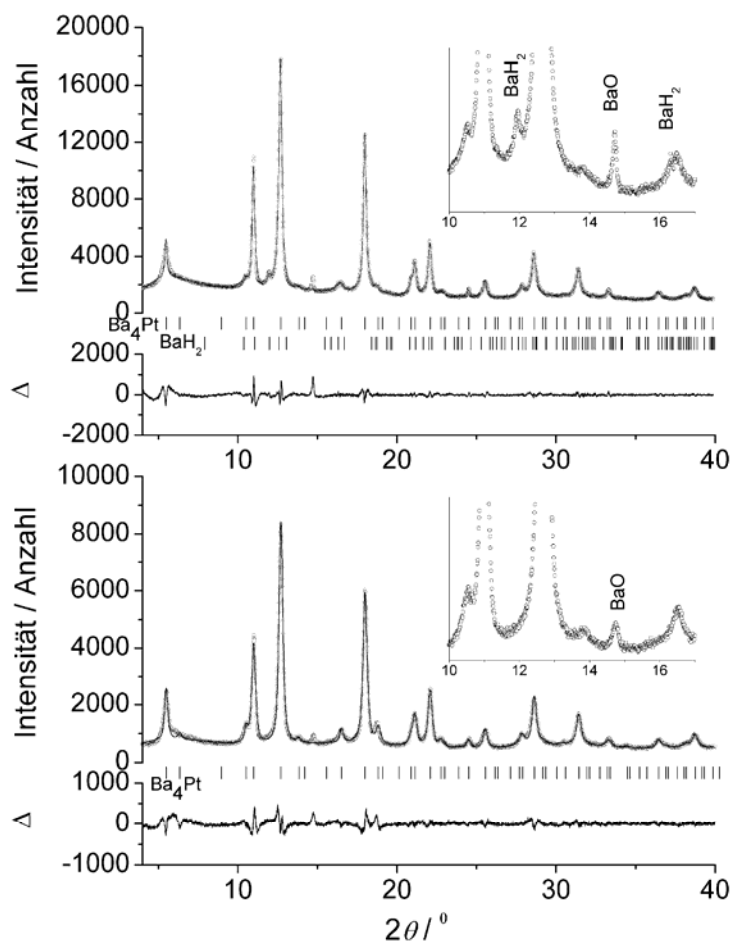


Abbildung 47: Vergleich der Le-Bail-Anpassung von Proben mit der Zusammensetzung Ba_4Pt . Oben: Pulverdiffraktogramm eines unter Argon dargestellten Präparats, unten: eines im dynamischen Vakuum dargestellten Präparats. Aufgetragen sind die gemessenen (Kreise) und berechneten (durchgezogene Linie) Daten sowie die Differenzkurve zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

Über den untersuchten Zusammensetzungsbereich zeigen die Verbindungen auf den ersten Blick ähnliche Pulverdiffraktogramme (Mo-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich: 4–30° für 2 θ , Abbildung 48) und die Hauptreflexe aller Verbindungen lassen sich in erster Näherung im kubisch-flächenzentrierten Gitter indizieren.

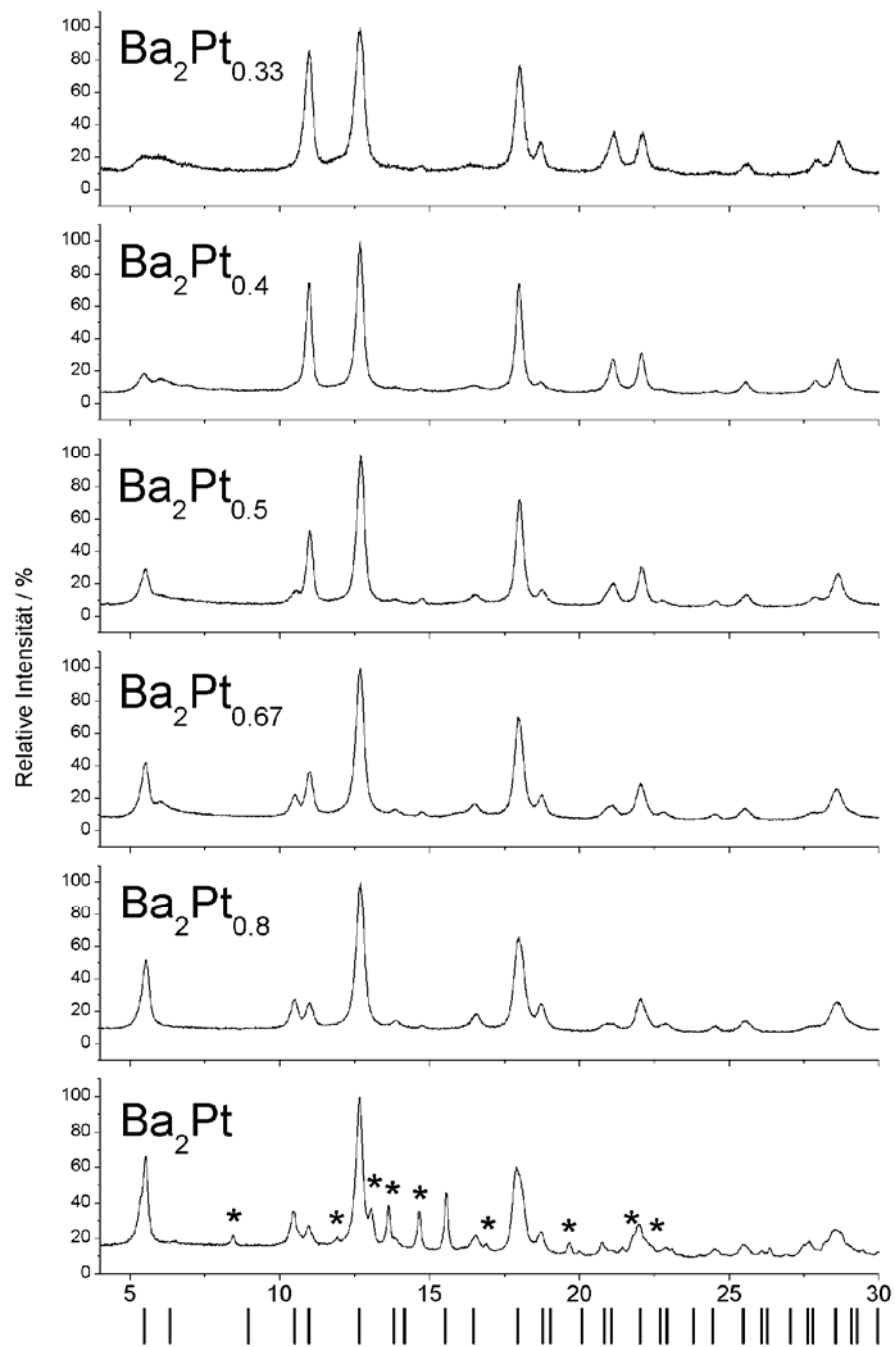


Abbildung 48: Gemessene Pulverdiffraktogramme von Ba₂Pt_x (x = 1; 0,8; 0,67; 0,5; 0,4; 0,33). Senkrechte Linien kennzeichnen die berechneten Lagen von Bragg-Reflexen auf der Basis einer kubisch-flächenzentrierten Zelle mit a = 12,87 Å. Im Pulverdiffraktogramm von Ba₂Pt sind die Reflexe der Beimengung Ba₃Pt₂ mit * gekennzeichnet.

2.3.2 Strukturanalyse und Strukturbeschreibung

2.3.2.1 Ba₂Pt

Die genaue Analyse der Reflexprofile in Ba₂Pt_x ($x = 1; 0,667; 0,5$) zeigt, dass die Halbwertsbreiten einiger Reflexe (z.B. bei 2θ von etwa $17,9^\circ$) bei Pt-Gehalten $x \geq 0,667$ deutlich zunehmen (Abbildung 49). Diese sich andeutende Reflexaufspaltung läßt bei einem Pt-Gehalt $x = 1$ auf eine Symmetrierniedrigung schließen. Die Auflösung des Labor-Pulverdiffraktometers reichte jedoch in diesem Fall nicht aus, um die Zelle zu bestimmen und die Struktur aufzuklären.

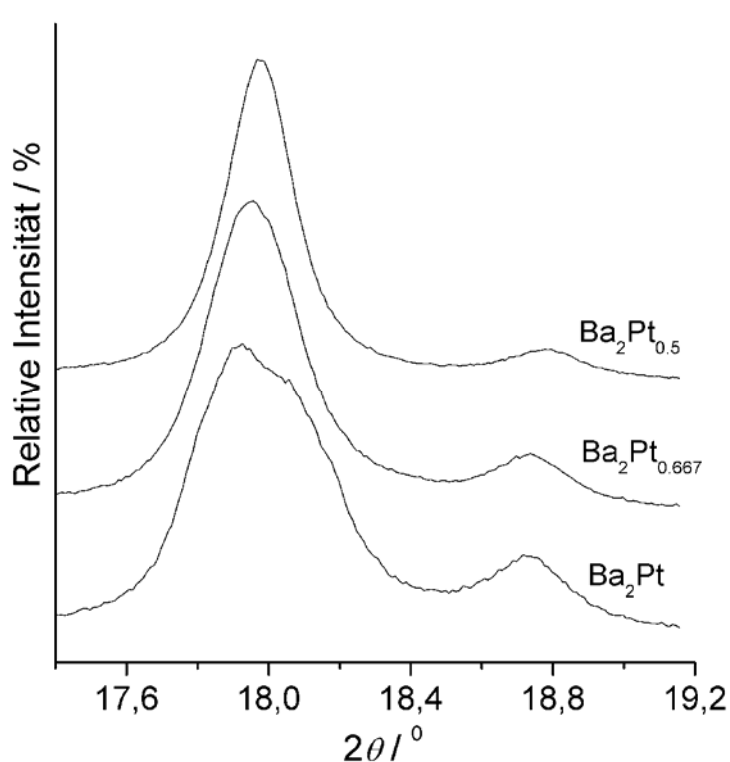


Abbildung 49: Ausschnitt aus den Pulverdiffraktogrammen von Ba₂Pt_x für $x = 1; 0,667; 0,5$ (Mo-K_{α1}-Strahlung).

Zur Strukturlösung von Ba₂Pt (EDX-Analyse: Ba₂Pt_{0,95±0,05}) wurde deswegen ein Diffraktogramm an einer Synchrotronstrahlenquelle aufgenommen. Die hochaufgelöste Aufnahme von Ba₂Pt zeigt deutliche Reflexaufspaltungen, die einen Übergang in das rhomboedrische Kristallsystem bestätigen (Abbildung 50). Die Probe war durch kleine Mengen an BaO und BaH₂ kontaminiert, die in die Rietveld-Verfeinerung als Fremdphasen miteinbezogen wurden. Der CdCl₂-Strukturtyp diente als Strukturmodell für die Startwerte der Atomparameter. Die Daten zur Strukturverfeinerung sind in Tabelle 18 zusammengefaßt. Die erhaltenen Atomparameter und Auslenkungsparameter sind in Tabelle 19 angegeben.

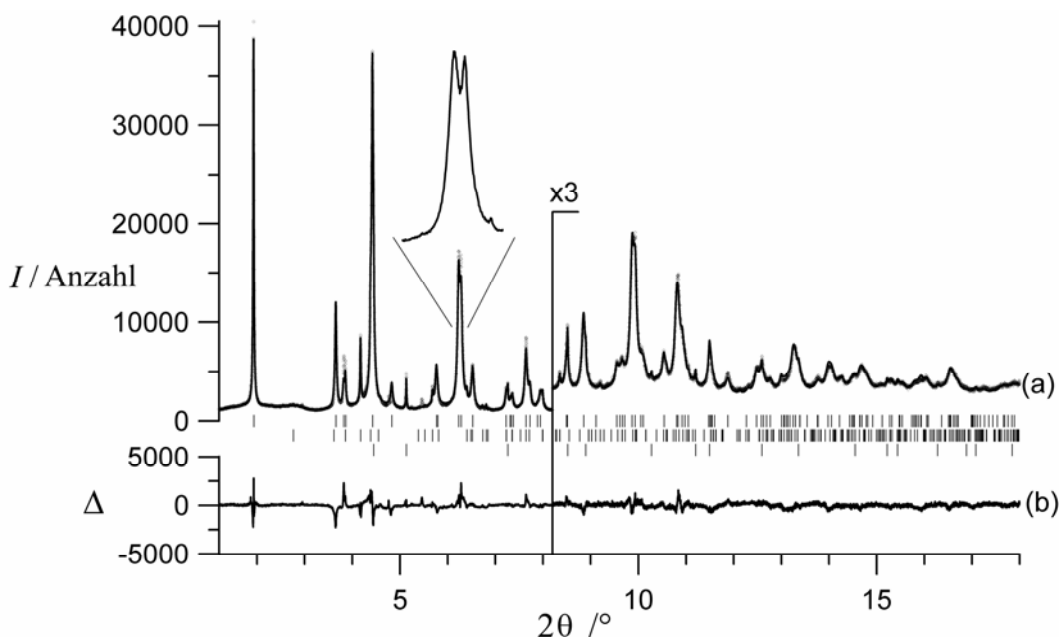


Abbildung 50: Plot der Rietveld-Verfeinerung für Ba_2Pt (Synchrotrondaten, $\lambda = 0,24804 \text{ \AA}$). Aufgetragen sind die gemessenen (Kreise) und berechneten (durchgezogene Linie) Daten (a) sowie die Differenzkurve zwischen beobachtetem und berechnetem Profil (b). Senkrechte Linien kennzeichnen die Lage von Bragg-Reflexen für Ba_2Pt (oben), BaH_2 (in der Mitte) und BaO (unten). Der Winkelbereich ab einem Wert von $2\theta = 8,2^\circ$ ist um den Faktor 3 vergrößert.

Tabelle 18: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturverfeinerung von Ba_2Pt .

<i>Kristalldaten</i>	
Kristallsystem	trigonal (rhomboedrisch)
Raumgruppe (Nr.); Z	$R\bar{3}m$ (166); 3
Gitterparameter / \AA	$a = 4,5642(1), c = 22,0912(5)$
Molares Volumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	79,998
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	469,75
Röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5,872
<i>Datensammlung</i>	
Strahlquelle	Beamline ID31, ESRF
Monochromator	Si(111)
Wellenlänge, λ / \AA	0,24804
Messbereich / $^\circ$; Schrittweite / $^\circ$	$1,00 < 2\theta < 18,00; 0,002$
Markröhrchendurchmesser / mm	0,2
Anzahl der gemessenen Reflexe	131
<i>Strukturverfeinerung</i>	
Programm zur Verfeinerung	GSAS [97]
Anzahl der freien Parameter	30
Profil	Pseudo-Voigt [185], Asymmetrie [186], "Microstrain" Verbreiterung [187], Richtung der anisotropen Verbreiterung: [001]
R_p^a	0,053
R_{wp}^a	0,072
R_F^a	0,034
R_F^{2a}	0,054

^a Alle Werte sind mit GSAS berechnet.

Tabelle 19: Ortsparameter und isotrope äquivalente Auslenkungsparameter ($U_{eq} / \text{\AA}^2$) von Ba_2Pt .

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
Pt	$3a$	0	0	0	0,029(1)
Ba	$6c$	0	0	0,2553(1)	0,006(1)

Tabelle 20: Interatomare Abstände ($d / \text{\AA}$) und ausgewählte Winkel ($\angle / ^\circ$) in Ba_2Pt .

Pt – Ba	$3,149(1) \times 6$	Pt – Ba – Pt	$92,88(2) \times 3$
Ba – Pt	$3,149(1) \times 3$	Pt – Ba – Ba	$43,56(1) \times 2$
– Ba	$4,340(1) \times 3$		$46,44(1) \times 2$
– Ba	$4,564(1) \times 6$		$89,26(2)$
– Ba	$4,719(1) \times 3$		$90,00(2)$
Ba – Pt – Ba	180×3		$94,19(2)$
	$87,12(2) \times 6$		$133,46(2) \times 2$
	$92,88(2) \times 6$		$136,44(2) \times 2$

Die Verfeinerung belegt eindeutig, dass Ba_2Pt im CdCl_2 -Typ kristallisiert. Die Kristallstruktur mit ihren charakteristischen geometrischen Merkmalen ist in Abbildung 51 dargestellt. Die Pt-Atome sind in Form eines verzerrten Oktaeders von sechs Ba-Atomen umgeben. Die PtBa_6 -Oktaeder sind über Kanten zu Schichten verbunden. Die Ba-Atome bilden eine kubisch-dichteste Packung und sind von 3 Pt-Atomen und, in weitaus größerem Abstand, von $3+6+3$ Ba-Atomen koordiniert.

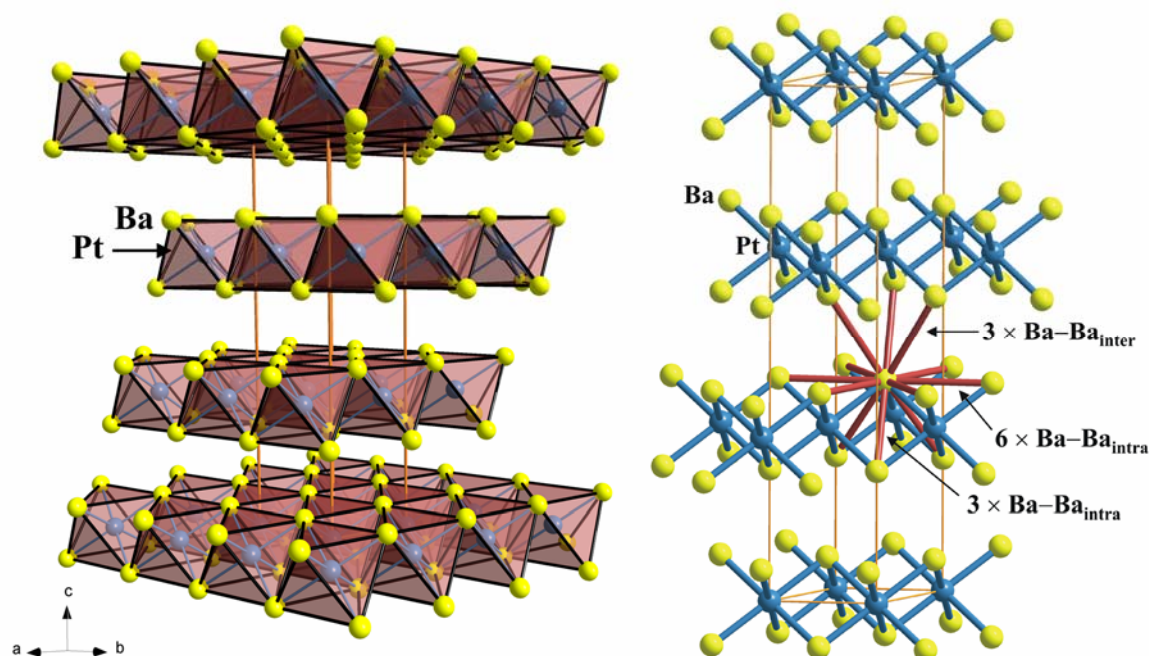


Abbildung 51: Perspektivische Darstellung der Kristallstruktur von Ba_2Pt (gelbe Kugeln: Ba-Atome, blaue Kugeln: Pt-Atome, rot: PtBa_6 -Polyeder, orange Linien: Elementarzelle).

Ba₂Pt ist das erste Beispiel eines Festkörpers aus zwei Metallen, der im CdCl₂-Strukturtyp kristallisiert. Vorzugsweise kristallisieren in diesem Strukturtyp ionische Verbindungen mit entweder polarisierten Anionen oder Kationen. Dies ist ein starker Hinweis, dass auch Ba₂Pt aus Ionen aufgebaut ist, was durch die beobachteten interatomaren Abstände untermauert wird (Tabelle 20). Die Summe der Ionenradien von Pt²⁻ (1,54 Å, abgeleitet aus der Kristallstruktur von Cs₂Pt, Tabelle 5) und Ba²⁺ (1,49 Å [188, 189]) beträgt 3,03 Å und ist damit in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Ba–Pt-Abstand in Ba₂Pt (3,15 Å). Die PtBa₆-Oktaeder sind entlang der dreizähligen Achse ([001]) gestaucht. Diese Verzerrung findet ihre Erklärung in der Tatsache, dass das Verhältnis der Ionenradien $r(\text{Pt}^{2-})/r(\text{Ba}^{2+}) = 1,03$ keinen optimalen Wert (0,414) für eine oktaedrische Umgebung erreicht (vgl. Tabelle 21). Die interatomaren Ba–Ba-Abstände sind größer als in elementarem Barium. Dies steht im Einklang mit einer Ladungsaufteilung entsprechend der formalen Beschreibung (Ba²⁺)₂Pt²⁻(e⁻)₂.

Ba₂Pt kann auch als ein neuer Vertreter in die Familie subvalenter Alkalimetall- und Erdalkalimetallverbindungen eingeordnet werden. Seit der Entdeckung der ersten Beispiele [190] sind diese Festkörper von großem Interesse und mittlerweile gut untersucht [191-193]. Darüber hinaus sind einige Konzepte für die Struktur- und Bindungssystematiken in dieser Familie ausgearbeitet worden [194, 195]. Ein Aspekt ist aber immer noch nicht vollständig verstanden. Die Metall–Metall-Abstände zwischen den Schichten sind verhältnismäßig lang und zeigen von einer Verbindung zur anderen Schwankungen, die nur schwer zu verstehen sind. Eine Erklärung stützt sich auf die niedrige Austrittsarbeit dieser Verbindungen und ihre Charakteristik als “void”-Metalle [196]. Demzufolge sollen Ba₂N, Ba₃N und Cs₃O wegen des “Drucks ihrer Leitungselektronen” im metallischen Bereich aufgeweitet sein [196]. Mit Ba₂Pt steht nun eine weitere Modellsubstanz zur Verfügung. Die folgende Diskussion beschränkt sich auf Vertreter des CdCl₂-Typs, wobei Tl₂O, Ag₂F, Ti₂O und M₂C (M = Seltenerdmetalle) nicht berücksichtigt wurden, da sie völlig unterschiedliche Sätze von Valenzorbitalen aufweisen. Die relevanten Strukturdaten der übrigen Erdalkalimetallsubnitride, von Cs₂O und von Ba₂Pt sind in der Tabelle 21 zusammengefaßt.

Die Verzerrungen der Oktaeder korrelieren mit den Verhältnissen der Ionenradien $r(\text{X})/r(\text{M})$. was eine ionische Betrachtung dieses Strukturteils unterstützt. Mit Ausnahme von Cs₂O sind die M–M-Abstände zwischen den Schichten erheblich größer als die im reinen Element M. Um sich zumindest mit dem Trend auseinander zu setzen, müssen die folgenden Einflußfaktoren in Betracht gezogen werden: 1) die Rumpfgrößen M²⁺ und M⁺, 2) die elektrostatische Mⁿ⁺–Mⁿ⁺-Abstoßungskraft, 3) die Polarisierbarkeit der Metalle, 4) die Coulomb-Anziehungskraft der übernächsten Nachbarn, 5) eine Abschwächung der Coulomb-

Wechselwirkungen durch die überschüssigen Elektronen in dem Bereich zwischen den Schichten und schließlich 6) die von den überschüssigen Elektronen herrührende metallische Bindungskraft.

Diese vielschichtigen Wechselwirkungen haben unterschiedliche Auswirkungen und sollen deswegen differenziert berücksichtigt werden. Die Verdopplung der Ladung von M^+ vervierfacht die Coulomb-Abstoßungskraft zwischen den Schichten, was die auffallend kurzen Abstände zwischen den Schichten in Cs_2O erklären kann. Die Zunahme der Abstände zwischen den Schichten beim Übergang von Calcium zu Barium kann teilweise dem steigenden Durchmesser des M^{2+} -Rumpfes zugeschrieben werden, während der überproportionale Bestandteil dieser Zunahme auf die abnehmende Coulomb-Anziehungskraft zu dem übernächsten Nachbarn zurückgeführt werden kann. Schließlich unterscheiden sich Ba_2N und Ba_2Pt durch die stärkere metallische Bindung in Ba_2Pt aufgrund der höheren Anzahl itineranter Elektronen.

Tabelle 21: Überblick ausgewählter kristallographischer Daten und interatomarer Abstände ($d / \text{Å}$) von M_2X -Verbindungen im $CdCl_2$ -Strukturtyp.

	Cs_2O [132]	Ca_2N [197]	Sr_2N [197]	Ba_2N [198]	Ba_2Pt
$a / \text{Å}$	4,256(4)	3,616(1)	3,863(1)	4,017(1)	4,564(1)
c/a	4,46	5,25	5,36	5,59	4,84
$(M-M)_{\text{intra}} / \text{Å}$	3,83(1)	3,26(1)	3,51(1)	3,74(1)	4,34(1)
$(M-M)_{\text{norm}}^a$	0,72	0,83	0,82	0,84	0,98
$(M-M)_{\text{intra}} / \text{Å}$	4,26(1)	3,62(1)	3,86(1)	4,02(1)	4,56(1)
$(M-M)_{\text{norm}}^a$	0,80	0,92	0,90	0,90	1,03
$(M-M)_{\text{inter}} / \text{Å}$	4,19(2)	4,36(1)	4,74(1)	5,10(1)	4,72(1)
$(M-M)_{\text{norm}}^a$	0,78	1,10	1,10	1,15	1,06
$(M-X) / \text{Å}$	2,86(1)	2,43(1)	2,61(1)	2,75(3)	3,15(1)
$(M-X)_{\text{norm}}^b$	0,93	0,97	0,97	0,96	1,04 ^c 0,87 ^d
$r_{\text{cryst}}(X)/r_{\text{cryst}}(M)$	0,70	1,20	1,04	0,92	1,03

^a $(M-M)_{\text{norm}} = ((M-M)_{(M_2X)}) / (2 \times r_{\text{met}})$, r_{met} : tabellierte Werte für Metallatomradien [165];

^b $(M-X)_{\text{norm}} = ((M-X)_{(M_2X)}) / (r_{\text{cryst}}(M) + r_{\text{cryst}}(X))$, r_{cryst} : tabellierte Werte für Kristallradien (CN = 6) [188, 189], mit Ausnahme von dem N^{3-} -Anion, für welches die folgende Einschätzung $r_{\text{cryst}}(\text{CN} = 6) = 1,04 \times r_{\text{cryst}}(\text{CN} = 4)$ gilt [165];

^c $(Ba-Pt)_{\text{norm}} = ((Ba-Pt)_{(Ba_2Pt)}) / (r_{\text{cryst}}(Ba^{2+}_{\text{CN}=6}) + r_{\text{cryst}}(Pt^{2-}_{\text{CN}=6}))$; $r_{\text{cryst}}(Pt^{2-}_{\text{CN}=6}) = 1,54 \text{ Å}$ (s. Tabelle 5);

^d $(Ba-Pt)_{\text{norm}} = ((Ba-Pt)_{(Ba_2Pt)}) / (r_{\text{met}}(Ba) + r_{\text{met}}(Pt))$.

2.3.2.2 Ba₂Pt_x (x = 0,6; 0,5)

Wie bereits angesprochen (siehe S. 84), geht mit abnehmendem Pt-Gehalt die rhomboedrische Zelle in eine kubisch-flächenzentrierte über. Zwei hellgraue, metallisch glänzende Einkristallblöcke von Ba₂Pt_x mit x = 0,6; 0,5 wurden in Glas-Markröhrchen mechanisch verkeilt und anschließend eingeschmolzen. Die Kristalle wurden an Einkristalldiffraktometern gemessen. In Tabelle 22 sind kristallographische Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung zusammengefaßt. Atomparameter und Auslenkungsparameter sind in Tabelle 23 bzw. Tabelle 24 angegeben.

Tabelle 22: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Ba₂Pt_x (x = 0,6; 0,5).

<i>Kristalldaten</i>	A) Ba ₂ Pt _{0,6}	B) Ba ₂ Pt _{0,5}
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe (Nr.); Z	$F\bar{4}3m$ (216); 16	
Gitterparameter, $a / \text{Å}$ (aus Pulverdaten)	12,8424(8)	12,8291(8)
Molares Volumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	79,717	79,466
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	391,73	372,22
Röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4,914	4,684
Kristallform, -farbe	Quader, schwarz (metallisch glänzend)	
Kristallgröße / mm^3	0,1 × 0,1 × 0,1	0,1 × 0,1 × 0,1
<i>Datensammlung</i>		
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD	STOE IPDS 2
Monochromator	Graphit	
Röntgenstrahlung, $\lambda / \text{Å}$	Mo-K _α , 0,71073	
Messbereich	2,75 < θ < 27,74 -16 < h,k,l < 16	2,75 < θ < 19,41 -11 < h,l < 11; -12 < k < 11
Absorptionskorrektur	SADABS [150]	
Anzahl der gemessenen Reflexe	5465	3389
Anzahl der symmetrieunabhängigen	296; 208	122; 68
Reflexe N(hkl); N'(hkl) mit $I > 2\sigma(I)$		
Absorptionskoeffizient, μ / mm^{-1}	30,352	27,810
F(000)	2541	2416
<i>Strukturaufklärung</i>		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F^2	
Anzahl der freien Parameter	12	12
Verwendete Constraints	–	$d(\text{Pt}-\text{Ba}1) = d(\text{Pt}-\text{Ba}2)$
Extinktion	–	0,00025(8)
R_1 (N'; N)	0,0778; 0,1010	0,0569; 0,0851
wR_2 (N'; N)	0,1835; 0,2001	0,1362; 0,1535
Zwillingsmatrix	$\bar{1} 0 0 / 0 \bar{1} 0 / 0 0 \bar{1}$	
Zwillingsvolumen	0,50(13)	0,3(2)
Wichtungsfaktoren	$q_1 = 0,0638$; $q_2 = 717,49$	$q_1 = 0,0734$; $q_2 = 0$
$\Delta\rho_{\min}$; $\Delta\rho_{\max} / \text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	-1,76 / 3,93	-0,69 / 1,26

Tabelle 23: Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($U_{eq} / \text{\AA}^2$) von Ba_2Pt_x ($x = 0,6; 0,5$).

Atom	Besetzung	Lage	x	y	z	U_{eq}
A) $\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,6}$						
Pt	0,6	16e	0,1254(3)	0,3746(3)	0,1254(3)	0,037(1)
Ba1	1	16e	0,3707(2)	0,3707(2)	0,1293(2)	0,026(1)
Ba2	1	16e	0,1196(3)	0,6196(3)	0,1196(3)	0,056(2)
B) $\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,5}$						
Pt	0,5	16e	0,1248(5)	0,3752(5)	0,1248(5)	0,076(3)
Ba1	1	16e	0,3691(3)	0,3691(3)	0,1309(3)	0,079(3)
Ba2	1	16e	0,1208(4)	0,6208(4)	0,1208(4)	0,108(5)

Tabelle 24: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($U_{ij} / \text{\AA}^2$) von Ba_2Pt_x ($x = 0,6; 0,5$).

Atom	$U_{11} = U_{22} = U_{33}$	U_{23}	U_{13}	U_{12}
A) $\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,6}$				
Pt	0,037(1)	0,0003(12)	$= -U_{23}$	$= U_{23}$
Ba1	0,026(1)	0,011(1)	$= U_{23}$	$= -U_{23}$
Ba2	0,056(2)	0,002(2)	$= U_{23}$	$= U_{23}$
B) $\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,5}$				
Pt	0,076(3)	0,006(2)	$= -U_{23}$	$= U_{23}$
Ba1	0,079(3)	0,005(3)	$= U_{23}$	$= -U_{23}$
Ba2	0,108(5)	-0,002(4)	$= U_{23}$	$= U_{23}$

Tabelle 25: Interatomare Abstände ($d / \text{\AA}$) in Ba_2Pt_x ($x = 0,6; 0,5$).

A) $\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,6}$			B) $\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,5}$		
Pt	- Ba2	$3,149(5) \times 3$	Pt	- Ba1	$3,136(8) \times 3$
	- Ba1	$3,151(4) \times 3$		- Ba2	$3,152(9) \times 3$
Ba1	- Pt	$3,151(4) \times 3$	Ba1	- Pt	$3,136(8) \times 3$
	- Ba1	$4,384(6) \times 3$		- Ba1	$4,321(11) \times 3$
	- Ba2	$4,542(1) \times 6$		- Ba2	$4,538(1) \times 6$
Ba2	- Pt	$3,149(5) \times 3$	Ba2	- Pt	$3,152(9) \times 3$
	- Ba2	$4,344(10) \times 3$		- Ba2	$4,385(14) \times 3$
	- Ba1	$4,542(1) \times 6$		- Ba1	$4,538(1) \times 6$

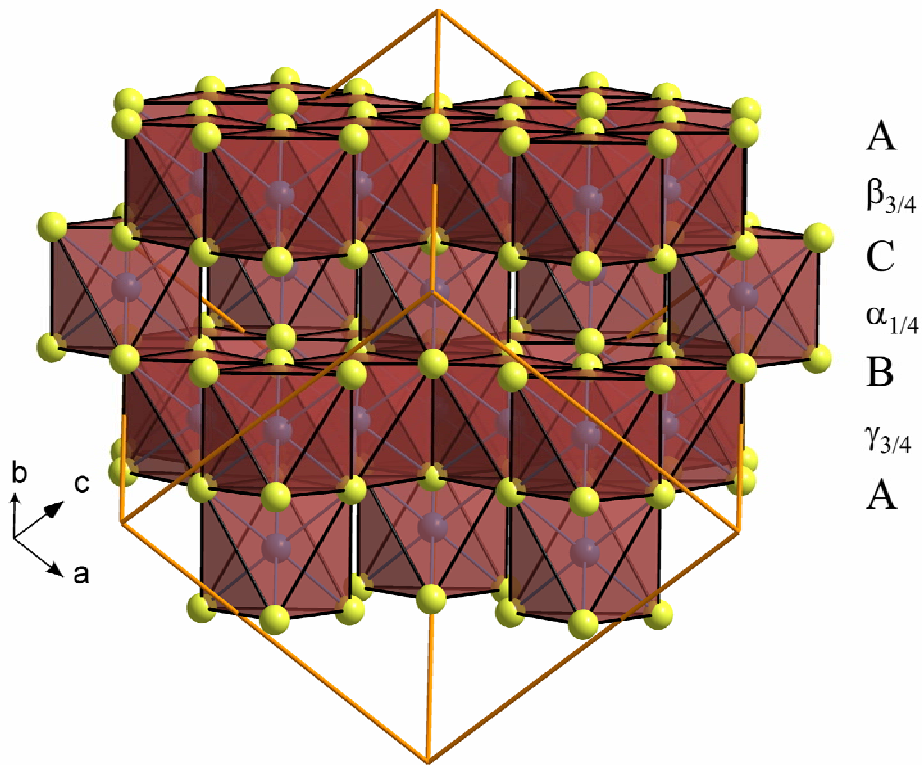


Abbildung 52: Kristallstruktur von $\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,6}$ (gelbe Kugeln: Ba-Atome, blaue Kugeln: Pt-Atome, rot: PtBa_6 -Polyeder, orange Linien: Elementarzelle).

Die Verbindungen kristallisieren im PrI_2 -V-Strukturtyp [199] mit unterbesetzten Pt-Lagen (Abbildung 52). Die Pt-Atome sind von sechs Ba-Atomen in einem mittleren Abstand von 3,15 Å ($\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,6}$) bzw. 3,14 Å ($\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,5}$) in Form eines (innerhalb der Fehlergrenze) leicht verzerrten Oktaeders umgeben. Die Ba–Pt-Abstände stimmen damit gut mit dem Ba–Pt-Abstand in Ba_2Pt (3,15 Å; Tabelle 20) überein.

Praseodymiodid tritt in fünf verschiedenen Modifikationen, unter anderem im CdCl_2 -Typ und im PrI_2 -V-Typ auf [199]. Wie schon Warkentin und Bärnighausen herausgearbeitet haben [199], weisen diese beiden Modifikationen eine enge strukturelle Verwandtschaft auf. Die I-Atome bilden eine geringfügig verzerrte kubisch-dichteste Kugelpackung, die Pr-Atome besetzen die Hälfte der Oktaederlücken, allerdings auf verschiedene Weise.

CdCl_2 -Typ: A γ B □ C β A □ B α C □, A ...

PrI_2 -V-Typ: A $\gamma_{3/4}$ B $\alpha_{1/4}$ C $\beta_{3/4}$ A $\gamma_{1/4}$ B $\alpha_{3/4}$ C $\beta_{1/4}$, A ...

Die Großbuchstaben entsprechen der kubisch-dichtesten Kugelpackung von I-Atomen, die griechischen Buchstaben stellen vollständig oder teilweise gefüllte Zwischenschichten dar, dabei gibt die Bruchzahl den Besetzungsgrad wieder, das Schottky-Symbol symbolisiert eine komplett leere Zwischenschicht. Im PrI_2 -V-Typ wurde die Änderung der Besetzung von Zwischenschichten in der Anionenpackung auf die Tendenz zur Bildung (super-) tetraedrischer Pr_4 -Einheiten mit

metallischen Pr–Pr-Bindungen zurückgeführt. Die Autoren haben häufig beobachtet, dass beide Modifikationen topotaktisch miteinander verwachsen waren.

Die hier vorgestellte Ähnlichkeit der beiden Modifikationen macht verständlich, warum für die Bariumplatinide ein solcher Übergang möglich ist, und erklärt die relativ schlechten R -Werte der Einkristallstrukturlösung von Ba_2Pt_x ($x = 0,6; 0,5$). Allerdings kann die Metallclusterbildung als die treibende Umordnungskraft im Falle der Bariumplatinide keine große Rolle spielen, da die Pt–Pt-Abstände mit $4,53 \text{ \AA}$ außerhalb des Wechselwirkungsbereichs liegen.

$\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,333}$

Bei Proben mit dem Atomverhältnis $\text{Ba/Pt} = 6$ ließen sich alle Reflexe mit hohen Intensitätswerten in einer kubischen flächenzentrierten Zelle mit dem Gitterparameter $a = 6,3955 \text{ \AA} \approx \frac{1}{2}a(\text{Ba}_2\text{Pt}_x \text{ nach PrI}_2)$ indizieren. Ein Einkristall mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,333}$ wurde unter Schutzgas in Glas-Markröhrchen mechanisch verkeilt und anschließend eingeschmolzen. Die Präzessionsaufnahme dieses Einkristalls (Abbildung 53) ergab eine Reihe schwacher Überstruktureflexe, die zu einer Versechsfachung der a -Achse führt ($a = 38,373 \text{ \AA}$). Im ersten Schritt wurde die gemittelte Kristallstruktur in der Subzelle gelöst. Die zusätzlichen Reflexe wurden dann mit Hilfe von drei kommensurablen Modulationsvektoren beschrieben. Anschließend wurde festgestellt, dass unter Berücksichtigung der Satellitenreflexe nur die Verfeinerung der Pt-Besetzungsfaktoren und der Ba-Verschiebungsparameter zu einer Verbesserung der R -Werte führte. Angaben zur Strukturbestimmung und kristallographische Daten sind Tabelle 26 zu entnehmen. Atomparameter und isotrope Auslenkungsparameter der gemittelten Struktur sind in Tabelle 27 angegeben.

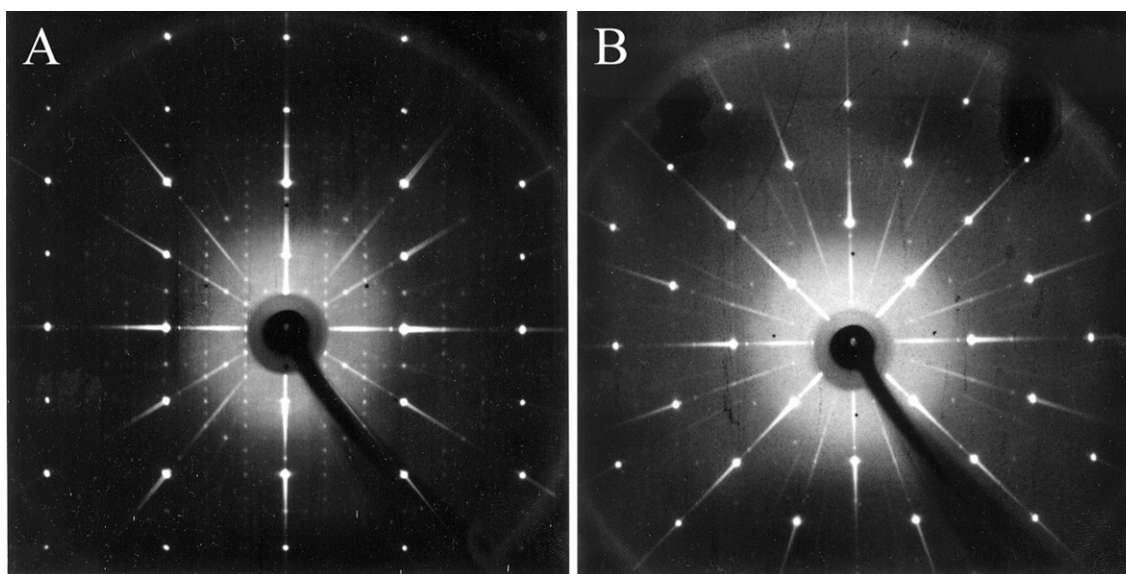


Abbildung 53: Präzessionsaufnahmen eines Einkristalls von Ba_6Pt ; A: Blick auf (111); B: Blick auf (001). Neben starken Reflexen sind deutlich schwächere Überstruktureflexe erkennbar.

Tabelle 26: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von Ba₂Pt_{0,333}.

<i>Kristalldaten</i>	
Formel	Ba ₂ Pt _{0,333}
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe (Nr.); Z	$Fm\bar{3}m$ (148); 2
Gitterparameter / Å (aus Pulverdaten)	$a = 6,3955(4)$
Molares Volumen / cm ³ ·mol ⁻¹	39,592
Molmasse / g·mol ⁻¹	79,18
Röntgenographische Dichte / g·cm ⁻³	4,290
Kristallform, -farbe	Block, grau (mit bronzemem Glanz)
Kristallgröße / mm ³	0,1 × 0,1 × 0,1
q₁	[2/3, 2/3, 0]
q₂	[2/3, 0, 2/3]
q₃	[0, 2/3, 2/3]
<i>Datensammlung</i>	
Diffraktometer	STOE IPDS II
Monochromator	Graphit
Röntgenstrahlung, λ / Å	Mo-K _α , 0,71073
Messbereich	1,84 ≤ θ ≤ 19,60
	-6 ≤ h,k,l ≤ 6; -1 ≤ m ₁ ,m ₂ ,m ₃ ≤ 1
Anzahl der gemessenen; symmetrieunabhängiger; beobachteter Reflexe	11221; 330; 81
Kriterium beobachteter Reflexe	$I > 3\sigma(I)$
Anzahl aller N(hkl); beobachteter N'(hkl)	15; 15
symmetrieunabhängiger Hauptreflexe	
Anzahl aller N(hkl); beobachteter N'(hkl)	44; 37
symmetrieunabhängiger Satellitenreflexe der 1. Ordnung	
Anzahl aller N(hkl); beobachteter N'(hkl)	70; 28
symmetrieunabhängiger Satellitenreflexe der 2. Ordnung	
Anzahl aller N(hkl); beobachteter N'(hkl)	126; 0
symmetrieunabhängiger Satellitenreflexe der 3. Ordnung	
Anzahl aller N(hkl); beobachteter N'(hkl)	38; 1
symmetrieunabhängiger Satellitenreflexe der 4. Ordnung	
Anzahl aller N(hkl); beobachteter N'(hkl)	37; 0
symmetrieunabhängiger Satellitenreflexe der 5. Ordnung	
Absorptionskoeffizient, μ / mm ⁻¹	23,625
F(000)	277
<i>Strukturaufklärung</i>	
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F
Anzahl der freien Parameter	5
R ₁ (N'; N); wR ₂ (N'; N)	
Kompletter Datensatz	0,0304; 0,2063; 0,0273; 0,0276
Hauptreflexe	0,0230; 0,0230; 0,0272; 0,0272
Satelliten der 1. Ordnung	0,0426; 0,0554; 0,0503; 0,0509
Satelliten der 2. Ordnung	0,0320; 0,2488; 0,0315; 0,0498
Satelliten der 3. Ordnung	-; -; 0,9688; 0,9730
Δρ _{min} ; Δρ _{max} / e·Å ⁻³	-9,93 / 9,56

Tabelle 27: Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($U_{eq} / \text{\AA}^2$) der gemittelten Struktur von $\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,333}$.

Atom	Besetzung	Lage	x	y	z	U_{eq}
Pt	0,1708	$4b$	0	0	1/2	0,031(1)
Ba	1	$4a$	0	0	0	0,040(1)

Tabelle 28: Modulationsparameter des endgültigen Strukturmodells.

Modulationswellen: 1: \mathbf{q}_1 ; 2: \mathbf{q}_2 ; 3: \mathbf{q}_3 ; 4: $\mathbf{q}_2-\mathbf{q}_3$; 5: $\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_3$; 6: $\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2$

Atom	Welle	$x\cos$ bzw. $ocos$	$x\sin$ bzw. $osin$	$y\cos$	$y\sin$	$z\cos$	$z\sin$
Pt(Bez.)	1	0,120(4)	0				
	2	$=ocos1$	0				
	3	$=ocos1$	0				
	4	$=ocos1$	0				
	5	$=ocos1$	0				
	6	$=ocos1$	0				
Ba	1	0	-0,0031(3)	0	$=x\sin1$	0	0
	2	0	$=x\sin1$	0	0	0	$=x\sin1$
	3	0	0	0	$=x\sin1$	0	$=x\sin1$
	4	0	$=x\sin1$	0	$=-x\sin1$	0	0
	5	0	$=x\sin1$	0	0	0	$=-x\sin1$
	6	0	0	0	$=x\sin1$	0	$=-x\sin1$

Die gemittelte Struktur von $\text{Ba}_2\text{Pt}_{0,333}$ kann auf der Basis des NaCl-Strukturtyps mit nur zu einem Sechstel besetzter Pt-Lagen beschrieben werden (Abbildung 54). Die gemittelten Ba–Pt-Abstände ($3,198 \text{ \AA}$ ($\times 6$)) sind etwas größer als die Ba–Pt-Abstände in Ba_2Pt ($3,149 \text{ \AA}$). Berücksichtigt man die schwachen Überstrukturreflexe, so stellt man fest, dass die Überstruktur mit den Modulationswellen des Pt-Besetzungsfaktors und des Ba-Verschiebungsparameters zusammenhängt (Tabelle 28). Zweidimensionale Ausschnitte aus der sechsdimensionalen Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Karte (Abbildung 55 bzw. Abbildung 56) bestätigen die Richtigkeit der verfeinerten Modulationsfunktionen von Ba bzw. Pt. Die Modulationsfunktion der Ba-Verschiebung stimmt mit den atomaren Domänen der Fourier-Karte gut überein, während im Differenz-Fourier-Ausschnitt starke Maxima von etwa $\pm 9 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ periodisch auftreten, die nicht im Rahmen des gemittelten Strukturmodells beschrieben werden können. Das gleiche gilt für Pt. Die Unterbrechung der Modulationsfunktion des Pt-Atoms (Abbildung 56, Mitte) stellt die Besetzungsmodulation dieses Atoms dar.

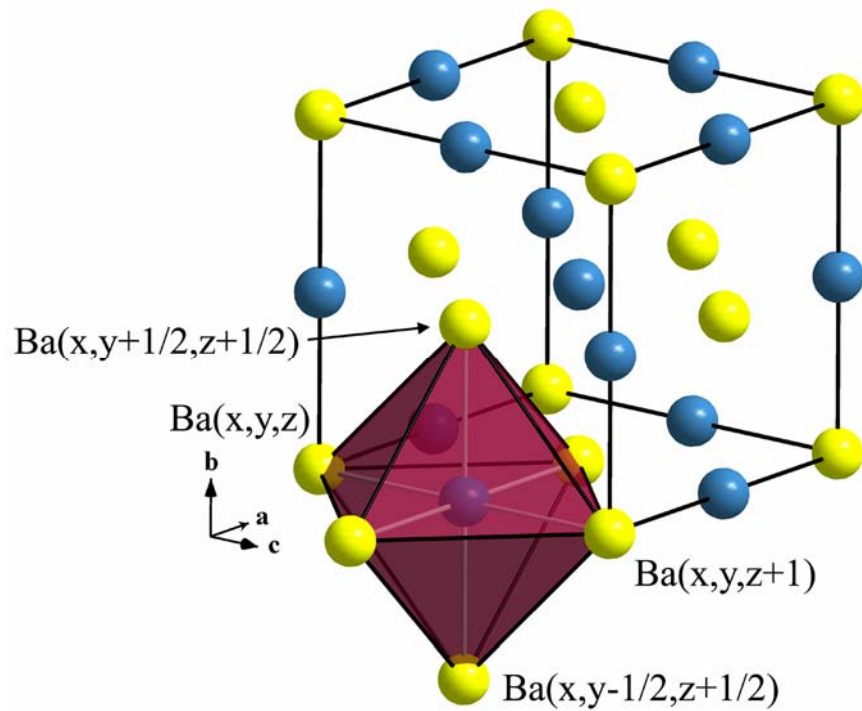


Abbildung 54: Perspektivische Darstellung der gemittelten Kristallstruktur von Ba_6Pt (gelbe Kugeln: Ba-Atome, blaue Kugeln: Pt-Atome, rot: $PtBa_6$ -Polyeder, orange Linien: Elementarzelle).

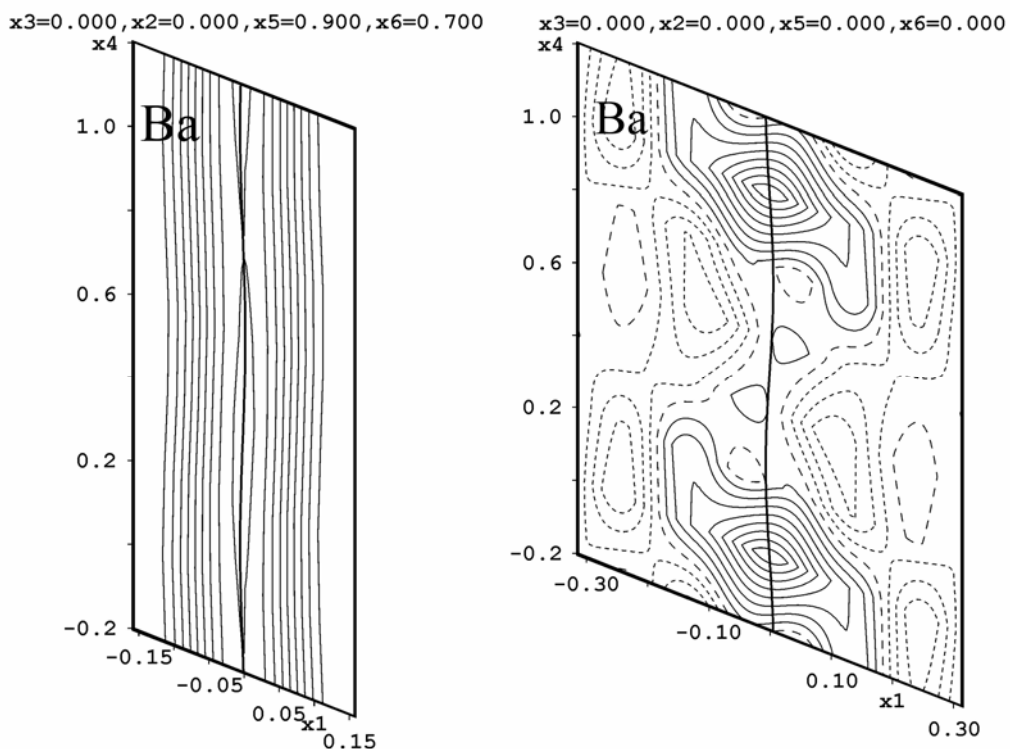


Abbildung 55: Ausschnitte aus der Fourier- (F_{obs} ; links) und der Differenz-Fourier- ($F_{obs}-F_{calc}$; rechts) Karte (dünne Linien: die Konturlinien der Elektronendichte; dicke Linien: die Modulationsfunktion).

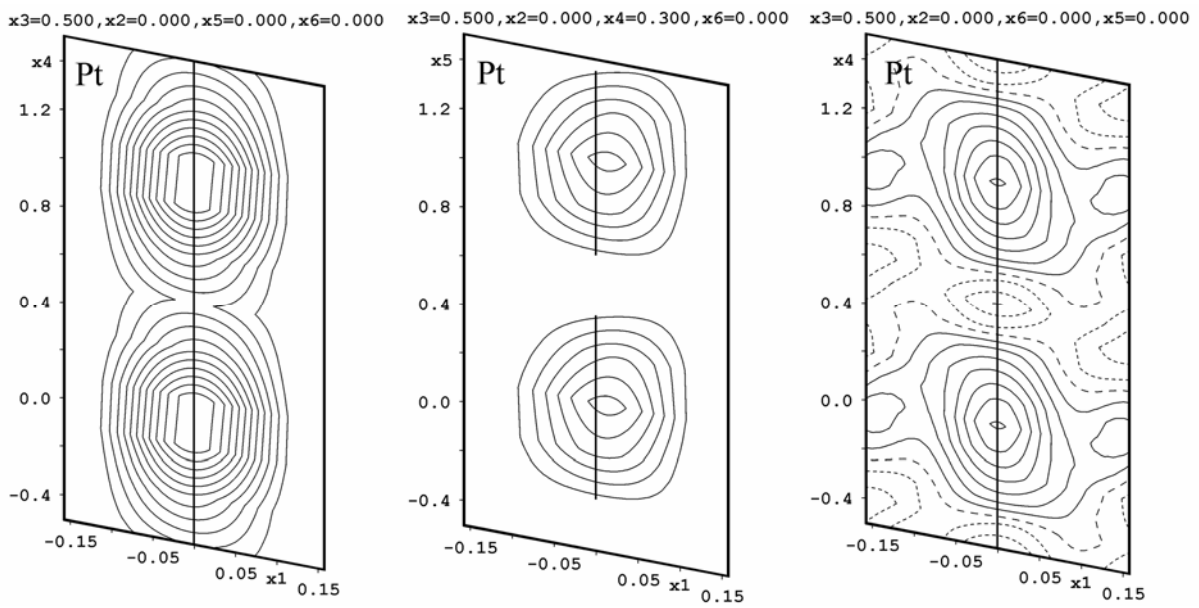


Abbildung 56: Ausschnitte aus der Fourier- (F_{obs} ; links, in der Mitte) und der Differenz-Fourier- ($F_{\text{obs}}-F_{\text{calc}}$; rechts) Karte (dünne Linien: die Konturlinien der Elektronendichte; dicke Linien: die Modulationsfunktion).

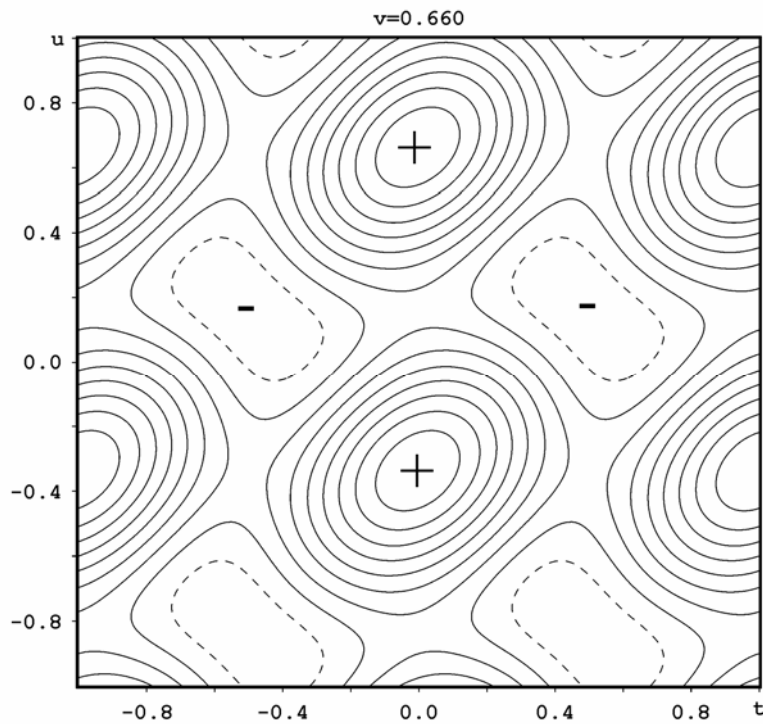


Abbildung 57: Besetzungsfaktor von Pt als eine Funktion von (t,u) . Das Maximum von 0,89 ist mit + und das Minimum von $-0,07$ mit - gezeichnet. Aufgetragen sind die Konturlinien des Besetzungsfaktors (durchgezogene Linien: positive Werte; unterbrochene Linien: negative Werte). t und u sind nach dem "superspace"-Formalismus definiert [200, 201].

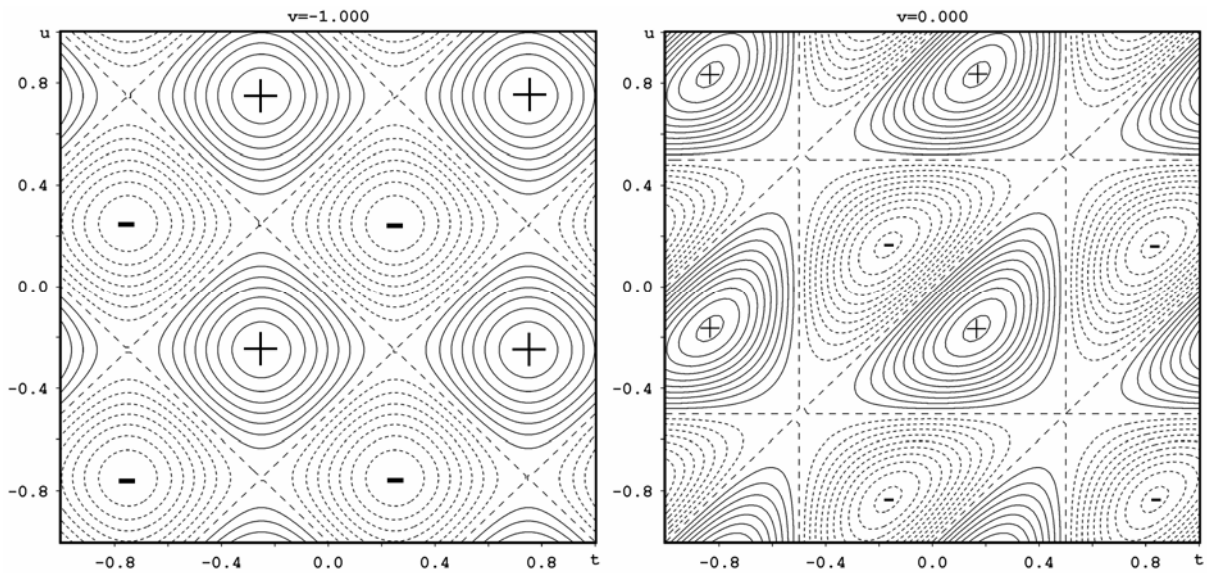


Abbildung 58: Verschiebung des x -Parameters (links) bzw. des z -Parameters (rechts) vom Ba-Atom in Abhängigkeit von (t,u) . Ba- Δx : das Maximum von $0,08 \text{ \AA}$ ist mit + und das Minimum von $-0,08 \text{ \AA}$ mit – gezeichnet; Ba- Δz : das Maximum von $0,05 \text{ \AA}$ ist mit + und das Minimum von $-0,05 \text{ \AA}$ mit – gezeichnet. Aufgetragen sind die Konturlinien der Verschiebung (durchgezogene Linien: positive Werte; unterbrochene Linien: negative Werte).

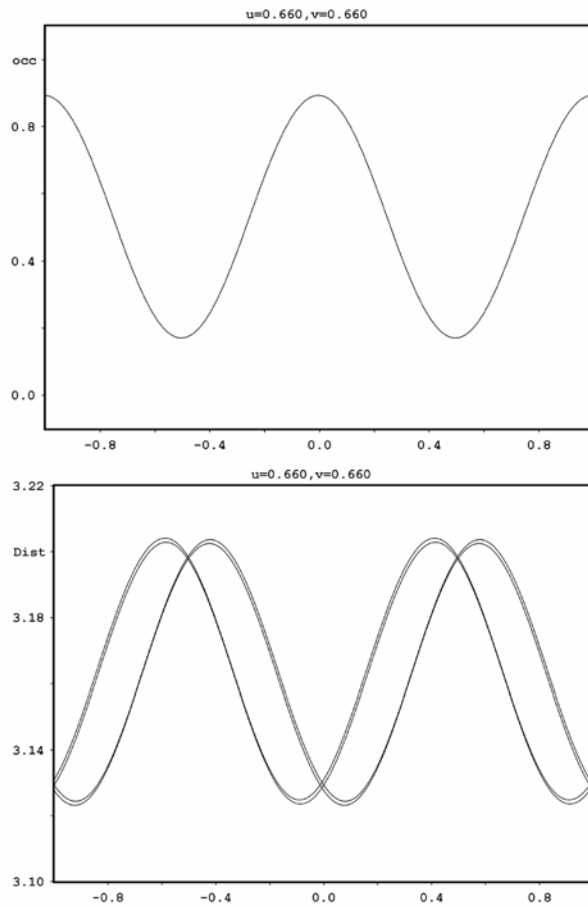


Abbildung 59: Die Abhängigkeit des Pt-Besetzungsfaktors (oben) und interatomarer Ba–Pt-Abstände (unten) von der Modulationsfunktion t bei $(u,v = 2/3)$.

Abbildung 57 zeigt die verfeinerte Besetzungs-Modulationsfunktion von Pt mit den Höchstwerten des Besetzungsfaktors von etwa 0,89 im Bereich von $(2/3, 0, 2/3)$, wie es zu erwarten ist. Die Pt-Besetzungs-Modulationsfunktion wäre mit einer “Block-Wellen”-Funktion viel besser beschreibbar, allerdings sind solche Funktionen noch nicht in JANA2000 implementiert [202]. Eine der Auswirkungen der hier verwendeten harmonischen Beschreibung ist eine Reihe terminaler Effekte, die zu kleinen Bereichen mit negativen Besetzungsfaktoren führen (Abbildung 57).

Korrelationen zwischen den Ba-Verschiebungen und dem Pt-Besetzungsfaktor werden beim gemeinsamen Blick auf die Abbildungen 57–59 erkennbar. Bei dem höchsten Wert des Pt-Besetzungsfaktors (0,89) ergeben sich Ba–Pt-Abstände von etwa 3,13 Å, die sogar etwas kleiner sind als in anderen Bariumplatiniden mit isolierten Pt-Atomen. Daher ist in der Nähe von Platin ein hoher Ionisierungsgrad mit einem Ladungstransfer von Barium auf Platin zu erwarten. Im Rest des Gitters bleibt der metallische Charakter der Ba-Atome erhalten, welche ionische Ba₆Pt-Cluster voneinander trennen. Diese Beschreibung erinnert an die Verteilung von Metallatomen zwischen ionischen Clustereinheiten in Alkalimetallsuboxiden bzw. Erdalkalimetallsubnitriden [194, 195]. Insbesondere ähnelt Ba₂Pt_{0,333} (= Ba₆Pt) dem Subnitrid Na₁₆Ba₆N [203], welches aus diskreten Ba₆N-Oktaedern besteht, die durch metallische Na-Atome voneinander getrennt sind. Auch wenn beim Vergleich des Volumens pro Formeleinheit (65,4 Å³) mit der Summe des Volumens von metallischem Barium (63,4 Å³) und jenem von Platin ($1/6 \times 15,1 = 2,52$ Å³) keine wesentliche Kontraktion ($\Delta V \approx 1\%$) festzustellen ist, kann Ba₆Pt neben Ba₂Pt als ein weiterer Vertreter von subvalenten Erdalkalimetallverbindungen betrachtet werden.

2.3.3 Bandstrukturechnungen und quantenchemische Analyse

Um die oben vorgeschlagene Ladungsverteilung für Ba₂Pt (s. III, Kap. 2.3.2.1) zu überprüfen und die Rolle von Platin in dieser Verbindung zu verstehen sowie die Beziehung von Ba₂Pt zu den Subnitriden zu verdeutlichen, wurden LMTO-TB-ASA-Bandstrukturechnungen (LDA-Funktional [160], relativistische Partialwellen) für Ba₂Pt und Ba₂N durchgeführt. Die Polarisation des Ba-Rumpfs wurde in beiden Fällen durch Einbeziehung der 5p-Schale in den Valenzbereich berücksichtigt. Um die Beschreibung des Raumbereichs zwischen den Schichten zu verbessern, wurden die Radien der Muffin-Tin-Kugeln modifiziert und weitere Leerkugeln eingefügt (Radien der Muffin-Tin-Kugeln (r /Bohr) für Ba₂Pt: Pt: 3,890, Ba: 3,025, E(0,0,1/2): 4,090, E1(0,0,3/8): 2,019, E2(0,0,1/8): 1,952; Ba₂N: N: 2,407, Ba: 3,612, E(0,0,1/2): 3,543, E1(0,0,1/8): 1,995). In Ba₂N sind die Ba-5p-Bänder im Energiebereich unterhalb von -1 Ry aufgrund der starken Polarisation des Ba-Rumpfs erheblich aufgespalten, während in Ba₂Pt eine

solche Aufspaltung wegen des weicheren Anions nicht beobachtet wird (Abbildung 60). Ähnlich wie in Cs_2Pt (s. III, 1.1.3) sind im Falle von Ba_2Pt allerdings dynamische Rumpf-Korrelationsbeiträge zu erwarten. Die Zustandsdichten von Ba_2Pt und Ba_2N sehen oberhalb von $-0,5$ Ry sehr ähnlich aus (Abbildung 60). Sie bestehen aus dem unteren Bereich, der die ionischen Schichten beschreibt, und dem oberen Bereich delokalisierten Elektronen (Ba_2Pt : oberhalb von $-0,28$ Ry; Ba_2N : oberhalb von $-0,19$ Ry).

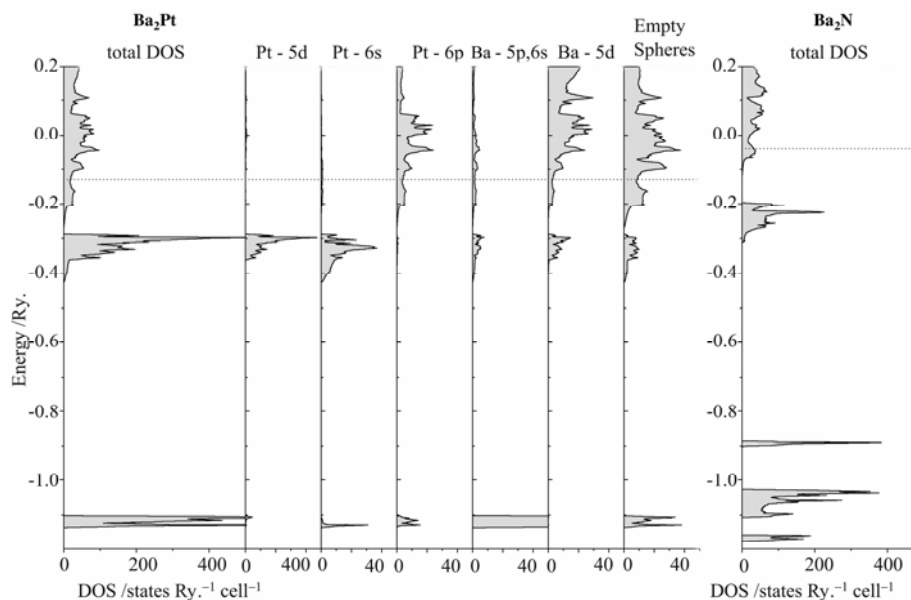


Abbildung 60: Gesamte und partielle Zustandsdichten (LMTO-TB-ASA) von Ba_2Pt (*links*). Gesamtzustandsdichte von Ba_2N (*rechts*). Die gestrichelte Linie kennzeichnet das Fermi-Niveau.

Die Bänder des oberen Bereichs werden hauptsächlich aus den Orbitalen der Leerkugeln gebildet, was auch die für diese Bänder berechneten Elektronendichten widerspiegeln (Abbildung 61). Die in Ba_2Pt und Ba_2N auftretende Topologie der ELF zwischen den Schichten wurde auch in Sr_2N beobachtet [204]. Es ist jedoch zu erwähnen, dass die Elektronendichte in diesem Raumbereich sehr niedrig ist. Aus diesem Grund sollte die Topologie der ELF zwischen den Schichten sehr vorsichtig diskutiert werden (Abbildung 61). Aus der ELF kann jedoch eine eindeutige Schlußfolgerung gezogen werden: sowohl Ba_2Pt als auch Ba_2N sind aus Ionen aufgebaut, welche sehr stark polarisiert sind. Die Ionizität der Schichten wird auch durch die COHP-Rechnungen bestätigt, welche für die Ba-Pt-Wechselwirkung im Valenzbereich nur einen geringfügigen antibindenden Beitrag von $+0,01$ Ry ergeben.

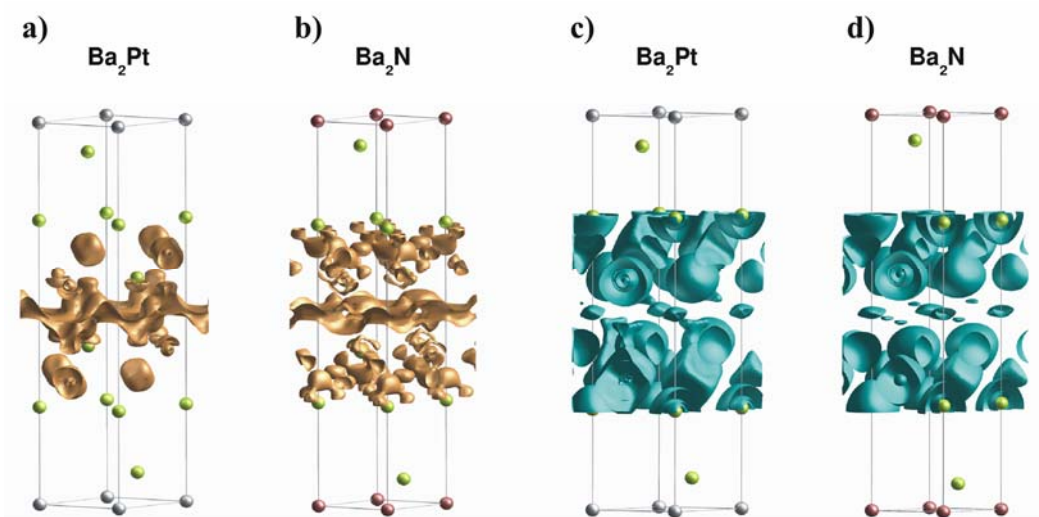


Abbildung 61: Elektronendichten der höchstbesetzten Bänder in a) Ba_2Pt ($\rho = 0,003 e^- \text{ Bohr}^{-3}$) und in b) Ba_2N ($\rho = 0,002 e^- \text{ Bohr}^{-3}$). ELF-Domänen für c) Ba_2Pt und d) Ba_2N (für beide $\eta = 0,34$).

Die folgenden partiellen Ladungen wurden mittels topologischer Analyse der Elektronendichte nach Bader erhalten: Pt: $-1,8$; N: $-1,9$. Eine partielle Ladung des Bariums von $+0,9$ wird sowohl für Ba_2Pt als auch für Ba_2N berechnet. Die Gesamtelektronendichte enthält jedoch keine Information über den lokalisierten oder delokalisierten Charakter von Elektronen, weil mittels der Bader-Analyse die Elektronen in dem Bereich zwischen den Schichten zu den atomaren Bassins, insbesondere zu jenem von Barium, hinzugefügt werden. Die Integration der Zustandsdichte im oberen Valenzbereich (siehe oben) ergibt zwei delokalisierte Elektronen für Ba_2Pt und ein delokalisiertes Elektron für Ba_2N pro Formeleinheit, welche von den partiellen Ladungen abgezogen werden müssen. Damit ist die formale Beschreibung als $(\text{Ba}^{2+})_2(\text{Pt}^{2-})(e^-)_2$ bzw. $(\text{Ba}^{2+})_2(\text{N}^{3-})(e^-)$ gerechtfertigt.

Das größere Volumen des Pt^{2-} -Anions im Vergleich zum N^{3-} -Anion (Bassinvolumen nach Bader-Analyse: $44,8 \text{ \AA}^3$ (Pt^{2-}) und $19,7 \text{ \AA}^3$ (N^{3-})) spiegelt sich nur in einer größeren Gitterkonstante a wider. Der Gitterparameter c und der damit verbundene Abstand zwischen den Schichten in Ba_2Pt schrumpfen sogar im Vergleich zu Ba_2N aufgrund der doppelten Anzahl von delokalisierten Elektronen.

2.3.4 Elektrische Leitfähigkeit

Im Einklang mit den Bandstrukturrechnungen und analog zu anderen Bariumplatiniden weist Ba_2Pt im Temperaturbereich $5\text{--}300 \text{ K}$ einen metallischen Charakter der Leitfähigkeit (Abbildung 62; $(1/\rho) \partial\rho/\partial T \approx 0,09\% \text{ K}^{-1}$; $\rho(5 \text{ K}) = 0,12 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, $\rho(300 \text{ K}) = 0,17 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$) auf.

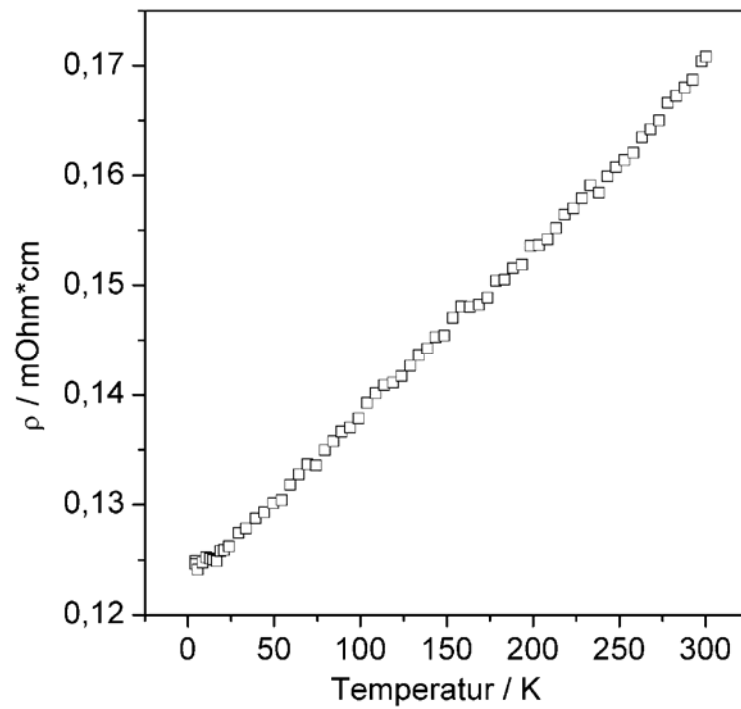


Abbildung 62: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Ba₂Pt.

2.3.5 Magnetische Eigenschaften

Abbildung 63 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ausgewählter Ba_xPt-Verbindungen bei der Feldstärke $H = 1$ T (für Ba₂Pt) bzw. $1/H \rightarrow 0$ (Ba₂Pt_x, $x = 0,667; 0,5; 0,333$).

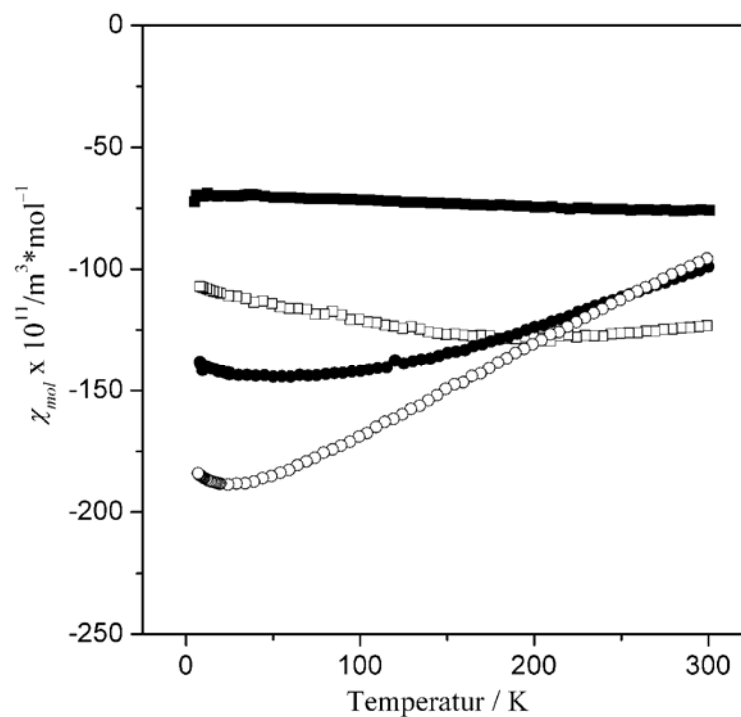


Abbildung 63: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von Ba₂Pt (gefüllte Quadrate), Ba₂Pt_{0,667} (offene Quadrate), Ba₂Pt_{0,5} (gefüllte Kreise) und Ba₂Pt_{0,333} (offene Kreise).

Ba₂Pt und Ba₂Pt_{0,667} weisen einen temperaturunabhängigen Diamagnetismus auf, während für Ba₂Pt_{0,5} und Ba₂Pt_{0,333} beim Abkühlen von Raumtemperatur auf 25 K die magnetische Suszeptibilität um etwa 50% bzw. 100% abnimmt. Wie zu erwarten ist, nähert sich mit abnehmendem Pt-Gehalt das magnetische Verhalten jenem des elementaren Bariums an, in welchem ebenfalls mit fallender Temperatur eine Abnahme der Suszeptibilitätswerte festgestellt wird [205]. Ein leichter Anstieg der Suszeptibilitätswerte bei Temperaturen < 25 K in Ba₂Pt_{0,5} und Ba₂Pt_{0,333} ist auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen.

2.3.6 Zusammenfassung

Untersuchungen des Systems Ba₂Pt_x ($0,333 \leq x \leq 1$) zeigen das Vorliegen isolierter negativ geladener Platinid-Ionen. Ba₂Pt ist das erste Beispiel einer binären intermetallischen Phase im CdCl₂-Strukturtyp und weist eine bemerkenswerte Parallele zu den Erdalkalimetallsubnitriden auf. Mit abnehmendem Pt-Gehalt findet zunächst eine strukturelle Umordnung in die PrI₂-V-Modifikation statt. In einem zweiten Schritt bildet sich dann eine NaCl-Defekt-Variante. In allen drei Modifikationen sind Platinid-Ionen oktaedrisch von sechs Ba-Atomen in einem Abstand von 3,13–3,15 Å umgeben. Die quantenmechanische Analyse von Ba₂Pt zeigt, dass die relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals eine große Rolle in der Stabilisierung der Pt²⁻-Anionen in Ba₂Pt spielt und für die Bildung dieses für eine Legierung ungewöhnlichen Strukturtyps verantwortlich ist. Bemerkenswert ist die Kristallstruktur von Ba₂Pt_{0,333}: trotz eines geringeren Pt-Gehalts wird die Ba-Teilstruktur stark verzerrt. Dabei werden die Ba–Pt-Abstände aufgrund der stark ionischen Komponenten wesentlich verkürzt.

2.4 ESCA-Messungen an Bariumplatiniden

ESCA ist eine vielseitig einsetzbare analytische Methode, welche unter anderem zur Bestimmung von Valenzzuständen und partiellen Ladungen verwendet wird [206]. Der Methode liegt zu Grunde, dass die Bindungsenergie eines betrachteten atomaren Zustands mit der chemischen Umgebung korreliert ist. Wie es schon in der Einleitung angesprochen wurde, zeigen ESCA-Messungen an einer Reihe von Au-Verbindungen eine lineare Abhängigkeit zwischen den Bindungsenergien des Au(4f_{7/2})-Zustands und der Oxidationsstufe von Gold und bestätigen die Zuordnung der Oxidationsstufe –1 zu Gold sowohl in CsAu als auch in RbAu [36]. Dabei beträgt die Verschiebung der Bindungsenergien für das Au(4f_{7/2})-Niveau etwa –1,1 eV. ESCA-Untersuchungen wurden auch an Verbindungen von Platin mit positiven Oxidationsstufen des Metalls durchgeführt und erwiesen sich als eine gute Sonde für die Ladungsanalyse. Die

Verschiebung von Bindungsenergie des Pt($4f_{7/2}$)-Zustands beträgt etwa 1,2 eV pro Oxidationsstufe [207-209]. Da sich Alkalimetallplatinide im Elektronenstrahl zersetzen (s. III, Kap. 1.2), konnten im Rahmen dieser Dissertation nur ESCA-Spektren von Bariumplatiniden aufgenommen werden.

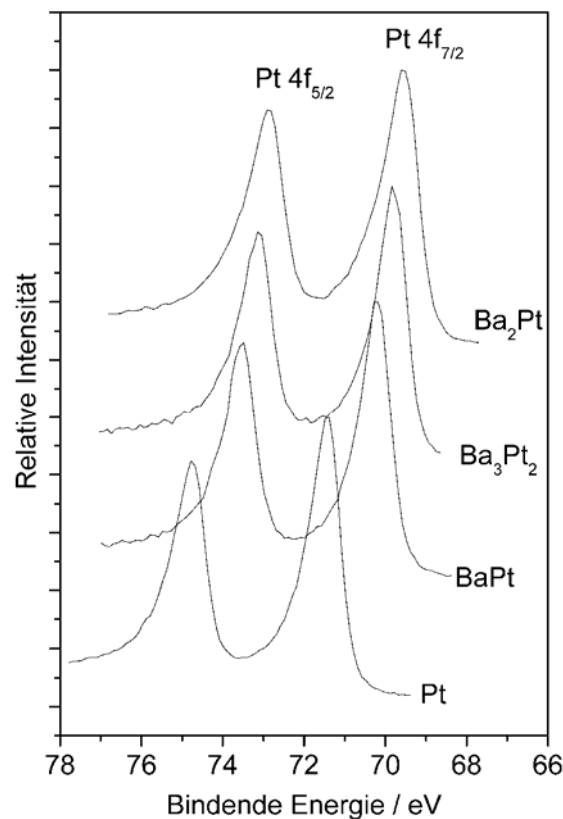


Abbildung 64: Pt-4f-Bereich der ESCA-Spektren von Bariumplatiniden.

Als Referenzpunkt diente die Bindungsenergie des Pt($4f_{7/2}$)-Niveaus in elementarem Platin. Sie beträgt 71,5(1) eV und stimmt gut mit den anderen aus der Literatur bekannten Werten von Pt(0)-Verbindungen (71,2(1); 71,6(-); 72,0(2) eV [207-209]) überein. Bei den untersuchten Bariumplatiniden wird eine Abnahme der Bindungsenergie des Pt($4f_{7/2}$)-Zustands beobachtet (Abbildung 64; die Maxima der Pt($4f_{7/2}$)-Bänder liegen bei 70,2 eV in BaPt, bei 70,0 eV in Ba₃Pt₂ = Ba_{1,5}Pt und bei 69,6 eV in Ba₂Pt), was auf eine erhöhte Elektronendichte an den Platinatomen im Vergleich zu elementarem Platin hindeutet und damit negative Oxidationsstufen bestätigt. Die Bindungsenergien ändern sich monoton mit dem steigenden Ba-Gehalt bzw. steigender Valenzelektronenkonzentration. Für eine quantitative Zuordnung wurden bekannte Werte von Verschiebungen der Bindungsenergien von Kaliumtetrachloroplatinat(II) (Pt(+2), $\Delta E = 2,4$ eV) bzw. Kaliumhexachloroplatinat(IV) (Pt(+4), $\Delta E = 4,8$ eV) verwendet [207]. Die Auftragung der Verschiebungen der Bindungsenergien des Pt($4f_{7/2}$)-Zustands in Abhängigkeit von der heuristischen Oxidationsstufe ergibt eine lineare Beziehung (Abbildung 65), aus welcher "partielle Oxidationsstufen" des Platins in Bariumplatiniden leicht berechnet werden können: -1,1 für BaPt, -1,25 für Ba₃Pt₂ und -1,6 für Ba₂Pt. Durch topologische Analyse der berechneten

Elektronendichte wurden folgende Werte erhalten: $-1,1$ für BaPt, $-1,25$ für Ba_3Pt_2 und $-1,8$ für Ba_2Pt .

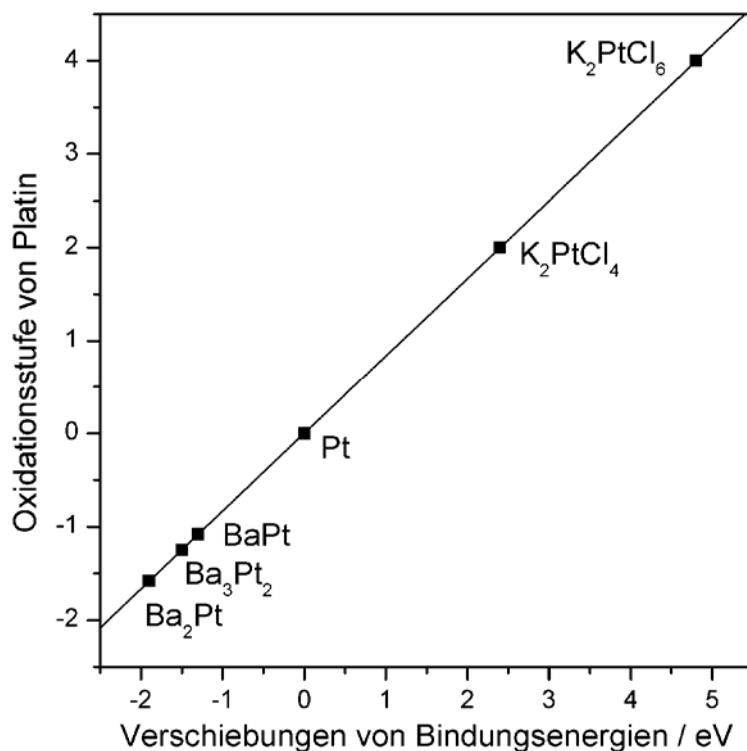


Abbildung 65: Graphische Darstellung der Korrelation zwischen der Oxidationsstufe von Platin und der Verschiebung der Bindungsenergie des $4f_{7/2}$ -Niveaus in ausgewählten Verbindungen.

Beide Sonden, zwischen denen es keine einfache funktionelle Beziehung gibt, führen zu exzellent übereinstimmenden Ergebnissen. Die Ergebnisse der ESCA-Untersuchungen untermauern die Zuordnung von BaPt, Ba_3Pt_2 und Ba_2Pt zu den Platiniden und ihre Betrachtung als erste Beispiele von Zintl-Phasen mit anionischem Übergangsmetall.

3 Alkalimetalloxidthallide

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen des Einflusses relativistischer Effekte auf die Chemie von schweren Elementen ist die Realisierung von Tl^- mit der vermutlich geschlossenen Elektronenkonfiguration $(p_{1/2})^2$ von besonderem Interesse (s. Einleitung). Wie es schon angesprochen wurde (s. Einleitung), bilden sich in den binären Alkalimetall-Thallium-Systemen Thallium-Clusterverbindungen [83]. Um isolierte Tl^- -Anionen herzustellen, sollen die Tl-Atome auf größere Abstände gebracht werden. Bei entsprechenden Syntheseversuchen wurde neben den elektropositiven Alkalimetallen auch Sauerstoff bei den Umsetzungen mit Thallium angeboten. Auf diese Weise wird ein weiterer Freiheitsgrad eingeführt, der zusätzlichen Spielraum für die Ausbildung geeigneter Zusammensetzungen und Packungen bietet.

Unter bisher bekannten binären Alkalimetallthalliden steht NaTl im Mittelpunkt, denn an dessen Beispiel entwickelte Eduard Zintl das nach ihm benannte Konzept [210, 211]. Insbesondere die von Wilhelm Klemm erweiterte Form [212, 213] erlaubt eine zuverlässige qualitative Interpretation der Bindungsverhältnisse von intermetallischen Phasen im ionisch-metallischen Grenzfall. In der klassischen Formulierung wird angenommen, dass die elektropositive Komponente z. B. einer binären intermetallischen Phase alle Valenzelektronen auf die elektronegative Komponente überträgt. Die so entstandenen Anionen bilden nun oligomere oder polymere Teilstrukturen mit Zweielektronen-Zweizentren- $(2e2c)$ Bindungen aus, die bezüglich ihrer Elektronenstrukturen geschlossenschalig sind und in ihren Strukturmotiven mit den Elementen gleicher Valenzelektronenzahl übereinstimmen ($8-N$ Regel oder *effective atomic number* (EAN) Konzept [214-218]). Seither ist eine Vielzahl oligo- und polymerer Anionen von Thallium entdeckt worden [219, 220]. Man mag es als Kuriosum empfinden, dass darunter nur sehr wenige Verbindungen enthalten sind, die sich nach den klassischen Elektronenabzählregeln als Zintl-Anionen bzw. -Phasen einordnen lassen. Diese Tatsache reflektiert einige originäre Eigenschaften des Elements Thallium. Im Einklang mit seiner Stellung im PSE ist das 6s-Orbital kontrahiert und energetisch abgesenkt, schließlich ist die Oxidationsstufe -1 begünstigt, weil der zugehörige Grundzustand $(p_{1/2})^2$ als Folge der Aufhebung der Entartung der p-Orbitale durch Spin-Bahnkopplung als geschlossenschalig anzusehen ist (s. Einleitung). Als eine Konsequenz der größeren radialen Reichweite der an Tl-Tl-Bindungen beteiligten Orbitale spielen über die Cluster delokalisierte Bindungen eine bedeutende Rolle. Als Ergebnis dieser vielschichtigen Einflüsse ergeben sich für die bisher bekannten Polyanionen von Thallium ganz unterschiedliche Bindungsbeschreibungen. Als Zintl-Anionen können $(\text{Tl}^-)_n$ [210, 211] und $[\text{Tl}_4]^{8-}$ [221]

eingordnet werden, $[\text{Tl}_5]^{7-}$ [222] und $[\text{Tl}_6]^{8-}$ [223] gehorchen den Wade'schen Regeln [224], während $[\text{Tl}_6]^{6-}$ [225, 226], $[\text{Tl}_7]^{7-}$ [227], $[\text{Tl}_9]^{9-}$ [222], $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$ [228, 229] in keiner der bekannten Systematiken eingeordnet werden können und als "hypoelektronisch" [219, 220] bezeichnet werden. Außer diesen geschlossenschaligen (diamagnetischen) Clustern sind auch offenschalige (paramagnetische) bekannt, wie z. B. $[\text{Tl}_{13}]^{10-}$ mit der Struktur eines zentrierten Ikosaeders [230].

Die Umsetzung von Thallium mit Alkalimetallen und Sauerstoff führte im Rahmen dieser Dissertation zur Entdeckung neuer Verbindungen $\text{A}_8\text{Tl}_8\text{O}$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$) mit dem bisher unbekanntem Oligoanion $[\text{Tl}_8]^{6-}$ und $\text{A}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ ($\text{A} = \text{Rb}, \text{K}$) mit dem hypoelektronischen Cluster $[\text{Tl}_6]^{6-}$.

3.1 $\text{A}_8\text{Tl}_8\text{O}$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$) – Beispiele für ein isoliertes achteckiges *closo*-Deltaeder als Cluster-Anion

3.1.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern

$\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$ wurde durch Reaktion von Cäsium mit Thallium und Cs_2O im Verhältnis 6:8:2 erhalten (Reaktion **I**). Die Mischung (1–2 g) wurde unter Ar in eine Ta-Ampulle eingeschmolzen, 1 Tag bei 500 °C getempert und anschließend mit einer Kühlrate von 1,5 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. In einem zweiten Verfahren (Reaktion **II**) wurde die Mischung $\text{Cs}:\text{Tl}:\text{Cs}_2\text{O} = 7,5:8:1,25$ bei 500 °C 1 Tag homogenisiert, auf Raumtemperatur abgeschreckt und bei 200 °C 1000 Stunden getempert. Überschüssiges Cäsium wurde in beiden Fällen bei 90 °C abdestilliert. In beiden Fällen läßt sich die Bildung des Abbauproduktes $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}$ nie ganz verhindern (~5% in **I** bzw. ~2% in **II**). Werden die Edukte hingegen im stöchiometrischen Verhältnis ($\text{Cs}:\text{Tl}:\text{Cs}_2\text{O} = 6:8:1$) eingesetzt, so erhält man ein Dreiphasengemisch aus $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}$ (etwa 30%), CsTl (etwa 40%) und $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$ (etwa 30%, alle Abschätzungen nach Pulver-Röntgenaufnahmen). Des Weiteren spielt die Abkühlrate eine große Rolle: Wird die Mischung schneller auf Raumtemperatur abgekühlt (10 °C/h), so steigt der Gehalt von $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}$ auf etwa 10% selbst bei einem Überschuß von Cs und Cs_2O . Das Atomverhältnis der schweren Elemente einiger Einkristalle wurde zusätzlich durch EDX-Analyse belegt. Abbildung 66 zeigt das gemessene ($\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich: 3–40° für 2θ) und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$, dem ein berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}$ überlagert wurde.

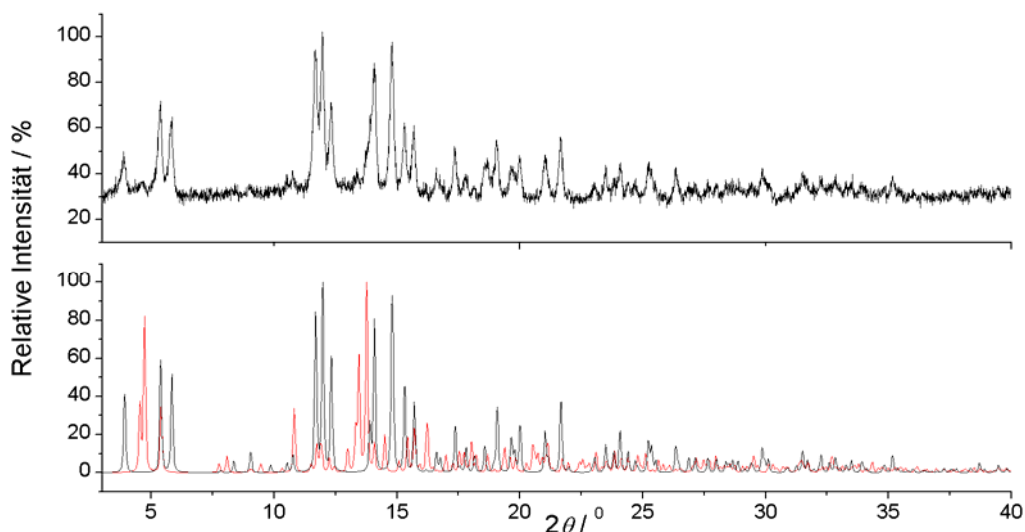


Abbildung 66: Gemessenes (schwarz, oben) und aus Einkristalldaten berechnetes (schwarz, unten) Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$ sowie ein berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}$ (rot, unten).

$\text{Rb}_8\text{Tl}_8\text{O}$ (Ausbeute $\sim 75\%$, Abschätzung nach Pulverdiffraktogrammen; Beimengung von $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$) wurde durch Reaktion von Rubidium mit Thallium und Rb_2O im Verhältnis 8:8:1,2 erhalten. Die Mischung (~ 2 g) wurde unter Ar in eine Ta-Ampulle eingeschmolzen, 1 Tag bei 500 °C getempert und anschließend mit einer Kühlrate von $1,5$ °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt.

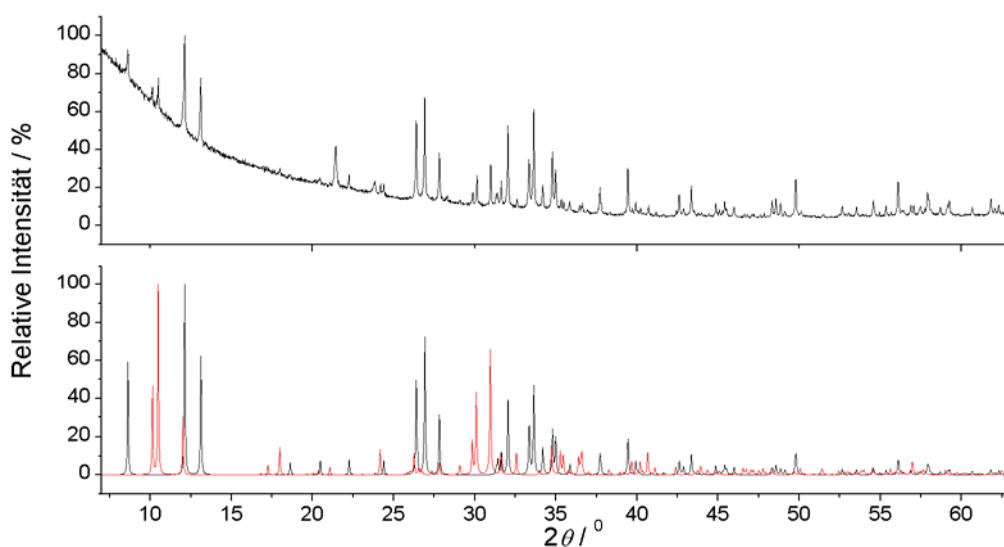


Abbildung 67: Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes (schwarz, unten) Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_8\text{Tl}_8\text{O}$ sowie ein berechnetes Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$ (rot, unten).

Es ist zu erwarten, dass analog zur Synthese von $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$, Überschüsse des Alkalimetalls und des Sauerstoffs sowie ein langes Tempern des Gemisches bei Temperaturen unterhalb vom Zersetzungspunkt zur Erhöhung der Ausbeute führen werden. Die entsprechenden Versuche

wurden jedoch nicht unterfangen. Abbildung 67 zeigt das gemessene (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich: 7–63° für 2 θ) und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von Rb $_8$ Tl $_8$ O, dem ein berechnetes Pulverdiffraktogramm von Rb $_8$ Tl $_{11}$ überlagert wurde.

Die A $_8$ Tl $_8$ O-Phasen (A = Cs, Rb) sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Cs $_8$ Tl $_8$ O zersetzt sich oberhalb von 225 °C, wobei Cs $_8$ Tl $_{11}$ als fester Rückstand verbleibt. Rb $_8$ Tl $_8$ O ist bis ca. 325 °C stabil. Dieses peritektische Schmelzen der Produkte verhindert ihre Darstellung mit der quantitativen Ausbeute. A $_8$ Tl $_8$ O (A = Cs, Rb) bildet sich in einem breiten Konzentrationsbereich, wobei die im Überschuß eingesetzten Reaktanten jeweils unverbraucht zurückbleiben.

3.1.2 Einkristallstrukturanalyse und Strukturbeschreibung

Graue Einkristallblöcke von A $_8$ Tl $_8$ O (A = Cs, Rb) wurden unter Schutzgas in Glas-Markröhrchen mechanisch verkeilt und anschließend eingeschmolzen. Die Kristalle wurden am Einkristalldiffraktometer gemessen. Aus den Daten der Messungen konnten die Strukturen aufgeklärt werden. In Tabelle 29 sind kristallographische Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung zusammengefaßt. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter sind in Tabelle 30 bzw. Tabelle 31 angegeben.

Die Verbindungen A $_8$ Tl $_8$ O (A = Cs, Rb) kristallisieren in einem neuartigen Strukturtyp (Abbildung 68). Die O-Atome sind in Form eines Oktaeders von sechs A-Atomen in einem Abstand von 2,90 Å (A = Cs) bzw. 2,79 Å (A = Rb) umgeben (Tabelle 32; zum Vergleich: der Cs–O-Abstand in Cs $_2$ O beträgt 2,87 Å [132], der Rb–O-Abstand in Rb $_2$ O 2,92 Å [131] und der Rb–O-Abstand in Rb $_3$ AuO 2,75 Å [67]). Zwei weitere A-Atome überkappen zwei gegenüberliegende Dreiecksflächen des OA $_6$ -Oktaeders ($d(\text{Cs}2\text{–Cs}1) = 4,53$ Å; $d(\text{Rb}2\text{–Rb}1) = 4,45$ Å). Die Ähnlichkeit der A–O Abstände in A $_8$ Tl $_8$ O zu jenen in den bekannten ionischen Oxiden deutet auf eine Ionisierung der Alkalimetallatome mit einem Ladungstransfer auf Sauerstoff unter Bildung der kationischen [OA $_{6+2}$] $^{6+}$ -Gruppen hin. Die 6 abgegebenen Elektronen gehen auf isolierte Tl $_8$ -Gruppen (Punktgruppe: D_{3d} , Abbildung 69) über.

Tabelle 29: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von A) Cs₈Tl₈O und B) Rb₈Tl₈O.

Kristalldaten	A) Cs ₈ Tl ₈ O	B) Rb ₈ Tl ₈ O
Kristallsystem	trigonal (rhomboedrisch)	
Raumgruppe (Nr.); Z	$R\bar{3}$ (148); 3	
Gitterparameter / Å (aus Pulverdaten)	$a = 8,9801(6)$ $c = 31,132(3)$ $c/a = 3,467$	$a = 8,6684(2)$ $c = 30,7493(8)$ $c/a = 3,547$
Molares Volumen / cm ³ ·mol ⁻¹	436,44	401,71
Molmasse / g·mol ⁻¹	2714,24	2334,72
Röntgenographische Dichte / g·cm ⁻³	6,219	5,812
Kristallform, -farbe	Quader, dunkelgrau	
Kristallgröße / mm ³	0,1 × 0,1 × 0,1	0,18 × 0,15 × 0,10
<i>Datensammlung</i>		
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD	
Monochromator	Graphit	
Röntgenstrahlung, λ / Å	Mo-K _α , 0,71073	
Messbereich	1,96 < θ < 29,14 -12 < h,k < 12 -42 < l < 42	1,99 < θ < 20,87 -8 < h,k < 8 -30 < l < 30
Absorptionskorrektur	SADABS [150]	
Anzahl der gemessenen Reflexe	8441	3633
Anzahl der symmetrieunabhängigen	1316; 962	480; 246
Reflexe N(hkl); N'(hkl) mit I > 2σ(I)		
Absorptionskoeffizient, μ / mm ⁻¹	54,182	62,614
F(000)	3288	2856
<i>Strukturaufklärung</i>		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F ²	
Anzahl der freien Parameter	27	27
R ₁ (N'; N)	0,0434; 0,0627	0,0850; 0,1482
wR ₂ (N'; N)	0,1109; 0,1179	0,2253; 0,2571
Wichtungsfaktoren	q ₁ = 0,0374; q ₂ = 0	q ₁ = 0,1214; q ₂ = 0
Δρ _{min} ; Δρ _{max} / e·Å ⁻³	-1,20 / 1,76	-2,27 / 4,39

Tabelle 30: Ortsparameter und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (U_{eq} / Å²) von A) Cs₈Tl₈O und B) Rb₈Tl₈O.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
A) Cs ₈ Tl ₈ O					
Tl1	18f	0,2088(1)	0,9983(1)	0,0398(1)	0,040(1)
Tl2	6c	0	0	0,1197(1)	0,047(1)
Cs1	18f	0,0259(1)	0,5783(1)	0,1175(1)	0,049(1)
Cs2	6c	0	0	0,3288(1)	0,053(1)
O	3b	0	0	1/2	0,050(6)
B) Rb ₈ Tl ₈ O					
Tl1	18f	0,2163(4)	0,9999(4)	-0,0407(1)	0,056(2)
Tl2	6c	0	0	0,1222(2)	0,064(2)
Rb1	18f	0,0274(12)	0,4493(12)	0,1188(3)	0,073(3)
Rb2	6c	0	0	0,3294(5)	0,062(4)
O	3b	0	0	1/2	0,05(3)

Tabelle 31: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter ($U_{ij} / \text{\AA}^2$) von A) $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$ und B) $\text{Rb}_8\text{Tl}_8\text{O}$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
A) $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$						
Tl1	0,036(1)	0,045(1)	0,043(1)	0,001(1)	-0,001(1)	0,022(1)
Tl2	0,053(1)	= U_{11}	0,035(1)	0	= U_{23}	= $\frac{1}{2} U_{11}$
Cs1	0,050(1)	0,049(1)	0,050(1)	-0,004(1)	-0,007(1)	0,026(1)
Cs2	0,041(1)	= U_{11}	0,077(1)	0	= U_{23}	= $\frac{1}{2} U_{11}$
O	0,046(9)	= U_{11}	0,056(18)	0	= U_{23}	= $\frac{1}{2} U_{11}$
B) $\text{Rb}_8\text{Tl}_8\text{O}$						
Tl1	0,054(2)	0,064(2)	0,051(3)	0,002(2)	0,002(2)	0,031(2)
Tl2	0,071(3)	= U_{11}	0,050(5)	0	= U_{23}	= $\frac{1}{2} U_{11}$
Rb1	0,078(6)	0,069(5)	0,069(7)	-0,007(5)	0,001(5)	0,034(5)
Rb2	0,041(1)	= U_{11}	0,077(1)	0	= U_{23}	= $\frac{1}{2} U_{11}$
O	-					

Tabelle 32: Ausgewählte interatomare Abstände (d / \AA) in A) $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$ und B) $\text{Rb}_8\text{Tl}_8\text{O}$.

A) $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$			B) $\text{Rb}_8\text{Tl}_8\text{O}$		
Tl1	- Tl1	3,113(1) × 2	Tl1	- Tl1	3,125(6) × 2
	- Tl2	3,119(1)		- Tl2	3,132(6)
	- Tl1	3,261(1) × 2		- Tl1	3,249(5) × 2
	- Cs2	3,846(1)		- Rb2	3,685(6)
	- Cs2	3,919(1)		- Rb2	3,767(7)
	- Cs1	4,010(1)		- Rb1	3,862(10)
	- Cs1	4,071(1)		- Rb1	3,981(10)
	- Cs1	4,250(1)		- Rb1	4,144(9)
Tl2	- Tl1	3,119(1) × 3	Tl2	- Tl1	3,132(6) × 3
	- Cs1	3,909(1) × 3		- Rb1	3,783(9) × 3
	- Cs1	4,136(1) × 3		- Rb1	3,963(10) × 3
O	- Cs1	2,900(1) × 6	O	- Rb1	2,785(9) × 6
Cs1	- O	2,900(1)	Rb1	- O	2,785(9)
	- Tl2	3,909(1)		- Rb1	3,777(16) × 2
	- Cs1	3,930(2) × 2		- Tl2	3,783(9)
	- Tl1	4,010(1)		- Tl1	3,862(10)
	- Tl1	4,071(1)		- Tl2	3,963(10)
	- Tl2	4,136(1)		- Tl1	3,981(10)
	- Tl1	4,250(1)		- Rb1	4,094(15) × 2
	- Cs1	4,265(2) × 2		- Tl1	4,144(9)
	- Cs2	4,528(2)		- Rb2	4,452(17)
	- Cs2	4,528(2)		- Rb2	4,485(17)
Cs2	- Tl1	3,846(1) × 3	Rb2	- Tl1	3,685(6) × 3
	- Tl1	3,919(1) × 3		- Tl1	3,767(7) × 3
	- Cs1	4,528(2) × 3		- Rb1	4,452(17) × 3
	- Cs1	4,528(2) × 3		- Rb1	4,485(17) × 3

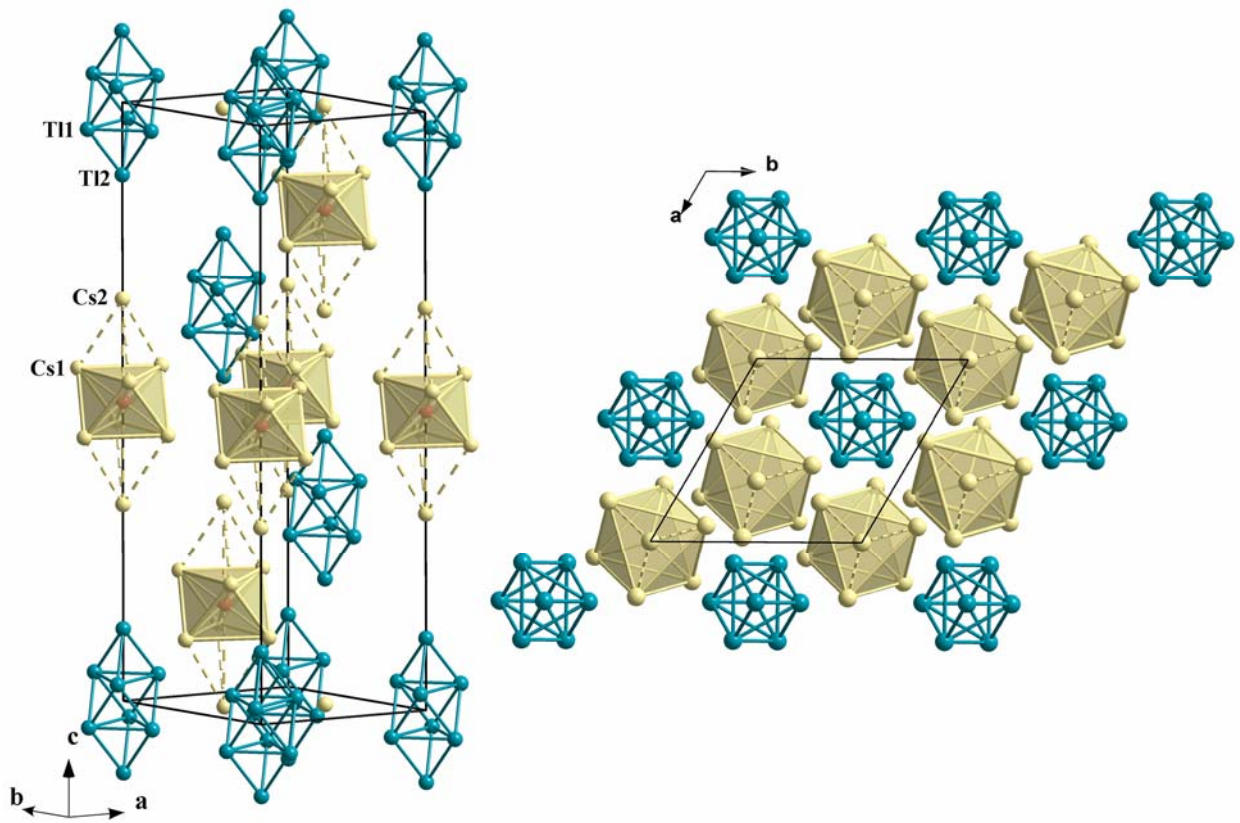


Abbildung 68: Kristallstruktur von $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$ (links) und ihre Projektion auf (001) (rechts; beige: OCs_{6+2} -Polyeder, blau: Tl_8 -Cluster, schwarze Linien: Elementarzelle).

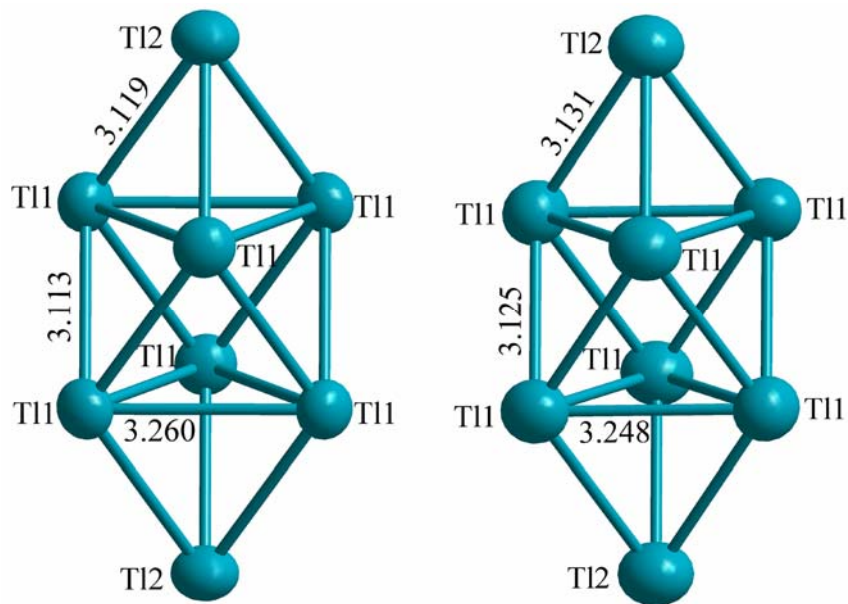


Abbildung 69: $[\text{Tl}_8]^{6-}$ -Cluster in $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$ (links) und $\text{Rb}_8\text{Tl}_8\text{O}$ (rechts; die Auslenkungsparameter entsprechen 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Tl–Tl-Abstände innerhalb der $[\text{Tl}_8]^{6-}$ -Cluster (A = Cs: 3,11–3,26 Å; A = Rb: 3,12–3,25 Å; Tabelle 32; Abbildung 69) sind vergleichbar mit Werten für andere bekannte Thalliumcluster, die Tl–Tl-Abstände zwischen den Clustern sind mit $\geq 5,77$ Å (A = Cs) bzw. $\geq 5,52$ Å (A = Rb) entschieden größer. Der Tl_8 -Cluster kann durch Kondensation von einem Oktaeder mit zwei Tetraedern erzeugt werden (2-fach überdachtes Oktaeder, Achtecks-Rhomboeder). Dabei finden sich die etwas größeren Tl–Tl-Abstände innerhalb der gemeinsamen Flächen. Die Tl_8 - und OA_{6+2} -Gruppen gehören jeweils zu der gleichen Punktgruppe (D_{3d}), was die Ausbildung einer einfachen und relativ hochsymmetrischen Packung begünstigt. Die Tl_8 -Cluster bilden eine kubisch-dichteste Packung, deren Oktaederlücken von OA_{6+2} -Gruppen vollständig besetzt sind. Daher kann die Struktur als eine NaCl-Variante aufgefasst werden, die entlang einer der dreizähligen Achsen des ursprünglichen kubischen Kristallsystems elongiert ist.

Die $\text{A}_8\text{Tl}_8\text{O}$ -Phasen sind die ersten Beispiele einer Verbindung mit einem acht-eckigen, anionischen Gerüst in Form eines 2-fach überdachten Oktaeders. Bisher blieben Beispiele mit solchen Polyedern auf Übergangsmetallverbindungen beschränkt (*cis*-Bioktaeder: Os_8 -Cluster in $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Os}_8(\text{CO})_{22}]$ [231]; *trans*-Bioktaeder: (Re_8C) -Cluster in $[\text{NEt}_4]_2[\text{Re}_8\text{C}(\text{CO})_{24}]$ [232]). Das Fehlen solcher Cluster in der Bor- oder Kohlenstoffchemie wurde auf die hohe Spannung der an der Bindung beteiligten Orbitale (vier je Atom) zurückgeführt [233]. Beim Übergang zu den höheren Homologen stehen noch zusätzliche d-Orbitale zur Verfügung, die diese Winkelspannungen abmildern können. Damit im Einklang wurde vor kurzem der erste acht-eckige, ligandenstabilisierte Cluster eines Hauptgruppenelementes in Form eines verzerrten 2-fach überdachten Oktaeders (C_i) aus Indiumatomen in $\text{In}_8(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-Mes}_2)_4$ (Mes = $\text{C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3$) isoliert [234]. Andere bekannte Topologien für acht-eckige Käfige sind ein verzerrtes Dodekaeder ($\sim D_{2d}$; $\text{B}_8\text{H}_8^{2-}$ [235]), ein verzerrter Würfel ($\sim D_{2d}$; In_8 [236]), ein rhombisches Prisma ($\sim D_{2d}$; Sn_8 [237]) und ein quadratisches Antiprisma (D_{4d} ; $[\text{Sn}_8]^{6-}$ [238]). Das letzte Beispiel ($[\text{Sn}_8]^{6-}$) in $\text{A}_4\text{Li}_2\text{Sn}_8$ (A = Rb, K) war der bisher einzige Vertreter eines acht-eckigen, “isolierten” anionischen Clusters überhaupt.

3.1.3 Optische Spektroskopie

Die Messungen der diffusen Reflexion zeigen deutliche Absorptionskanten bei $\lambda = 465$ nm sowohl für $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$ als auch für $\text{Rb}_8\text{Tl}_8\text{O}$ (Abbildung 70). Dies entspricht einer optischen Bandlücke von $E_g = 2,7$ eV und weist auf die Halbleitereigenschaften der Proben hin.

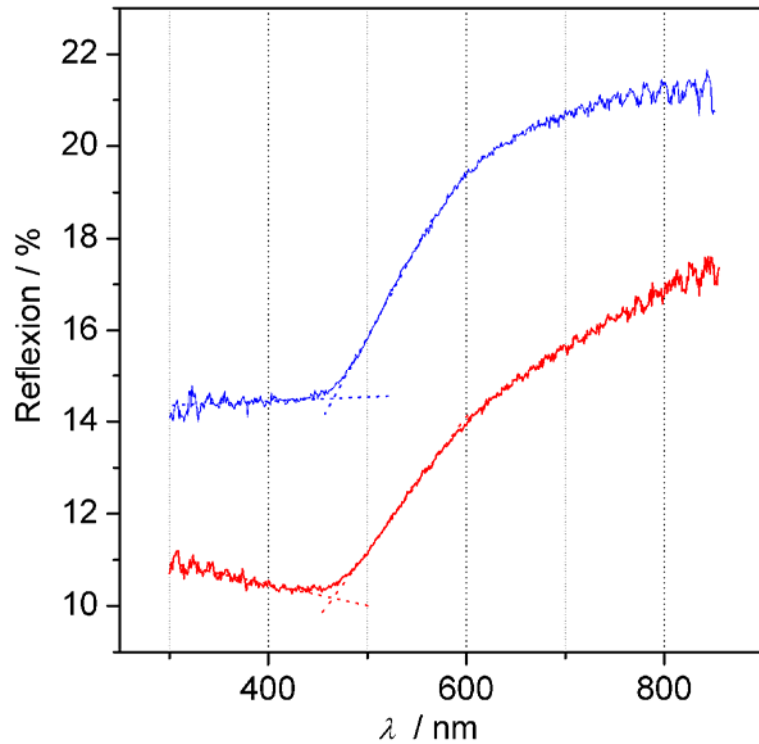


Abbildung 70: Spektren der diffusen Reflexion von A_8Tl_8O (blau: $A = Cs$, rot: $A = Rb$). Die optische Bandlücke wird durch den Schnittpunkt des extrapolierten Steilanstieges mit der Basislinie bestimmt.

3.1.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wurde nur für Cs_8Tl_8O gemessen.

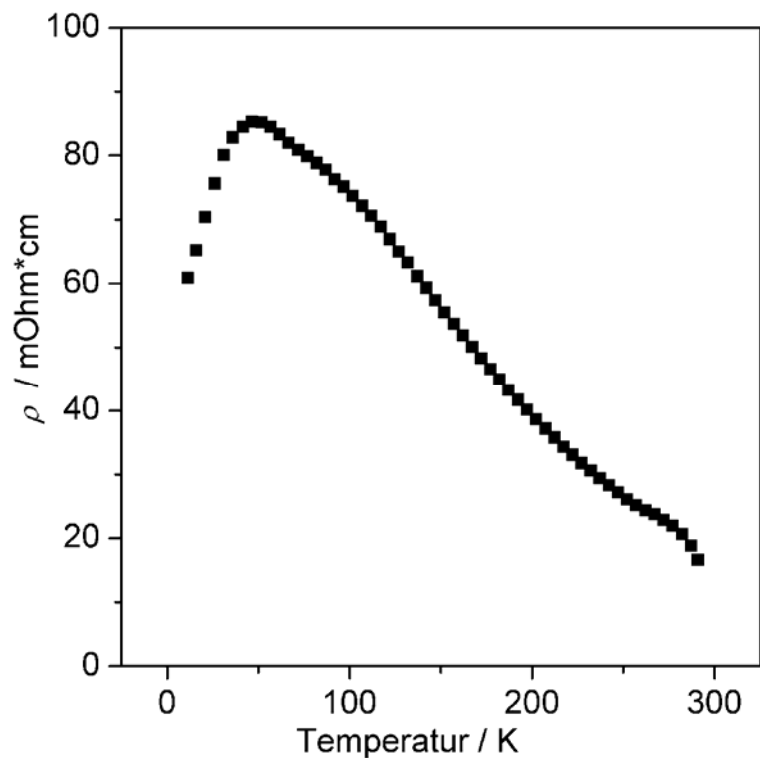


Abbildung 71: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Cs_8Tl_8O .

Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands (Abbildung 71) liegt im Bereich 50→300 K bei $(1/\rho)\partial\rho/\partial T = -0,36\% \text{ K}^{-1}$ und seine absoluten Werte ($\rho(5\text{K}) = 61$, $\rho(50\text{K}) = 85$, $\rho(273\text{K}) = 23 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}$) sind charakteristisch für einen Halbleiter (zum Vergleich: $(\text{Cs}^+)_8[\text{Tl}_{11}]^{7-}(\text{e}^-)$: $(1/\rho)\partial\rho/\partial T = 0,24\% \text{ K}^{-1}$; $\rho(298\text{K}) = 0,4 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}$ [229]; Cs_6Tl_6 : $\rho(298\text{K}) \approx 1000 \text{ mOhm}\cdot\text{cm}$ [226]). Im Temperaturbereich 5→50 K steigt die Leitfähigkeit leicht an, was auf die geringe Verunreinigung der gemessenen Probe durch metallisches $(\text{Cs}^+)_8[\text{Tl}_{11}]^{7-}(\text{e}^-)$ zurückzuführen ist.

3.1.5 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität wurde exemplarisch für $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$ gemessen. Sie ist zwischen 50 und 300 K nicht temperaturabhängig ($-7,23 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \pm 2,5\%$) und stimmt mit der Summe der diamagnetischen Kernkorrektur ($8\chi(\text{Tl}^+) + 8\chi(\text{Cs}^+) + \chi(\text{O}^{2-}) = -6,71 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; [107]) und der Larmor-Suszeptibilität der Cluster-Elektronen ($-1,88 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; [108, 109]) gut überein (Abbildung 72). Der Diamagnetismus bestätigt eine vollständige Lokalisierung aller Elektronen in $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$. Der leichte Anstieg der Suszeptibilität im Temperaturbereich 50→5 K auf $-5,6 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ ist auf die geringe Verunreinigung der gemessenen Probe durch paramagnetisches $(\text{Cs}^+)_8[\text{Tl}_{11}]^{7-}(\text{e}^-)$ zurückzuführen ($\chi_{\text{mol}}(5 \text{ K}) \approx 7,5 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ohne Kern- und Larmor-Korrekturen [229]).

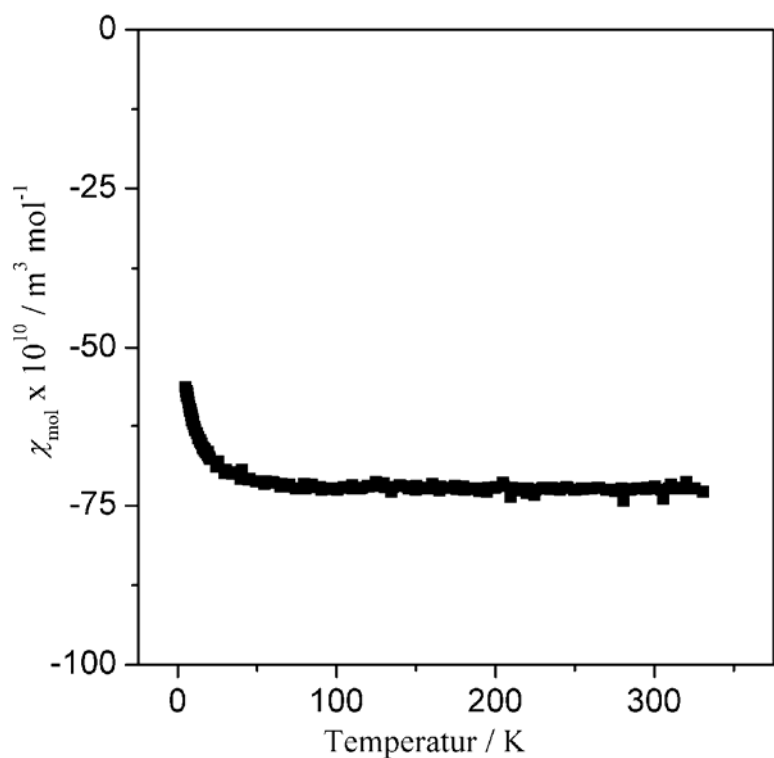
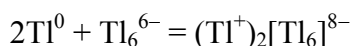


Abbildung 72: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$.

3.1.6 Elektronenbilanz des $[\text{Tl}_8]^{6-}$ -Clusters

Dem $[\text{Tl}_8]^{6-}$ -Cluster stehen 30 Valenzelektronen zur Verfügung: Dies sind viel weniger als bei der Annahme von $2e2c$ -Bindungen in Rahmen des Zintl-Klemm-Konzeptes benötigt werden ($18 \text{ Kanten} \times 2e + 8 \text{ inerte Paare} = 52e$). Auch die klassischen Wade'sche Regeln versagen bei der Beschreibung dieses Käfigs: Hier wären $2 \times 8 + 2$ Gerüstelektronen + 8 inerte Paare = $34e$ für ein *closo*- $[\text{Tl}_8]^{6-}$ erforderlich. Erst bei der Anwendung des erweiterten Wade-Mingos-Konzeptes [239] stimmt die Zahl der verfügbaren Elektronen mit der Zahl der benötigten Elektronen überein (Elektronen des Oktaeders + {Elektronen des Tetraeders – Elektronen des gemeinsamen Dreiecks} $\times 2 = (4 \times 6 + 2) + \{(2 \times 6 + 8) - (2 \times 3 + 3 \times 4)\} \times 2 = 30e$). Dabei dienen zwei Überdachungen als Elektronengeber für die Stabilisierung des elektronendefizitären Oktaedergerüsts ($2n \rightarrow 2n + 2$):



Als eine alternative Möglichkeit der Stabilisierung eines $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Oktaeders wurde auch eine starke axiale Kompression diskutiert ([225, 226], s. auch 3.2.3), was aber im Fall der $\text{A}_8\text{Tl}_8\text{O}$ -Verbindungen nicht beobachtet wird.

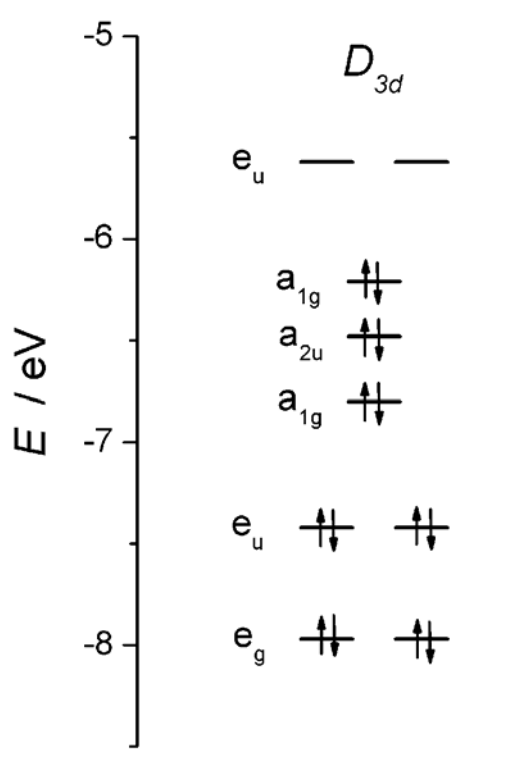


Abbildung 73: Das MO-Diagramm des $[\text{Tl}_8]^{6-}$ -Clusters für $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$.

Der geschlossenschalige Charakter des $[\text{Tl}_8]^{6-}$ -Clusters wird durch EH-Rechnungen qualitativ bestätigt (Struktur des Clusters wie in $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$; Tl-Basisatz: $H_{ss} = -11,60 \text{ eV}$, $H_{pp} =$

–5,80 eV mit den entsprechenden Orbitalexponenten $\xi = 2,14, 2,04$ [240]). Die bindenden Skelett-Orbitale und das LUMO sind in Abbildung 73 dargestellt. Das LUMO (e_u) ist durch eine beachtliche Bandlücke (0,6 eV) vom a_{1g} -HOMO getrennt. Der Wert der Bandlücke ist offensichtlich unterschätzt, weil die stabilisierende Wirkung der relativistischen Effekte (Stabilisierung des $p_{1/2}$ -Orbitals) nicht berücksichtigt wird.

3.1.7 Zusammenfassung

Neben der ästhetisch ansprechenden Kristallstruktur bieten die A_8Tl_8O -Phasen ($A = Cs, Rb$) gut definierte Randbedingungen für die Diskussion der Bindungsverhältnisse. Bei der Analyse der komplexen Bindungen in den bisher bekannten oligomeren homoatomaren Anionen des Thalliums stand häufig noch die Annahme eines unvollständigen Elektronentransfers als ein möglicher Korrekturparameter im Hintergrund. Im A_8Tl_8O -Falle hingegen erlauben die Details der A/O-Teilstruktur eine Zuordnung zum ionischen Bindungsmodell und damit eine belastbare Aussage über die Gesamtladung des Tl_8 -Clusters. Obwohl in diesem Falle weder das Zintl-Klemm-Konzept, noch die Wade'schen Regeln in ihrer strengen Auslegung greifen, ist als treibende Kraft hinter der spezifischen Strukturbildung die Ausbildung einer geschlossenschaligen Elektronenstruktur erkennbar. Überdeutlich zeigt sich hier, dass im Falle stark delokalierter Bindungssysteme die ansonsten so nützlichen heuristischen Interpretationsmuster nicht adäquat sind. Schon ein qualitatives Verständnis setzt die Aufstellung eines MO-Termschemas voraus.

3.2 $A_{10}Tl_6O_2$ ($A = Rb, K$) – Oxidthallide mit hypoelektronischen $[Tl_6]^{6-}$ -Clustern, isolierten $[OA_6]^{4+}$ -Gruppen und neuartigen, kantenverknüpften $[\infty_1 [OA_{2/1}^t A_{4/2}^k]^{2+}$ -Ketten

3.2.1 Darstellung, thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern

$Rb_{10}Tl_6O_2$ wurde durch Reaktion von Rubidium mit Thallium und Rb_2O im Verhältnis 9:6:4,5 erhalten. Die Mischung (≈ 2 g) wurde unter Ar in eine Ta-Ampulle eingeschmolzen, 1 Tag bei 500 °C getempert und anschließend mit einer Kühlrate von 2 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Überschüssiges Rubidium wurde bei 90 °C (10^{-3} mbar) abdestilliert. Werden die Edukte hingegen im stöchiometrischen Verhältnis ($Rb:Tl:Rb_2O = 6:6:2$) eingesetzt, so erhält man ein Zweiphasengemisch aus Rb_8Tl_8O (etwa 60%) und $Rb_{10}Tl_6O_2$ (etwa 40%, beide Abschätzungen

nach Pulver-Röntgenaufnahmen). Das Atomverhältnis der schweren Elemente wurde durch EDX-Analyse bestätigt. Abbildung 74 zeigt das gemessene (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich: 7–70° für 2 θ) und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von Rb $_{10}$ Tl $_6$ O $_2$. Nach dem Pulverdiffraktogramm ist das Produkt phasenrein, unter dem optischen Mikroskop ist aber neben der dunkelgrauen Hauptphase noch eine rotorangfarbene, nicht näher identifizierte Beimengung zu beobachten.

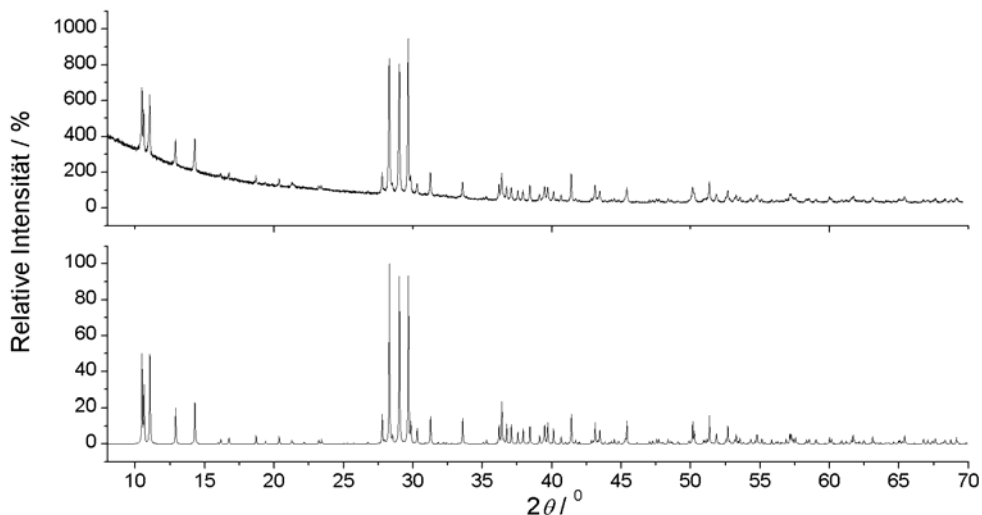


Abbildung 74: Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von Rb $_{10}$ Tl $_6$ O $_2$.

Einkristalle von K $_{10}$ Tl $_6$ O $_2$ wurden durch Reaktion von Kalium mit Thallium und K $_2$ O im Verhältnis 1:1:1 erhalten. Die Mischung (\approx 2 g) wurde unter denselben Reaktionsbedingungen wie im Falle von Rb $_{10}$ Tl $_6$ O $_2$ behandelt. Überschüssiges Kalium wurde bei 180 °C (10^{-3} mbar) abdestilliert. Abbildung 75 zeigt das gemessene (Cu-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich: 7–70° für 2 θ) und das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm von K $_{10}$ Tl $_6$ O $_2$.

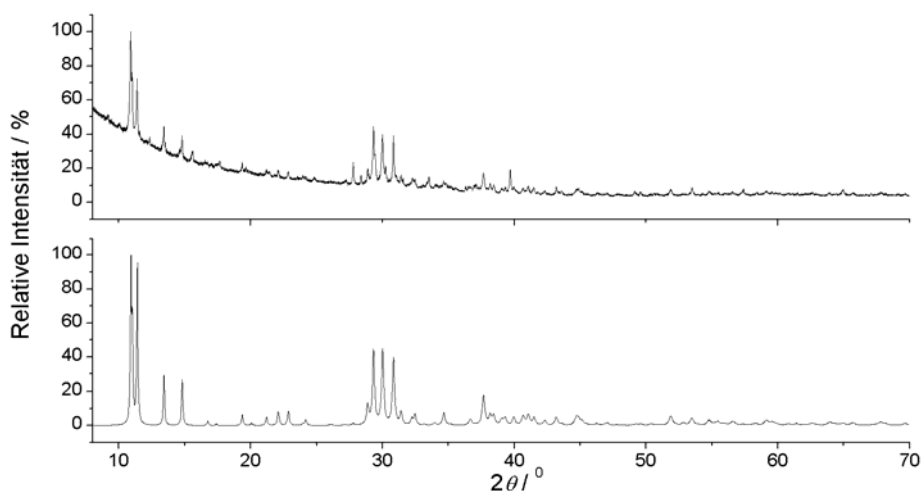


Abbildung 75 Gemessenes (oben) und aus Einkristalldaten berechnetes (unten) Pulverdiffraktogramm von K $_{10}$ Tl $_6$ O $_2$.

Die $A_{10}Tl_6O_2$ -Phasen ($A = Rb, K$) sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die beiden Verbindungen sind thermisch bis ca. 300 °C stabil. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt sich $Rb_{10}Tl_6O_2$ in Rb_8Tl_8O , während $K_{10}Tl_6O_2$ bei 300 °C in eine noch unbekannte Phase zerfällt. Abbildung 76 zeigt das Pulverdiffraktogramm einer $K_{10}Tl_6O_2$ -Probe, die auf 300 °C aufgeheizt wurde (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, Messbereich: 4–40° für 2θ). Die Reflexe ließen sich jedoch nicht indizieren, was unter anderem an der schlechten Auflösung des Pulverdiffraktogramms liegen mag oder auf ein Gemisch aus mehreren Phasen hindeutet.

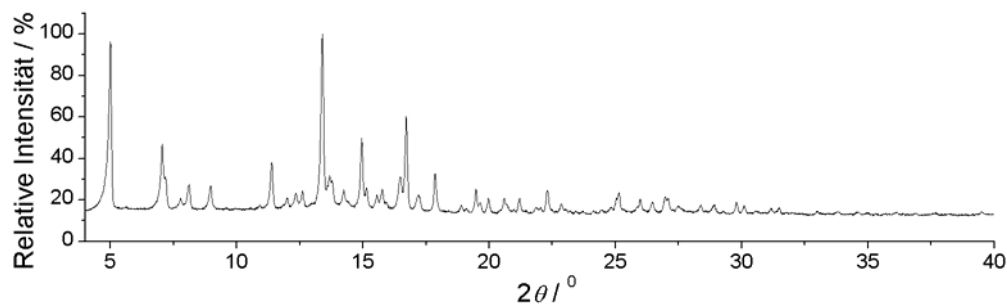


Abbildung 76: Gemessenes Pulverdiffraktogramm des Zersetzungsproduktes von $K_{10}Tl_6O_2$ ($T = 300$ °C).

3.2.2 Strukturanalyse und Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur der neuen Verbindungen wurde mittels Einkristallstrukturanalyse aufgeklärt. Graue Einkristallblöcke der $A_{10}Tl_6O_2$ -Phasen ($A = Rb, K$) wurden unter Schutzgas in Glas-Markröhrchen mechanisch verkeilt und anschließend eingeschmolzen. Die Kristalle wurden am Einkristalldiffraktometer gemessen. Kristallographische Daten, Einzelheiten zur Strukturbestimmung und Parameter der Datensammlung sind in Tabelle 33 zusammengefasst. Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle 34 bzw. Tabelle 35.

Die beiden Phasen $A_{10}Tl_6O_2$ kristallisieren in einem neuartigen Strukturtyp (Abbildung 77). Die kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffatome sind jeweils von sechs Alkalimetallatomen in Form verzerrter Oktaeder umgeben (Tabelle 36). Jedoch sind die Alkalimetalloktaeder um das O1-Atom isoliert, während sie um das O2-Atom eindimensionale *trans*-kantenverknüpfte Ketten bilden. Auffallend ist, dass die experimentell gefundenen, mittleren O1–A-Abstände viel kleiner sind als jene für das O2-Atom: $\bar{d}(O1-Rb) = 2,73$ Å; $\bar{d}(O2-Rb) = 2,85$ Å; $\bar{d}(O1-K) = 2,59$ Å, $\bar{d}(O2-K) = 2,74$ Å.

Tabelle 33: Kristallographische Daten und Einzelheiten zur Strukturbestimmung von A) $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ und B) $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$.

<i>Kristalldaten</i>	A) $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$	B) $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe (Nr.); Z	$Cmcm$ (63); 4	
Gitterparameter / Å (aus Pulverdaten)	$a = 8,7176(1)$ $b = 33,2934(3)$ $c = 9,1242(1)$	$a = 8,3755(4)$ $b = 32,1025(13)$ $c = 8,8634(5)$
Molares Volumen / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	398,66	358,76
Molmasse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	2112,92	1649,22
Röntgenographische Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5,300	4,597
Kristallform, -farbe	Quader, dunkelgrau	
Kristallgröße / mm^3	$0,05 \times 0,05 \times 0,05$	$0,07 \times 0,07 \times 0,1$
<i>Datensammlung</i>		
Diffraktometer	Bruker AXS, APEX SMART-CCD	
Monochromator	Graphit	
Röntgenstrahlung, λ / Å	Mo- K_{α} , 0,71073	
Messbereich	$1,22 < \theta < 25,99$ $-10 < h < 10$ $-40 < k < 40$ $-11 < l < 11$	$1,27 < \theta < 28,00$ $-11 < h < 11$ $-42 < k < 42$ $-11 < l < 11$
Absorptionskorrektur	SADABS [150]	
Anzahl der gemessenen Reflexe	12077	12778
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe $N(hkl)$; $N'(hkl)$ mit $I > 2\sigma(I)$	1486; 1105	1626; 1473
Absorptionskoeffizient, μ / mm^{-1}	54,628	42,157
F(000)	3488	2768
<i>Strukturaufklärung</i>		
Strukturlösung, -verfeinerung	Direkte Methoden, Full-matrix least-squares über F^2	
Anzahl der freien Parameter	58	58
Extinktion	0,00013(3)	0,00019(2)
R_1 (N'; N)	0,0567; 0,0760	0,0355; 0,0395
wR_2 (N'; N)	0,1312; 0,1431	0,0918; 0,0950
Wichtungsfaktoren	$q_1 = 0,0044$; $q_2 = 108,04$	$q_1 = 0,0360$; $q_2 = 66,650$
$\Delta\rho_{\min}$; $\Delta\rho_{\max}$ / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	-2,30 / 2,68	-1,82 / 2,78

Tabelle 34: Ortsparameter und isotrope Auslenkungsparameter ($U_{eq} / \text{\AA}^2$) von A) $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ und B) $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$.

Atom	Lage	x	y	z	U_{eq}
A) $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$					
Tl1	8f	0	0,1828(1)	0,5629(1)	0,050(1)
Tl2	8f	0	0,0791(1)	0,5497(1)	0,055(1)
Tl3	8g	0,2050(1)	0,1271(1)	3/4	0,059(1)
Rb1	8g	0,2000(3)	0,0072(1)	1/4	0,048(1)
Rb2	8f	1/2	0,0535(1)	0,5366(3)	0,056(1)
Rb3	8g	0,2270(3)	0,2672(1)	3/4	0,052(1)
Rb4	8g	0,2471(4)	0,1243(1)	1/4	0,069(1)
Rb5	8f	0	0,3188(1)	0,4632(3)	0,058(1)
O1	4c	0	0,3276(7)	3/4	0,038(5)
O2	4c	1/2	0,0162(10)	1/4	0,065(8)
B) $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$					
Tl1	8f	0	0,1844(1)	0,5588(1)	0,042(1)
Tl2	8f	0	0,0776(1)	0,5410(1)	0,046(1)
Tl3	8g	0,2136(1)	0,1261(1)	3/4	0,050(1)
K1	8g	0,2026(3)	0,0069(1)	1/4	0,042(1)
K2	8f	1/2	0,0523(1)	0,5360(4)	0,055(1)
K3	8g	0,2255(4)	0,2685(1)	3/4	0,046(1)
K4	8g	0,2531(6)	0,1240(1)	1/4	0,077(1)
K5	8f	0	0,3188(1)	0,4673(3)	0,050(1)
O1	4c	0	0,3263(4)	3/4	0,029(2)
O2	4c	1/2	0,0181(6)	1/4	0,055(4)

Tabelle 35 Anisotrope Auslenkungsparameter ($U_{ij} / \text{\AA}^2$) von A) $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ und B) $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
A) $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$						
Tl1	0,078(1)	0,030(1)	0,042(1)	0,004(1)	0	$= U_{13}$
Tl2	0,095(1)	0,029(1)	0,042(1)	-0,003(1)	0	$= U_{13}$
Tl3	0,031(1)	0,067(1)	0,080(1)	0	$= U_{23}$	-0,001(1)
Rb1	0,037(1)	0,044(2)	0,064(2)	0	$= U_{23}$	-0,002(1)
Rb2	0,069(2)	0,042(2)	0,059(2)	-0,001(1)	0	$= U_{13}$
Rb3	0,051(1)	0,042(2)	0,063(2)	0	$= U_{23}$	0,014(1)
Rb4	0,073(2)	0,067(2)	0,066(2)	0	$= U_{23}$	-0,037(2)
Rb5	0,074(2)	0,070(2)	0,030(1)	-0,002(1)	0	$= U_{13}$
O1	0,038(12)	0,050(15)	0,027(11)	0	$= U_{23}$	$= U_{23}$
O2	0,034(13)	0,11(3)	0,052(15)	0	$= U_{23}$	$= U_{23}$
B) $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$						
Tl1	0,066(1)	0,030(1)	0,030(1)	0,005(1)	0	$= U_{13}$
Tl2	0,078(1)	0,030(1)	0,032(1)	-0,003(1)	0	$= U_{13}$
Tl3	0,029(1)	0,062(1)	0,058(1)	0	$= U_{23}$	0,000(1)
K1	0,037(1)	0,041(2)	0,049(2)	0	$= U_{23}$	-0,002(1)
K2	0,065(2)	0,046(2)	0,055(2)	-0,003(2)	0	$= U_{13}$
K3	0,045(2)	0,046(2)	0,049(2)	0	$= U_{23}$	0,013(1)
K4	0,089(3)	0,088(3)	0,054(2)	0	$= U_{23}$	-0,059(3)
K5	0,071(2)	0,062(2)	0,018(1)	-0,001(1)	0	$= U_{13}$
O1	0,031(6)	0,034(6)	0,021(5)	0	$= U_{23}$	$= U_{23}$
O2	0,029(7)	0,10(1)	0,035(7)	0	$= U_{23}$	$= U_{23}$

Tabelle 36: Ausgewählte interatomare Abstände ($d/\text{Å}$) in A) $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ und B) $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$.

A) $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$			B) $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$		
Tl1	– Tl3	$3,090(1) \times 2$	Tl1	– Tl3	$3,094(1) \times 2$
	– Tl1	$3,415(2)$		– Tl1	$3,390(1)$
	– Tl2	$3,455(2)$		– Tl2	$3,432(1)$
	– Rb3	$3,836(3) \times 2$		– K3	$3,706(3) \times 2$
	– Rb3	$4,072(2) \times 2$		– K3	$3,881(3) \times 2$
	– Rb4	$4,072(3) \times 2$		– K4	$3,967(4) \times 2$
	– Rb5	$4,366(1) \times 2$		– K5	$4,195(1) \times 2$
	– Rb5	$4,615(3)$		– K5	$4,392(4)$
Tl2	– Tl3	$3,014(1) \times 2$	Tl2	– Tl3	$3,010(1) \times 2$
	– Tl1	$3,455(2)$		– Tl1	$3,432(2)$
	– Tl2	$3,654(2)$		– Tl2	$3,704(1)$
	– Rb4	$3,793(2) \times 2$		– K4	$3,656(3) \times 2$
	– Rb1	$3,827(2) \times 2$		– K1	$3,697(3) \times 2$
	– Rb1	$4,031(2) \times 2$		– K1	$3,832(2) \times 2$
	– Rb2	$4,444(1) \times 2$		– K2	$4,266(1) \times 2$
Tl3	– Tl2	$3,014(1) \times 2$	Tl3	– Tl2	$3,010(1) \times 2$
	– Tl1	$3,090(1) \times 2$		– Tl1	$3,094(1) \times 2$
	– Tl3	$3,574(2)$		– Tl3	$3,578(1)$
	– Rb5	$3,694(2) \times 2$		– K5	$3,547(2) \times 2$
	– Rb2	$4,052(2) \times 2$		– K2	$3,869(3) \times 2$
	– Rb1	$4,472(3)$		– K1	$4,272(3)$
	– Rb4	$4,578(1) \times 2$		– K4	$4,445(1) \times 2$
	– Rb3	$4,667(3)$		– K3	$4,571(3)$
O1	– Rb5	$2,634(4) \times 2$	O1	– K5	$2,517(3) \times 2$
	– Rb4	$2,73(1) \times 2$		– K4	$2,611(8) \times 2$
	– Rb3	$2,82(2) \times 2$		– K3	$2,648(9) \times 2$
O2	– Rb1	$2,633(4) \times 2$	O2	– K1	$2,516(4) \times 2$
	– Rb2	$2,89(2) \times 2$		– K2	$2,763(8) \times 2$
	– Rb2	$3,03(3) \times 2$		– K2	$2,95(2) \times 2$

Die Abstände für das O2-Atom stimmen gut mit den entsprechenden Summen der Ionenradien nach Shannon überein ($\text{CN} = 6$: $\bar{d}(\text{O}^{2-}-\text{Rb}^+) = 2,92 \text{ Å}$; $\bar{d}(\text{O}^{2-}-\text{K}^+) = 2,78$ [189]), sie sind ebenfalls mit den Werten in den Alkalimetallmonoxiden (Rb_2O : $2,92 \text{ Å}$ [131]; K_2O : $2,79 \text{ Å}$ [130]; $\text{CN} = 8$) vergleichbar. Die O1–A-Abstände lassen sich dagegen besser mit den O–A-Abständen der alkalimetallreichen Oxide vergleichen (Rb_6O : $\bar{d}(\text{O}-\text{Rb}) = 2,75 \text{ Å}$ [241]; Rb_9O_2 : $\bar{d}(\text{O}-\text{Rb}) = 2,76 \text{ Å}$ [193]; $\text{CN} = 6$, flächenverknüpfte Bioktaeder; Rb_3AuO : $d(\text{O}-\text{Rb}) = 2,75 \text{ Å}$ [67]; K_3AuO : $d(\text{O}-\text{K}) = 2,62 \text{ Å}$ [67]; $\text{CN} = 6$, Ketten von flächenverknüpften Oktaedern).

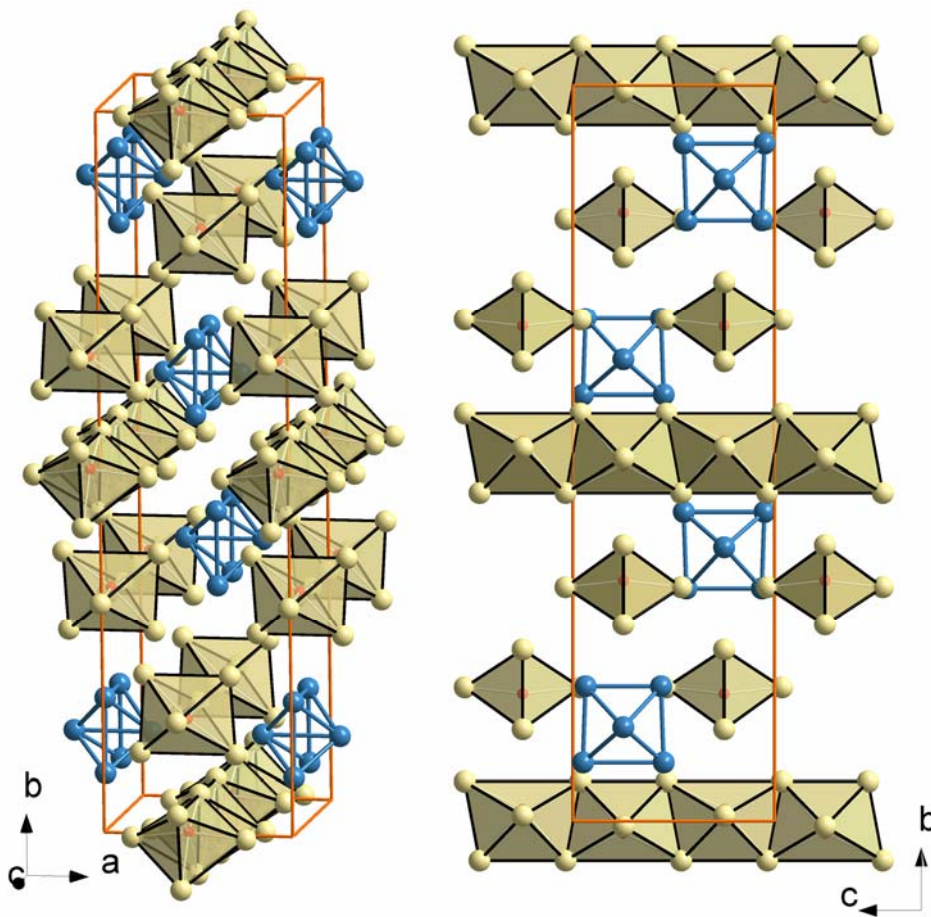


Abbildung 77: Perspektivische Darstellung (*links*) und Projektion auf (100) (*rechts*) der Kristallstruktur von $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ (beige: ORb_6 -Polyeder, blau: Tl_6 -Cluster, orange Linien: Elementarzelle).

Die O2-Atome sind aus dem Oktaederzentrum stark ausgelenkt, so dass sie keine linearen sondern zickzackförmige Ketten bilden ($\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$: $d(\text{O2-O2}) = 4,69 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{O2-O2-O2}} = 153,4^\circ$; $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$: $d(\text{O2-O2}) = 4,58 \text{ \AA}$, $\angle_{\text{O2-O2-O2}} = 150,6^\circ$), was auf die elektrostatischen Abstoßungen zwischen den O2-Atomen und den benachbarten Tl-Clustern zurückzuführen sein dürfte (Abbildung 78). Die O2–A2-Abstände in Richtung der Cluster sind um $0,14 \text{ \AA}$ (A = Rb) bzw. $0,19 \text{ \AA}$ (A = K) größer als jene zur Gegenkante (Abbildung 79). Dementsprechend ist jeweils die Oktaederkante, die von zwei benachbarten Tl-Gruppen flankiert wird, um $1,3 \text{ \AA}$ (A = Rb) bzw. $1,2 \text{ \AA}$ (A = K) kürzer als die gegenüberliegende Kante (Abbildung 78).

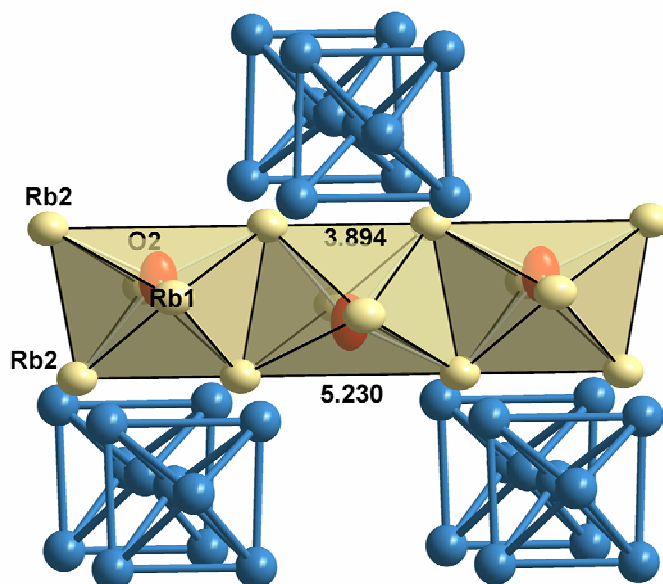


Abbildung 78: Blick auf die ${}^1[\text{Rb}_4\text{O}]^{2+}$ -Ketten mit den benachbarten $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Clustern in $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ (beige Ellipsoide: Rb-Atome; rote Ellipsoide: O2-Atome; blaue Ellipsoide: Tl-Atome; die Auslenkungsparameter entsprechen 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

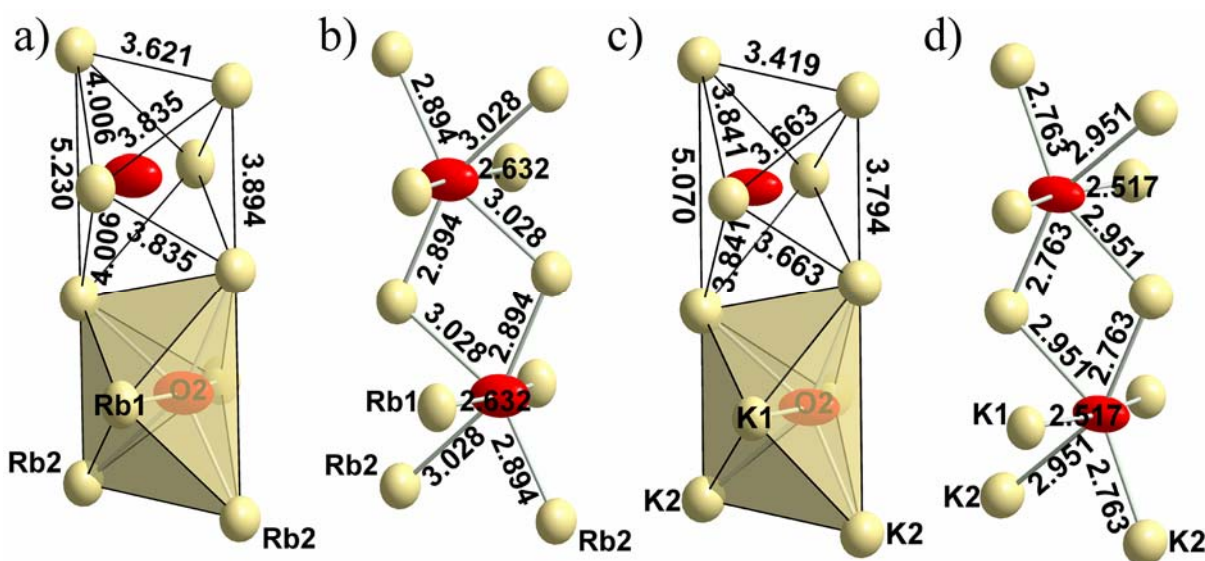


Abbildung 79: Ausschnitt aus den ${}^1[\text{A}_4\text{O}]^{2+}$ -Ketten (beige Ellipsoide: A (A = Rb, K); rote Ellipsoide: O2-Atome; die Auslenkungsparameter entsprechen 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; in a), c) sind die A–A- und in b), d) die O2–A-Abstände angegeben).

Die Umgebung des $(\text{O}1)\text{A}_6$ -Oktaeders ist ebenfalls anisotrop: Das Oktaeder ist von fünf Tl_6 -Gruppen in Form einer quadratischen Pyramide umgeben. Das führt zur Kompression des Oktaeders entlang der c -Achse, die in der Basis der Pyramide liegt (Oktaederachse $\text{A}5\text{-O}1\text{-A}5$) und gleichzeitig zu einer leichten Auslenkung des O1-Atoms in b -Richtung aus dem Oktaederschwerpunkt hin zur Pyramidenbasisfläche ($\angle_{\text{Rb}5\text{-O}1\text{-Rb}5} = 167,2^\circ$; $\angle_{\text{K}5\text{-O}1\text{-K}5} = 169,1^\circ$).

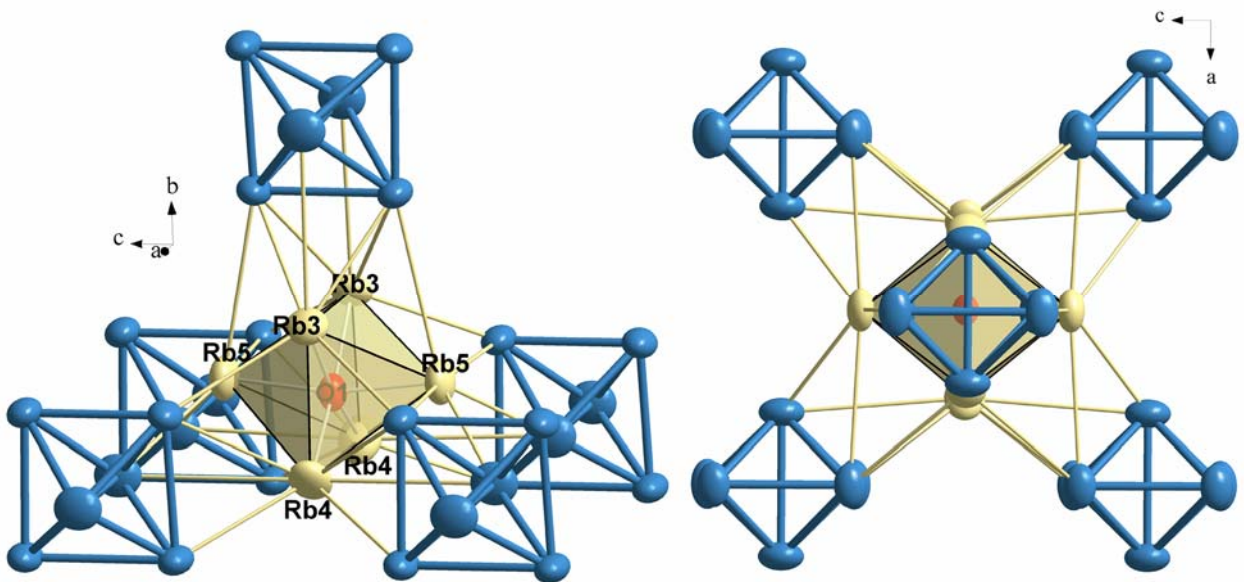


Abbildung 80: Umgebung des $(\text{O1})\text{Rb}_6$ -Oktaeders (beige) mit fünf Tl_6 -Gruppen (blau) in $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$. Links ist eine perspektivische Darstellung, rechts der Blick auf die Pyramidenspitze wiedergegeben (die Auslenkungsparameter entsprechen 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

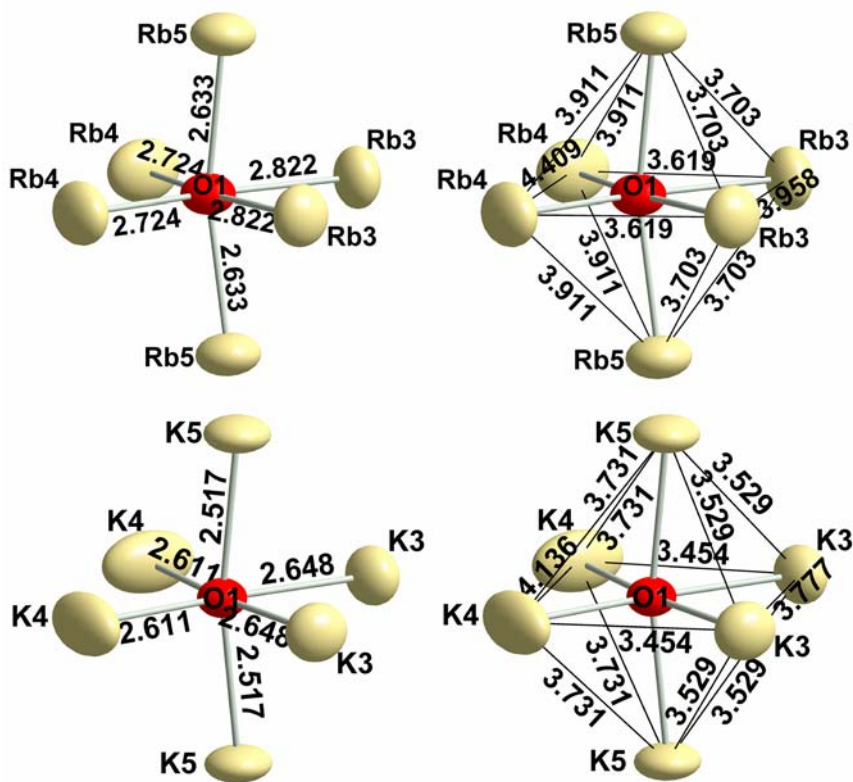


Abbildung 81: Umgebung des O1 -Atoms (beige Ellipsoide: A (A = Rb, K); rote Ellipsoide: O2 -Atome; die Auslenkungsparameter entsprechen 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Links sind die O1-A - und rechts die A-A -Abstände angegeben.

Wie schon im Falle von $\text{A}_8\text{Tl}_8\text{O}$ (A = Cs, Rb) weist die Ähnlichkeit der A-O -Abstände in $\text{A}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ (A = Rb, K) zu denen in vergleichbaren Oxiden auf einen ionischen Charakter der A-O -Bindungen, verbunden mit einem Ladungstransfer von den Alkalimetallatomen zu den

Sauerstoffatomen, hin. Es werden dabei kationische isolierte $[(\text{O}1)\text{A}_6]^{4+}$ -Gruppen bzw. unendliche ${}^1_{\infty}[(\text{O}2)\text{A}_{2/1}^t\text{A}_{4/2}^k]^{2+}$ -Ketten gebildet. Die übrigen sechs Valenzelektronen sind folglich den Tl_6 -Clustern zuzuschreiben.

Die Tl_6 -Cluster liegen in Form eines verzerrten Oktaeders vor, das entlang einer seiner vierzähligen Achsen sehr stark gestaucht ist ($d(\text{Tl}3-\text{Tl}3) = 3,57 \text{ \AA}$ ($A = \text{Rb}$) bzw. $3,58 \text{ \AA}$ ($A = \text{K}$); zum Vergleich die Länge anderer Diagonalen: $d(\text{Tl}1-\text{Tl}2) = 4,94 \text{ \AA}$ ($A = \text{Rb}$) bzw. $4,93 \text{ \AA}$ ($A = \text{K}$); Abbildung 82). Somit wird die Punktgruppe des Clusters auf $\sim D_{2h}$ erniedrigt. Die $\text{Tl}-\text{Tl}$ -Abstände innerhalb des Clusters können in zwei Gruppen aufgeteilt werden: Die Kanten entlang der Kompression sind mit $3,01$ und $3,09 \text{ \AA}$ deutlich kürzer als die Kanten senkrecht zu der Kompression ($3,42-3,65 \text{ \AA}$ für die Rb-Verbindung; $3,39-3,70 \text{ \AA}$ für die K-Verbindung). Diese Struktur wird auch bei anderen bekannten $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Clustern beobachtet [225, 226]. Die $\text{Tl}-\text{Tl}$ -Abstände zwischen den Clustern sind mit $\geq 5,14 \text{ \AA}$ (Rb) bzw. $\geq 4,80 \text{ \AA}$ (K) deutlich größer, so dass man in Analogie zu den $\text{A}_8\text{Tl}_8\text{O}$ -Verbindungen von isolierten (“nackten”) Tl -Clustern sprechen kann.

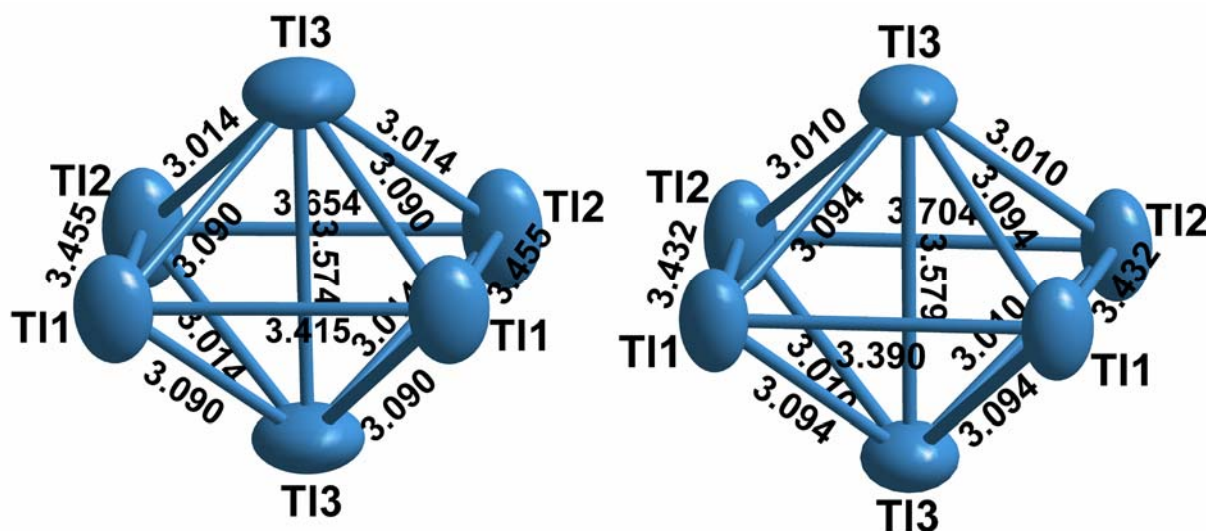


Abbildung 82: $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Cluster in $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ (links) und $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ (rechts; die Auslenkungsparameter entsprechen 75% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

3.2.3 Elektronenbilanz des $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Clusters

Der $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Cluster besitzt insgesamt 24 Elektronen. Geht man von $2e2c$ -Bindungen aus, so würden für die Clusterstabilisierung jedoch 38 Elektronen ($13 \text{ Bindungen} \times 2 \text{ Elektronen} + 6 \text{ inerte Paare}$) benötigt. Nach den Wade’schen Regeln [224] braucht ein sechseckiger *closo*-Deltaeder ($2 \times 6 + 2$) Gerüstelektronen + 6 inerte Paare, zusammen also 26 Elektronen. Somit ist der $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Cluster hypoelektronisch im Bezug auf die Wade’sche Regeln: die

Clusterstabilisierung erfolgt in diesem Fall durch eine Jahn-Teller-Verzerrung begünstigt, welche das t_{1u} -Orbital des idealen Oktaeders in die e_u - und a_{2u} -Orbitale aufspaltet; letzteres ist antibindend [220, 225, 226]. Die Energien der bindenden Gerüstorbitale und des LUMO für das ideale Oktaeder ($[\text{Tl}_6]^{8-}$ -Cluster in $\text{Na}_{14}\text{K}_6\text{Tl}_{18}\text{Mg}$, O_h , $d(\text{Tl-Tl}) = 3,28 \text{ \AA}$ [223]) und für das Oktaeder, das entlang einer seiner vierzähligen Achsen zusammengedrückt ist ($[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Cluster, D_{4h} , $8 \times d(\text{Tl-Tl}) = 3,050 \text{ \AA}$, $4 \times d(\text{Tl-Tl}) = 3,495 \text{ \AA}$, $1 \times d(\text{Tl-Tl}) = 3,574 \text{ \AA}$), sind in der Abbildung 83 gegenübergestellt (EHM-Rechnung; Tl-Basisatz: $H_{ss} = -11,60 \text{ eV}$, $H_{pp} = -5,80 \text{ eV}$ mit den entsprechenden Orbitalexponenten $\xi = 2,14, 2,04$ [240]). Je stärker die axiale Kompression ist, um so größer ist die HOMO-LUMO-Bandlücke im $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Cluster. Die Bindungslänge zwischen den Tl-Atomen entlang der Kompressionsachse in $\text{A}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ sind mit $3,574 \text{ \AA}$ deutlich kleiner als jene in A_6Tl_6 (A = Cs: $3,741 \text{ \AA}$ [226], A = K: $3,805 \text{ \AA}$ [225]). Demzufolge ist die Bandlücke des $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Clusters für $\text{A}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ (A = Rb, K) mit $0,96 \text{ eV}$ beachtlich größer als die entsprechenden Werte für A_6Tl_6 (A = K: $0,35 \text{ eV}$ [225] berechnet unter Verwendung desselben Basisatzes).

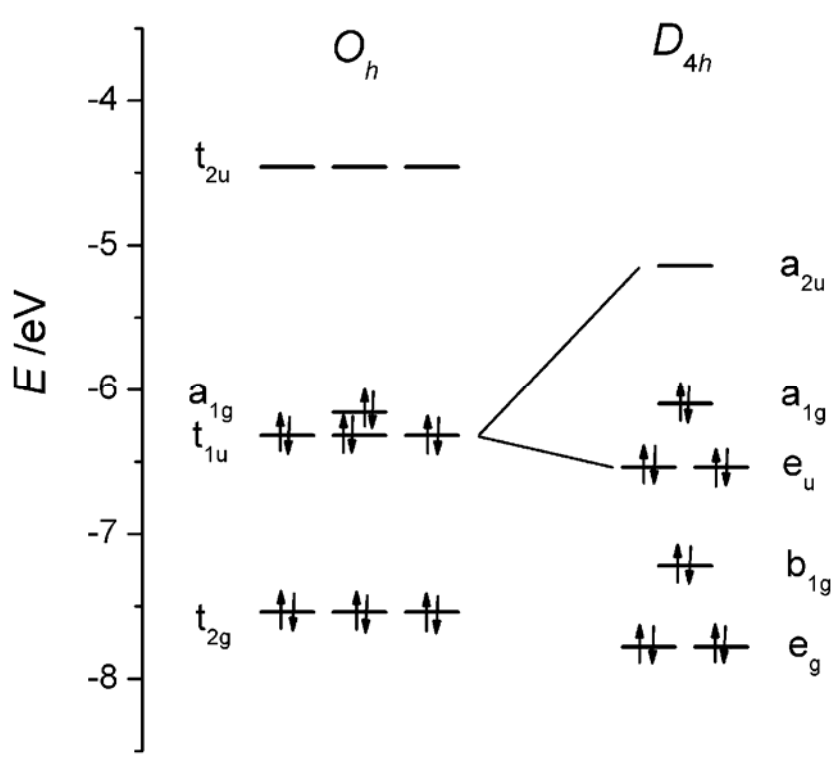


Abbildung 83: Vergleich der MO-Diagramme des $[\text{Tl}_6]^{8-}$ -Clusters (O_h) und des $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Clusters (D_{4h}). Wiedergegeben sind LUMO und Gerüstorbitale.

3.2.4 Zusammenfassung

Die $\text{A}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ -Phasen (A = Rb, K) sind aus oxidischen $[\text{A}_6\text{O}]^{4+}$ - und $[\text{A}_4\text{O}]^{2+}$ -Strukturelementen, sowie dem hypoelektronischen $[\text{Tl}_6]^{6-}$ -Cluster aufgebaut. Bei den isolierten $[\text{A}_6\text{O}]^{4+}$ -Oxidgruppen wird wie bei anderen alkalimetallreichen Oxiden eine deutliche Verkürzung

der A–O-Abstände im Vergleich zu den Summen der entsprechenden Ionenradien beobachtet. Die A–O-Abstände in den ${}^1_{}[A_4O]^{2+}$ -Ketten stimmen dagegen gut mit den Summen der entsprechenden Ionenradien überein. Die überschüssigen Elektronen gehen auf die Tl_6 -Gruppen über. Die $[Tl_6]^{6-}$ -Gruppen liegen in Form verzerrter Oktaeder vor, welche entlang einer der vierzähligen Achsen sehr stark gestaucht sind. Die Kompression führt zur Erniedrigung der benötigten Valenzelektronenzahl um zwei Elektronen im Vergleich zu der nach den Wade'schen Regeln für ein reguläres Oktaeder erwarteten Anzahl.

IV. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zum ersten Mal Verbindungen mit Platinid-Anionen dargestellt und charakterisiert. Die negativen Valenzzustände der Platinatome wurden sowohl theoretisch durch quantenchemische Analyse als auch experimentell mittels der Photoelektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA) bestätigt. Das Vorliegen der Platinid-Ionen liefert einen weiteren eindrucksvollen Beweis für die Bedeutung der relativistischen Effekte in der Chemie der schweren Elemente. Bemerkenswerte Parallelen der chemischen Eigenschaften des Edelmetalls Platins zu der Chemie der Hauptgruppenelemente (16. Gruppe) werden auf die relativistische Kontraktion des 6s-Orbitals zurückgeführt. Des Weiteren wurden Versuche zur Darstellung der isolierten, vermutlich diamagnetischen (Pt^-)-Anionen durchgeführt, um den Einfluß des zweiten relativistischen Effekts, der Spin-Bahn-Aufspaltung, als ein chemisch relevantes Phänomen nachzuweisen. Mit dieser Zielsetzung wurden ternäre Systeme Alkalimetall–Thallium–Sauerstoff untersucht und dabei Verbindungen mit neuartigen Kristallstrukturen und Bindungsverhältnissen entdeckt.

1. Cs_2Pt

Cs_2Pt , die erste ionische Verbindung mit negativ geladenen Platinid-Ionen, wurde durch Reaktion von Cs mit Pt im Verhältnis 3:1 bei 700 °C in Argon erhalten. Sie kristallisiert im Ni_2In -Strukturtyp (hexagonal, Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit $a = 5,680(1) \text{ \AA}$, $c = 9,474(3) \text{ \AA}$, $c/a = 1,668$, $Z = 2$). Die Verbindung ist extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

Die Pt-Atome sind von je neun Cs-Atomen in Abständen von 3,28 Å ($3\times$) und 4,04 Å ($6\times$) umgeben und auf diese Weise gut voneinander getrennt ($d(\text{Pt-Pt}) \geq 5,68 \text{ \AA}$). Der Ni_2In -Strukturtyp ist das Endglied einer Reihe polymorpher Modifikationen, die von den Monochalkogeniden der Alkalimetalle unter ansteigendem hydrostatischen Druck gebildet werden. In diesem Sinne ist das Platinid-Ion als ein höheres Homologes der Chalkogenide anzusehen.

Die rote Farbe und die Durchsichtigkeit der Kristalle weisen auf das Vorliegen einer Bandlücke hin und bestätigen damit den ionischen Aufbau der Verbindung. Diese Sichtweise wird durch Bandstrukturechnungen gestützt, welche, je nach verwendeter Berechnungsmethode, eine Bandlücke zwischen 1,3 und 1,8 eV anzeigen. Die Ladungsanalyse zeigt einen vollständigen Ladungstransfer der Valenzelektronen von Cäsium auf Platin, was der Vollbesetzung der Pt-6s- und -5d-Orbitale entspricht und somit das Vorliegen der zweifach negativ geladener Pt-Anionen im Einklang mit der Schreibweise $(\text{Cs}^+)_2\text{Pt}^{2-}$ nahelegt.

2. A_xPt ($A = K, Rb, Cs, x \leq 0,5$)

Es wurde festgestellt, dass sich bei der Reaktion von Platin mit Cäsium neben der ionischen Verbindung Cs_2Pt eine metallische Verbindung $Cs_{0,5}Pt$ bildet. Zusätzlich wurden die isotypen Verbindungen A_xPt ($A = K, Rb; x \leq 0,5$) durch Reaktion von Platin mit Kalium und Rubidium in Argon dargestellt. Im Gegensatz zu Cs_2Pt sind die Pt-Atome in A_xPt aufgrund des geringeren Alkalimetallanteils nicht mehr isoliert, sondern bilden zweidimensional verbundene Netzwerke.

Alle drei Verbindungen A_xPt ($A = K, Rb, Cs$) weisen ähnliche Pulverdiffraktogramme auf. Die Reflexe mit hohen Intensitäten können im trigonal-rhomboedrischen Kristallsystem indiziert werden (K_xPt : $a = 2,6462(1) \text{ \AA}$, $c = 17,123(1) \text{ \AA}$; Rb_xPt : $a = 2,6415(1) \text{ \AA}$, $c = 17,871(1) \text{ \AA}$; Cs_xPt : $a = 2,6505(1) \text{ \AA}$, $c = 18,536(1) \text{ \AA}$). Der Gitterparameter a ist unabhängig vom entsprechenden Alkalimetall und mit etwa $2,64 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit dem Pt–Pt-Abstand in $NaPt_2$ ($2,645 \text{ \AA}$) und weist auf das Vorliegen direkter Pt–Pt-Bindungen hin. Die Gitterkonstante c steigt monoton mit dem zunehmenden Atomradius der Alkalimetalle. Daher kann die Kristallstruktur in erster Näherung als eine kubisch-dichteste Abfolge von Platinschichten beschrieben werden, die durch Schichten ungeordneter Alkalimetalle getrennt sind. Die sich aus der Struktur ergebenden Werte für die Alkalimetallradien sind wesentlich kleiner als die entsprechenden Werte der Metallatome, was auf eine Ionisierung der Alkalimetalle mit einem partiellen Ladungstransfer auf Platin hindeutet. Deshalb können diese Legierungen als weitere Vertreter der Platinide mit negativ geladenen Platin-Ionen angesehen werden.

Neben den trigonal-rhomboedrischen Reflexen wird in allen Pulverdiffraktogrammen auch eine Reihe weiterer Reflexe mit schwachen Intensitäten beobachtet. Diese lassen sich nicht zusammen mit den starken Reflexen in einem rationalen 3-dimensionalen Gitter indizieren. Diese Satellitenreflexe können jedoch unter Annahme inkommensurabler Modulationen innerhalb der ab -Ebene indiziert werden (gefundene "propagation" Vektoren $k = (0,1011, 0,2506, 0)$ für Cs_xPt und $k = (0,0168, 0,2785, 0)$ für Rb_xPt).

3. $BaPt$

$BaPt$ wurde durch Reaktion von Ba und Pt im Verhältnis 1:1 bei $950 \text{ }^\circ\text{C}$ in Argon erhalten. Die Verbindung kristallisiert im NiAs-Strukturtyp mit einem extrem kleinen c/a -Verhältnis (hexagonal, Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit $a = 5,057(2) \text{ \AA}$, $c = 5,420(3) \text{ \AA}$, $c/a = 1,072$, $Z = 2$). Dieses c/a -Verhältnis markiert einen entscheidenden Unterschied zum klassischen NiAs-Typ: die Pt-Atome sind in $BaPt$ von zwei weiteren Pt-Atomen linear umgeben ($2,710 \text{ \AA}$), was zur Bildung unendlicher linearer Ketten von Pt-Atomen entlang $[001]$ führt.

Bandstrukturechnungen und ELF-Analyse zeigen den Ladungsübertrag eines Elektrons von Barium auf Platin an. Das restliche Valenzelektron bleibt im Wesentlichen innerhalb der Teilstruktur von Barium delokalisiert. Bemerkenswert sind lokalisierte σ -Bindungen zwischen den Pt-Atomen entlang der c -Achse, worauf die gefundenen Abstände hindeuten und welche durch theoretische Rechnungen belegt werden. Die Ladungsverteilung und die wichtigsten strukturellen Merkmale können durch eine formale Beschreibung entsprechend $(\text{Ba}^{2+})(\text{Pt}^{-})(e^{-})$ wiedergegeben werden. Dieser Ladungstransfer von einem elektropositiven zu einem elektronegativen Element in einer intermetallischen Phase und die Bildung kovalenter Bindungen zwischen den entstehenden Anionen entspricht einer Situation, die durch das Zintl-Klemm-Konzept beschrieben wird. BaPt kann daher als erste Zintl-Phase mit einer polyanionischen Gruppe aus einem Übergangsmetall angesehen werden.

4. Ba_3Pt_2

Ba_3Pt_2 wurde durch Reaktion von Ba und Pt im Verhältnis 3:2 bei 950 °C erhalten. Die Verbindung kristallisiert im Er_3Ni_2 -Strukturtyp (trigonal-rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$ mit $a = 9,6240(6)$ Å, $c = 18,606(1)$ Å, $c/a = 1,933$, $Z = 9$) und ist isotyp zu Ca_3Pt_2 und Sr_3Pt_2 .

Das im Vergleich zu BaPt höhere Ba-zu-Pt-Verhältnis und somit die erhöhte Valenzelektronenkonzentration führen im Einklang mit dem Zintl-Klemm-Konzept zum Aufbrechen der Pt-Ketten und zur Bildung von Pt-Paaren mit einer Bindungslänge von 3,03 Å. In der Reihe Ca–Sr–Ba wird in EA_3Pt_2 (EA = Ca, Sr, Ba) eine monotone Zunahme des Kristallvolumens und des Pt–Pt-Abstandes beobachtet (Ca_3Pt_2 : $d(\text{Pt-Pt}) = 2,68$ Å).

ELF-Analyse und die COHP (berechnet aus den DFT-Bandstrukturen) zeigen den kovalenten Charakter der Bindung in den Pt-Hanteln für alle EA_3Pt_2 -Verbindungen. Steigende Pt–Pt-Abstände in der Reihe Ca–Sr–Ba zeigen eine Schwächung der Pt–Pt-Bindung für Ba_3Pt_2 im Vergleich zu Ca_3Pt_2 an. Die Tatsache, dass EA_3Pt_2 -Verbindungen mit allen drei Erdalkalimetallen in demselben Strukturtyp kristallisieren, während bei Palladium nur die entsprechende Ca-Verbindung bekannt ist, wird auf die relativistische Kontraktion des Pt-6s-Orbitals zurückgeführt.

5. Ba_2Pt_x ($0,333 \leq x \leq 1$)

Isolierte Platinid-Ionen im System Ba–Pt wurden durch die Erhöhung des Verhältnisses von Ba zu Pt auf Werte größer als zwei erhalten. Die Verbindungen wurden durch Reaktion der entsprechenden Mischungen von Ba und Pt bei 950 °C dargestellt. Im betrachteten Zusammensetzungsbereich wurden drei verschiedene Strukturtypen beobachtet.

Ba₂Pt kristallisiert im CdCl₂-Strukturtyp (trigonal-rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}m$ mit $a = 4,5642(1)$ Å, $c = 22,0912(5)$ Å, $c/a = 4,840$, $Z = 3$). Dies ist für eine binäre intermetallische Phase ohne Präzedenz. Vorzugsweise kristallisieren in diesem Strukturtyp ionische Dichloride oder Dibromide. Die Ba₂Pt_x-Phasen ($x = 0,6; 0,5$) kristallisieren im PrI₂-V-Strukturtyp, wobei die Pt-Atome teilweise die Pr-Lagen besetzen (kubisch, Raumgruppe $F\bar{4}3m$ mit $a = 12,8424(8)$ Å bzw. $12,8291(8)$ Å, $Z = 16$). Ba₂Pt_{0,333} kristallisiert in einer Überstruktur des NaCl-Strukturtyps, wobei die Pt-Atome die Cl-Lagen zu 1/6 besetzen (kubisch, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit $a = 6,3955(4)$ Å, Modulationsvektoren $q_1 = [2/3, 2/3, 0]$, $q_2 = [2/3, 0, 2/3]$, $q_3 = [0, 2/3, 2/3]$, $Z = 2$).

Die Pt-Atome sind in allen drei Modifikationen oktaedrisch von sechs Ba-Atomen in einem Abstand von 3,15 (für Ba₂Pt) bis 3,13 Å (für Ba₂Pt_{0,333}) umgeben, was signifikant kleiner als die Summe der Metallradien der Komponenten (3,61 Å) ist. Dies deutet wiederum auf einen ionischen Bindungscharakter der beteiligten Atome hin. Quantenchemische Analysen wurden am Beispiel von Ba₂Pt durchgeführt. Ähnlich wie bei den Erdalkalimetallsubnitriden zeigen sie voneinander getrennte Bereiche der ionischen und metallischen Bindung. Die besondere Stabilität des Pt²⁻-Anions wird erneut der relativistischen Kontraktion des 6s-Orbitals zugeschrieben. Im Gegensatz zu Cs₂Pt sind alle Bariumplatinide metallische Leiter, da sie neben den lokalisierten Elektronen am Pt²⁻- und Ba²⁺-Rumpf stets auch noch itinerante enthalten.

6. ESCA-Messungen an Bariumplatiniden

ESCA-Messungen wurden an der Reihe der Bariumplatinide Ba_xPt ($x = 1; 1,5; 2$) durchgeführt. Für die untersuchten Bariumplatinide wurde eine geringere Bindungsenergie des Pt(4f_{7/2})-Zustands im Vergleich zu elementarem Platin beobachtet, was das Vorliegen negativer Oxidationsstufen von Platin bestätigt. Eine quantitative Zuordnung zeigt eine monotone Erniedrigung der Pt-Oxidationsstufe mit abnehmendem Verknüpfungsgrad des Platins bzw. der Erhöhung der Anzahl von Valenzelektronen, die das elektropositive Element Barium beiträgt (Pt-Ketten in BaPt mit Pt in $-1,1$; Pt-Paare in Ba₃Pt₂ mit Pt in $-1,25$; isolierte Pt-Atome in Ba₂Pt mit Pt in $-1,6$). Die Übereinstimmung mit den berechneten effektiven Pt-Ladungen ($-1,1$ für BaPt, $-1,25$ für Ba₃Pt₂ und $-1,8$ für Ba₂Pt; topologische Analyse der berechneten Elektronendichte) ist exzellent. Die ESCA-Messungen an Bariumplatiniden liefern den ersten spektroskopischen Nachweis für negative Oxidationsstufen des Platins.

7. A₈Tl₈O (A = Cs, Rb)

Die Oxidthallide A₈Tl₈O wurden durch Reaktion von Alkalimetallen, Thallium und Alkalimetallmonoxiden (Alkalimetall = Cäsium, Rubidium) bei 500 °C in Argon dargestellt. Die

Verbindungen kristallisieren in einem neuartigen Strukturtyp (trigonal-rhomboedrisch Raumgruppe $R\bar{3}$; Cs₈Tl₈O: $a = 8,9801(6)$ Å, $c = 31,132(3)$ Å, $c/a = 3,467$; Rb₈Tl₈O: $a = 8,6684(2)$ Å, $c = 30,7493(8)$ Å, $c/a = 3,547$; $Z = 3$).

Die Struktur kann als eine NaCl-Variante aufgefaßt werden, die aus komplexen Kationen [OA₆₊₂]⁶⁺ und Polyanionen [Tl₈]⁶⁻ besteht und entlang einer der dreizähligen Achsen des ursprünglichen kubischen Kristallsystems elongiert ist. Die A₈Tl₈O-Phasen sind die ersten Beispiele von Verbindungen mit einem achteckigen, anionischen Gerüst im Form eines zweifach überdachten Oktaeders. Weder das Zintl-Klemm-Konzept, noch die strikte Anwendung der Wade'schen Regeln greifen bei der Beschreibung dieses Käfigs. Erst bei Anwendung des erweiterten Wade-Mingos-Konzeptes stimmt die Zahl der verfügbaren Elektronen mit der Zahl der benötigten Elektronen überein. Der geschlossenschalige Charakter des [Tl₈]⁶⁻-Clusters wird durch Reflexionspektroskopie, Widerstands- und magnetische Messungen bestätigt. Ein qualitatives MO-Termschema des Clusters lässt sich aus Extended-Hückel-Rechnungen herleiten. Dieses belegt ebenfalls den geschlossenschaligen Charakter des [Tl₈]⁶⁻-Clusters.

8. A₁₀Tl₆O₂ (A = Rb, K)

Die Oxidthallide A₁₀Tl₆O₂ wurden durch Reaktion von Alkalimetallen, Thallium und Alkalimetallmonoxiden (Alkalimetall = Rubidium, Kalium) bei 500 °C in Argon dargestellt. Die Verbindungen kristallisieren in einem neuartigen Strukturtyp (orthorhombisch, Raumgruppe *Cmcm*; Rb₁₀Tl₆O₂: $a = 8,7176(1)$ Å, $b = 33,2934(3)$ Å, $c = 9,1242(1)$ Å; K₁₀Tl₆O₂: $a = 8,3755(4)$ Å, $b = 32,1025(13)$ Å, $c = 8,8634(5)$ Å; $Z = 4$).

Die einzigartige Kristallstruktur besteht aus [A₆O]⁴⁺- und ¹_∞[A₄O]²⁺-Oxidgruppen, neben isolierten, hypoelektronischen [Tl₆]⁶⁻-Clustern. Die mittleren A–O-Abstände in den eindimensionalen Ketten ¹_∞[A₄O]²⁺ der *trans*-kantenverknüpften [A₆O]⁴⁺-Oktaeder stimmen mit typischen Abständen in den entsprechenden Alkalimetallmonoxiden gut überein. Demgegenüber wird für die isolierten [A₆O]⁴⁺-Oxidgruppen eine wesentliche Verringerung der Abstände im Vergleich zu der Summe ihrer Ionenradien beobachtet. Diese Besonderheit erinnert an die Situation in alkalimetallreichen Oxiden. Die überschüssigen Elektronen gehen auf die Tl₆-Gruppen über. Die entstehenden [Tl₆]⁶⁻-Anionen sind hypoelektronisch im Bezug auf die Wade'schen Regeln. Ihre Stabilisierung erfolgt im Sinne des Jahn-Teller-Theorems durch eine starke axiale Kompression des Oktaeders, welche zur Aufspaltung des t_{1u}-Orbitals in e_u- und a_{2u}-Orbitale führt. Dabei nimmt das letztere Orbital einen antibindenden Charakter an und ist das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO).

V. Abstract

In the present work for the first time compounds with platinide anions have been synthesized and characterized. The negative valence states of the platinum atoms have been confirmed theoretically, by quantum-chemical analysis, and experimentally, by electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA). The existence of platinide ions represents a further nice proof for the importance of the relativistic effects on the chemistry of heavy elements. Due to the relativistic contraction of the 6s orbital chemical properties of the noble metal platinum show striking parallels to the chemistry of the main group elements (16th group). Some efforts have been also put into the synthesis of isolated, probably diamagnetic (Pt^-)-anions, that would indicate an influence of the second relativistic effect, the spin-orbit coupling, as a chemical relevant phenomenon. Following this goal ternary alkali-metal–thallium–oxygen systems have been explored and new compounds with unprecedented crystal structures and bonding relations have been discovered.

1. Cs_2Pt

Cs_2Pt , the first ionic compound containing negatively charged platinum ions, has been synthesized by reaction of a 3:1 mixture of Cs and Pt at 700 °C in argon. It crystallizes in the Ni_2In structure type (hexagonal, space group $P6_3/mmc$ with $a = 5.680(1) \text{ \AA}$, $c = 9.474(3) \text{ \AA}$, $c/a = 1.668$, $Z = 2$). The compound is extremely air and moisture sensitive.

A platinum atom is surrounded by nine cesium atoms at distances of 3.28 Å (3×) and 4.04 Å (6×) and is in this way well separated from other platinum atoms ($d(\text{Pt-Pt}) \geq 5.68 \text{ \AA}$). The Ni_2In structure type is the end member of polymorph modifications adopted by alkali-metal monochalcogenides under increased hydrostatic pressure. In this sense the tighter platinide ion can be considered a higher homologue of the chalcogenides.

The red colour and the transparency of the crystals indicate the existence of a band gap, thus confirming the ionic nature of the compound. This view is corroborated by band structure calculations, which point out a band gap between 1.3 and 1.8 eV, depending on the method of calculation. Charge analysis shows a complete transfer of valence electrons from cesium onto platinum corresponding to a full occupation of the Pt 5d and 6s orbitals, and thus arguing for the presence of two fold negatively charged platinum anions according to the $(\text{Cs}^+)_2\text{Pt}^{2-}$ notation.

2. A_xPt ($A = K, Rb, Cs, x \leq 0.5$)

It was found that platinum forms with cesium, besides the ionic Cs_2Pt , a metallic compound $Cs_{0.5}Pt$. Isotypic compounds A_xPt ($A = K, Rb; x \leq 0.5$) have also been synthesized by reaction of platinum with potassium and rubidium in argon. Due to the lower alkali-metal content platinum atoms are not isolated as they are in Cs_2Pt , but build two-dimensionally connected networks.

All three A_xPt compounds ($A = K, Rb, Cs$) exhibit similar XRD-patterns with strong reflections that can be indexed on the basis of the trigonal R -centred crystal system (K_xPt : $a = 2.6462(1) \text{ \AA}$, $c = 17.123(1) \text{ \AA}$; Rb_xPt : $a = 2.6415(1) \text{ \AA}$, $c = 17.871(1) \text{ \AA}$; Cs_xPt : $a = 2.6505(1) \text{ \AA}$, $c = 18.536(1) \text{ \AA}$). The a lattice constant is independent on the alkali metal used and of value close to the Pt–Pt distance in $NaPt_2$ (2.645 \AA) thus indicating direct Pt–Pt bonds. The c lattice parameter increases monotonically with the growing atomic radius of the alkali metal. Therefore in a first approximation, the crystal structure of the compounds can be described consisting of *ccp* platinum layers separated by layers of disordered alkali metals. The estimated alkali-metal radii are considerably reduced as compared to the atomic alkali-metal radii, thus suggesting ionization of the alkali metals with a transfer of a part of the charge to the platinum. Hence, the alloys can be considered as further members of platinides – compounds consisting of negatively charged platinum ions.

For all compounds besides the strong reflections small satellites are observed which cannot be indexed together with the rhombohedral peaks in any rational 3-dimensional lattice. However, these satellites can be indexed as incommensurate modulations within the ab plane (found propagation vectors $k = (0.1011, 0.2506, 0)$ for Cs_xPt , and $k = (0.0168, 0.2785, 0)$ for Rb_xPt).

3. BaPt

BaPt has been synthesized by reaction of a 1:1 mixture of Ba and Pt at $950 \text{ }^\circ\text{C}$ in argon. The compound crystallizes in the NiAs structure type with an extremely low value for the c/a ratio (hexagonal, space group $P6_3/mmc$ with $a = 5.057(2) \text{ \AA}$, $c = 5.420(3) \text{ \AA}$, $c/a = 1.072$, $Z = 2$). This c/a ratio reflects structural features that are unusual for the NiAs type: Pt is coordinated linearly by two other Pt atoms at a distance as short as 2.71 \AA , thus forming a chain along $[001]$ of homonuclearly bonded platinum.

Band structure calculations and ELF analyses indicate a charge transfer of one electron from barium to platinum, the remaining valence electron becoming essentially delocalized within the Ba partial structure parallel to the ab plane. The second striking feature, revealed by the distances found experimentally as well as by theoretical calculations, is the existence of σ bonds between the Pt atoms along the c axis. The charge distribution and the main structural features can

be reflected by the formal description $(\text{Ba}^{2+})_{(\infty)}(\text{Pt}^-)(e^-)$. This scenario, transfer of electronic charge from the electropositive to the electronegative component of an intermetallic phase and formation of covalent bonds among the resulting anions, is strongly reminiscent of the Zintl-Klemm concept. BaPt can be thus regarded as the first Zintl phase with a transition metal forming a polyanionic component.

4. Ba_3Pt_2

Ba_3Pt_2 has been synthesized by reaction of a 3:2 mixture of Ba and Pt at 950 °C in argon.

Ba_3Pt_2 crystallizes in the Er_3Ni_2 structure type (trigonal-rhombohedral, space group $R\bar{3}$ with $a = 9.6240(6)$ Å, $c = 18.606(1)$ Å, $c/a = 1.933$, $Z = 9$), and is isotypic to Ca_3Pt_2 and Sr_3Pt_2 .

The increase of the Ba/Pt ratio as compared to BaPt or the respective increase of the valence electronic concentration leads in agreement with the Zintl-Klemm concept to a breaking of the Pt chains. Thus Pt-pairs are formed at a distance of 3.03 Å. A continuous increase of the cell volume and the Pt–Pt distance is observed in the Ca–Sr–Ba series of the A_3Pt_2 compounds ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $d(\text{Pt}–\text{Pt}) = 2.68$ Å in Ca_3Pt_2).

ELF analyses and the COHP obtained from DFT band structure calculations indicate covalent bonding in the Pt_2 -dumbbells for all A_3Pt_2 compounds ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). In accordance with the growing Pt–Pt separation in the Ca–Sr–Ba series, the bonding in Ba_3Pt_2 is becoming weaker than in Ca_3Pt_2 . The existence of the same structure type with the three named alkaline earth elements, not yet observed for the lighter homologue Pd, is explained by effects, originating from the relativistic contraction of the s orbitals in platinum.

5. Ba_2Pt_x ($0.333 \leq x \leq 1$)

Isolated platinide ions have been prepared in the Ba–Pt system by increasing of the Ba/Pt ratio. The compounds have been synthesized by reaction of appropriate mixtures of Ba and Pt at 950 °C in argon. Three structure types have been observed in the considered region of concentration.

Ba_2Pt crystallizes in the CdCl_2 structure type (trigonal-rhombohedral, space group $R\bar{3}m$ with $a = 4.5642(1)$ Å, $c = 22.0912(5)$ Å, $c/a = 4.840$, $Z = 3$). This is without precedence for a compound constituted of metals only. Normally the CdCl_2 structure type is adopted by ionic dichlorides or dibromides. Ba_2Pt_x ($x = 0.6, 0.5$) crystallize in the $\text{PrI}_2\text{-V}$ structure type with the Pt atoms partly occupying the Pr positions (cubic, space group $F\bar{4}3m$ with $a = 12.8424(8)$ Å or $12.8291(8)$ Å, correspondingly, $Z = 16$). $\text{Ba}_2\text{Pt}_{0.333}$ crystallizes in a superstructure of the NaCl

structure type with the Pt atoms occupying 1/6 of the Cl-positions (cubic, space group $Fm\bar{3}m$ with $a = 6,3955(4)$ Å, modulation vectors $q_1 = [2/3, 2/3, 0]$, $q_2 = [2/3, 0, 2/3]$, $q_3 = [0, 2/3, 2/3]$, $Z = 2$).

In all three structure types the platinum atoms are surrounded octahedrally by six Ba atoms at distances ranging from 3.15 Å for Ba₂Pt to 3.13 Å for Ba₂Pt_{0.333}, which is significantly smaller than the sum of the constituent's metal radii (3.61 Å), thus suggesting an ionic character of bonding between the components. Quantum-chemical analyses have been performed exemplarily for Ba₂Pt. They show the presence of separate regions of ionic and metallic bonding, which is similar to the alkaline earth subnitrides. The particular stability of the Pt²⁻ anion is ascribed again to the relativistic contraction of the 6s orbital. In contrast to Cs₂Pt all barium platinides contain besides the localized electrons (Pt²⁻ and Ba²⁺ cores) yet migrational electrons thus resulting in the metallic type of conductivity.

6. ESCA Measurements on barium platinides

ESCA measurements have been performed on the series of barium platinides Ba_xPt ($x = 1, 1.5, 2$). A shift of the Pt(4f_{7/2}) binding energy to lower values as compared to those of the elemental platinum has been observed for all investigated compounds, thus confirming negative oxidation states at the platinum atoms. A quantitative charge assignment shows a monotonous decrease of the platinum oxidation state when the degree of platinum catenation decreases or the number of valence electrons provided by the electropositive constituent increases (Pt chains in BaPt: Pt -1.1, Pt pairs in Ba₃Pt₂: Pt -1.25, isolated Pt atoms in Ba₂Pt: Pt -1.6). The correspondence of these values to the effective charges as determined by the topological analysis of the computed electron density is excellent (-1.1 for BaPt, -1.25 for Ba₃Pt₂, -1.8 for Ba₂Pt). ESCA Measurements on barium platinides provide the first spectroscopic evidence for negative oxidation states of platinum.

7. A₈Tl₈O (A = Cs, Rb)

The oxide thallides A₈Tl₈O have been synthesized from alkalimetals, thallium and alkalimetalmonoxides (alkalimetal = cesium, rubidium) by reactions at 500 °C in argon. The compounds crystallize in a novel structure type (trigonal-rhombohedral, space group $R\bar{3}$; Cs₈Tl₈O: $a = 8.9801(6)$ Å, $c = 31.132(3)$ Å, $c/a = 3.467$; Rb₈Tl₈O: $a = 8.6684(2)$ Å, $c = 30.7493(8)$ Å, $c/a = 3.547$; $Z = 3$).

The structure can be understood as a NaCl-type derivative composed of complex [OA₆₊₂]⁶⁺ cations and [Tl₈]⁶⁻ anions and with one of the space diagonals of the originally cubic crystal system being elongated. A₈Tl₈O are first examples of compounds with an 8-vertex anionic

framework in the shape of a bicapped octahedron. Neither the Zintl-Klemm concept nor Wade's rules, in their strict interpretation, are applicable at the description of the cluster cage. Only when employing the extended Wade-Mingos condensation concept, the number of the electrons available corresponds to the number of electrons required. The closed-shell character of the $[\text{Tl}_8]^{6-}$ cluster is confirmed by reflectance spectroscopy, resistivity and magnetic measurements. Extended-Hückel calculations provide a qualitative MO-term scheme of the cluster and support its closed-shell character.

8. $\text{A}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ (A = Rb, K)

The oxide thallide $\text{A}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$ have been synthesized from alkalimetals, thallium and alkalimetalmonoxides (alkalimetal = rubidium, potassium) by reactions at 500 °C in argon. The compounds crystallize in a novel structure type (orthorombic, space group *Cmcm*; $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$: $a = 8,7176(1)$ Å, $b = 33,2934(3)$ Å, $c = 9,1242(1)$ Å; $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$: $a = 8,3755(4)$ Å, $b = 32,1025(13)$ Å, $c = 8,8634(5)$ Å; $Z = 4$).

The unique crystal structure consists of oxide $[\text{A}_6\text{O}]^{4+}$ and ${}^1_{\infty}[\text{A}_4\text{O}]^{2+}$ groups together with the “naked”, hypoelectronic $[\text{Tl}_6]^{6-}$ cluster. While the average A–O distances in the one-dimensional chains ${}^1_{\infty}[\text{A}_4\text{O}]^{2+}$ of the *trans*-edge shared $[\text{A}_6\text{O}]^{4+}$ octahedra correspond with typical distances observed in the respective alkalimetalmonoxides, a significant diminishment of the distances as compared to the sum of the constituent's ionic radii is found for the isolated oxide $[\text{A}_6\text{O}]^{4+}$ groups. The latter feature is reminiscent of the situation in the oxides with a large content of alkalimetals. The excessive valence electrons are transferred to the isolated thallium groups. The resulting $[\text{Tl}_6]^{6-}$ anions are hypoelectronic with respect to Wade's rules. Their stability is caused, in terms of the Jahn-Teller theorem, by the strong axial compression of the octahedron, which leads to a splitting of the t_{1u} orbital into e_u and a_{2u} orbitals. The latter one is the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and has an antibonding character.

VI. Literaturverzeichnis

- [1] A. Sommerfeld, *Ann. Phys.* **1916**, *51*, 1-94.
- [2] A. Sommerfeld, *Ann. Phys.* **1916**, *51*, 125-167.
- [3] P.A.M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, A* **1928**, *117*, 610-624.
- [4] P.A.M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, A* **1928**, *118*, 351-361.
- [5] P.A.M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, A* **1929**, *123*, 714-733.
- [6] I.P. Grant, *Adv. Phys.* **1970**, *19*, 747-811.
- [7] J.-P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311-406.
- [8] P.A. Christiansen, W.C. Ermler, K.S. Pitzer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1985**, *36*, 407-432.
- [9] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.
- [10] B.A. Heß, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1-10.
- [11] N. Kaltsoyannis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1-11.
- [12] N. Bartlett, *Gold Bull.* **1998**, *31(1)*, 22-25.
- [13] P. Schwerdtfeger, *Heteroat. Chem.* **2002**, *13*, 578-584.
- [14] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3723-3728.
- [15] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512-4557.
- [16] *Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids*, G. L. Malli (Ed.), New York: NATO ASI Series, 1983.
- [17] P. Pyykkö, *Relativistic Theory of Atoms and Molecules: Part 1*, 1986.
- [18] P. Pyykkö, *Relativistic Theory of Atoms and Molecules: Part 2*, 1993.
- [19] P. Pyykkö, *Relativistic Theory of Atoms and Molecules: Part 3*, 2000.
- [20] *Relativistic Electronic Structure Theory: Part 1 - Fundamentals in Theoretical and Computational Chemistry, Volume 11*, P. Schwerdtfeger (Ed.), Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2002.
- [21] *Relativistic Electronic Structure Theory: Part 2 - Applications in Theoretical and Computational Chemistry, Volume 14*, P. Schwerdtfeger (Ed.), Amsterdam: Elsevier Science B. V., 2004.
- [22] M. Jansen, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1464-1474.
- [23] T. Andersen, H.K. Haugen, H. Hotop, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1999**, *28*, 1511-1533.
- [24] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2 ed., ASM International, Ohio, 1991.
- [25] A. Bayler, A. Schier, G.A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7006-7007.
- [26] W. Biltz, F. Weibke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *236*, 12-23.

- [27] A. Sommer, *Nature* **1943**, 152, 215.
- [28] W.E. Spicer, A.H. Sommer, J.G. White, *Phys. Rev.* **1959**, 115, 57-62.
- [29] G. Kienast, J. Verma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 310, 143-169.
- [30] U. Zachwieja, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1095-1097.
- [31] W.E. Spicer, *Phys. Rev.* **1962**, 125, 1297-1299.
- [32] C. Norris, L. Wallden, *Phys. Lett. A* **1969**, 30, 247-248.
- [33] P.O. Nilsson, C. Norris, L. Wallden, *Phys. Kondens. Materie* **1970**, 11, 220-230.
- [34] C. Norris, L. Wallden, *Phys. Status Solidi A* **1970**, 2, 381-390.
- [35] G.K. Wertheim, R.L. Cohen, G. Crecelius, K.W. West, J.H. Wernick, *Phys. Rev. B* **1979**, 20, 860-866.
- [36] J. Knecht, R. Fischer, H. Overhof, F. Hensel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 905-906.
- [37] J. Stanek, S.S. Hafner, F. Hensel, *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 3129-3133.
- [38] R.J. Batchelor, T. Birchall, R.C. Burns, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2009-2015.
- [39] C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1107-1108.
- [40] A. Pantelouris, G. Küper, J. Hormes, C. Feldmann, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11749-11753.
- [41] G.A. Tinelli, D.F. Holcomb, *J. Solid State Chem.* **1978**, 25, 157-168.
- [42] R. Dupree, D.J. Kirby, W. Freyland, W.W. Warren, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 130-133.
- [43] R. Dupree, D.J. Kirby, *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 5597-5603.
- [44] T.L. Liu, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 3008-3012.
- [45] H. Overhof, R. Fischer, M. Vulli, F. Hensel, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1976**, 80, 871-874.
- [46] J. Robertson, *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 6322-6330.
- [47] C. Koenig, N.E. Christensen, J. Kollar, *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 6481-6488.
- [48] N.E. Christensen, *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 207-228.
- [49] G.H. Grosch, K.-J. Range, *J. Alloys Compd.* **1996**, 233, 30-38.
- [50] G.H. Grosch, K.-J. Range, *J. Alloys Compd.* **1996**, 233, 39-43.
- [51] T. Saue, K. Faegri, T. Helgaker, O. Gropen, *Mol. Phys.* **1997**, 91, 937-950.
- [52] O. Fossgaard, O. Gropen, E. Eliav, T. Saue, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 9355-9363.
- [53] F. Hensel, G. Schönherr, *Metall (Berlin)* **1980**, 34, 626-629.
- [54] F. Hensel, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 598-611.
- [55] A. Kempf, R.W. Schmutzler, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1980**, 84, 5-9.
- [56] F. Hensel, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1987**, 154, 201-219.
- [57] H. Hoshino, R.W. Schmutzler, F. Hensel, *Phys. Lett. A* **1975**, 51, 7-8.

- [58] B. Busse, K.G. Weil, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 664-669.
- [59] B. Busse, K.G. Weil, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 309-313.
- [60] T. Scheuring, K.G. Weil, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1983**, *47*, 227-230.
- [61] F. Wooten, G.A. Condas, *Phys. Rev.* **1963**, *131*, 657-659.
- [62] R.W. Schmutzler, H. Hoshino, R. Fischer, F. Hensel, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 107-113.
- [63] G. Steinleitner, W. Freyland, *Phys. Lett. A* **1975**, *55*, 163-164.
- [64] A. Band, A. Albu-Yaron, T. Livneh, H. Cohen, Y. Feldman, L. Shimon, R. Popovitz-Biro, V. Lyahovitskaya, R. Tenne, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12360-12367.
- [65] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 607-608.
- [66] C. Feldmann, M. Jansen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1045-1046.
- [67] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 201-206.
- [68] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1907-1912.
- [69] R. Wormuth, R.W. Schmutzler, *Thermochim. Acta* **1990**, *160*, 97-102.
- [70] R. Erdmann, R. Wormuth, R.W. Schmutzler, *Mater. Sci. Forum* **1991**, *73*, 45-52.
- [71] A.-V. Mudring, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3194-3196.
- [72] A.-V. Mudring, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 29-36.
- [73] A.-V. Mudring, *Ph.D. Thesis*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, 2001.
- [74] W.J. Peer, J.J. Lagowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6260-6261.
- [75] T.H. Teherani, W.J. Peer, J.J. Lagowski, A.J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7768-7770.
- [76] R. Jagannathan, D.B. Wallace, J.J. Lagowski, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 113-114.
- [77] R.C. Burns, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2627-2632.
- [78] P.D.C. Dietzel, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2001**, 2208-2209.
- [79] A.-V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehring, J.P.P. Ramalho, A.H. Romero, M. Parinello, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 128-132.
- [80] S. Krämer, M. Mehring, A.-V. Mudring, M. Jansen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4922-4926.
- [81] P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276-281.
- [82] C.E. Moore, *Atomic Energy Levels, Vol. 1-3*, National Bureau of Standards, Washington, 1971.
- [83] J.D. Corbett, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 670-690.
- [84] K.M. Mackay, R.A. Mackay, W. Henderson, *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*, Cheltenham: Stanley Thornes (Publishers) Ltd, 2000, p. 27-28.
- [85] W. Schlenk, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2840.

- [86] R. Eger, H. Mattausch, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 48-51.
- [87] K. Fischer, *Angew. Chem.* **1935**, *48*, 394-396.
- [88] Firma Stoe & Cie, Software-Paket Stoe Stadi P, Darmstadt 1999.
- [89] JCDPS-ICDD, USA, PCPDFWIN 1.22; www.icdd.com.
- [90] A.N. Fitch, *J Res. Natl. Inst. Stan.* **2004**, *109*, 133-142.
- [91] *Homepage of ESRF*, <http://www.esrf.fr>.
- [92] D.E. Cox, *Powder Diffraction in Handbook of Synchrotron Radiation, Vol. 3*, G. S. Brown, D. E. Moncton (Eds.), Amsterdam: Elsevier, 1991.
- [93] H.M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151-152.
- [94] H.M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65-71.
- [95] A. LeBail, H. Duroy, J.L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447-452.
- [96] H. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF Version Juli 2001, CEA/Saclay, France, 2001.
- [97] A.C. Larson, R.B. von Dreele, GSAS, General Structure Analysis System, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA, 2002.
- [98] V. Petricek, M. Dusek, Jana2000, Version 21/10/2003. The Crystallographic Computing System. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000.
- [99] G. Bergerhoff, M. Berndt, K. Brandenburg, *J Res. Natl. Inst. Stan.* **1996**, *101*, 221-225.
- [100] E. Dowty, Programm zur Visualisierung von Kristallstrukturen, V. 5.0, Kingstport, TN, 1999.
- [101] Bruker AXS, Programmpaket SMART, Madison, USA, 1998.
- [102] G.M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Bruker AXS, Inc. Madison, USA, 1997.
- [103] G.M. Sheldrick, SHELXTL Version 6.12, Programme zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Bruker AXS, Inc. Madison, USA, 2001.
- [104] L.J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **1958**, *13*, 1-9.
- [105] J.P. Suchet, *Electrical Conduction in Solid Materials in International Series of Monographs in the Science of the Solid State*, B. R. Pamplin (Ed.), Oxford: Pergamon Press, 1975.
- [106] S. Hatscher, H. Schilder, H. Lueken, W. Urland, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 497-511.
- [107] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 1999, S. 426.
- [108] W.N. Ashcroft, D.N. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Winston, Philadelphia, 1976, S. 649.
- [109] S.C. Sevov, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1895-1901.
- [110] Microcalc Software Inc., Microcalc Origin, Version 6.12 DE, Northampton, 2000.

- [111] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- [112] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133-A1138.
- [113] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060-3083.
- [114] R.W. Tank, O. Jepsen, A. Burkhardt, O.K. Andersen, Programm LMTO-TB-ASA, Version 4.7, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Deutschland 1998.
- [115] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 1968, S. 4.
- [116] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3528-3537.
- [117] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH Publishers, Inc., New York, 1988.
- [118] R. Dronskowski, P.E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8617-8624.
- [119] A. Savin, R. Nesper, S. Wengert, T.F. Fässler, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1892-1918.
- [120] C. Gatti, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 399-457.
- [121] A. Savin, A.D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß, H.G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421-424.
- [122] A.D. Becke, K.E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397-5403.
- [123] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O.K. Anderson, H. Preuß, H.G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 186-188.
- [124] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683-686.
- [125] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 52-63.
- [126] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7-16.
- [127] R. Hübendahl, Map4, Programm zur Berechnung von Madelung Energien, Leigestern 1993.
- [128] J.D. Corbett, E.-A. Leon-Escamilla, *J. Alloys Compd.* **2003**, *356-357*, 59-64.
- [129] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Vol. 2, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978, S. 953-954.
- [130] E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, *Z. Elektrochem.* **1934**, *40*, 588-593.
- [131] A. Helms, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *242*, 33-40.
- [132] K.-R. Tsai, P.M. Harris, E.N. Lassetre, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 338-344.
- [133] L.K. Kukihara, G.M. Chow, P.E. Schoen, *Nanostructured Materials* **1995**, *5*, 607.
- [134] P. Villars, Pauling File, Inorganic Materials Database and Design System 1.0, Tokyo (Japan) and Vitznau (Switzerland) 2002.
- [135] J.C. Schön, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1183-1185.
- [136] L.C. Allen, J.K. Burdett, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2157.
- [137] P. Villars, in *Intermetallic Compounds Principles and Practice*, Vol. 1, J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (Eds.), Chichester: John Wiley & Sons, 1994, S. 227-275.

- [138] A.R. Miedema, F.R. de Boer, P.F. de Chatel, *J. Phys. F* **1973**, *3*, 1558-1576.
- [139] A.R. Miedema, *J. Less-Common Met.* **1973**, *32*, 117-136.
- [140] F.R. de Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen, in *Cohesion in Metals, Transition Metal Alloys, Vol. 1*, F. R. de Boer, D. G. Pettifor (Eds.), Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1988.
- [141] W. Bronger, B. Nacken, K. Ploog, *J. Less-Common Met.* **1975**, *43*, 143-146.
- [142] C.P. Nash, F.M. Boyden, L.D. Whittig, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6203-6204.
- [143] W. Bronger, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *319*, 58-81.
- [144] O.J. Loebich, C.J. Raub, *J. Less-Common Met.* **1980**, *70*, P47-P55.
- [145] W. Bronger, G. Klessen, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1985**, *109*, L1-L2.
- [146] K.-J. Range, F. Rau, U. Klement, *Acta Crystallogr. C* **1989**, *45*, 1069-1070.
- [147] J.B. Hannon, M. Giesen, C. Klinker, G. Schulze Icking-Konert, D. Stapel, H. Ibach, J.E. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1094-1097.
- [148] S. More, A.P. Seitsonen, W. Berndt, A.M. Bradshaw, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 075406.
- [149] M. Jansen, A.-V. Mudring, *Diploma Thesis*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, 1995.
- [150] G.M. Sheldrick, SADABS 2.10, Programm zur Absorptionskorrektur, BRUKER AXS, Inc. Madison, USA, 2001.
- [151] J.M. Leger, J. Haines, A. Atouf, O. Schulte, S. Hull, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 13247-13256.
- [152] A. Grzechnik, A. Vegas, K. Syassen, I. Loa, M. Hanfland, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 603-611.
- [153] A. Vegas, A. Grzechnik, K. Syassen, I. Loa, M. Hanfland, M. Jansen, *Acta Crystallogr. B* **2001**, *57*, 151-156.
- [154] A. Vegas, A. Grzechnik, M. Hanfland, C. Mühle, M. Jansen, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1077-1081.
- [155] K. Stöwe, S. Appel, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2849-2854.
- [156] A. Bergmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *231*, 269-280.
- [157] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *241*, 281-304.
- [158] P. Böttcher, *J. Less-Common Met.* **1980**, *76*, 271-277.
- [159] K. Stöwe, *Z. Kristallogr.* **2004**, *219*, 359-369.
- [160] U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **2003**, *5*, 1629-1642.
- [161] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8800-8802.
- [162] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3399.
- [163] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
- [164] R. Pardon, J. Gräfenstein, G. Stollhoff, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 10556-10567.

- [165] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, 1996.
- [166] H. Schulz, K. Ritapal, W. Bronger, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 357, 299-313.
- [167] H.E. Swanson, E. Tatge, *J Res. Natl. Inst. Stan.* **1951**, 46, 318-327.
- [168] K. Krogmann, H.-D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, 358, 67-81.
- [169] K. Krogmann, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 10-17.
- [170] F. Laves, H.J. Wallbaum, *Z. Angew. Miner.* **1941**, 17-46.
- [171] N. Schönberg, *Acta Metall.* **1954**, 2, 427-432.
- [172] J.P. Jan, S.B. Woods, A. Kjekshus, W.B. Pearson, *Can. J. Phys.* **1963**, 41, 2252-2266.
- [173] N.N. Zhuravlev, A.A. Stepanova, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1962**, 7, 241-242.
- [174] J.D. Martin, J.D. Corbett, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 234-236.
- [175] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces : A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, Wiley-VCH, New York, 1989.
- [176] J.G. Cook, M.J. Laubitz, *Can. J. Phys.* **1978**, 56, 161-174.
- [177] A.N. Guthrie, L.T. Bourland, *Phys. Rev.* **1931**, 37, 303-308.
- [178] J.M. Moreau, D. Paccard, D. Gignoux, *Acta Crystallogr. B* **1974**, 30, 2122-2126.
- [179] F.C. Frank, J.S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 184-190.
- [180] A. Palenzona, P. Manfrinetti, *J. Less-Common Met.* **1982**, 85, 307-312.
- [181] A. Palenzona, *J. Less-Common Met.* **1981**, 78, P49-P53.
- [182] F. Merlo, M.L. Fornasini, *Rev. Chim. Min.* **1984**, 21, 273-281.
- [183] M.L. Fornasini, F. Merlo, M. Pani, *Rev. Chim. Min.* **1985**, 22, 791-798.
- [184] G. Bruzzone, M. Ferretti, F. Merlo, *J. Less-Common Met.* **1987**, 128, 259-264.
- [185] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79-83.
- [186] L.W. Finger, D.E. Cox, A.P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892-900.
- [187] P.W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 281-289.
- [188] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, *Acta Crystallogr. B* **1969**, 25, 925-946.
- [189] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751-767.
- [190] E. Rengade, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1909**, 148, 1199-1202.
- [191] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 395, 301-319.
- [192] A. Simon, E. Westerbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 187-198.
- [193] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 5-16.
- [194] A. Simon, *Struct. Bonding (Berlin)* **1979**, 36, 81-127.
- [195] A. Simon, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 163, 253-270.
- [196] U. Steinbrenner, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 228-232.
- [197] O. Reckeweg, F.J. DiSalvo, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 575-584.
- [198] O. Seeger, *Dissertation*, Tübingen Universität, 1994.

- [199] E. Warkentin, H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 459, 187-200.
- [200] P.M. de Wolff, *Acta Crystallogr. A* **1981**, 37, 625-636.
- [201] S. van Smaalen, *Cryst. Rev.* **1995**, 4, 79-202.
- [202] R. Tamazyan, S. van Smaalen, I.G. Vasilyeva, H. Arnold, *Acta Crystallogr. B* **2003**, 59, 709-719.
- [203] G.J. Snyder, A. Simon, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 713-715.
- [204] W. Bronger, R. Kniep, M. Kohout, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 117-121.
- [205] N. Neumann, D. Seiger, H.-J. Schanz, G. Mohr, F. Ibrom, H. Lueken, *J. Less-Common Met.* **1991**, 167, 345-352.
- [206] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *ESCA Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, Uppsala: Almqvist&Wiksell's Boktryckeri AB, 1967, S. 76-150.
- [207] W.E. Moddeman, J.R. Blackburn, G. Kumar, K.A. Morgan, R.B. Albridge, M.M. Jones, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1715-1717.
- [208] W.M. Riggs, *X-Ray photoelectron spectroscopy of platinum compounds* in *Electron Spectroscopy*, D. A. Shirley (Ed.), Amsterdam, London: North-Holland Publishing Company, 1972, S. 713-718.
- [209] D. Cahen, J.E. Lester, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, 18, 108-111.
- [210] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. B* **1932**, 16, 195-205.
- [211] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1-48.
- [212] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 329-341.
- [213] W. Klemm, in *Festkörperchemie, Vol. 3*, F. Sauter (Ed.), Braunschweig: Vieweg, 1963, S. 233-251.
- [214] E. Mooser, W.B. Pearson, *Phys. Rev.* **1956**, 101, 1608-1609.
- [215] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742-760.
- [216] H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 44-63.
- [217] J.D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383-397.
- [218] R. Nesper, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 805-834.
- [219] J.D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, 87, 157-193.
- [220] J.D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 682-704.
- [221] D.A. Hansen, J.F. Smith, *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 836-845.
- [222] Z.-C. Dong, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3429-3435.
- [223] Z.-C. Dong, J.D. Corbett, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1073-1076.
- [224] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1-66.

- [225] Z.-C. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11299-11303.
- [226] Z.-C. Dong, J.D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2301-2306.
- [227] D. Huang, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5881-5886.
- [228] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.* **1992**, *198*, 281-282.
- [229] Z.-C. Dong, J.D. Corbett, *J. Cluster Sci.* **1995**, *6*, 187-201.
- [230] Z.-C. Dong, J.D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6447-6455.
- [231] P.F. Jackson, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 60-61.
- [232] G. Ciani, G. D'Alfonso, M. Freni, P. Romiti, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 705-706.
- [233] R.B. King, D.H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *23*, 7834-7840.
- [234] N. Wiberg, T. Blank, A. Purath, G. Stöber, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2745-2748.
- [235] L.J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2771-2774.
- [236] B.E. Eichler, N.J. Hardman, P.P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 391-393.
- [237] B.E. Eichler, P.P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 818-819.
- [238] S. Bobev, S.C. Sevov, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4274-4276.
- [239] D.M.P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311-319.
- [240] E. Clementi, C.L. Raimondi, W.P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1300-1307.
- [241] A. Simon, H.-J. Deiseroth, *Rev. Chim. Min.* **1976**, *13*, 98-112.
- [242] P.S. Bagus, Y.S. Lee, K.S. Pitzer, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *33*, 408-411.
- [243] M. Seth, M. Dolg, P. Fulde, P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6597-6598.
- [244] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833-1840.
- [245] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1841-1846.
- [246] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [247] R.Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397-1412.
- [248] R.Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 2474-2480.

0	0	2	2	-1	-1	-2.2	0.0	16.8	<
0	0	2	2	0	-1	17.4	0.0	14.1	<
0	0	2	3	-1	-1	11.9	0.0	19.4	<
0	2	2	0	0	-1	183.7	176.8	15.2	o
0	2	2	0	0	0	50971.7	47541.6	39.6	o
0	2	2	0	0	1	457.5	423.5	16.9	o
0	2	2	1	-1	-1	9.2	0.0	10.5	<
0	2	2	1	-1	0	307.5	308.5	10.5	o
0	2	2	1	-1	1	10.3	0.0	11.4	<
0	2	2	1	0	-2	-5.7	0.0	13.5	<
0	2	2	1	0	-1	244.9	242.1	7.5	o
0	2	2	1	0	0	372.6	366.3	7.9	o
0	2	2	1	0	1	12.8	0.1	18.0	<
0	2	2	1	1	-3	-0.6	0.0	18.8	<
0	2	2	1	1	-2	1.2	0.0	19.2	<
0	2	2	1	1	-1	6.3	0.0	10.6	<
0	2	2	1	1	0	7.3	0.0	25.8	<
0	2	2	1	1	1	-8.4	0.0	27.5	<
0	2	2	2	-1	-1	-0.3	0.0	14.5	<
0	2	2	2	-1	0	7.6	0.0	14.9	<
0	2	2	2	0	-1	44.8	0.0	15.0	<
0	2	2	3	-1	-1	17.9	0.0	15.4	<
2	2	2	-1	-1	-1	8.9	0.0	35.7	<
2	2	2	0	-1	-1	3.9	0.0	21.9	<
2	2	2	0	0	-1	140.3	134.2	10.8	o
2	2	2	0	0	0	37392.8	35598.2	37.5	o
2	2	2	1	-1	-1	4.1	0.0	10.6	<
2	2	2	1	0	-2	3.0	0.0	14.9	<
2	2	2	1	0	-1	253.2	238.2	8.1	o
2	2	2	1	0	0	348.7	332.3	12.4	o
2	2	2	1	1	-3	1.4	0.0	21.3	<
2	2	2	1	1	-2	26.5	0.0	21.7	<
2	2	2	1	1	-1	6.8	0.0	12.6	<
2	2	2	1	1	0	1.8	0.1	32.7	<
2	2	2	1	1	1	42.2	0.0	59.3	<
2	2	2	2	-1	-1	2.2	0.0	22.0	<
2	2	2	2	0	-1	13.7	0.0	16.8	<
2	2	2	3	-1	-1	17.4	0.0	25.0	<
1	1	3	-3	1	1	6.1	0.0	24.0	<
1	1	3	-2	1	0	7.2	0.0	15.5	<
1	1	3	-2	1	1	-12.5	0.0	23.0	<
1	1	3	-1	-1	-1	13.5	0.0	20.3	<
1	1	3	-1	0	-1	10.6	0.0	14.0	<
1	1	3	-1	0	0	267.7	279.0	10.2	o
1	1	3	-1	1	-1	5.3	0.0	7.6	<
1	1	3	-1	1	0	87.1	78.0	7.9	o
1	1	3	-1	1	1	5.2	0.1	11.9	<
1	1	3	-1	2	-1	8.3	0.0	16.8	<
1	1	3	-1	2	0	3.6	0.1	17.5	<
1	1	3	-1	3	-1	4.3	0.0	19.6	<
1	1	3	0	-1	-1	24.1	0.0	19.9	<
1	1	3	0	0	-1	456.2	461.7	7.3	o
1	1	3	0	0	0	12985.7	12782.1	15.4	o
1	1	3	0	1	-2	8.5	0.0	15.8	<
1	1	3	0	1	-1	163.1	156.9	7.7	o
1	1	3	0	1	0	50.3	32.7	8.5	o
1	1	3	0	1	1	19.7	0.1	30.3	<
1	1	3	0	2	-1	5.0	0.0	16.9	<
1	1	3	1	-1	-1	6.8	0.0	10.3	<
1	1	3	1	0	-2	4.6	0.0	15.9	<
1	1	3	1	0	-1	291.6	274.8	7.8	o
1	1	3	1	0	0	99.3	79.7	12.4	o
1	1	3	1	1	-3	6.1	0.0	14.4	<
1	1	3	1	1	-2	55.6	0.0	16.0	<
1	1	3	1	1	-1	4.9	0.0	8.1	<
1	1	3	1	1	0	14.8	0.1	20.3	<
1	1	3	1	1	1	7.9	0.0	37.1	<
1	1	3	2	-1	-1	-6.2	0.0	19.6	<
1	1	3	2	0	-1	4.2	0.0	15.7	<
1	1	3	3	-1	-1	3.2	0.0	22.3	<
1	3	3	-1	-1	-1	-2.7	0.0	20.2	<
1	3	3	-1	-1	0	50.2	0.0	22.0	<
1	3	3	-1	-1	1	8.8	0.0	12.4	<
1	3	3	-1	-1	2	10.4	0.0	27.2	<
1	3	3	0	-2	1	9.6	0.0	16.7	<
1	3	3	0	-1	-1	8.8	0.0	16.8	<
1	3	3	0	-1	0	304.1	284.8	8.5	o
1	3	3	0	-1	1	70.1	56.1	9.4	o
1	3	3	0	-1	2	16.1	0.1	23.2	<
1	3	3	0	0	-1	472.0	433.3	11.6	o
1	3	3	0	0	0	7336.7	7170.4	14.2	o
1	3	3	0	0	1	18.4	8.1	14.0	<
1	3	3	1	-3	1	2.3	0.0	16.4	<
1	3	3	1	-2	0	11.6	0.0	15.7	<
1	3	3	1	-2	1	-0.1	0.0	17.3	<
1	3	3	1	-1	-1	4.5	0.0	8.0	<
1	3	3	1	-1	0	116.2	103.1	8.6	o
1	3	3	1	-1	1	10.7	0.0	9.6	<
1	3	3	1	0	-2	-3.1	0.0	14.5	<
1	3	3	1	0	-1	192.2	178.0	8.5	o
1	3	3	1	0	0	40.5	25.6	9.2	o
1	3	3	1	0	1	11.9	0.1	22.9	<
1	3	3	1	1	-3	8.8	0.0	20.9	<
1	3	3	1	1	-2	56.5	0.0	23.1	<
1	3	3	1	1	-1	8.4	0.0	13.1	<
1	3	3	1	1	0	11.2	0.1	35.1	<
1	3	3	2	-1	-1	7.4	0.0	17.7	<
1	3	3	2	-1	0	20.1	0.0	17.8	<
1	3	3	2	0	-1	6.0	0.0	17.8	<
1	3	3	3	-1	-1	5.8	0.0	19.0	<
3	3	3	-1	-1	-1	-16.6	0.0	45.5	<
3	3	3	0	-1	-1	-4.6	0.0	26.4	<
3	3	3	0	0	-1	299.3	277.9	12.8	o
3	3	3	0	0	0	4291.2	4278.8	27.5	o
3	3	3	1	-1	-1	9.4	0.0	12.8	<
3	3	3	1	0	-2	4.4	0.0	17.0	<
3	3	3	1	0	-1	81.8	72.8	10.1	o

3	3	3	1	0	0	24.3	7.3	18.2	<
3	3	3	1	1	-3	-14.8	0.0	24.7	<
3	3	3	1	1	-2	22.3	0.0	27.7	<
3	3	3	2	-1	-1	5.7	0.0	26.2	<
0	0	4	-1	1	1	11.5	0.2	25.6	<
0	0	4	0	0	0	26604.0	27341.3	35.4	o
0	0	4	0	1	0	263.7	266.6	12.5	o
0	0	4	0	1	1	17.3	0.1	27.9	<
0	0	4	1	-1	-1	-0.4	0.1	20.3	<
0	0	4	1	0	-1	109.9	107.5	10.8	o
0	0	4	1	0	0	196.6	185.0	11.3	o
0	0	4	1	1	-1	7.7	0.0	11.6	<
0	0	4	1	1	0	4.3	0.0	18.1	<
0	0	4	1	1	1	11.5	0.0	31.0	<
0	0	4	2	-1	-1	-4.5	0.0	19.7	<
0	0	4	2	0	-1	9.4	0.0	16.3	<
0	0	4	3	-1	-1	54.0	0.0	20.6	<
0	2	4	-1	1	-1	9.3	0.0	11.6	<
0	2	4	-1	1	0	185.8	184.7	12.7	o
0	2	4	-1	1	1	12.9	0.2	14.0	<
0	2	4	-1	2	-1	8.6	0.0	17.0	<
0	2	4	-1	2	0	12.1	0.0	18.4	<
0	2	4	-1	3	-1	1.9	0.0	18.8	<
0	2	4	0	0	-1	60.5	54.9	10.9	o
0	2	4	0	0	0	21207.3	21372.6	17.8	o
0	2	4	0	0	1	238.7	243.7	13.9	o
0	2	4	0	1	-2	7.7	0.0	15.4	<
0	2	4	0	1	-1	129.4	115.8	8.3	o
0	2	4	0	1	0	214.7	214.2	9.3	o
0	2	4	0	1	1	9.2	0.1	25.1	<
0	2	4	0	2	-1	13.5	0.0	19.4	<
0	2	4	1	-1	-1	1.7	0.0	11.1	<
0	2	4	1	-1	0	130.2	119.8	13.2	o
0	2	4	1	-1	1	2.5	0.0	13.7	<
0	2	4	1	0	-2	2.8	0.0	14.8	<
0	2	4	1	0	-1	95.1	85.7	8.4	o
0	2	4	1	0	0	189.8	180.8	9.1	o
0	2	4	1	0	1	6.1	0.1	21.2	<
0	2	4	1	1	-3	5.7	0.0	14.1	<
0	2	4	1	1	-2	43.6	0.0	16.2	<
0	2	4	1	1	-1	4.4	0.0	8.8	<
0	2	4	1	1	0	2.4	0.0	21.1	<
0	2	4	2	-1	-1	-5.3	0.0	15.8	<
0	2	4	2	-1	0	5.7	0.0	19.1	<
0	2	4	2	0	-1	17.3	0.0	16.9	<
0	2	4	3	-1	-1	21.7	0.0	16.8	<
2	2	4	-3	1	1	11.0	0.0	26.3	<
2	2	4	-2	1	0	5.5	0.0	17.9	<
2	2	4	-2	1	1	5.5	0.0	27.7	<
2	2	4	-1	-1	-1	5.0	0.0	21.0	<
2	2	4	-1	0	-1	6.6	0.0	17.0	<
2	2	4	-1	0	0	79.3	67.7	11.9	o
2	2	4	-1	1	-1	4.4	0.0	9.1	<
2	2	4	-1	1	0	155.4	149.2	9.8	o
2	2	4	-1	1	1	8.4	0.1	46.7	<
2	2	4	-1	2	-1	12.4	0.0	19.2	<
2	2	4	0	-1	-1	28.5	0.1	25.0	<
2	2	4	0	0	-1	59.4	44.7	8.6	o
2	2	4	0	0	0	17015.5	16920.0	18.6	o
2	2	4	0	1	-2	13.6	0.0	16.5	<
2	2	4	0	1	-1	131.3	120.8	9.2	o
2	2	4	0	1	0	192.6	197.7	10.6	o
2	2	4	0	2	-1	16.6	0.0	20.4	<
2	2	4	1	-1	-1	3.6	0.0	12.5	<
2	2	4	1	0	-2	5.6	0.0	17.0	<
2	2	4	1	0	-1	98.9	96.5	9.1	o
2	2	4	1	0	0	170.3	171.9	14.4	o
2	2	4	1	1	-3	6.8	0.0	19.0	<
2	2	4	1	1	-2	2.2	0.0	17.5	<
2	2	4	1	1	-1	10.3	0.0	10.1	<
2	2	4	2	-1	-1	3.3	0.0	25.5	<
2	2	4	2	0	-1	5.5	0.0	18.5	<
2	2	4	3	-1	-1	11.9	0.0	27.1	<
0	4	4	0	0	-1	19.9	17.3	19.8	<
0	4	4	0	0	0	10101.0	10879.4	23.8	o
0	4	4	1	-1	-1	6.8	0.0	13.0	<
0	4	4	1	-1	0	85.7	83.6	15.5	o
0	4	4	1	0	-2	7.9	0.0	17.2	<
0	4	4	1	0	-1	54.0	46.4	9.4	o
0	4	4	1	1	-3	-5.1	0.0	22.0	<
0	4	4	1	1	-2	-9.4	0.0	24.1	<
0	4	4	1	1	-1	10.0	0.0	15.0	<
0	4	4	2	-1	-1	1.9	0.0	18.4	<
0	4	4	2	0	-1	7.6	0.0	19.9	<
2	4	4	-1	-1	-1	0.7	0.0	23.7	<
2	4	4	-1	-1	0	-0.4	0.0	26.3	<
2	4	4	-1	-1	1	6.1	0.1	14.3	<
2	4	4	0	-2	1	13.3	0.0	22.3	<
2	4	4	0	-1	-1	7.2	0.1	18.8	<
2	4	4	0	-1	0	38.5	25.5	9.9	o
2	4	4	0	0	-1	21.9	14.7	13.6	<
2	4	4	0	0	0	8092.2	8802.1	34.0	o
2	4	4	1	-3	1	9.3	0.0	27.2	<
2	4	4	1	-2	0	12.7	0.0	20.1	<
2	4	4	1	-1	-1	5.2	0.0	9.8	<
2	4	4	1	0	-2	12.0	0.0	17.5	<
2	4	4	1	0	-1	56.9	53.1	10.8	o
2	4	4	1	1	-3	7.0	0.0	26.3	<
2	4	4	1	1	-2	-1.3	0.0	27.6	<
2	4	4	2	-1	-1	-0.4	0.0	30.7	<
4	4	4	-1	-1	-1	14.3	0.0	61.3	<
4	4	4	0	-1	-1	14.0	0.1	37.3	<
1	1	5	-2	1	0	15.2	0.0	19.0	<
1	1	5	-1	-1	-1	6.5	0.0	21.0	<
1	1	5	-1	0	-1	-1.1	0.0	16.7	<
1	1	5	-1	0	0	126.5	123.0	12.6	o
1	1	5	-1	1	-1	8.7	0.1	9.2	<

1	1	5	-1	1	0	23.7	19.2	9.9	<
1	1	5	-1	2	-1	6.4	0.0	20.9	<
1	1	5	0	-1	-1	10.3	0.0	21.2	<
1	1	5	0	0	-1	305.8	274.8	8.6	o
1	1	5	0	0	0	4218.7	4279.0	14.2	o
1	1	5	0	1	-2	8.9	0.0	16.6	<
1	1	5	0	1	-1	73.8	75.1	9.2	o
1	1	5	0	1	0	21.9	7.1	12.8	<
1	1	5	1	-1	-1	-2.0	0.1	11.6	<
1	1	5	1	0	-2	7.5	0.0	15.4	<
1	1	5	1	0	-1	203.3	183.7	9.2	o
1	1	5	1	0	0	53.3	42.1	14.3	o
1	1	5	1	1	-3	3.3	0.0	17.1	<
1	1	5	1	1	-2	6.2	0.0	17.1	<
1	1	5	1	1	-1	12.9	0.0	9.8	<
1	1	5	2	-1	-1	9.4	0.0	23.1	<
1	1	5	2	0	-1	6.1	0.0	18.2	<
1	1	5	3	-1	-1	8.3	0.0	24.6	<
1	3	5	-2	1	0	6.5	0.0	19.6	<
1	3	5	-1	-1	-1	13.0	0.0	16.3	<
1	3	5	-1	-1	0	-17.3	0.0	18.2	<
1	3	5	-1	-1	1	8.6	0.1	10.8	<
1	3	5	-1	0	-1	10.4	0.0	17.7	<
1	3	5	-1	0	0	127.3	129.1	9.8	o
1	3	5	-1	1	-1	8.6	0.0	9.8	<
1	3	5	0	-2	1	14.2	0.0	19.5	<
1	3	5	0	-1	-1	15.1	0.1	18.2	<
1	3	5	0	-1	0	191.2	184.6	9.7	o
1	3	5	0	0	-1	288.3	260.4	9.5	o
1	3	5	0	0	0	2417.0	2632.1	10.8	o
1	3	5	0	1	-2	13.8	0.0	19.7	<
1	3	5	0	1	-1	89.3	85.1	10.5	o
1	3	5	1	-3	1	18.9	0.0	18.7	<
1	3	5	1	-2	0	5.7	0.0	17.9	<
1	3	5	1	-1	-1	10.4	0.0	9.4	<
1	3	5	1	-1	0	90.5	81.9	10.2	o
1	3	5	1	0	-2	8.9	0.0	17.5	<
1	3	5	1	0	-1	134.6	126.1	10.0	o
1	3	5	1	1	-3	2.2	0.0	17.0	<
1	3	5	1	1	-2	6.2	0.0	21.4	<
1	3	5	2	-1	-1	14.3	0.0	19.0	<
3	3	5	-1	-1	-1	7.1	0.0	29.8	<
3	3	5	-1	0	-1	12.6	0.0	21.6	<
3	3	5	-1	0	0	123.9	128.7	18.6	o
3	3	5	0	-1	-1	16.6	0.1	33.9	<
3	3	5	0	0	-1	182.5	176.9	10.7	o
3	3	5	0	1	-2	11.3	0.0	20.2	<
3	3	5	1	-1	-1	6.8	0.0	14.8	<
3	3	5	1	0	-2	11.3	0.0	20.5	<
3	3	5	1	1	-3	17.4	0.0	20.5	<
1	5	5	-1	-1	-1	10.4	0.0	30.6	<
1	5	5	0	-1	-1	15.5	0.1	20.5	<
1	5	5	1	0	-2	14.3	0.0	20.6	<
1	5	5	1	1	-3	15.5	0.0	26.8	<
3	5	5	-1	-1	-1	14.6	0.0	30.7	<
0	0	6	0	0	0	8530.8	8802.4	80.1	o
0	0	6	1	-1	-1	11.9	0.2	23.6	<
0	0	6	1	0	-1	29.6	26.9	13.1	<
0	0	6	2	-1	-1	8.4	0.0	24.2	<
0	0	6	2	0	-1	19.1	0.0	19.5	<
0	0	6	3	-1	-1	4.6	0.0	25.5	<
0	2	6	-1	1	-1	3.5	0.1	49.1	<
0	2	6	0	0	-1	15.9	13.1	13.7	<
0	2	6	0	1	-2	5.0	0.0	18.8	<
0	2	6	1	-1	-1	3.7	0.1	12.8	<
0	2	6	1	-1	0	35.8	34.0	15.3	<
0	2	6	1	0	-2	10.2	0.1	17.9	<
0	2	6	1	0	-1	29.7	22.6	10.0	<
0	2	6	1	1	-3	3.4	0.0	18.4	<
0	2	6	1	1	-2	9.9	0.0	21.2	<
0	2	6	2	-1	-1	13.4	0.0	18.7	<
0	2	6	3	-1	-1	6.4	0.0	20.9	<
2	2	6	-1	-1	-1	1.8	0.0	24.0	<
2	2	6	-1	0	-1	5.9	0.0	19.4	<
2	2	6	0	-1	-1	2.0	0.1	28.8	<
2	2	6	0	0	-1	22.0	11.2	10.4	<
2	2	6	0	1	-2	6.0	0.0	35.3	<
2	2	6	1	-1	-1	7.4	0.1	13.7	<
2	2	6	1	0	-2	-0.9	0.0	18.5	<
2	2	6	1	1	-3	0.3	0.0	20.2	<
2	2	6	2	-1	-1	22.6	0.0	48.1	<
0	4	6	0	1	-2	0.3	0.0	52.6	<
0	4	6	1	0	-2	3.1	0.1	21.4	<
0	4	6	1	1	-3	16.7	0.0	18.9	<
2	4	6	-1	-1	-1	5.7	0.0	22.2	<
2	4	6	0	-1	-1	17.9	0.1	22.3	<

Tabelle A.7 Beobachtete (F_o) und berechnete (F_c) Strukturaktoren für Cs_3Tl_8O .

h	k	l	F_o	F_c	s	h	k	l	F_o	F_c	s	h	k	l	F_o	F_c	s	h	k	l	F_o	F_c	s
-1	2	0	295	254	6	-6	7	2	83	78	5	-7	7	4	421	432	11	-5	7	6	107	103	7
0	3	0	529	501	12	-3	7	2	383	390	9	-4	7	4	506	508	11	-2	7	6	143	141	5
-2	4	0	394	384	8	0	7	2	183	184	7	-1	7	4	79	72	6	1	7	6	136	145	7
-4	5	0	706	727	16	3	7	2	111	104	6	2	7	4	440	443	13	4	7	6	135	137	6
-1	5	0	982	990	23	-11	8	2	0	4	1	5	7	4	104	103	6	-10	8	6	240	242	7
-3	6	0	143	145	5	-8	8	2	167	181	7	-12	8	4	33	2	33	-7	8	6	259	266	7
0	6	0	358	374	9	-5	8	2	63	68	18	-9	8	4	104	104	7	-4	8	6	89	98	6
-5	7	0	382	406	9	-2	8	2	134	139	5	-6	8	4	121	114	5	-1	8	6	397	406	11
-2	7	0	160	161	5	1	8	2	21	7	21	-3	8	4	67	59	12	2	8	6	103	95	16
0	7	8	311	304	14	3	7	8	122	123	8	-11	8	8	234	214	10	-8	8	8	0	15	1
1	8	8	270	276	7	9	8	8	44	50	13	10	9	8	43	40	20	9	8	8	335	347	10

7 19 5 46 50 2	9 5 6 30 27 3	6 26 6 18 12 7	2 16 7 123 133 1	6 8 8 104 106 1
1 9 8 171 172 2	3 21 8 15 19 10	3 7 9 42 39 2	0 22 9 194 178 5	4 12 10 62 63 2
3 9 8 70 68 1	5 21 8 58 58 2	5 7 9 124 127 2	2 22 9 45 44 3	1 13 10 30 26 4
5 9 8 148 150 2	0 22 8 99 87 3	0 8 9 62 62 2	4 22 9 104 104 2	3 13 10 47 43 3
7 9 8 0 0 1	2 22 8 140 144 2	2 8 9 79 87 1	1 23 9 152 148 2	0 14 10 0 9 1
0 10 8 123 122 3	4 22 8 72 69 2	4 8 9 42 40 2	3 23 9 88 90 2	2 14 10 36 41 3
2 10 8 118 119 1	1 23 8 25 10 4	6 8 9 40 41 3	0 24 9 39 35 6	4 14 10 0 15 1
4 10 8 87 91 1	3 23 8 54 56 2	1 9 9 54 51 2	2 24 9 30 37 4	1 15 10 85 86 2
6 10 8 47 50 2	5 23 8 57 51 2	3 9 9 91 93 1	1 25 9 0 4 1	3 15 10 15 16 14
1 11 8 292 283 3	0 24 8 177 167 3	5 9 9 13 16 12	0 26 9 61 49 4	0 16 10 209 203 6
3 11 8 192 191 2	2 24 8 25 31 5	0 10 9 83 89 5	2 26 9 20 1 8	2 16 10 59 59 2
5 11 8 191 198 2	4 24 8 107 105 2	2 10 9 166 171 2	0 0 10 431 439 10	1 17 10 34 29 4
7 11 8 57 56 2	1 25 8 59 58 2	4 10 9 70 71 1	2 0 10 166 169 3	3 17 10 0 3 1
0 12 8 244 242 4	3 25 8 19 25 6	6 10 9 65 57 2	4 0 10 289 281 7	0 18 10 101 101 5
2 12 8 21 9 4	0 26 8 97 98 3	1 11 9 93 93 1	1 1 10 159 165 2	2 18 10 110 108 2
4 12 8 150 152 2	2 26 8 114 109 2	3 11 9 120 113 2	3 1 10 74 79 2	1 19 10 212 201 4
6 12 8 5 23 4	4 26 8 66 68 2	5 11 9 28 22 3	5 1 10 132 132 3	0 20 10 208 200 4
1 13 8 49 51 2	1 27 8 203 193 5	0 12 9 63 68 2	0 2 10 32 23 5	2 20 10 84 86 2
3 13 8 90 90 1	3 27 8 135 130 2	2 12 9 67 65 2	2 2 10 9 19 8	1 21 10 26 15 7
5 13 8 0 2 1	0 28 8 165 162 4	4 12 9 42 43 2	4 2 10 24 25 6	0 22 10 99 98 3
7 13 8 74 68 2	2 28 8 26 33 4	6 12 9 39 38 3	1 3 10 106 109 2	1 1 11 113 116 2
0 14 8 118 120 2	1 29 8 56 52 3	1 13 9 26 17 4	3 3 10 65 67 2	3 1 11 64 62 2
2 14 8 56 56 2	0 30 8 158 155 3	3 13 9 39 42 2	5 3 10 89 86 2	0 2 11 58 59 3
4 14 8 75 78 2	2 30 8 115 102 4	5 13 9 50 49 2	0 4 10 111 121 2	2 2 11 23 18 6
6 14 8 45 43 2	1 1 9 9 17 9	0 14 9 51 33 11	2 4 10 0 2 1	1 3 11 66 66 2
1 15 8 51 42 2	3 1 9 57 60 1	2 14 9 152 146 3	4 4 10 76 75 2	3 3 11 76 77 3
3 15 8 131 134 2	5 1 9 58 60 2	4 14 9 15 6 9	1 5 10 12 6 11	0 4 11 108 116 2
5 15 8 49 49 2	7 1 9 50 59 2	6 14 9 44 36 2	3 5 10 34 26 3	2 4 11 104 109 2
7 15 8 89 93 2	0 2 9 200 214 3	1 15 9 165 157 2	5 5 10 21 22 5	1 5 11 75 83 2
0 16 8 69 68 5	2 2 9 44 47 2	3 15 9 186 183 2	0 6 10 15 8 14	3 5 11 50 43 3
2 16 8 307 298 3	4 2 9 126 126 2	5 15 9 51 51 2	2 6 10 0 3 1	0 6 11 17 14 17
4 16 8 75 75 1	6 2 9 54 46 2	0 16 9 92 100 2	4 6 10 0 5 1	2 6 11 84 84 2
6 16 8 114 107 1	1 3 9 159 162 2	2 16 9 67 61 3	1 7 10 122 127 2	1 7 11 131 131 3
1 17 8 78 77 2	3 3 9 88 86 1	4 16 9 64 68 2	3 7 10 166 169 2	3 7 11 144 147 3
3 17 8 110 111 1	5 3 9 124 122 2	1 17 9 74 70 2	5 7 10 30 26 3	0 8 11 33 35 5
5 17 8 16 16 7	7 3 9 17 10 7	3 17 9 37 29 3	0 8 10 135 137 3	2 8 11 13 15 13
0 18 8 165 154 4	0 4 9 148 149 3	5 17 9 62 60 2	2 8 10 322 323 4	1 9 11 57 58 2
2 18 8 115 114 2	2 4 9 130 129 1	0 18 9 88 93 4	4 8 10 113 116 2	0 10 11 0 2 1
4 18 8 105 103 1	4 4 9 105 103 1	2 18 9 22 27 5	1 9 10 75 81 2	2 10 11 37 42 3
6 18 8 58 58 2	6 4 9 57 57 2	4 18 9 55 54 2	3 9 10 111 108 3	1 11 11 51 47 3
1 19 8 261 245 4	1 5 9 82 84 1	1 19 9 38 31 3	5 9 10 17 19 7	0 12 11 93 86 3
3 19 8 241 241 3	3 5 9 117 122 2	3 19 9 6 1 5	0 10 10 87 86 2	2 12 11 73 76 3
5 19 8 115 113 2	5 5 9 9 7 9	5 19 9 45 41 2	2 10 10 66 73 2	1 13 11 50 49 3
0 20 8 35 35 5	0 6 9 76 75 3	0 20 9 33 36 7	4 10 10 53 56 2	0 14 11 123 118 4
2 20 8 213 208 2	2 6 9 119 121 1	2 20 9 11 14 11	1 11 10 179 175 3	
4 20 8 28 32 3	4 6 9 37 32 2	4 20 9 23 18 5	3 11 10 169 167 3	
6 20 8 88 82 2	6 6 9 28 24 3	1 21 9 68 72 2	0 12 10 87 85 4	
1 21 8 59 56 2	1 7 9 132 134 2	3 21 9 19 11 8	2 12 10 188 187 2	

VIII. Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Martin Jansen, danke ich für die gegebene Möglichkeit, diese Arbeit durchführen zu können, für die interessante Themenstellung auf einem faszinierenden Forschungsgebiet, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen sowie seine stets wohlwollende Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt weiterhin:

Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für die Übernahme des Korreferates,

Herrn Dr. Jürgen Nuss für seine hervorragende Betreuung der Minigruppe sowie für die Durchführung der Einkristallröntgenstrukturanalysen und Strukturlösungen,

Herrn Dr. Ulrich Wedig für die theoretischen Rechnungen und für die vielen wertvollen Diskussionen,

Herrn Claus Mühle für die Unterstützung bei zahlreichen Experimenten,

Herrn Dr. Dieter Fischer, Frau Hanne Nuss, Herrn Dr. Jürgen Nuss, Herrn Martin Schulz-Dobrick, Herrn Dr. Ulrich Wedig für die Durchsicht dieser Arbeit,

Frau Eva Brücher für die magnetischen Messungen,

den Herren Priv.-Doz. Dr. Robert E. Dinnebier und Dr. Andy Fitch für die Synchrotronmessungen, Herrn Priv.-Doz. Dr. Robert E. Dinnebier zusätzlich für die wertvollen Ratschläge bei den Strukturverfeinerungen aus den Pulverdiffraktogrammen,

Herrn Roland Eger für die Wasserstoffanalyse einzelner Proben,

Herrn Dr. Dieter Fischer für den Aufbau der Transferschleuse zu dem Photoelektronenspektrometer sowie für die wertvollen Diskussionen,

Herrn Bernd Hinrichsen und Frau Hanne Nuss für viele der Einkristalldatensammlungen,

Herrn Dr. Andreas Hönnerscheid für die allseitige Unterstützung in der Einarbeitungszeit,

Herrn Wolfgang König für die Aufnahme von UV-Vis-Spektren,

Herrn Dr. Mitsuharu Konuma für die Aufnahme von ESCA-Spektren,

Herrn Dr. Christian Oberndorfer und Frau Natalia Sofina für die Anfertigung thermischer Analysen,

Frau Marie-Luise Schreiber für die Elementanalysen,

Frau Gisela Siegle für die Leitfähigkeitsmessungen,

Meinen Laborkollegen, Herrn Dr. Stephan Blöß, Herrn Claus Mühle und Frau Sabine Prill-Diemer, für die freundliche Arbeitsatmosphäre

sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für ihre Hilfsbereitschaft und angenehmes Arbeitsklima.

Ganz besonders möchte ich meinen Eltern und Geschwistern danken, die mich die ganze Zeit unterstützt haben.

Lebenslauf

Name	Andrey Karpov
Geburtstag	5. Juni 1979
Geburtsort	Dzerzhinsk, Gorkovskaja obl, UdSSR (heute Nizhegorodskaja obl, Rußland)
Familienstand	ledig
Schule	
1986 - 1996	Nr. 27, Dzerzhinsk / Rußland
Hochschulstudium	
09/1996 - 01/2002	Studium im Studiengang Diplom-Materialwissenschaft an der Staatlichen-Lomonosow Universität, Moskau, Rußland
11/2000 - 10/2001	Studium an der Universität Stuttgart und Praktikum am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung im Rahmen des Stipendiums des Präsidenten von Russischen Föderation (Betreuer: Prof. Dr. Dr. h.c. M. Jansen)
02/2001 - 01/2002	Anfertigung der Diplomarbeit an der chemischen Fakultät der Lomonosow-Staatlichen Universität, Moskau, Rußland, unter Anleitung von Prof. Dr. P. E. Kazin Thema: <i>Strontiumphosphate mit Apatitstruktur mit Kupferionen in Hexagonalkanälen</i>
Promotion	
seit 02/2002	Anfertigung der Promotionsarbeit am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. M. Jansen Thema: <i>Einfluß relativistischer Effekte auf die Chemie von Platin und Thallium</i>

Publikationen

A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen

Cs₂Pt: A Platinide(-II) exhibiting complete charge separation

Angewandte Chemie - International Edition **2003**, 42, 4818–4821.

A. Karpov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen

Covalently bonded $\frac{1}{\infty}[\text{Pt}]^-$ -chains in BaPt – extension of the Zintl-Klemm concept to anionic transition metals?

Journal of the American Chemical Society **2004**, 126, 14123–14128.

A. Karpov, U. Wedig, M. Jansen

Pt-Dumbbells in Ba₃Pt₂: Interplay of geometric and relativistic effects on Pt–Pt bonding

Zeitschrift für Naturforschung B **2004**, 59, 1387–1394.

A. Karpov, R.E. Dinnebier, U. Wedig, M. Jansen

Dibariumplatinide, (Ba²⁺)₂Pt²⁻·2e⁻, and its relation to the alkaline earth subnitrides

Angewandte Chemie - International Edition **2005**, 44, 770–773.

A. Karpov, M. Jansen

[Tl₈]⁶⁻ in Cs₈Tl₈O – A naked eight-vertex *closo*-deltaeder as a cluster anion

Angewandte Chemie - International Edition **2005**, 44, 7639–7643.

A. Karpov, M. Jansen

A new family of binary layered compounds of platinum with alkali metals (A = K, Rb, Cs)

Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **2006**, 632, 84–90.

A. Karpov, M. Konuma, M. Jansen

An experimental proof for negative oxidation states of platinum: ESCA-measurements on barium platinides

Chemical Communications, accepted.

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

Stuttgart, im Dezember 2005