

**Untersuchung von Druckumwandlungen an  
Oxiden und Fluoriden und Synthese neuer  
Verbindungen**

**Denis Orosel**

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2007



# **Untersuchung von Druckumwandlungen an Oxiden und Fluoriden und Synthese neuer Verbindungen**

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

vorgelegt von  
**Denis Orosel**  
aus Nürnberg

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr. h. c. M.Jansen  
Mitberichter: Prof. Dr. T. Schleid

Tag der Einreichung: 20.12.2006  
Tag der mündlichen Prüfung: 20.04.2007

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart  
2007



## *Danksagung*

Ich danke meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Martin Jansen für die interessante Themenstellung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und für seine stets wohlwollende Unterstützung und Diskussionsbereitschaft.

Weiterhin danke ich

Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid für die Anfertigung des Mitberichtes,

Herrn Dr. Paul Balog und Herrn Frank Falkenberg für die Durchführung der Hochdruckversuche,

Herrn Priv.-Doz. Dr. Robert Dinnebier für die freundliche Unterstützung bei Strukturlösungen und -verfeinerungen,

Dr. Christian Oberndorfer und Herrn Klaus Hertel für die Durchführung der DTA/TG/MS-Messungen,

Herrn Wolfgang König und Frau Marie-Louise Schreiber für Aufnahme der Infrarotspektren und Herrn Armin Schulz für Aufnahme der Ramanspektren,

Frau Marie-Louise Schreiber für die Durchführung der Elementanalysen,

meinen Kollegen Dr. Angelika Epple, Carsten Schmidt, Lars Epple, Dr. Dieter Fischer, Dr. Dragan Pitschke, Hasan Cakmak, Hanne Nuss, Dr. Timo Sörgel, Jasmin Jarcak, Michael Fischer, Kerstin Schunke für den guten wissenschaftlichen Austausch und die schöne gemeinsame Zeit in Stuttgart,

sowie allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilung für das angenehme Arbeitsklima.



*für Ingrid, Julia und meine Eltern*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>3</b>
2.1	Präparative Arbeitsmethoden . . . . .	3
2.1.1	Schutzgastechnik . . . . .	3
2.1.1.1	Schutzgasanlage . . . . .	3
2.1.1.2	Handschuhkasten . . . . .	4
2.1.2	Hochdruck-Apparaturen . . . . .	4
2.1.2.1	Piston-Zylinder-Pressen . . . . .	4
2.1.2.2	BELT-Pressen . . . . .	5
2.1.2.3	Multianvil-Pressen . . . . .	6
2.1.2.4	Diamantstempelzellen . . . . .	8
2.2	Analytische Arbeitsmethoden . . . . .	10
2.2.1	Röntgenbeugung an Pulvern . . . . .	10
2.2.1.1	Labordiffraktometer . . . . .	10
2.2.1.2	Heizguinier . . . . .	10
2.2.1.3	Synchrotronmessungen . . . . .	11
2.2.1.4	Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen aus Pulverdaten . . . . .	12
2.2.2	Neutronenbeugung an Pulvern . . . . .	12
2.2.3	Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	13
2.2.4	Thermische Analyse . . . . .	13
2.2.5	Infrarot-Spektroskopie . . . . .	14
2.2.6	Raman-Spektroskopie . . . . .	14
2.2.7	Magnetische Messungen . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Spezieller Teil</b>	<b>17</b>
3.1	Hochdruckuntersuchungen an Verbindungen mit freiem Elektronenpaar . . . . .	17
3.1.1	Selen(IV)oxid $\text{SeO}_2$ . . . . .	17
3.1.1.1	Hochdruckexperimente und Röntgenbeugung an Pulvern . . . . .	17
3.1.1.2	Ergebnisse der Hochdruckexperimente . . . . .	18
3.1.1.3	Strukturbestimmung . . . . .	20
3.1.1.4	Strukturbeschreibung . . . . .	21
3.1.1.5	Berechnungen der Gitterenergie . . . . .	26
3.1.1.6	Raman-Spektroskopie . . . . .	27

3.1.2	Antimon(III)oxid $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . . . . .	30
3.1.2.1	Darstellung von $\text{Sb}_2\text{O}_3$ und Röntgenbeugung an Pulvern . . . . .	30
3.1.2.2	Ergebnisse der Hochdruckversuche . . . . .	31
3.1.2.3	Strukturbestimmung . . . . .	32
3.1.2.4	Strukturbeschreibung . . . . .	35
3.1.2.5	Berechnungen der Gitterenergie . . . . .	37
3.1.3	Antimon(III,V)oxid $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . . . . .	39
3.1.3.1	Darstellung von $\text{Sb}_2\text{O}_4$ und Röntgenbeugung an Pulvern . . . . .	39
3.1.3.2	Hochdruckexperimente . . . . .	39
3.1.3.3	Ergebnisse der Hochdruckversuche . . . . .	41
3.1.3.4	Strukturbestimmung und -beschreibung . . . . .	45
3.1.3.5	Berechnungen der Gitterenergie . . . . .	46
3.1.3.6	Ergebnisse . . . . .	47
3.1.4	Bismut(III)fluorid $\text{BiF}_3$ . . . . .	50
3.1.4.1	Hochdruckversuche mit Hochdruckpressen . . . . .	50
3.1.4.2	Ergebnisse der Hochdruckversuche . . . . .	50
3.1.4.3	Röntgenbeugung an Pulvern . . . . .	51
3.1.4.4	Strukturbestimmung . . . . .	53
3.1.4.5	Strukturbeschreibung . . . . .	56
3.1.4.6	Berechnungen der Gitterenergie . . . . .	56
3.1.4.7	Ergebnisse . . . . .	57
3.2	Hochdruckuntersuchungen an Verbindungen mit Gerüst- oder Schichtstruktur . . . . .	59
3.2.1	Arsen(V)oxid $\text{As}_2\text{O}_5$ . . . . .	59
3.2.1.1	Hochdruckversuche mit Diamantstempelzelle . . . . .	59
3.2.1.2	Hochdruckversuche mit Hochdruckpressen . . . . .	62
3.2.1.3	Röntgenbeugung an Pulvern . . . . .	62
3.2.1.4	Strukturbestimmung . . . . .	64
3.2.1.5	Strukturbeschreibung . . . . .	65
3.2.1.6	Berechnungen der Gitterenergie . . . . .	65
3.2.2	Vanadium(V)oxid $\text{V}_2\text{O}_5$ . . . . .	68
3.2.2.1	Hochdruckversuche und Röntgenbeugung an Pulvern . . . . .	68
3.2.2.2	Ergebnisse der Hochdruckversuche . . . . .	69
3.2.2.3	Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung . . . . .	70
3.2.2.4	Ramanspektroskopie . . . . .	72
3.2.2.5	Theoretische Berechnungen der Phasengrenzen . . . . .	72

3.2.2.6	Ergebnisse . . . . .	75
3.3	Synthese von Verbindungen . . . . .	77
3.3.1	Hexakaliumnonaoxidiselenat(VI) $K_6(SeO_4)(SeO_5)$ . . . . .	77
3.3.1.1	Darstellung von $K_6(SeO_4)(SeO_5)$ . . . . .	78
3.3.1.2	Röntgenbeugung an Pulvern . . . . .	78
3.3.1.3	Strukturbestimmung . . . . .	78
3.3.1.4	Strukturbeschreibung . . . . .	79
3.3.1.5	Berechnung der Gitterenergie . . . . .	82
3.3.1.6	Ergebnisse . . . . .	83
3.3.2	Arsen(III,V)oxosäure $H_6As_{14}O_{31}$ . . . . .	85
3.3.2.1	Darstellung der Arsen(III,V)oxosäure $H_6As_{14}O_{31}$ und Röntgenbeugung an Pulvern . . . . .	85
3.3.2.2	Strukturbestimmung . . . . .	86
3.3.2.3	Strukturbeschreibung . . . . .	89
3.3.2.4	Ergebnisse . . . . .	92
3.3.3	Palladium(II)metaarsenat ( $PdAs_2O_6$ ) . . . . .	94
3.3.3.1	Darstellung von $PdAs_2O_6$ , thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern . . . . .	94
3.3.3.2	Strukturbestimmung . . . . .	95
3.3.3.3	Strukturbeschreibung . . . . .	95
3.3.3.4	Raman-Spektroskopie . . . . .	98
3.3.3.5	Magnetisches Verhalten . . . . .	99
3.3.3.6	Neutronenbeugung . . . . .	100
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>105</b>
<b>5</b>	<b>Abstract</b>	<b>110</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>115</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>125</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>169</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>176</b>



# 1 Einleitung

Im Rahmen dieser Dissertation sollte das Verhalten von verschiedenen Verbindungs- und Strukturtypen bei hohen Drücken und Temperaturen untersucht werden. Dabei handelte es sich hauptsächlich um Verbindungen mit sogenannten „offenen“ Strukturen, das heißt vor allem Gerüst- und Schichtstrukturen. Gerade solche Strukturen bieten sich für Untersuchungen bei hohen Drücken an, da zum einen die Koordinationszahlen der beteiligten Atome relativ niedrig sind und diese infolge der Druck-Koordinationsregel<sup>1</sup> noch erhöht werden können. Zum anderen weisen diese Strukturen auch noch genügend Raum in der atomaren Anordnung auf, so dass eine Reorientierung von einzelnen Atomen oder von Baueinheiten möglich ist.

Vor 30 Jahren wurde die Rolle des freien Elektronenpaares in der Strukturchemie beschrieben.<sup>2,3</sup> Eine detaillierte Diskussion der Geometrie der Koordinationspolyeder einschließlich des freien Elektronenpaares wurde später veröffentlicht.<sup>4</sup> Um genauer zu sein, wurde in der späteren Arbeit dem Elektronenpaar ein Volumen zugewiesen, welches dem eines Sauerstoffatoms entspricht. Die Bedeutung von Verbindungen mit ungebundenen Elektronenpaaren nimmt stetig zu, da diese Substanzen interessante strukturelle Eigenschaften aufweisen. Besonders wegen ihrer normalerweise sehr ausgeprägten Stereoaktivität des freien Elektronenpaares. Die beinahe systematische Ausrichtung der Elektronenpaare entlang bestimmter Richtungen, ist oft ein Ausgangspunkt für die Entstehung offener Gerüststrukturen, da die ungebundenen Elektronenpaare eine Tendenz zeigen alle in Richtung eines Hohlraumes<sup>5-8</sup> oder zwischen zwei Schichten zu zeigen und so Schichtstrukturen ausbilden.<sup>9-11</sup> Die freien Elektronenpaare sind auch für verschiedene physikalische Eigenschaften verantwortlich. Als Ergebnis der großen Anisotropie der atomaren Umgebung dieser Materialien, weisen diese oft eine starke Polarisierung<sup>12</sup> auf, welche zu weiteren physikalischen Eigenschaften, wie Ferro- oder Piezoelektrizität führen kann.<sup>13,14</sup> Ein häufiges Merkmal ist auch, dass alle Bindungen zwischen den Liganden und dem Atom mit den ungebundenen Elektronenpaar auf der einen Seite, während das freie Elektronenpaar die andere Seite besetzt. Die freien Elektronenpaare spielen eine wichtige Rolle bei Temperatur induzierten Phasenumwandlungen<sup>15,16</sup> und in einigen Fällen auch bei druckinduzierten Phasenumwandlungen, wie z. B. bei Blei und Wismut.<sup>17,18</sup> Die Art der Phasenumwandlungen ist schwer vorherzusagen, aufgrund der vielfältigen Möglichkeiten wie sie auf den äußeren Druck reagieren können. Ebenso können schon geringe Änderungen in der Orientierung oder Anordnung der Elektronenpaare als eine Phasenumwandlung gezählt werden.<sup>13,15</sup> Es wird auch angenommen, dass die Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren die Struktur normalerweise stabilisieren.<sup>7,9</sup> Falls eine druckinduzierte "Delokalisierung" der freien Elektronenpaare möglich ist, könnten die Verbindungen "metallisches" Verhalten zeigen. Das durch hohe Drücke in

Halb- und Nichtmetallen ein "metallischerSZustand erreicht werden kann, ist bekannt. So zeigen die reinen Elemente wie Phosphor ( $p > 10\text{GPa}$ ),<sup>19,20</sup> Schwefel( $p > 83\text{GPa}$ ),<sup>21</sup> Selen ( $p > 28\text{GPa}$ )<sup>22</sup> in eine Phasenumwandlung in eine metallische Phase. In der Literatur ist wenig bekannt über das Verhalten der Oxide und Fluoride der 15. und 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente bei erhöhten Drücken und Temperaturen, obwohl die reinen Elemente sehr gut untersucht sind.. Ein gemeinsames Merkmal dieser Materialien ist das ungebundene freie Elektronenpaar in vielen der binären und ternären Verbindungen von z.B.  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$  und  $\text{Te}^{4+}$ . Berichte über die Strukturen, die physikalischen und chemischen Transporteigenschaften solcher Verbindungen sind selten,<sup>23-25</sup> meistens aufgrund ihrer Reaktivität. Theoretische Modelle besagen, dass durch hohe Drücke neue elektronische Eigenschaften in diesen Strukturen möglich wären. Zusätzlich wurde lange angenommen, dass die Umwandlung in Phasen mit höherer Dichte oft mit einer Änderung der elektronischen Eigenschaften zu metallischen Verhalten einher geht. Dies geschieht entweder durch Delokalisierung des Elektronenpaares oder durch Überlappung des Leitungsbandes mit dem Valenzband, welches das nicht-bindende Elektronenpaar enthält.

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Präparative Arbeitsmethoden

#### 2.1.1 Schutzgastechnik

Die meisten von den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten und dargestellten Substanzen sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich. Aus diesem Grund wurden diese unter Schutzgas gehandhabt und aufbewahrt. Die Experimente wurden zum Teil unter Anwendung der Schlenktechnik an einer Schutzgasanlage durchgeführt. Für das Einwiegen und die Handhabung der festen Substanzen wurden auch mit Argon gefüllte Handschuhkästen verwendet.

##### 2.1.1.1 Schutzgasanlage

Die Schutzgasanlage besteht aus zwei Hauptkomponenten: Der Vakuumanlage inklusive der an ihr angeschlossenen Vakuumpumpe und der Gasreinigungsanlage. Vakuumanlage: An diese ist ein Pirani-Manometer (Thermovac TR 211 KF, Fa. Leybold) angeschlossen, das eine Druckmessung im Bereich von  $1 \cdot 10^{-3}$ – $10^3$  mbar ermöglicht. Damit wird auch die Dichtigkeit der Anordnung aus Vakuumanlage und jeweils angeschlossener Versuchsvorrichtung überprüft. Alle Hähne und Schliffverbindungen sind mit Vakuumschmierfett (Ramsay-Fett weich, Fa. Leybold bzw. KWS Schliff-Fett, Fa. Roth) abgedichtet. Die Vakuumpumpe ist über einen Metallbalgenschlauch an die Vakuumanlage angeschlossen. Es wird eine zweistufige Drehschieberpumpe (RV5, Fa. Edwards, Saugvermögen  $5.1 \text{ m}^3/\text{h}$ ) verwendet. Bei der Gasreinigungsanlage wird Argon 5.0 (Tiefenempfindlichkeitsservice, Max-Planck-Institute Stuttgart) zur Durchflusskontrolle über eine Kupferleitung in einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenähler geleitet. Von dort aus wird es über ein Metallüberdruckventil durch vier Trockentürme geführt, die nacheinander Blaugel, Kaliumhydroxid, Molekularsieb (Porenweite  $3 \text{ \AA}$ ) und Phosphorpentoxid auf einem inerten Trägermaterial (Sicapent, Fa. Merck) enthalten. Diese Anordnung entfernt Feuchtigkeitsspuren aus dem Schutzgas Argon. Zur Beseitigung letzter Wasser-, Sauerstoff- und Stickstoffspuren wird es über mindestens  $700 \text{ °C}$  heißen Titanschwamm geleitet. Dieser befindet sich in einem Rohr aus Quarzglas, das mit einem Röhrenofen beheizt wird und über eine Kupferleitung mit der Vakuumanlage verbunden ist. Vor der Überführung von Substanzen in die jeweilige Apparatur wird diese zunächst unter Ausheizen mit einer nichtleuchtenden Bunsenbrennerflamme evakuiert. Diese Vorgehensweise dient dazu, Feuchtigkeitsreste von der Gefäßinnenwand zu entfernen.

### 2.1.1.2 Handschuhkasten

Bei dem Handschuhkasten (MB 200, Fa. M. Braun) erfolgt die Reinigung des Schutzgases durch Umwälzen über Molekularsieb und einen Kupferkontakt. Die Reinheit des Schutzgases lässt sich über Gasanalysatoren beurteilen. Der Wassergehalt liegt unter 0,2 ppm und der Sauerstoffgehalt unter 0,2 ppm.

## 2.1.2 Hochdruck-Apparaturen

### 2.1.2.1 Piston-Zylinder-Pressen

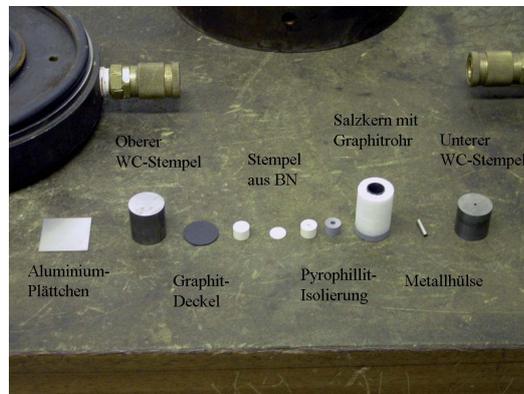
Für die in dieser Arbeit bis zu einem Druck von 2 GPa und Temperaturen bis 800 °C durchgeführten Experimente wurde eine nach W. Johannes<sup>26</sup> modifizierte Piston-Zylinder-Pressen eingesetzt (siehe Abbildung 2.1). Bei den Versuchen kann mit einem Probenvolumen bis 60 mm<sup>3</sup> gearbeitet werden. Die Presse ist aus Stahl konstruiert. Durch ein hydraulisches System (Öl) werden zwei Stempel aus Hartmetall (Wolframcarbid) gegeneinander gedrückt. Die Probe befindet sich zwischen ihnen, umgeben von Kochsalz als plastisches Druckmedium, um eine möglichst quasihydrostatische Druckübertragung zu erreichen (siehe Abbildung 2.2). Die Druckzelle mit der Probe wird in eine Matrize eingebaut, deren Kern aus Wolframcarbid besteht und der wiederum von Ringen aus gehärtetem Stahl umgeben ist. Die Aufheizung der Proben erfolgte durch elektrische Widerstandsheizung mittels eines dünnen Graphitrohres. Die Temperaturmessung und Temperaturregulierung erfolgte durch ein Mantelthermoelement aus Ni-Cr/Ni, welches bei der Probe positioniert wurde.



**Abb. 2.1:** Bild der verwendeten Piston-Zylinder-Pressen für Drücke bis ca. 2,5 GPa und 1000 °C.



**Abb. 2.2:** Bild der oberen, mittleren und unteren Matrize und den notwendigen Teilen für den Einbau der Probe.



**Abb. 2.3:** Ausschnitt mit den notwendigen Teilen für den Einbau der Probe.

### 2.1.2.2 BELT-Pressen

Zur Erzeugung von Drücken im Bereich von 2,5 bis 8 GPa stand eine BELT-Pressen (Dieffenbacher GmbH) (siehe Abbildung 2.4) zur Verfügung. Mit dieser können gleichzeitig Temperaturen von maximal 1200 °C erreicht werden. Das Probenvolumen, das hier für die Versuche zur Verfügung steht, beträgt 45-50 mm<sup>3</sup>. Dabei wird die Kraft von zwei konischen Stempeln aus Wolframcarbid uniaxial über feste Medien quasihydrostatisch auf die Probe übertragen. Dabei treten starke Tangentialkräfte auf. Deshalb sind die Stempel in spezielle Stempelfassungen eingepreßt. Diese bestehen aus drei konischen, kalt ineinandergedrückten Stützringen aus Wolframcarbid bzw. Stahl. Die Probe befindet sich innerhalb einer doppelt konisch geschliffenen Matrize aus Wolframcarbid, welche ebenfalls in zwei konische Stützringe aus Stahl kalt eingepreßt ist (siehe Abbildung 2.5). Durch das Einpressen wird im Material eine Spannung erzeugt, die den Kräften beim Experimentieren entgegengesetzt wirkt. Auf diese Weise wird die mechanische Belastbarkeit des Materials stark erhöht. Ein weiterer Stahlring, welcher von Kühlwasser durchflossen werden kann, umgibt die beiden Stützringe. Das druckübertragende Medium im Inneren der Matrize ist ein Hohlzylinder aus Pyrophyllit. Der direkte Kontakt zwischen den Stempeln und der Wolframcarbid-Matrize wird durch zwei Kone aus Pyrophyllit vermieden. Pyrophyllit ist ein Schichtsilicat und besitzt sehr gute quasihydrostatische Eigenschaften. Im Inneren des Pyrophyllit-Hohlzylinders befindet sich eine zylindrische Graphithülse. Diese dient als Widerstandsofen zur Aufheizung der Probe. Die Probe befindet sich in einem verschließbaren Tiegel, welcher aus verschiedenen Materialien bestehen kann (BN, Au, Pt, Pd, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die Graphithülse ist mit zwei Graphitscheiben bedeckt. Der elektrische Kontakt zwischen der Graphithülse und den Wolframcarbid-Stempeln erfolgt über zwei Molybdän-Scheibchen sowie zwei Stahlringe, in die jeweils ein Korundscheibchen

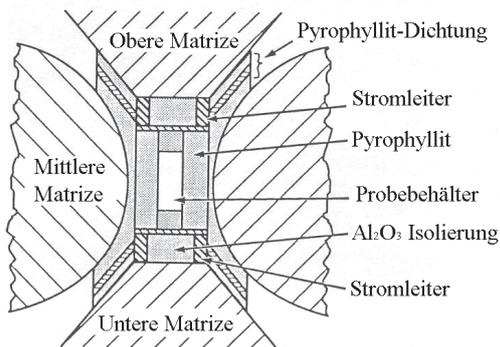
eingefasst ist. Diese dienen der thermischen Isolierung des Systems (siehe Abbildung 2.6.



**Abb. 2.4:** Bild der eingesetzten Belt-  
Presse für Drücke bis 8 GPa  
und Temperaturen bis 1200 °C.



**Abb. 2.5:** Belt-Modul mit mittlerer und  
oberer Matrize und weiteren  
notwendigen Teilen.



**Abb. 2.6:** Schematischer Aufbau der  
Hochdruckzelle der BELT-  
Presse.

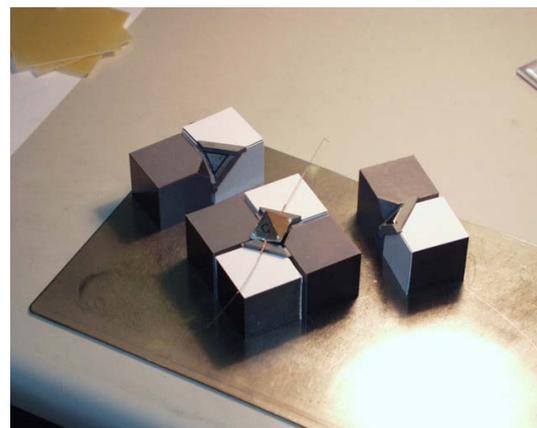
### 2.1.2.3 Multianvil-Pressen

Zur Erzeugung von Drücken von 4,5 bis 29 GPa stand eine 1000-Tonnen-Hochdruckpresse (Fa. Voggenreiter & Söhne GmbH) mit einem Multianvil-Modul (Walker-Modul) zur Verfügung (siehe Abbildung 2.7). Dabei wird die Kraft, die von einer hydraulischen Presse erzeugt wird, über verschiedene Stempel zunächst auf die sechs Flächen eines Würfels, und schließlich auf die acht Flächen eines MgO-Oktaeders, welcher die Probe enthält, nahezu isotrop übertragen. Durch diese Versuchsanordnung werden die zur Seite wirkenden Kräfte stark minimiert. Es kann somit bei Drücken von bis zu 27 GPa mit 4-20 mm<sup>3</sup> Probenvolumen gearbeitet werden. Gleichzeitig sind Synthesetemperaturen

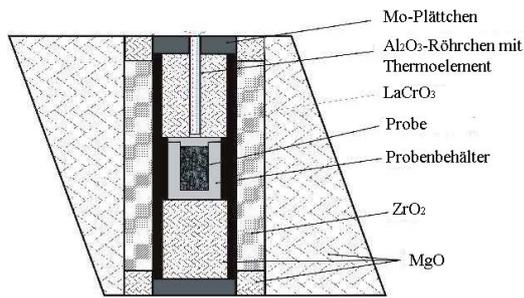
bis zu 2500 °C möglich. Die Probe wird dabei in Tiegel aus unterschiedlichen Materialien (BN, Au, Pt, Pd, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gefüllt und dicht verschlossen. Eine LaCrO<sub>3</sub>-Hülse dient als Widerstandsofen. Der Widerstandsofen wird in eine ZrO<sub>2</sub>-Hülse, die der thermischen Isolierung des Systems dient, überführt und dann in ein durchbohrtes MgO-Oktaeder gesetzt (siehe Abbildung 2.9). Um das präparierte Oktaeder herum werden nun acht 32-mm Wolframcarbid-Würfel, bei denen je eine Ecke abgeschliffen wurde, so positioniert, dass die Dreiecksflächen der Würfel und des Oktaeders zur Deckung gelangen (siehe Abbildung 2.8). Die Kraftübertragung auf das Oktaeder erfolgt über deren Dreiecksflächen. Durch die Anordnung der acht Wolframcarbidwürfel resultiert ein größerer Würfel, dessen Flächen mit Glasgewebe-Platten beklebt werden. Der so präparierte Würfel wird in einem Stahlring zwischen sechs sogenannten Wedges derart positioniert, dass die Raumdiagonale des Würfels parallel zur Richtung der Presskraft ausgerichtet ist. Die Geometrie der Wedges sorgt dafür, dass die von der Presse erzeugte uniaxiale Kraft gleichmäßig auf alle Flächen des Würfels und von diesem über die dreieckigen Stempelflächen auf den MgO-Oktaeder übertragen werden kann. Das so zusammengesetzte Walker-Modul wird in der Hochdruckpresse platziert. Die Messung von Druck und Temperatur im Walker-Modul erfolgte indirekt über entsprechende Kalibrierungskurven. Zur Druckkalibrierung wurde die Widerstandsänderung von Bi, Tl und Ba in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem koaxial zum LaCrO<sub>3</sub>-Widerstandsofen eingeführten Thermoelement W-5%Re bzw. W-26%Re.



**Abb. 2.7:** Multianvil-Pressen, ausgestattet mit einem Walker-Modul für 32mm WC-Würfel; einsetzbar für Drücke bis zu 27 GPa and 2500 °C.



**Abb. 2.8:** Anordnung der WC Würfel und der oktaedrischen Hochdruckzelle.



**Abb. 2.9:** Schema des zusammengebauten Oktaeders.

#### 2.1.2.4 Diamantstempelzellen

Mit Diamantstempelzellen<sup>27–31</sup> können die heutzutage höchsten Drücke ( $p > 100$  GPa) erreicht und mit Laserheizung können auch sehr hohe Temperaturen ( $T > 1500$  °C) erzeugt werden (siehe Abbildung 2.10). Normalerweise werden heutzutage die meisten Hochdruckexperimente mit Diamantstempelzellen an Synchrotronquellen durchgeführt, denn dort hat man eine genügend hohe Intensität und Brillanz des Strahls und gleichzeitig kann man ihn auch sehr fein gebündelt werden bei den Streuexperimenten.

Im Rahmen der Arbeit sind verschiedene Diamantstempelzellen zum Einsatz gekommen. Zum einen ist eine Diamantstempelzelle mit einem Probenhalter aus Edelstahl T301 verwendet worden. Dieser ist zuerst von einer Dicke von  $250 \mu\text{m}$  auf  $40 \mu\text{m}$  zusammengepresst worden und dann wurde mittels Funkenerosion ein Loch mit  $100 \mu\text{m}$  Durchmesser hergestellt. Die Probe wurde zu einer dünnen Tablette von etwa  $10 \mu\text{m}$  Dicke gepresst und hatte einem kleineren Durchmesser als das Loch im Probenhalter. Als Druckmedium ist Silikonöl benutzt worden, da es chemisch inert ist und für eine hydrostatische Druckverteilung sorgt.

Zum anderen wurde eine Diamantstempelzelle benutzt, bei der als Druckmedium Stickstoff verwendet wurde. Dieser wurde durch Abkühlung der vorbereiteten Diamantstempelzelle auf eine Temperatur von  $-180$  °C in flüssigem Zustand eingefüllt (kryogenes Füllen) und danach wurde die Zelle verschlossen, bevor sie wieder auf Raumtemperatur erwärmt wurde (siehe Abbildung 2.11).

Zusätzlich kamen bei beiden Versuchen noch kleine Rubine in die Probenkammer für die Druckbestimmung mittels der Rubinfluoreszenzmethode.<sup>32,33</sup> Dabei wird der Druck nach folgender Formel<sup>33</sup> berechnet:

$$P = \frac{A}{B}[(\lambda/\lambda_0)B - 1](GPa)$$

, wobei  $\lambda$  die gemessene Wellenlänge der Rubin  $R_1$ -Linie ist.  $\lambda_0 = 694,24$  nm ist der Wert bei Normaldruck ( $p = 1$  bar) und 298 K und die Werte für  $A = 1904$  und  $B = 5$ . Der Druck wurde bei jedem Schritt durch Mittelung des Druckes vor und nach der Aufnahme des Pulverdiffraktogrammes bestimmt.



**Abb. 2.10:** Abbildung der verwendeten Typen von Diamantstempelzellen für die Versuche.



**Abb. 2.11:** Abbildung einer für das kryogene Befüllen mit flüssigen Stickstoff vorbereiteten Diamantstempelzelle.

## 2.2 Analytische Arbeitsmethoden

### 2.2.1 Röntgenbeugung an Pulvern

#### 2.2.1.1 Labordiffraktometer

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

Ein Gerät ist mit einer Kupferanode ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) ausgerüstet und besitzt zwei Detektoren mit verschiedener Auflösung und Winkelbereichen. Zum einen ein IP-PSD (Image Plate Position Sensitive Detector, Winkelbereich  $140^\circ$ , Auflösung  $\Delta 2\theta = 0,10^\circ$ ). Wegen der höheren Intensitäten eignet sich das IP-PSD besonders für schnelle Routinemessungen, d.h. für die Phasenanalyse der Proben. Zum anderen ein linearer PSD-Detektor (Winkelbereich  $6^\circ$ , Auflösung  $\Delta 2\theta = 0,08^\circ$ ), welcher für Präzisionsmessungen eingesetzt wird. 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 enthalten. An dem Gerät besteht auch die Möglichkeit temperaturabhängige ( $25^\circ\text{C} < T(\pm 5^\circ\text{C}) < 500^\circ\text{C}$ ) Beugungsaufnahmen aufzuzeichnen.

Elementares Silizium dient als externer Standard für die Korrektur der Messwerte bezüglich des  $2\theta$ -Nullpunktes bei beiden Geräten. Die Aufnahme und die Auswertung der Pulverdiffraktogramme erfolgt rechnergestützt durch die Software von STOE WinXPOW.<sup>34</sup> Der Vergleich Pulverdiffraktogramme der Edukte und der Reaktionsprodukte mit bekannten Substanzen erfolgte mit Hilfe von Datenbanken (z.B. PCPDFWIN<sup>35</sup>).

Luftempfindliche Proben werden unter Argon in Markröhrchen ( $\varnothing = 0,1 - 0,5 \text{ mm}$ , Glas Nr. 14, Fa. Hilgenberg) gefüllt, die durch Verschmelzen versiegelt werden.

#### 2.2.1.2 Heizguinier

Temperaturabhängige Röntgenpulverdiffraktometrie zur Untersuchung von Phasenumwandlungen, Schmelz- und Zersetzungstemperaturen wurden mit einer Guinier-Kamera (FR 553, Fa. Enraf-Nonius) durchgeführt. Die verwendete Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) wird mit einer Feinfokusröntgenröhre erzeugt und durch einen zylindrisch geschliffenen, auf einen spezifischen Krümmungsradius gebogenen Quarzeinkristall (Johansson-Monochromator) monochromatisiert. Es können Temperaturen zwischen Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) und  $T = 850^\circ\text{C}$  durch einen geheizten Luftstrom erreicht werden. Die Proben werden unter Argon in Kapillaren ( $\varnothing = 0,1 - 0,5 \text{ mm}$ ) aus Glas (Lindemann Glas Nr. 14)

für Messungen bis  $T = 300\text{ °C}$  und aus Quarzglas für Messungen über  $T = 300\text{ °C}$  eingeschmolzen.

Die Aufnahmen können kontinuierlich als Fahrspur oder auch in festgelegten Temperaturschritten als Standspuren angefertigt werden. Die Korrektur der Filmlänge erfolgt mit Silizium als externem Standard. Die Datensammlung erfolgte auf röntgenempfindlichen Imageplatten, die rechnergestützt ausgelesen und mit Hilfe des AIDA-Image-Analysier-Programms (Version 4.06)<sup>36</sup> verarbeitet werden.

### 2.2.1.3 Synchrotronmessungen

Im Gegensatz zu Laborgeräten weisen Synchrotronquellen eine hohe Intensität, hohe Kohärenz, geringe Divergenz und einen durchstimmbaren Wellenlängenbereich auf. Die damit verbundene höhere Auflösung erlaubt eine 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 ID31 der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Frankreich) durchgeführt. Die Fokussierung des Strahls erfolgt mittels eines rhodiumbeschichteten Siliziumspiegels, die anschließende Monochromatisierung mit Hilfe eines Si(111)-Doppelmonochromators. Die Größe des einfallenden Strahls wird durch einen Spalt auf  $2,0,6\text{ mm}^2$  begrenzt. Die Wellenlänge wird durch die Messung von Silizium als externen Standard bestimmt. Der gebeugte Strahl wird durch neun Ge(111)-Analysatorkristalle (Abstand von  $2^\circ$ ) und neun Szintillationszähler gleichzeitig detektiert. Die Intensitätsabnahme des Primärstrahls wird durch Normierung ausgeglichen.

Die „in situ“ Hochdruckversuche mit den Diamantstempelzellen wurden mit winkeldispersiver Röntgendiffraktometrie (ADXRD) bei Raumtemperatur zum einen an der ID-B Station von HPCAT am Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory durchgeführt. Ein Doppelkristallmonochromator mit wassergekühlten Diamant (111) und Silizium (220) erzeugte monochromatische Strahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,4157\text{ Å}$ . Diese wurde mit modularen piezoelektrischen bimorphen Multielektroden-spiegeln in Kirkpatrick-Baez-Konfiguration auf einen Durchmesser von  $15\text{ }\mu\text{m}$  fokussiert. Ein MAR345 Bildplattendetektor mit  $10\text{ }\mu\text{m}$  Punktauflösung wurde für die Aufnahme der Beugungsbilder eingesetzt und die Belichtungszeiten betragen zwischen 30 s und 150 s. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 428 mm. Die Software FIT2D<sup>37</sup> wurde zur Integration der Beugungsbilder benutzt. Für den Fehler bei der  $\delta d/d$  Messung wurde ein Wert von  $10^{-4}$  angenommen, aufgrund der Kalibrierung mit einem Siliziumstandard, welcher vom National Institute of Standards and Technology (NIST) erworben wurde.

Der andere „in situ“ Hochdruckversuch wurde an der Beamline ID09A des ESRF, Gre-

noble durchgeführt. Die weiße Strahlung wird vertikal durch einen sphärischen Spiegel gebündelt und durch einen gebogenen Silizium (111) monochromatisiert. In diesem Fall wurde eine Energie ausgewählt, die einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,41592 \text{ \AA}$  entspricht. Der Strahldurchmesser beträgt  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug hier 363 mm. Als Detektor wurde ebenfalls ein MAR345 Bildplattendetektor verwendet und die Daten wurden ebenfalls mit FIT2D<sup>37</sup> ausgewertet.

#### 2.2.1.4 Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen 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 Strukturfaktoren auf Grundlage gemessener, integrierter Intensitäten beruhen, im allgemeinen nicht zur Lösung komplexer Strukturen verwendet werden. Liegt jedoch ein Strukturmodell vor, so kann das Problem der Überlagerung von Reflexen durch eine von Rietveld<sup>38,39</sup> entwickelte Methode 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 Gitterkonstanten, Profilparameter und Untergrundkoeffizienten nach der LeBail-Methode<sup>40</sup> bzw. Pawley-Methode<sup>41</sup> verfeinert. Im zweiten Schritt werden Strukturparameter durch die Methode der kleinsten Quadrate so lange variiert, bis das berechnete Profil mit dem beobachteten Pulverdiffraktogramm möglichst genau übereinstimmt. In dieser Arbeit werden für die Rietveld-Verfeinerung der Röntgendaten die Programme FullProf<sup>42</sup> und GSAS/EXPGUI<sup>43,44</sup> verwendet. Zur graphischen Darstellung der erhaltenen Strukturinformationen wird das Programm Diamond<sup>45</sup> benutzt.

#### 2.2.2 Neutronenbeugung an Pulvern

Auch Neutronen können an kristallinem Material gebeugt werden, so wie Röntgenstrahlen. Nur tritt hier keine Wechselwirkung zwischen den Elektronen auf, sondern die Neutronen werden an den Atomkern gestreut. Das Neutron besitzt neben einem Spin ( $s = 1/2$ ) auch noch ein magnetisches Moment ( $\mu_B = -1,9135 \mu_N$ ), so dass man neben der Atompositionen auch die magnetischen Eigenschaften des Materials bestimmen kann. Die Neutronenbeugung hängt von der Neutronenstreuungslänge ab, die für benachbarte Elemente des

Periodensystems, aber auch für verschiedene Isotope desselben Elementes sehr unterschiedlich sein kann. Die Neutronenbeugung ist zusammen mit der Röntgenbeugung eine ergänzende analytische Methode zur Strukturaufklärung. Ein Nachteil der Neutronenbeugung ist jedoch, dass für die erfolgreiche Durchführung eines Neutronenbeugungsexperimentes große Probenmengen (3 - 4g) nötig sind, da die Streulängen für die Atome recht verschieden sind, aber ihre Beiträge jedoch relativ klein sind. Für die Neutronenbeugung werden in der Regel thermische Neutronen genutzt, welche Energien  $< 0,1$  eV besitzen. dies entspricht dem Temperaturenbereich  $T = 0 - 1000$  K.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden temperaturabhängige Neutronenmessungen am SPO-DI (Structure Powder Diffractometer) an der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM-II), Garching durchgeführt. Am Diffraktometer wurde ein vertikal fokussierender Monochromator verwendet, der aus 17 Ge(551)-Kristallen besteht. Die Wellenlänge der Neutronen betrug  $\lambda_1 = 1,5490$  Å und  $\lambda_2 = 1,9830$  Å (Verhältnis  $\lambda_2/\lambda_1 = 0,05$ ). Das Detektor-Array besteht aus 80 einzelnen He-3 Detektoren, die ortsempfindlich sind in vertikaler Richtung. Mit einem Kryostat kann die Temperatur der Probe während der Messung in einem Bereich zwischen  $T = 3$  K - 300 K geregelt werden.

### 2.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

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

### 2.2.4 Thermische Analyse

Das benutzte Thermoanalysegerät (STA 429, Fa. Netzsch, Trägergas Argon) erlaubt die gleichzeitige Aufnahme von Thermogravimetrie- und Differenzthermoanalysekurven. Die Proben wurden für die Messungen in Korundtiegel eingewogen. Das Gerät ermöglicht eine simultane Thermoanalyse gekoppelt mit Massenspektrometrie, dazu kann es mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMG 421, Fa. Balzer, Hudson, NH, USA)

gekoppelt betreiben. Dabei werden die freiwerdenden Pyrolyseprodukte mit Helium als Trägergas in das Massenspektrometer eingeleitet. Es können Ionen mit Massen bis zu Ladungsverhältnissen von 200 u/e nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung des Pyrolysegases liefert wertvolle Informationen über die chemischen Reaktionen beim thermischen Abbau der untersuchten Verbindungen.

### 2.2.5 Infrarot-Spektroskopie

Um von einem Festkörper Infrarotspektren aufnehmen zu können, kann dieser in Form eines KBr- oder CsI-Presslings gebracht werden. Hierzu werden 1-3 mg der Probe mit ca. 400mg KBr oder CsI verrieben und in einem Presswerkzeug unter Belastung von ca. 10 t in Pillenform gepresst. Handelt es sich um luftempfindliche Substanzen erfolgt die Präparation in einem Handschuhkasten.

Der Pressling wird mit polychromatischem Licht im infraroten Bereich ( $\bar{\nu} = 10$  bis  $10000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\lambda = 1 \text{ mm}$  bis  $1 \text{ }\mu\text{m}$ ) durchstrahlt. Ist die Energie eines Photons genau so groß wie die Energiedifferenz zweier benachbarter Schwingungsniveaus, so wird dieses absorbiert und die Gesamtstrahlung in diesem Wellenlängenbereich geschwächt. Damit eine Anregung auf diese Weise möglich wird, muss sich während der Schwingung das Dipolmoment ändern.

Die in dieser Arbeit aufgeführten Spektren wurden mit dem Fouriertransformspektrometer IFS 133v der Firma Bruker, Karlsruhe, aufgenommen. Während der Messung ist das gesamte Gerät evakuiert. Das Gerät verfügt über vier verschiedene Detektoren, von denen aber nur einer in dieser Arbeit eingesetzt wurde. Dieser DTGS-Detektor (deuteriertes Triglycerinsulfat, Ferroelektrikum) registriert bei der Verwendung eines Kaliumbromidfensters Strahlung mit Wellenzahlen zwischen  $4000 \text{ cm}^{-1}$  und  $400 \text{ cm}^{-1}$  und mit Cäsiumiodidfenstern Wellenzahlen bis hinab zu  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Es besitzt ein Auflösungsvermögen von  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Der Vorteil eines FT-IR-Spektrometers ist, dass der Detektor alle Wellenlängen der durchgelassenen Strahlung auf einmal in Form eines Interferogramms detektiert, welches mit Hilfe einer Fourier-Transformation in das Spektrum umgerechnet wird.

### 2.2.6 Raman-Spektroskopie

Bei der Ramanspektroskopie wird die Probe mit monochromatisiertem Licht (Laser) bestrahlt. Während der größte Teil der Strahlung ohne Wechselwirkung mit der Probe wieder austritt, wird ein geringer Anteil inelastisch gestreut. Das Streulicht weist neben der Frequenz des eingestrahnten Lichtes noch weitere Frequenzen auf, die auf die Schwingungen des streuenden Moleküls zurückzuführen sind. Die luftempfindlichen Substanzen dieser

Arbeit wurden alle in Glas- bzw. Quarzglaskapillaren (0,1 - 0,5 mm Durchmesser) mit einem Ramanspektrometer Typ LabRAM von Jobin Yvon, Horiba vermessen.

### 2.2.7 Magnetische Messungen

Die Messung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität erfolgte mit einem SQUID-Magnetometer (SQUID = Superconducting Quantum Interferometer Device, MPMS 5.5, Fa. Quantum Design). Das Gerät erlaubt Untersuchungen im Temperaturbereich 1,7 - 800 K in homogenen Magnetfeldern bis zu 7 T. Bei luftempfindlichen Proben (80 - 150 mg) werden diese unter Helium in Ampullen aus hochreinem Quarzglas (Suprasil) eingeschmolzen. Für Messung von luftunempfindlichen Proben im Temperaturbereich von 1,7 - 330 K können auch Gelatine-Kapseln benutzt werden. Die Magnetisierung wird um Beiträge des Probenhalters korrigiert. Die Werte für die diamagnetischen Kernkorrekturen werden aus Tabellenwerken<sup>46</sup> entnommen.



## 3 Spezieller Teil

### 3.1 Hochdruckuntersuchungen an Verbindungen mit freiem Elektronenpaar

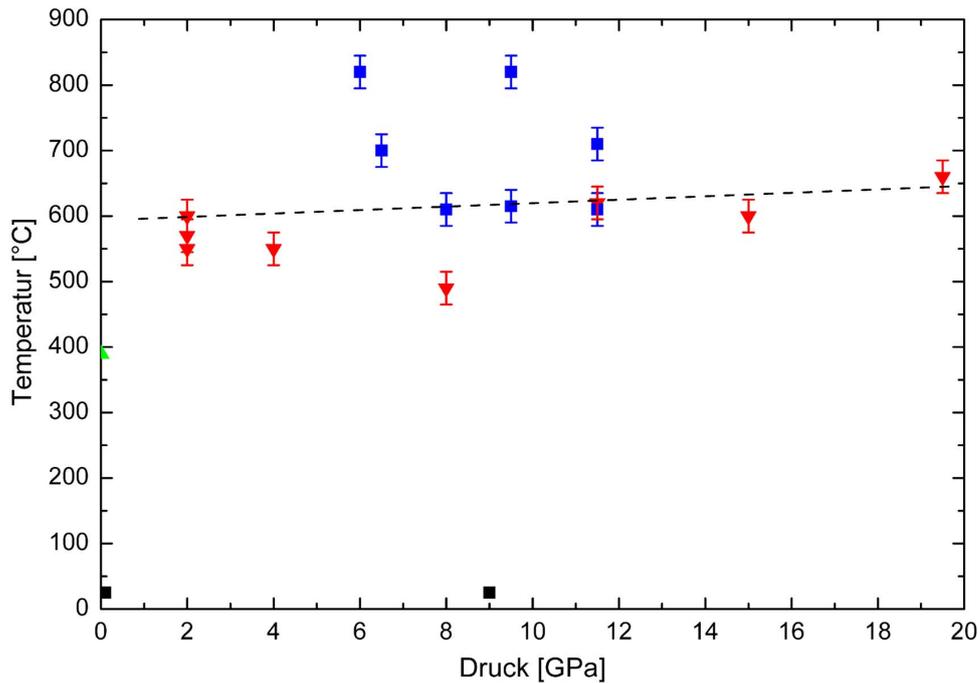
#### 3.1.1 Selen(IV)oxid $\text{SeO}_2$

Die bekannte Modifikation des  $\alpha\text{-SeO}_2$  (Downeyit), ist bei Normaldruck zwischen  $-140\text{ }^\circ\text{C}$  und etwa  $300\text{ }^\circ\text{C}$  stabil.<sup>47,48</sup> Das  $\alpha\text{-SeO}_2$  kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_2/mbc$  (Nr. 135) mit  $a = 836,22\text{ pm}$ ,  $c = 506,12\text{ pm}$ ,  $V = 353,9 \cdot 10^6\text{ pm}^3$  und  $Z = 8$ . Kürzlich wurde von einer Hochdruckmodifikation des  $\text{SeO}_2$  (des weiteren als Grz- $\text{SeO}_2$  bezeichnet) bei Drücken über  $7\text{ GPa}$  und Raumtemperatur berichtet, welche bei Experimenten in einer Diamantstempelzelle gefunden wurde.<sup>49</sup> Diese neue metastabile Phase war nicht auf Normaldruck abschreckbar und zur Beschreibung wurde die orthorhombische Raumgruppe  $Pbam$  (Nr. 55) mit  $a = 813,4\text{ pm}$ ,  $b = 792,8\text{ pm}$ ,  $c = 494,9\text{ pm}$ ,  $V = 319,6 \cdot 10^6\text{ pm}^3$  und  $Z = 8$  vorgeschlagen. Das Hochdruckverhalten von  $\alpha\text{-TeO}_2$  (Paratellurit) wurde in einem Übersichtsartikel<sup>50</sup> diskutiert. Dabei zeigt das  $\alpha\text{-TeO}_2$  in dieser Untersuchung eine reversible Phasenumwandlung zweiter Ordnung, welche bei  $0,9\text{ GPa}$  und Raumtemperatur erfolgt. Die tetragonale Raumgruppe  $P4_12_12$  (Nr. 92) des  $\alpha\text{-TeO}_2$  mit  $a = 480,8\text{ pm}$ ,  $c = 761,2\text{ pm}$ ,  $V = 175,9 \cdot 10^6\text{ pm}^3$  und  $Z = 4$ , wandelt sich bei Druckerhöhung zu der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12$  (Nr. 18) mit  $a = 460,5\text{ pm}$ ,  $b = 485,6\text{ pm}$ ,  $c = 753,0\text{ pm}$ ,  $V = 168,4 \cdot 10^6\text{ pm}^3$  und  $Z = 4$  um.

##### 3.1.1.1 Hochdruckexperimente und Röntgenbeugung an Pulvern

Es sind mit  $\text{SeO}_2$  Hochdruckversuche mit Drücken bis  $19,5\text{ GPa}$  und Temperaturen zwischen Raumtemperatur und  $820\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt worden. Dazu wurde für Drücke bis  $2\text{ GPa}$  eine Piston-Zylinder-Pressen, für Drücke bis  $7\text{ GPa}$  eine BELT-Pressen benutzt und eine Multianvil-Pressen wurde für Drücke ab  $7\text{ GPa}$  eingesetzt.

Es wurde weißes kristallines pulverförmiges Selendioxid (Sigma-Aldrich 99,999%) eingesetzt. Dieses wurde vor Benutzung  $4\text{ Tage}$  bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  unter einem Strom von trockenem Sauerstoff getrocknet worden. Nach der Trocknung wurde das  $\alpha\text{-SeO}_2$  nur noch in einem mit trockenem Argon gefüllten Handschuhkasten gehandhabt und aufbewahrt. Für die Experimente wurde das Selendioxid in dicht schließende Platintiegel gefüllt. Die gefüllten Tiegel wurden je nach den Versuchsbedingungen in die entsprechende Presse eingebaut und der Versuch gestartet. Am Ende der Versuche wurden die Proben von der Versuchstemperatur auf Raumtemperatur abgeschreckt. Der Druck wurde bei der Piston-Zylinder-



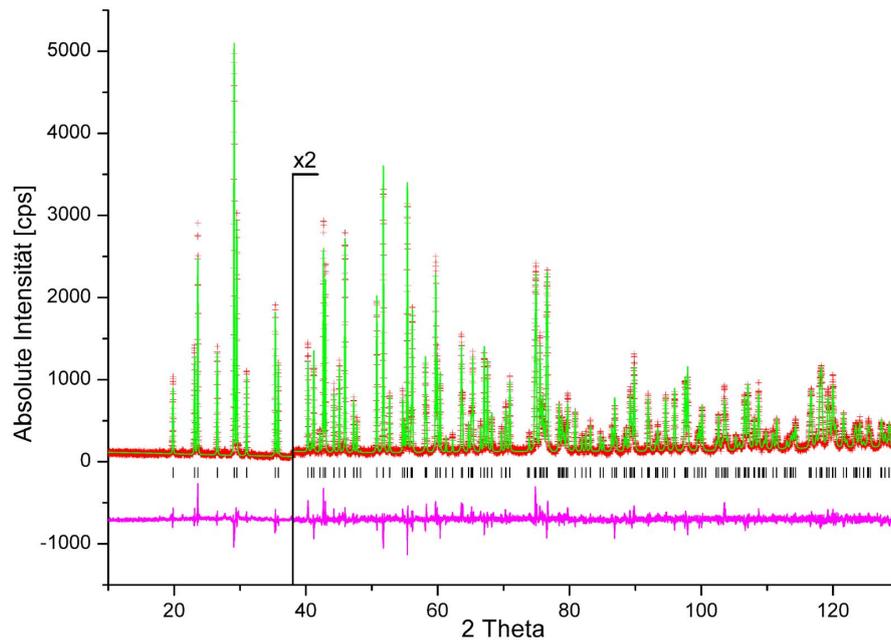
**Abb. 3.1:** Darstellung des p-T Phasendiagramms von Selendioxid, welches aus den experimentellen Daten erstellt werden konnte. Schwarz kennzeichnet  $\alpha$ -SeO<sub>2</sub>,  $\beta$ -SeO<sub>2</sub> ist Rot,  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> ist Blau. Die Phasengrenze zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> ist gestrichelt dargestellt. Der Tripelpunkt aus der Literatur ist in Grün eingezeichnet.

und BELT-Pressen schnell erniedrigt (innerhalb von 5 bis 15 Minuten), während er bei der Multianvil-Pressen langsam verringert wurde (innerhalb mehrerer Stunden).

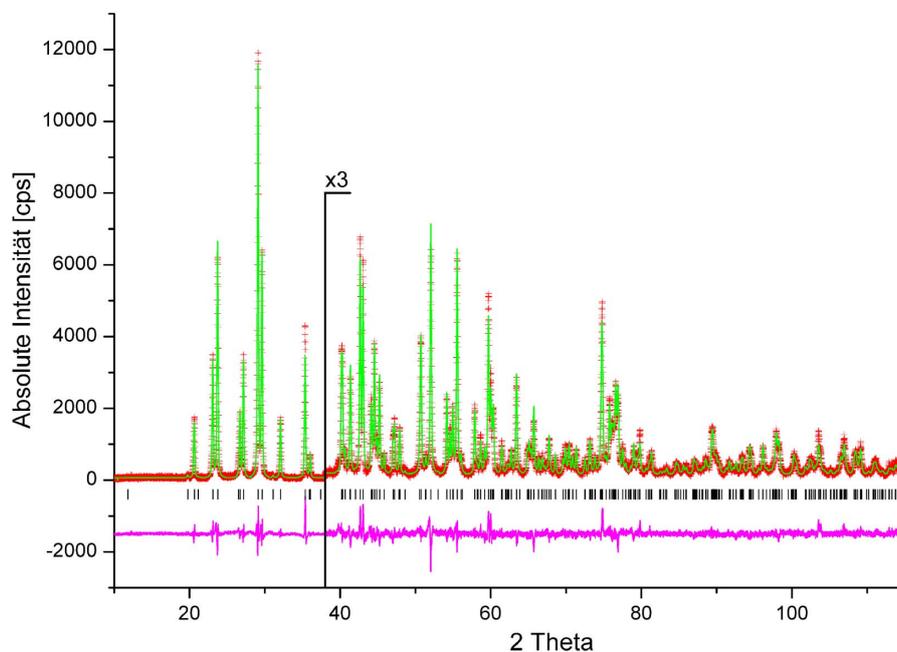
Nach Beendigung der Experimente wurden alle Proben im Handschuhkasten geöffnet und unter Schutzgas gehandhabt. Die Abwesenheit von Wasser wurde mittels IR-Spektroskopie überprüft. Die erhaltenen Produkte fallen als weiße mikrokristalline Pulver an. Für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen, wurden die Proben in Glaskapillaren (Lindemannglas Nr. 14) gefüllt. Die Proben wurden während der Messung bei einer Temperatur von  $T = -190\text{ °C}$  gehalten. Diese Messungen wurden an einem STOE Diffraktometer mit Cu-Strahlung ( $\lambda = 1,5406\text{ \AA}$ ) mit einer angeschlossenen Oxford Cryo Kühleinheit durchgeführt.

### 3.1.1.2 Ergebnisse der Hochdruckexperimente

Die Ergebnisse der Hochdruckversuche bis 19,5 GPa und 820 °C sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Es sind zwei neue metastabile Hochdruckmodifikationen des Selendioxides dargestellt worden, welche mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> bezeichnet werden. Die gestrichelte Linie im Phasendiagramm zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub>, stellt die Phasengrenze zwischen den beiden Phasen dar, die durch die experimentellen Daten gut bestimmt ist. Die eingezeichneten Fehlerbalken setzen sich aus der Unsicherheit bei der Temperaturmessung und einem



**Abb. 3.2:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\beta$ -SeO<sub>2</sub> bei T = 200 K ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) nach Hochdruckversuch bei 2 GPa und 570 °C. Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $Pmc2_1$  (grüne Linie), die Reflexlagen von  $\beta$ -SeO<sub>2</sub>, sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.



**Abb. 3.3:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> bei T = 200 K ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) nach Hochdruckexperiment bei 6 GPa und 820 °C. Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $Pmc2_1$  (grüne Linie), die Reflexlagen von  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub>, sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

kleinen Temperaturgradienten in den Hochdruckzellen zusammen. In Abbildung 3.1 ist auch der in der Literatur<sup>51</sup> erwähnte Tripelpunkt von Selendioxyd bei 389,3 °C und etwa 9 bar eingetragen (grünes Dreieck). Die zwei neuen Modifikationen bleiben bei Normaldruck und Temperaturen unter -30 °C stabil. Werden sie dagegen einige Stunden bei Raumtemperatur aufbewahrt, so wird die Umwandlung in das bei Normalbedingungen thermodynamisch stabile  $\alpha$ -SeO<sub>2</sub> ausgelöst. Diese Umwandlung ist nach einigen Tagen vollständig.

**Tabelle 3.1:** Kristallographische und analytische Daten und Daten für die beiden neuen Phasen  $\beta$ - und  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub>(Standardabweichung in Klammern)

Phase	$\beta$ -SeO <sub>2</sub>	$\gamma$ -SeO <sub>2</sub>
<i>Kristalldaten</i>		
Raumgruppe	<i>Pmc</i> 2 <sub>1</sub> (Nr. 26)	
Gitterkonstanten	$a = 507,22(1)$ pm $b = 447,04(1)$ pm $c = 753,09(2)$ pm	$a = 507,10(2)$ pm $b = 448,32(2)$ pm $c = 1496,72(6)$ pm
Zellvolumen	$V = 170,76(1) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>	$V = 340,27(3) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	4	8
Molvolumen	25,712 cm <sup>3</sup> /mol	25,618 cm <sup>3</sup> /mol
Molgewicht	443,83 g/mol	887,66 g/mol
Dichte (berechnet)	4,316 g/cm <sup>3</sup>	4,332 g/cm <sup>3</sup>
Dichte (gemessen)	4,3(1) g/cm <sup>3</sup>	<sup>a</sup>
<i>Datensammlung</i>		
Strahlquelle	STOE Stadi-P	
Monochromator	Ge(111)	
Strahlung	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1,540598$ Å)	
Messbereich; Schrittweite	10° - 130°2 $\theta$ ; 0,01°2 $\theta$	10° - 115°2 $\theta$ ; 0,01°2 $\theta$
Anzahl der gemessenen Reflexe	178	288
<i>Strukturverfeinerung</i>		
Verwendetes Programm	GSAS/EXPGUI <sup>43,44</sup>	
Anzahl der verfeinerten Parameter	30	40
R <sub>p</sub> <sup>b</sup>	8,11 %	9,55 %
R <sub>wp</sub> <sup>b</sup>	10,54 %	13,72 %
R(F <sup>2</sup> ) <sup>b</sup>	7,32 %	5,02 %

<sup>a</sup>zu geringe Probenmenge

<sup>b</sup>Alle Werte sind mit GSAS berechnet

### 3.1.1.3 Strukturbestimmung

Die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme konnten weder mit den Parametern der Raumtemperaturphase ( $\alpha$ -SeO<sub>2</sub>),<sup>48</sup> noch mit den Daten der Hochdruckphase (Grz-SeO<sub>2</sub>)<sup>49</sup> in Einklang gebracht werden. Die Reflexe der beiden neuen Hochdruckmodifikationen konnten orthorhombisch indiziert werden. Für  $\beta$ -SeO<sub>2</sub> ergaben sich  $a = 507,22(1)$  pm,  $b = 447,04(1)$  pm,  $c = 753,09(2)$  pm und  $V = 170,76(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und für  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> erhielt man für  $a = 507,10(2)$  pm,  $b = 448,32(2)$  pm,  $c = 1496,72(6)$  pm und

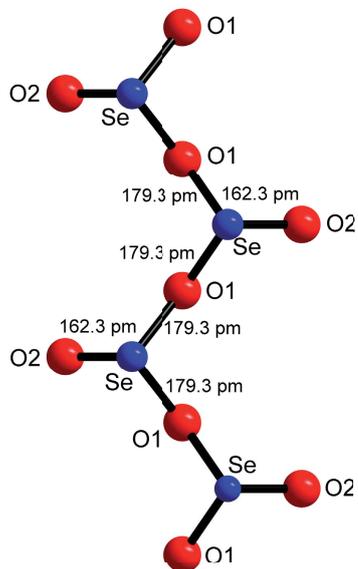
**Tabelle 3.2:** Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter für  $\beta$ -SeO<sub>2</sub> und  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> (Standardabweichung in Klammern)

Atom	Wyckhoff-Position	x	y	z	$B_{\text{iso}}$ [pm <sup>2</sup> ]
$\beta$ -SeO <sub>2</sub>					
Se1	2b	1/2	0,252(1)	0 <sup>b</sup>	0,78(5)
Se2	2a	0	0,122(1)	0,375(1)	0,73(5)
O1	2a	0	0,746(4)	0,672(2)	0,8(3)
O2	2b	1/2	0,620(3)	-0,039(2)	0,9(3)
O3	4c	0,247(2)	0,152(2)	0,841(1)	1,0(2)
$\gamma$ -SeO <sub>2</sub>					
Se1	2b	1/2	0,027(1)	0 <sup>b</sup>	1,5(2)
Se2	2b	1/2	0,511(2)	0,2492(1)	1,4(2)
Se3	2a	0	0,107(2)	0,6894(7)	1,2(2)
Se4	2a	0	0,344(2)	0,4369(7)	1,4(2)
O1	2a	0	0,476(8)	0,337(4)	2,8(1,4)
O2	2a	0	0,027(6)	0,090(3)	0,1(9)
O3	2b	1/2	0,617(8)	0,486(3)	3,0(1,1)
O4	2b	1/2	0,166(8)	0,225(3)	1,3(9)
O5	4c	0,254(6)	0,624(6)	0,176(2)	2,2(9)
O6	4c	0,248(5)	0,061(2)	0,419(2)	0,6(6)

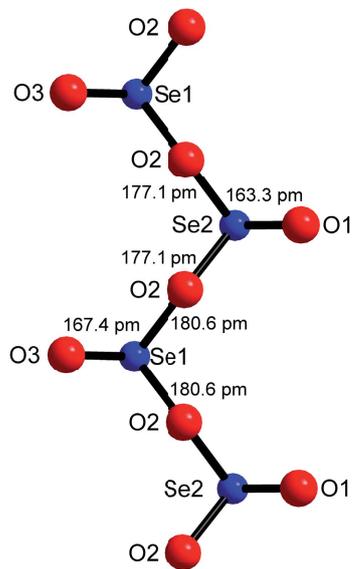
$V = 340,27(3) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ . Nach Überprüfung der systematischen Auslöschungen blieben 3 mögliche Raumgruppen übrig,  $Pna2$  (Nr. 28),  $Pnma$  (Nr. 51) und  $Pmc2_1$  (Nr. 26). Aber nur die Raumgruppe  $Pmc2_1$  lieferte vernünftige mit ENDEAVOUR<sup>52</sup> Lösungen für die Atompositionen für die beiden neuen Phasen. Diese Datensätze wurden für die endgültige Rietveld-Verfeinerungen mit dem Softwarepaket GSAS/EXPGUI<sup>43,44</sup> verwendet. Die Parameter die verfeinert wurden, waren der Skalierungsfaktor, die Gitterparameter, die Profilparameter der Pseudo-Voigt-Funktion, die Atompositionen und die isotropen Temperaturfaktoren. Da die z-Position in dieser asymmetrischen Raumgruppe frei wählbar ist, wurde die z-Position für ein Se-Atom auf 0 festgelegt. Die verfeinerten Pulverdiffraktogramme sind für  $\beta$ -SeO<sub>2</sub> in Abbildung 3.2 und für  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> in Abbildung 3.3 dargestellt. Es wurde letztendlich wegen der Röntgenabsorption der Verbindungen noch eine Absorptionskorrektur eingeführt. Die endgültigen verfeinerten Strukturparameter für  $\beta$ - und  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> sind in Tabelle 3.1 und die verfeinerten Atompositionen in Tabelle 3.2 angegeben. Die Bindungslängen und -winkel von den beiden neuen Hochdruckphasen sind im Vergleich mit  $\alpha$ - und Grz-SeO<sub>2</sub> in Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4 aufgeführt.

### 3.1.1.4 Strukturbeschreibung

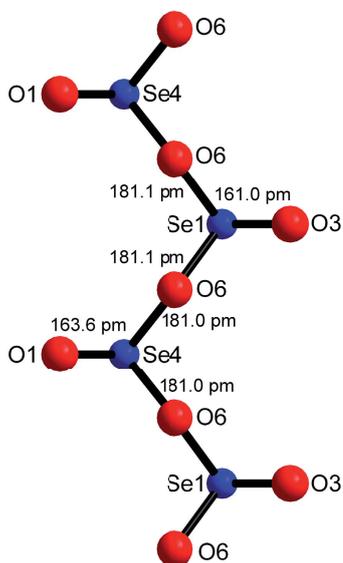
Die Strukturen der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Modifikation des SeO<sub>2</sub> sind alle aus trigonalen Pyramiden SeO<sub>3</sub> aufgebaut. Nimmt man noch das freie Elektronenpaar als Pseudo-Ligand hinzu, so ergibt sich eine tetraedrische Koordination SeO<sub>3</sub>E, wobei E das freie Elektronenpaar bezeichnet. Das Se-Atom sitzt im Zentrum und ist an der Basis von drei Sauerstoffatomen



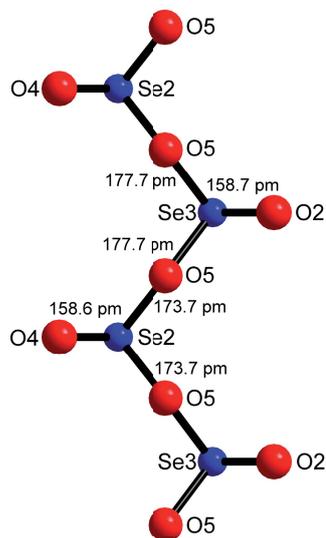
**Abb. 3.4:** Abbildung der unendlichen Zickzack-Kette in  $\alpha$ - $\text{SeO}_2$  mit den dazugehörigen Atomabständen.



**Abb. 3.5:** Abbildung der unendlichen Zickzack-Kette in  $\beta$ - $\text{SeO}_2$  mit den dazugehörigen Atomabständen.



**Abb. 3.6:** Abbildung der ersten kristallographisch unabhängigen Se-O-Kette in  $\gamma$ - $\text{SeO}_2$  mit den dazugehörigen Atomabständen.



**Abb. 3.7:** Abbildung der zweiten kristallographisch unabhängigen Se-O-Kette in  $\gamma$ - $\text{SeO}_2$  mit den dazugehörigen Atomabständen.

**Tabelle 3.3:** Übersicht über die Bindungslängen in der Literatur erwähnten und den beiden neuen Phasen von Selendioxid (Standardabweichung in Klammern)

Abstände innerhalb der Ketten [pm]				
	$\alpha$ -SeO <sub>2</sub>		$\beta$ -SeO <sub>2</sub>	
Se-O <sub>Brücke</sub>	Se – O2 (2x)	179(1)	Se1 – O2 (2x)	181(1)
			Se2 – O2 (2x)	177(1)
Se-O <sub>Terminal</sub>	Se – O1	162(1)	Se1 – O3	167(2)
			Se2 – O1	164(2)
	$\gamma$ -SeO <sub>2</sub>		Grz-SeO <sub>2</sub> <sup>49</sup>	
Se-O <sub>Brücke</sub>	Se2 – O5 (2x)	175(3)	Se1 – O1 (2x)	191(1)
	Se3 – O5 (2x)	177(3)	Se2 – O1 (2x)	177(1)
	Se1 – O6 (2x)	180(3)		
	Se4 – O6 (2x)	181(3)		
Se-O <sub>Terminal</sub>	Se2 – O4	158(4)	Se1 – O2	172(2)
	Se3 – O2	159(5)	Se2 – O3	149(2)
	Se1 – O3	160(3)		
	Se4 – O1	160(6)		
Abstände zwischen den Ketten [pm]				
	$\alpha$ -SeO <sub>2</sub>		$\beta$ -SeO <sub>2</sub>	
	Se – O1 (2x)	284(1)	Se1 – O1 (2x)	285(1)
	Se – O2	274(1)	Se1 – O3	284(2)
			Se2 – O1	280(2)
			Se2 – O3 (2x)	286(1)
	$\gamma$ -SeO <sub>2</sub>		Grz-SeO <sub>2</sub> <sup>49</sup>	
	Se2 – O1 (2x)	286(3)	Se1 – O3 (2x)	285
	Se2 – O4	297(3)	Se1 – O2	266(2)
	Se3 – O1	290(5)	Se2 – O3	257(2)
	Se3 – O4 (2x)	287(2)	Se2 – O2 (2x)	278
	Se1 – O2 (2x)	287(2)		
	Se1 – O3	290(3)		
	Se4 – O2	283(4)		
	Se4 – O3 (2x)	291(2)		

und an der Spitze von dem freien Elektronenpaar koordiniert. Die SeO<sub>3E</sub>-Einheiten sind in allen Modifikationen jeweils über zwei der drei Sauerstoffatome miteinander verknüpft und ergeben so unendliche Zickzack-Ketten. Die zwei nicht verknüpften Ecken, werden zum einen durch das terminale Sauerstoffatom und zum anderen durch das ungebundene Elektronenpaar besetzt. Das besondere an diesen Ketten ist, dass die freien Elektronenpaare alle in die gleiche Richtung orientiert sind. Die Ketten selbst verändern sich kaum, wie man anhand der Bindungslängen in Abbildung 3.4, Abbildung 3.5, Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7 erkennen kann. Die drei Modifikationen  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> unterscheiden sich hauptsächlich nur in der Orientierung der Ketten zueinander.

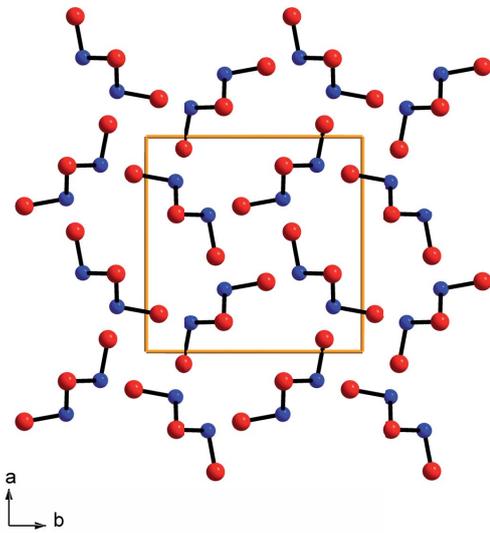
Bei  $\alpha$ -SeO<sub>2</sub> erkennt man gut die tetragonale Symmetrie und die vierzähligen Achsen (siehe Abbildung 3.8). Dadurch weisen die Ketten vier unterschiedliche Orientierungen zueinander auf. Zusätzlich sind die Ketten dabei in Richtung der *c*-Achse immer so gegen-

**Tabelle 3.4:** Übersicht über die Winkel in der Literatur erwähnten und den beiden neuen Phasen von Selendioxid (Standardabweichung in Klammern)

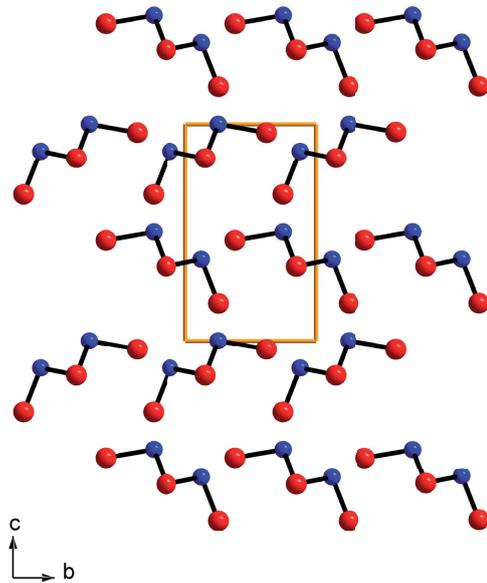
Bindungswinkel [°]			
$\alpha$ -SeO <sub>2</sub>		$\beta$ -SeO <sub>2</sub>	
O2 – Se1 – O2	89,5(1)	O2 – Se1 – O3 (2x)	97,3(5)
O2 – Se1 – O3 (2x)	98,4(1)	O2 – Se1 – O2	90,3(7)
		O2 – Se2 – O2	90,3(6)
		O1 – Se2 – O2 (2x)	96,7(5)
Se – O2 – Se	121,6(1)	Se1 – O2 – Se2	125,3(6)
$\gamma$ -SeO <sub>2</sub>		Grz-SeO <sub>2</sub> <sup>49</sup>	
O4 – Se2 – O5 (2x)	98,1(4)	O1 – Se1 – O2 (2x)	116,2
O5 – Se2 – O5	91,(7)	O1 – Se1 – O1	71,4
O5 – Se3 – O5	93,2(7)	O1 – Se2 – O1	100,1
O2 – Se3 – O5 (2x)	98,2(4)	O1 – Se2 – O3 (2x)	79,9
O3 – Se1 – O6 (2x)	97,3(5)		
O6 – Se1 – O6	90,1(6)		
O6 – Se4 – O6	88,5(6)		
O1 – Se4 – O6 (2x)	96,9(4)		
Se2 – O5 – Se3	130,4(7)	Se1 – O1 – Se2	110,4
Se1 – O6 – Se4	123,4		

einander verschoben, dass das freie Elektronenpaar in den Raum zwischen den terminalen Sauerstoffatomen der Nachbarketten zeigt. Die unendlichen Ketten weisen bei  $\beta$ -SeO<sub>2</sub> eine andere Orientierung auf, wie in Abbildung 3.9 zu sehen ist. Hier sind die Zickzackketten in Schichten parallel der *ab*-Ebene angeordnet und alle Ketten einer Schicht zeigen in die gleiche Richtung. In diesem Fall sind die Ketten Richtung der *a*-Achse etwas verschoben, damit auch hier die freien Elektronenpaare in den freien Raum zwischen den terminalen Sauerstoffatomen orientiert sind. Die Anordnung der unendlichen Ketten bei  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> ist ähnlich der der  $\beta$ -Phase. Auch hier gibt es Schichten von Ketten parallel der *ab*-Ebene, nur sind es in diesem Fall Doppelschichten (siehe Abbildung 3.10).

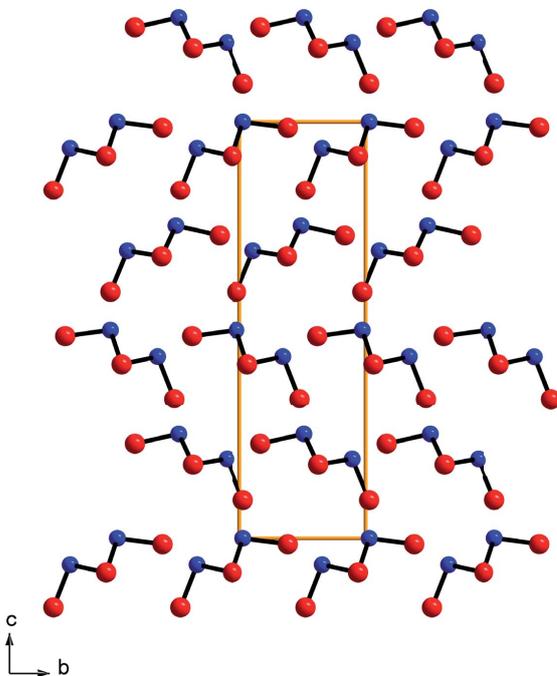
Um Informationen über die mögliche Verbindung zwischen allen Phasen zu erlangen, sollten die Bindungen und Winkel der verfeinerten Kristallstrukturen genauer verglichen werden. Es ist deutlich erkennbar, dass alle Werte von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase in einem vergleichbaren Bereich wie bei  $\alpha$ -SeO<sub>2</sub> liegen. Die Summe der O–Se–O Winkel bleibt unverändert und nur der Se–O–Se Winkel und die Länge der Bindung zum terminalen Sauerstoff zeigen leichte Veränderungen. Diese Ähnlichkeit trifft auch auf die zweite Koordinationssphäre zu, trotz der unterschiedlichen Anordnung der Zickzack-Ketten. Interessant ist auch die Tatsache, dass sich der Se–O-Abstand zwischen den einzelnen Ketten kaum verändert. Diese Abstände variieren zwischen 270 pm und 300 pm (siehe Tabelle 3.3) und sind damit kürzer, als die, die man für eine van der Waal's Bindung zwischen Selen (200 pm) und Sauerstoff (152 pm) erwartet. Diese intermolekularen van der Waal's Bindungen spielen eine Rolle für die Stabilität bzw. Metastabilität der Phasen.



**Abb. 3.8:** Abbildung von  $\alpha$ -SeO<sub>2</sub> mit Blick entlang [001]. Die Selenatome sind in Blau und die Sauerstoffatome in Rot dargestellt.



**Abb. 3.9:** Abbildung von  $\beta$ -SeO<sub>2</sub> mit Blick entlang [100]. Die Selenatome sind in Blau und die Sauerstoffatome in Rot dargestellt.



**Abb. 3.10:** Abbildung von  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> mit Blick entlang [100]. Die Selenatome sind in Blau und die Sauerstoffatome in Rot dargestellt.

**Tabelle 3.5:** Übersicht über die Motive der gegenseitigen Zuordnung [pm], der effektiven Koordinationszahl (ECoN) und der mittleren effektiven Ionenradien (MEFIR) in pm für alle Modifikationen des Selendioxides

					ECoN	MEFIR
$\alpha$ -SeO <sub>2</sub>						
	Se					
O1	2/2, 180 (2x)				2,0	155
O2	1/1, 162				1,0	140
ECoN	2,8					
MEFIR	24					
$\beta$ -SeO <sub>2</sub>						
	Se1	Se2				
O1	–	1/1, 163				1,0 140
O2	2/1, 181 (2x)	2/1, 177 (2x)				2,0 151
O3	1/1, 167	–				1,0 140
ECoN	2,9	2,9				
MEFIR	29	25				
$\gamma$ -SeO <sub>2</sub>						
	Se1	Se2	Se3	Se4		
O1	–	–	–	1/1, 160	1,0	140
O2	–	–	1/1, 159	–	1,0	140
O3	1/1, 160	–	–	–	1,0	140
O4	–	1/1, 158	–	–	1,0	140
O5	–	2/1, 175 (2x)	2/1, 177 (2x)	–	2,0	155
O6	2/1, 180 (2x)	–	–	2/1, 181 (2x)	2,0	158
ECoN	2,7	2,8	2,8	2,6		
MEFIR	22	19	21	22		
Grz-SeO <sub>2</sub>						
	Se1	Se2				
O1	2/1, 191 (2x)	2/1, 178 (2x)				1,9 160
O2	1/1, 172	0/0				1,0 140
O3	0/0	1/1, 149				1,0 140
ECoN	2,6	1,8				
MEFIR	34	9				

### 3.1.1.5 Berechnungen der Gitterenergie

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, die effektive Koordinationszahl (ECoN) und die mittleren fiktiven Ionenradien (MEFIR)<sup>53</sup> wurden berechnet und sind in Tabelle 3.6 aufgelistet. Für  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> sind die Werte für die gleichen Atomsorten in guter Übereinstimmung und liegen im erwarteten Bereich. Das ist ein Anzeichen dafür, dass die neuen Hochdruckmodifikationen von Selendioxid ausgewogene Kristallstrukturen aufweisen. Die Werte für den Madelunganteil für die Gitterenergie<sup>54,55</sup> sind für die gleichen Ionen in der gleichen Größenordnung und sind in Tabelle 3.6 aufgeführt. Der Coulombanteil der Gitterenergie beträgt für  $\alpha$ -SeO<sub>2</sub> (13029 kJ/mol) und ist vergleichbar mit dem Wert für  $\beta$ -SeO<sub>2</sub> (13035 kJ/mol), während sich für  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> ein höherer Coulombanteil

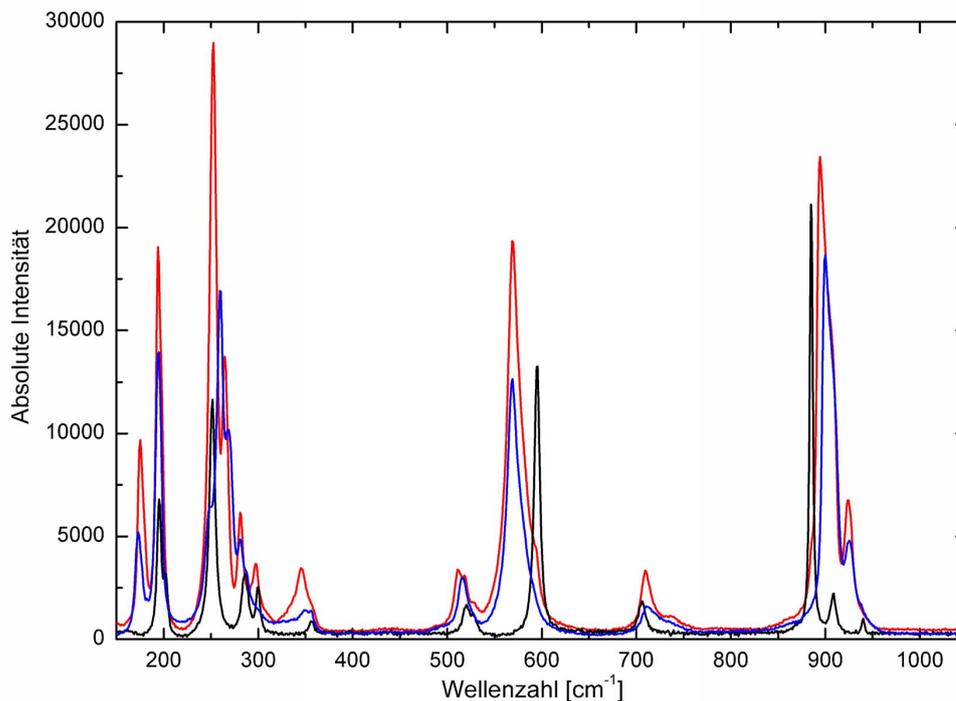
**Tabelle 3.6:** Übersicht über den Madelunganteil der Gitterenergie für die verschiedenen SeO<sub>2</sub>-Modifikationen

MAPLE ( $\alpha$ -SeO <sub>2</sub> )		MAPLE ( $\beta$ -SeO <sub>2</sub> )	
Se	1951	Se1	1954
		Se2	1980
O1	561	O1	560
O2	599	O2	592
		O3	547
	$\Sigma = 13024$ kJ/mol		$\Sigma = 13028$ kJ/mol
MAPLE ( $\gamma$ -SeO <sub>2</sub> )		MAPLE (Grz-SeO <sub>2</sub> <sup>49</sup> )	
Se1	1975	Se1	1879
Se2	2034	Se2	2023
Se3	2014		
Se4	1952		
O1	570	O1	504
O2	571	O2	544
O3	573	O3	606
O4	558		
O5	599		
O6	587		
	$\Sigma = 13208$ kJ/mol		$\Sigma = 12697$ kJ/mol

der Gitterenergie (13208 kJ/mol) ergibt. Geht man nach den reinen Summen der Coulombanteile der Gitterenergien sollten die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen ähnliche Stabilität besitzen, dem gegenüber wäre die  $\gamma$ -Phase die stabilste Phase. Da die beiden Hochdruckphasen jedoch nur metastabil sind, kann man sich durch die kürzeren Se–O Abstände erklären, da die Energien direkt von der Ladung und der Bindungslängen abhängen. Da  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> die kürzesten Se–O Abstände aufweist, ergibt sich somit auch die höchste Gitterenergie. Für die Grz-SeO<sub>2</sub> Phase ergibt sich ein deutlicher Unterschied in den Werten für ECoN und MEFIR für die gleichen Atomsorten (siehe Tabelle 3.5). Dies gilt ebenso für den Madelunganteil und den Coulombanteil der Gitterenergie in Tabelle 3.6. Diese Ergebnisse deuten auf eine sehr unausgewogene Kristallstruktur bei Grz-SeO<sub>2</sub> hin und liefern eine mögliche Erklärung für die vollständige reversible Umwandlung der Hochdruckphase in die  $\alpha$ -Phase von Selendioxid bei Druckentlastung.

### 3.1.1.6 Raman-Spektroskopie

In den Ramanspektren der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phasen des Selendioxides (siehe Abbildung 3.11) und Tabelle 3.7 sind einige Banden verschoben und es treten auch einige neue Banden auf im Vergleich mit  $\alpha$ -SeO<sub>2</sub>. Die neuen Ramanbanden entstehen durch die größere Entartung der E<sub>g</sub>-Moden aufgrund der Symmetrierniedrigung der Kristallsymmetrie von  $P4_2/mbc$  bei  $\alpha$ -SeO<sub>2</sub> [ $D_{4h}^{13}$ ] zu  $Pmc2_1$  [ $C_{2v}^2$ ] bei  $\beta$ - und  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> und der daraus resultierenden Aufspaltung der Positionen der Se- und O-Atome in den neuen Hochdruckphasen. Die Ban-



**Abb. 3.11:** Darstellung der kombinierten Ramanspektren für die  $\alpha$ - (schwarz),  $\beta$ - (rot) und  $\gamma$ -Phase (blau) des Selendioxides

den in  $\alpha$ -SeO<sub>2</sub> lassen sich nach der Literatur<sup>56</sup> verschiedenen Schwingungen zuordnen. Die Banden im Bereich um 900 cm<sup>-1</sup> lassen sich der Se–O Streckschwingung der terminalen O-Atome zuordnen, im Bereich 500 bis 750 cm<sup>-1</sup> passen die Banden zu den O–Se–O Streckschwingungen (symmetrischen und asymmetrisch). Die Banden im Bereich 190 bis 360 cm<sup>-1</sup> gehören zu den unterschiedlichen O-Se-O Biegeschwingungen, wobei die höheren Wellenzahlen zu den terminalen Sauerstoffatomen passen. Die Ramanspektren von  $\beta$ - und  $\gamma$ -SeO<sub>2</sub> zeigen über den ganzen Wellenzahlenbereich ein vergleichbares Verhalten. In der Region von 215 bis 340 cm<sup>-1</sup> weisen die Spektren unterschiedliche Bandenpositionen und auch Bandenintensitäten auf. Das kann man als das Ergebnis der zwei unabhängigen unendlichen Selendioxidketten in der  $\gamma$ -Phase gegenüber der einzelnen Kette in der  $\beta$ -Phase ansehen.

**Tabelle 3.7:** Übersicht über die Raman-Daten der verschiedenen SeO<sub>2</sub>-Modifikationen im Vergleich mit Referenzwerten für  $\alpha$ -SeO<sub>2</sub> aus der Literatur<sup>56</sup>

$\alpha$ -SeO <sub>2</sub> <sup>56</sup> [cm <sup>-1</sup> ]	$\alpha$ -SeO <sub>2</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	$\beta$ -SeO <sub>2</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	$\gamma$ -SeO <sub>2</sub> [cm <sup>-1</sup> ]
		175	
197 (e <sub>g</sub> )	195	195	194
203 (a <sub>1g</sub> )			
253 (e <sub>g</sub> )	252	259	253
		269	265
284 (b <sub>1g</sub> )			
288 (a <sub>1g</sub> + b <sub>2g</sub> )	287	281	281
301 (e <sub>g</sub> )	300		297
357 (b <sub>2g</sub> )	356	349	345
		515	511
523 (e <sub>g</sub> )	520		518
531 (e <sub>g</sub> )		6	
596 (a <sub>1g</sub> )	596	569	569
706 (b <sub>2g</sub> )	706	711	709
886 (a <sub>1g</sub> )	885	900	895
910 (b <sub>2g</sub> )	909		
940 (b <sub>1g</sub> )	940	925	924

### 3.1.2 Antimon(III)oxid $\text{Sb}_2\text{O}_3$

Im System Antimon-Sauerstoff sind 4 verschiedene oxidische Verbindungen bekannt, die bei Normalbedingungen (1 bar) und bei Temperaturen bis zu 1250 °C existieren. Dabei handelt es sich um  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

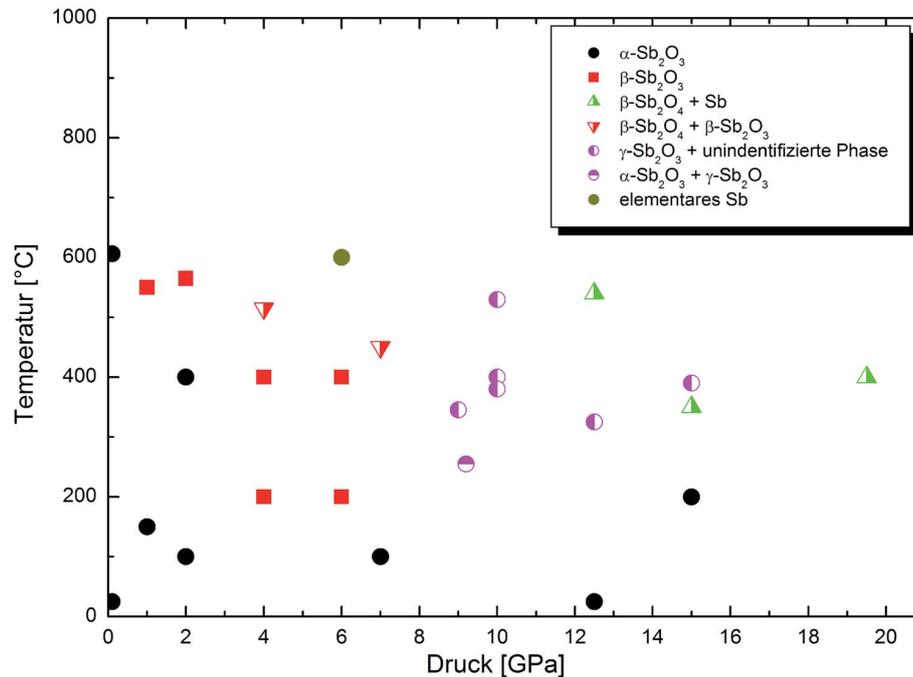
Von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sind zwei Modifikationen bekannt. Das eine ist das kubische  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Senaromontit) und das orthorhombische  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Valentinit). Die kubische Modifikation (nachfolgend  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  genannt) ist isotyp mit dem kubischen  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Es kristallisiert in  $Fd3m$  (Nr. 227) mit  $a = 1115,19$  pm,  $V = 1386,91 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 16$ .<sup>57,58</sup> Die orthorhombische Modifikation (nachfolgend  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  genannt) kristallisiert in Raumgruppe  $Pccn$  (Nr. 56) mit  $a = 491,1$  pm,  $b = 1246,4$  pm,  $c = 541,2$  pm,  $V = 331,27 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 4$ .<sup>59</sup>

Das  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ist die stabile Modifikationen bei Normalbedingungen,<sup>60</sup> während das  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  die stabile Modifikation bei hohen Temperaturen darstellt. Nach den Daten aus der Literatur liegt der Umwandlungsbereich von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ - Modifikation zwischen 570 °C und 606 °C.<sup>60-63</sup> Das  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ist zwar metastabil, existiert aber über lange Zeit bei Normaltemperatur und -druck.<sup>60,63</sup> Des Weiteren wurde in der Literatur nur ein Artikel über die Untersuchung von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bei hydrothermalen Bedingungen gefunden.<sup>61</sup> Dabei wurde jedoch nur ein Druckbereich bis zu  $p = 0,3$  GPa und bis  $T = 700$  °C untersucht. Im Rahmen der Arbeit sollte das Verhalten von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bei höheren Drücken und Temperaturen untersucht werden.

#### 3.1.2.1 Darstellung von $\text{Sb}_2\text{O}_3$ und Röntgenbeugung an Pulvern

Für die Experimente wurden beide Modifikationen von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  verwendet. Das  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wurde durch Sublimation im Vakuum für 12 Stunden bei 500 °C hergestellt. Dabei kristallisierte die  $\alpha$ -Modifikation als weißer Belag an einem Kühlfinger im Sublimationsrohr. Die Reflexe der Röntgenpulverdiffraktogramme konnten nur dem  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden. Das  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wurde nach Anleitung<sup>64</sup> aus einer HCl-sauren Lösung von  $\text{SbCl}_3$  und einer kochenden  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung dargestellt. Der erhaltene Niederschlag wurde getrocknet und die anschließende Aufnahme des Pulverdiffraktogramms zeigte nur die Reflexe, die zum  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  gehören. Obwohl die beiden Modifikationen von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nicht luft- oder feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden sie nach dem Trocknen in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten aufbewahrt. Für die Experimente wurden die Pulver der beiden Modifikation im Handschuhkasten in dicht schließende Tiegel gefüllt und dann in Versuchen bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen in den verschiedenen Pressen eingesetzt. Dazu wurden für Drücke bis 2 GPa eine Piston-Zylinder-Pressen, für Drücke bis 7 GPa eine BELT-Pressen benutzt und eine Multianvil-Pressen wurde für

Drücke ab 7 GPa eingesetzt. Nach Beendigung der Versuche wurden die Proben alle mit Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.



**Abb. 3.12:** Phasendiagramm von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei Drücken bis 19,5 GPa und Temperaturen bis 600 °C.

### 3.1.2.2 Ergebnisse der Hochdruckversuche

Die Ergebnisse der Hochdruckversuche mit Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Man erkennt, dass das kubische Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei niedrigen Drücken bis 2 GPa und 400 °C stabil ist, danach wandelt es sich in das orthorhombische Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um, welches dann bis zu einem Druck von 7 GPa und 400 °C erhalten bleibt. Bei niedrigeren Temperaturen (bis 200 °C) bleibt das kubische Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auch bei höheren Drücken bis zu 15 GPa stabil. Bei weiteren Experimenten im gleichen Druckbereich, aber bei Temperaturen über 400 °C zersetzt sich Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in β-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und elementares Antimon zu zersetzen. Bei dem Versuch bei 19,5 GPa und 400 °C waren nur noch β-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und elementares Sb nachweisbar. Diese Zersetzung ist aber auch von der Haltezeit abhängig, da bei einem Versuch bei 15 GPa und 400 °C und 18 Stunden Haltezeit nur β-Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Sb identifiziert wurden. Bei Drücken von 10 GPa und 12,5 GPa und Temperaturen bis 400 °C, wurde eine neue Modifikation von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden, die als γ-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezeichnet wird. Es wurde auch noch eine zweite neue Phase gefunden, die in kleinen Mengen auch in den Pulverdiffraktogrammen bei 10 und 12,5 GPa auftritt. Sie ist die Hauptphase bei 15 GPa und 390 °C, jedoch war eine Indizierung nicht erfolgreich.

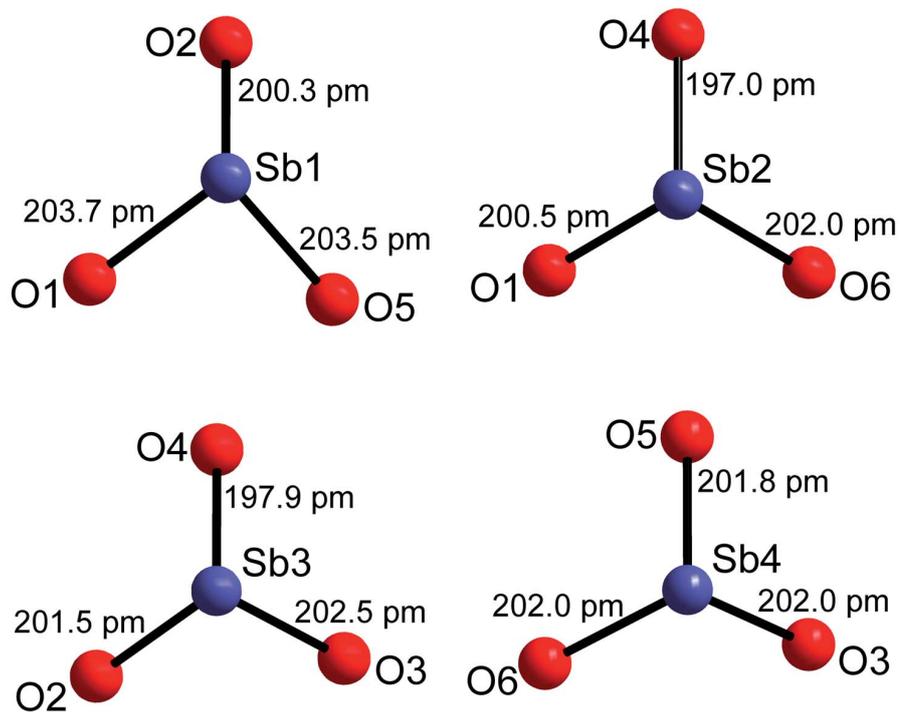
### 3.1.2.3 Strukturbestimmung

Für die Strukturbestimmung waren die Aufnahmen der Laborpulverdiffraktometer nicht ausreichend, da es starke Überlagerungen der Reflexe gab. Daher wurde für die Probe aus dem Versuch bei 10 GPa und 400 °C an der Beamline ID31 am ESRF, Grenoble ein hochaufgelöstes Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die neue Modifikation  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 1164,13(1)$  pm,  $b = 756,66(0)$  pm,  $c = 747,72(0)$  pm,  $V = 658,64(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 8$ . Die Gitterparameter zeigen einen Zusammenhang mit denen von  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dabei ist die  $a$ -Achse von  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etwas länger und die  $b$ - und  $c$ -Achsen sind ungefähr  $a\sqrt{2}$  der  $\alpha$ -Modifikation. Die Struktur wurde mit Hilfe des Programmes Endeavour<sup>52</sup> gelöst. Mit dem besten Strukturvorschlag wurde dann eine Rietveld-Verfeinerung mit dem Programm GSAS/EXPGUI<sup>43,44</sup> durchgeführt. Die kristallographischen Daten der Verfeinerung sind in Tabelle 3.8 angegeben. Die Atompositionen sind in Tabelle 3.9 und die Atomabstände und Bindungswinkel sind in Tabelle 3.10 aufgeführt.

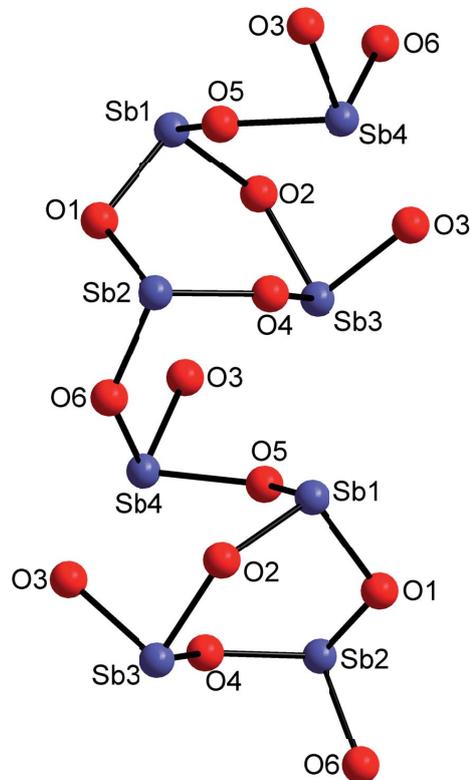
**Tabelle 3.8:** Ausgewählte kristallographische Daten und die Ergebnisse der Strukturverfeinerung von  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern).

<i>Kristalldaten</i>	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Gitterkonstanten	$a = 1164,13(1)$ pm $b = 756,66(0)$ pm $c = 747,72(0)$ pm
Zellvolumen	$V = 658,64(1) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	8
Molvolumen	49,587 cm <sup>3</sup> /mol
Molgewicht	291,50 g/mol
Dichte (berechnet)	5,879 g/cm <sup>3</sup>
<i>Datensammlung</i>	
Strahlquelle	Beamline ID31, ESRF
Monochromator	Si(111)
Strahlung	0,24804 Å
Messbereich; Schrittweite	$1,5^\circ < 2^\circ \theta < 18,7^\circ$ ; $0,002^\circ 2\theta$
Anzahl der gemessenen Reflexe	938
<i>Strukturverfeinerung</i>	
Verwendetes Programm	GSAS/EXPGUI <sup>43,44</sup>
Anzahl der verfeinerten Parameter	45
$R_p^a$	4,89%
$R_{wp}^a$	6,93%
$R(F^2)^a$	3,86%

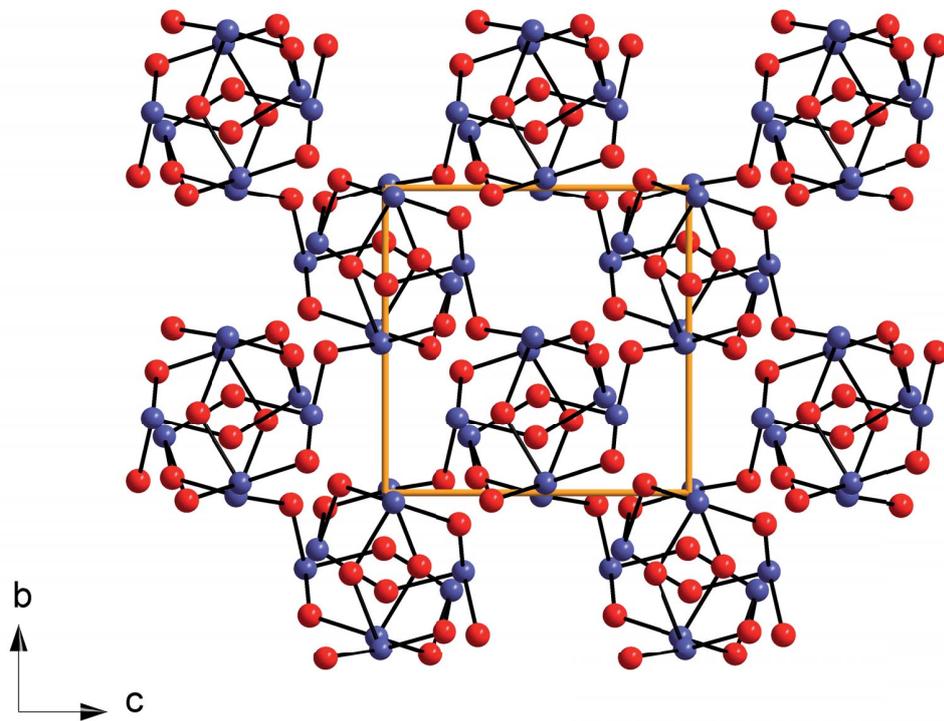
<sup>a</sup>Alle Werte sind mit GSAS berechnet



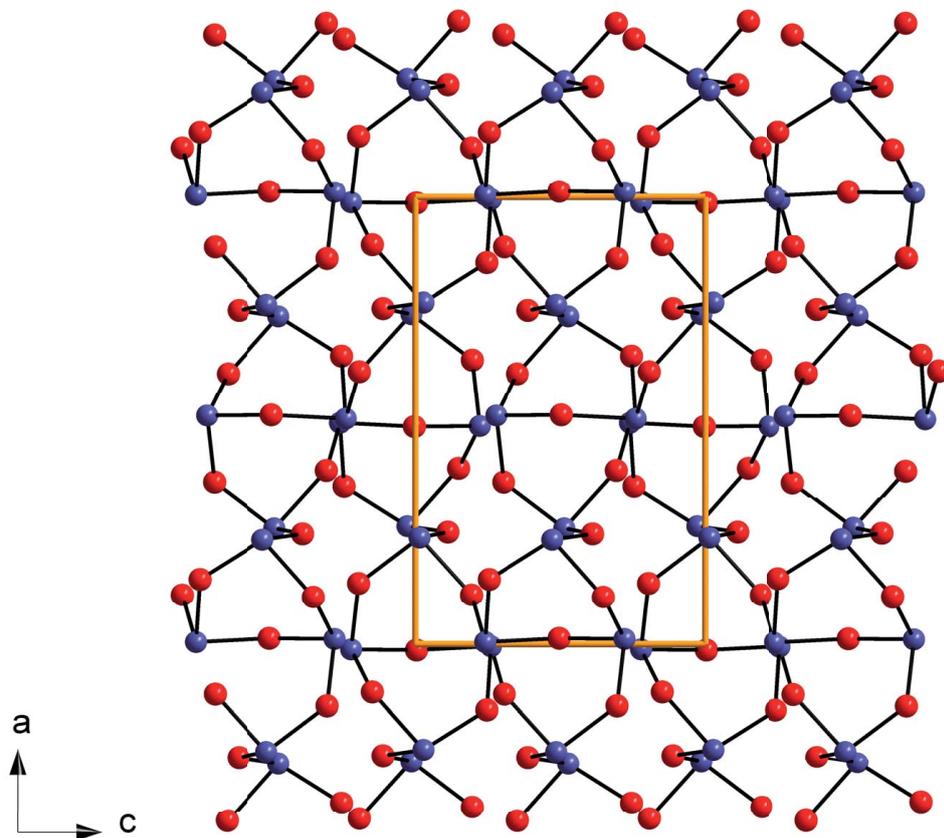
**Abb. 3.13:** Darstellung der Koordination der vier kristallographisch unabhängigen Antimonatome und der Sb-O Atomabstände.



**Abb. 3.14:** Darstellung der  $Sb_3O_3$ -Ringe, deren Verknüpfung und der sich daraus bildenden unendlichen Ketten in  $\gamma$ - $Sb_2O_3$ .



**Abb. 3.15:** Blick auf die Struktur von  $\gamma\text{-Sb}_2\text{O}_3$  entlang  $[100]$ . Man erkennt die tetragonale Stabpackung der unendlichen Ketten.



**Abb. 3.16:** Blick auf die Struktur von  $\gamma\text{-Sb}_2\text{O}_3$  entlang  $[010]$ .

**Tabelle 3.9:** Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckhoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>iso</sub> [pm <sup>2</sup> ]
Sb1	4a	0,23483(25)	0,46873(26)	0,47242(31)	0,0032(6)
Sb2	4a	0,51173(25)	0,18417(22)	0,27847(25)	0,0077(5)
Sb3	4a	0,00467(25)	0,24514(19)	0,24017(27)	0,0090(6)
Sb4	4a	0,23961(27)	0,00956(28)	0,01398(33)	0,0081(7)
O1	4a	0,3936(10)	0,4749(13)	0,1484(18)	0,0118(17)
O2	4a	0,1462(10)	0,3978(17)	0,2543(14)	0,0118(17)
O3	4a	0,1112(11)	0,0387(15)	0,1932(18)	0,0118(17)
O4	4a	0,0131(16)	0,1807(12)	0,4964(9)	0,0118(17)
O5	4a	0,2480(16)	0,2384(9)	0,6115(14)	0,0118(17)
O6	4a	0,3629(9)	0,0493(17)	0,3043(16)	0,0118(17)

**Tabelle 3.10:** Übersicht über die Atomabstände (pm) und Winkel (°) in  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern)

Sb1 – O1	203,68(13)	Sb3 – O2	201,50(12)
Sb1 – O2	200,31(11)	Sb3 – O3	202,52(12)
Sb1 – O5	203,53(8)	Sb3 – O4	197,94(72)
Sb2 – O1	200,52(11)	Sb4 – O3	201,97(13)
Sb2 – O4	196,96(8)	Sb4 – O5	201,81(8)
Sb2 – O6	202,00(12)	Sb4 – O6	202,00(12)
O1 – Sb1 – O2	101,8(5)	O2 – Sb3 – O3	87,2(5)
O1 – Sb1 – O5	84,5(5)	O2 – Sb3 – O4	92,8(5)
O2 – Sb1 – O5	103,0(5)	O3 – Sb3 – O4	87,0(5)
O1 – Sb2 – O4	99,9(4)	O3 – Sb4 – O5	85,1(5)
O1 – Sb2 – O6	92,7(5)	O3 – Sb4 – O6	95,8(5)
O4 – Sb2 – O6	100,8(5)	O5 – Sb4 – O6	96,8(5)
Sb3 – O3 – Sb4	130,7(7)		

### 3.1.2.4 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht aus trigonal-pyramidal koordinierten Antimona-tomen SbO<sub>3</sub> (siehe Abbildung 3.13). Berücksichtigt man noch das ungebundene Elektronenpaar ( $5s^2$ ) als Pseudo-Ligand, dann erhält man wieder eine tetraedrische Umgebung für das Sb<sup>3+</sup> als SbO<sub>3</sub>E, in der gleichen Art wie bei den Modifikationen des SeO<sub>2</sub>. Es bilden sich ähnlich wie bei SeO<sub>2</sub> unendliche Ketten aus den SbO<sub>3</sub>E-Einheiten. Drei dieser SbO<sub>3</sub>E-Baueinheiten sind so verknüpft, dass sich Sb<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Ringe ausbilden, während das vierte SbO<sub>3</sub>E die Verknüpfung zwischen den Sb<sub>3</sub>O<sub>3</sub>-Ringen (siehe Abbildung 3.14) bildet. Dieses Sb-Atom (Sb4) verknüpft auch die Ketten über eine Sb4–O3–Sb3-Brücke miteinander. Betrachtet man die Anordnung der unendlichen Ketten zueinander in Richtung der *a*-Achse, so erkennt man eine tetragonale Stabpackung<sup>65</sup> der Ketten, wie man in Abbildung 3.15 sieht. Die einzelnen SbO<sub>3</sub>E-Einheiten sind in der Art miteinander verbunden, dass die freien Elektronenpaare in die Hohlräume zwischen den Ketten gerichtet sind. Es ergibt sich eine weitere Erklärung für die Stabilität dieser Struktur, wenn man

vier etwas länger Sb–O Abstände berücksichtigt. Diese Abstände, die zwischen 262 pm und 272 pm liegen, sind kürzer als die Summe der van der Waals-Radien und haben auch noch einen Beitrag zu den Valenzsummen der beteiligten Antimon- und Sauerstoffatome. Dieser Einfluss ist in Tabelle 3.11 aufgelistet.

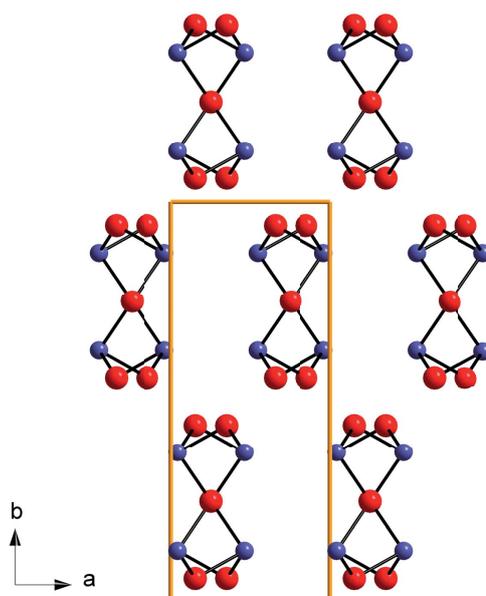
Vergleicht man die Struktur von  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit denen der beiden anderen Modifikationen, sieht man gewisse Ähnlichkeiten mit  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Struktur von  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht aus miteinander verknüpften Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einheiten, welche unendliche Ketten aufbauen, die parallel zur *c*-Achse verlaufen. Die Anordnung der Ketten zueinander ergibt eine hexagonale Stabpackung im Vergleich zu der tetragonalen Stabpackung bei  $\gamma$ -SbO (siehe Abbildung 3.17).

**Tabelle 3.11:** Berechnung der Valenzsummen für  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mit und ohne Berücksichtigung der van der Waals-Radien).

Atome	Sb1	Sb2	Sb3	Sb4		
Valenzsumme <sup>a</sup>	2,61	2,81	2,74	2,65		
Valenzsumme <sup>b</sup>	2,74	2,92	2,91	2,82		
Atome	O1	O2	O3	O4	O5	O6
Valenzsumme <sup>a</sup>	1,76	1,81	1,75	1,99	1,73	1,76
Valenzsumme <sup>b</sup>	1,87	1,95	1,91	1,99	1,73	1,94

<sup>a</sup>ohne van der Waals-Radien

<sup>b</sup>mit van der Waals-Radien



**Abb. 3.17:** Abbildung der Struktur von  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entlang [001]. Deutlich erkennbar ist die hexagonale Stabpackung der Ketten.

### 3.1.2.5 Berechnungen der Gitterenergie

Die Motive der gegenseitigen Zuordnung, die effektive Koordinationszahl (ECoN) und die mittleren fiktiven Ionenradien (MEFIR)<sup>53</sup> wurden für  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und zum Vergleich für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet und sind in Tabelle 3.12 aufgelistet. Die Werte für die gleichen Atomsorten zeigen eine gute Übereinstimmung und liegen im erwarteten Bereich. Die Werte für den Madelunganteil der Gitterenergie<sup>54,55</sup> sind für gleiche Ionen in der gleichen Größenordnung (siehe Tabelle 3.13). Der Coulombanteil der Gitterenergie liegt für alle drei Modifikationen in einem kleinen Bereich. Für  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beträgt der Wert 14930 kJ/mol und für  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15022 kJ/mol, während sich für  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ein Coulombanteil der Gitterenergie von 15011 kJ/mol ergibt. Der Coulombanteil liegt somit zwischen den Werten der bekannten Phasen. Das die Hochdruckphase eine höhere Gitterenergie besitzt im Vergleich zum  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lässt sich durch kürzere Sb–O Abstände im  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erklären. Die Energien hängen hier direkt von der Ladung und den Bindungslängen ab.

**Tabelle 3.12:** Übersicht über die Motive der gegenseitigen Zuordnung, der effektiven Koordinationszahl (ECoN) und der mittleren effektiven Ionenradien (MEFIR) [pm] für die verschiedenen Modifikationen von Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

					ECoN	MEFIR
$\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
	Sb					
O	3/2			2,0	140	
ECoN	3,0					
MEFIR	58					
$\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
	Sb					
O1	1/2			2,2	144	
O2	2/2			2,1	142	
ECoN	3,2					
MEFIR	59					
$\gamma$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
	Sb1	Sb2	Sb3	Sb4		
O1	1/1	1/1	–	–	2,0	143
O2	1/1	–	1/1	–	2,0	141
O3	–	–	1/1	1/1	2,0	142
O4	–	1/1	1/1	–	2,0	140
O5	1/1	–	–	1/1	2,0	141
O6	–	1/1	–	1/1	2,0	142
ECoN	3,0	3,0	3,0	3,0		
MEFIR	61	58	59	62		

**Tabelle 3.13:** Vergleich der MAPLE-Werte für  $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>58</sup> und  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>59</sup>

Atom	MAPLE ( $\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	MAPLE ( $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	MAPLE ( $\gamma$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Sb1	1107,9	1091,3	1049,1
Sb2			1077,1
Sb3			1071,6
Sb4			1094,7
O1	450,3	502,9	508,8
O2		451,6	502,1
O3			478,4
O4			457,5
O5			450,8
O6			482,2
	$\Sigma = 14930$ kJ/mol	$\Sigma = 15022$ kJ/mol	$\Sigma = 15011$ kJ/mol

### 3.1.3 Antimon(III,V)oxid $\text{Sb}_2\text{O}_4$

In der Literatur sind über die oxidischen Verbindungen des Antimon nur wenige Daten über das Hochdruckverhalten bei Raumtemperatur oder bei höheren Temperaturen bekannt. Über  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  wurden überhaupt keine Informationen gefunden. Im Rahmen dieser Arbeit ist zum ersten Mal das Verhalten von  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  bei hohen Drücken bei Raumtemperatur, als auch bei höheren Temperaturen untersucht worden.

Das gemischtvalente  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  enthält Antimon in den Oxidationsstufen +3 und +5, wobei das dreiwertige Antimonatom ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar besitzt. Laut Literatur existieren von  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  zwei Modifikationen. Zum einen die Raumtemperaturmodifikation  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ,<sup>66-70</sup> die orthorhombisch kristallisiert, in der Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33) mit  $a = 544,26$  pm,  $b = 480,98$  pm,  $c = 1178,30$  pm,  $V = 308,45 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  und  $Z = 4$ . Zum anderen die monokline Hochtemperaturmodifikation  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ,<sup>68-71</sup> die in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit  $a = 1205,82$  pm,  $b = 483,44$  pm,  $c = 538,27$  pm,  $V = 303,65 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  und  $Z = 4$  kristallisiert. Laut Literaturangaben findet die Umwandlung von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Phase bei Normaldruck und  $935^\circ\text{C}$  statt.<sup>68,72</sup>

#### 3.1.3.1 Darstellung von $\text{Sb}_2\text{O}_4$ und Röntgenbeugung an Pulvern

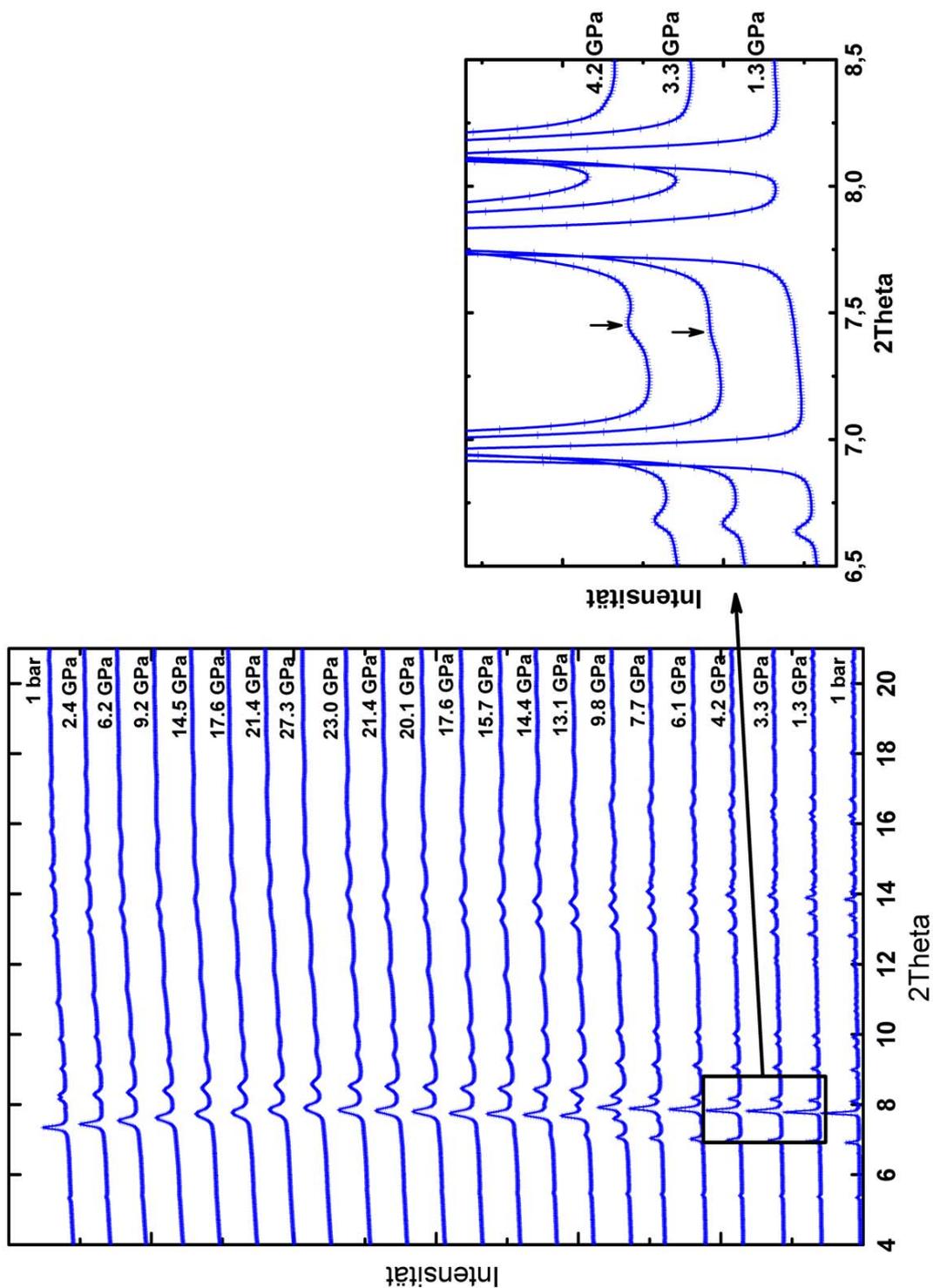
Das Ausgangsmaterial von kristallinem  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$  Pulver wurde durch Erhitzen von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Ventron-Alfa Products, ultrapure) im Sauerstoffstrom bei  $530^\circ\text{C}$  für 24 Stunden hergestellt.



Das erhaltene Pulver wurde im Achatmörser gut gemörsert und ein zweites Mal im Sauerstoffstrom unter gleichen Bedingungen erhitzt. Im Röntgenpulverdiffraktogramm wurden nur die Braggreflexe, des  $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$  identifiziert.

#### 3.1.3.2 Hochdruckexperimente

Für die Hochdruckversuche bei Raumtemperatur und erhöhter Temperatur mit der BELT-Pressen wurde das Antimon(III,V)oxid in dicht schließende Tiegel aus unterschiedlichen Materialien (Pt, Pt+hBN). gefüllt. Nach den Versuchen wurden alle Proben unter Normalbedingungen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht.



**Abb. 3.18:** Darstellung der „in situ“ Pulverdiffraktogramme bei Druckerhöhung und Druckentlastung während des Diamantstempelzellenexperimentis mit Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei Raumtemperatur. Die Pfeile in der Ausschnittsvergrößerung zeigen die ersten Spuren von  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

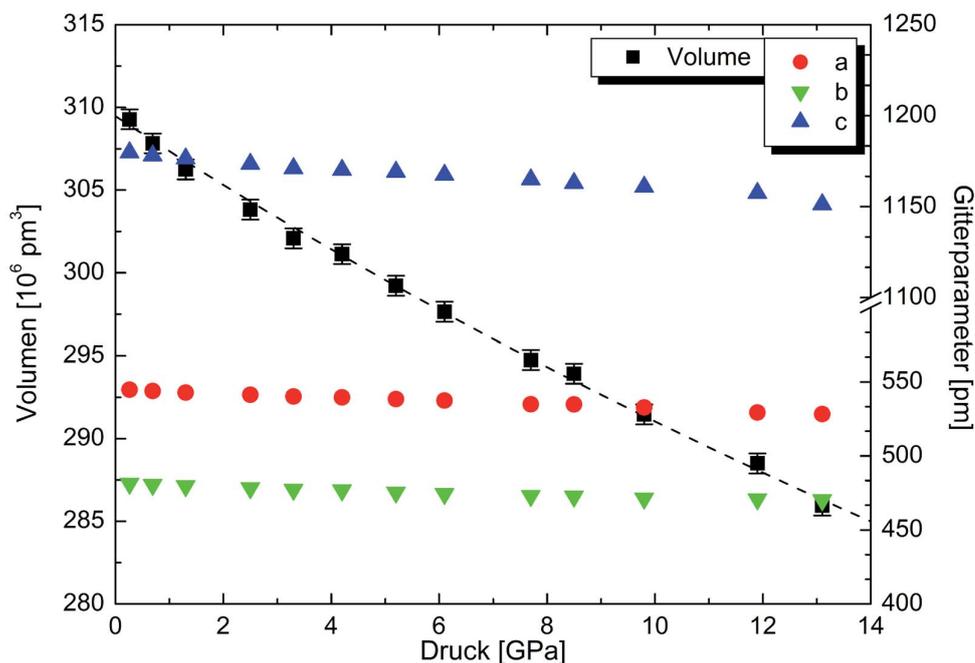
Für die „in situ“-Hochdruckuntersuchungen mit der Diamantstempelzelle wurde das  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  zu einer kleinen, dünnen Tablette gepresst. Diese wurde in die vorbereitete Öffnung ( $\varnothing = 100 \mu\text{m}$ ) im Probenhalter der Diamantstempelzelle gegeben. Anschließend wurden Rubinsplitter für die Druckbestimmung und Silikonöl als Druckmedium hinzugefügt. Die „in situ“-Messungen wurden mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0,4157 \text{ \AA}$  an der ID-B Beamline von HPCAT am Advanced Photon Source (APS), Argonne National Laboratory durchgeführt.

### 3.1.3.3 Ergebnisse der Hochdruckversuche

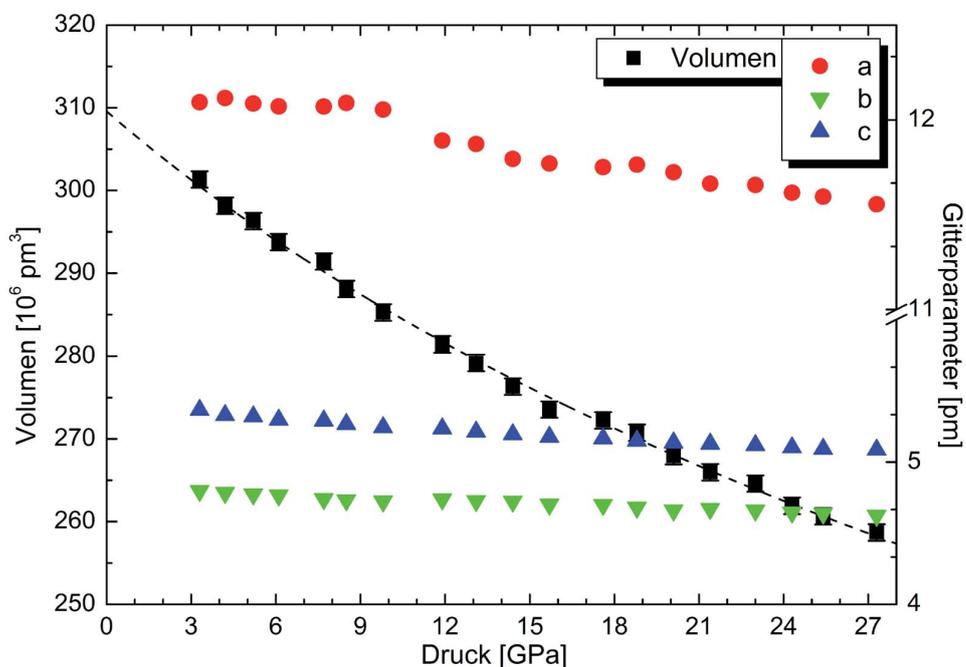
Im Versuch mit der Diamantstempelzelle bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 3.18) beginnt die Umwandlung von  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  bei relativ geringen Drücken. Die vollständige Umwandlung zu  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  erfolgt bei viel höheren Drücken, als bei den Hochdruckversuchen unter erhöhter Temperatur. Die ersten Braggreflexe die der  $\beta$ -Phase zugeordnet werden können, erscheinen bei 3,3 GPa (siehe Ausschnitt Abbildung 3.18). Bei weiterer Druckerhöhung werden die Reflexe der  $\alpha$ -Phase schrittweise kleiner. Bei einem Druck von etwa 20 GPa ist nur noch die  $\beta$ -Phase erkennbar. Bei diesen hohen Drücken zeigen die Braggreflexe eine deutliche druckinduzierte Verbreiterung. In den Pulverdiffraktogrammen ist bis zum Erreichen des Maximaldruckes von 27,3 GPa keine Veränderung mehr erkennbar. Bei anschließender Druckentlastung konnten keine Anzeichen für eine Rückumwandlung in das  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  gefunden werden. Des weiteren ließ sich auch 24 Stunden nach vollständiger Druckentlastung auf Normaldruck nur die  $\beta$ -Phase des  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  in den Pulverdiffraktogrammen nachweisen. Durch die Experimente mit der Diamantstempelzelle ließen sich Daten für die druckinduzierte Volumenänderung für die beiden Modifikationen von Antimon(III,V)oxid erhalten. Diese Ergebnisse wurden benutzt um das Kompressionsmodul für jede der beide Phasen zu bestimmen. Dies geschah mit Hilfe der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung 3.Ordnung:<sup>73</sup>

$$p_{BM} = \frac{3}{2}K_{0T} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \cdot \left[ 1 - \frac{3}{4}(4 - K'_{0T}) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right]$$

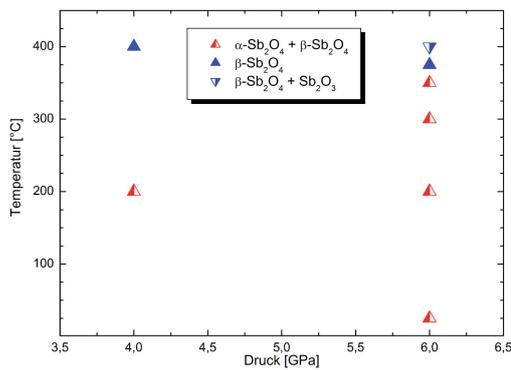
wobei  $p$  für den Druck,  $V_0$  für das Volumen bei  $p = 0$  und  $K_{0T}$  und  $K'_{0T}$  für das Kompressionsmodul und die erste Ableitung des Kompressionsmoduls stehen. Für die Berechnung wurde das Programm EOSFIT 5.2 von R. Angel,<sup>74</sup> sowie das "Non-linear curve fitting" von J. Pezzulo<sup>75</sup> verwendet. Für  $K'_0$  wurde bei der Berechnung ein typischer Wert von 4 eingesetzt. Die berechneten Kurven sind in Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20 dargestellt. Die ermittelten Kompressionsmodule betragen für die  $\alpha$ -Phase von  $\text{Sb}_2\text{O}_4$   $K_{0\alpha} = 143 \pm 1,5 \text{ GPa}$  und für die  $\beta$ -Phase  $K_{0\beta} = 105 \pm 1,5 \text{ GPa}$ . Ähnliche Werte



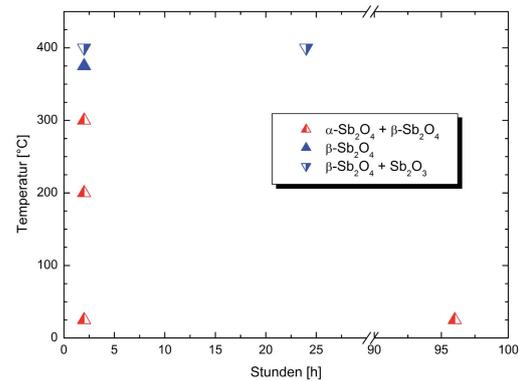
**Abb. 3.19:** Diagramm mit der Entwicklung der Zellkonstanten und des Volumens von  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  im untersuchten Druckbereich. Die aus den Druck- und Volumendaten berechnete isotherme Zustandsfunktion (Birch-Murnaghan) von  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ist als gestrichelt Linie dargestellt.



**Abb. 3.20:** Diagramm mit der Entwicklung der Zellkonstanten und des Volumens von  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  im untersuchten Druckbereich. Die aus den Druck- und Volumendaten berechnete isotherme Zustandsfunktion (Birch-Murnaghan) von  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ist als gestrichelt Linie dargestellt.



**Abb. 3.21:** Phasendiagramm von  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  aus den Daten der Experimente in der Hochdruckpresse bis  $p = 6$  GPa und unterschiedlichen Temperaturen.



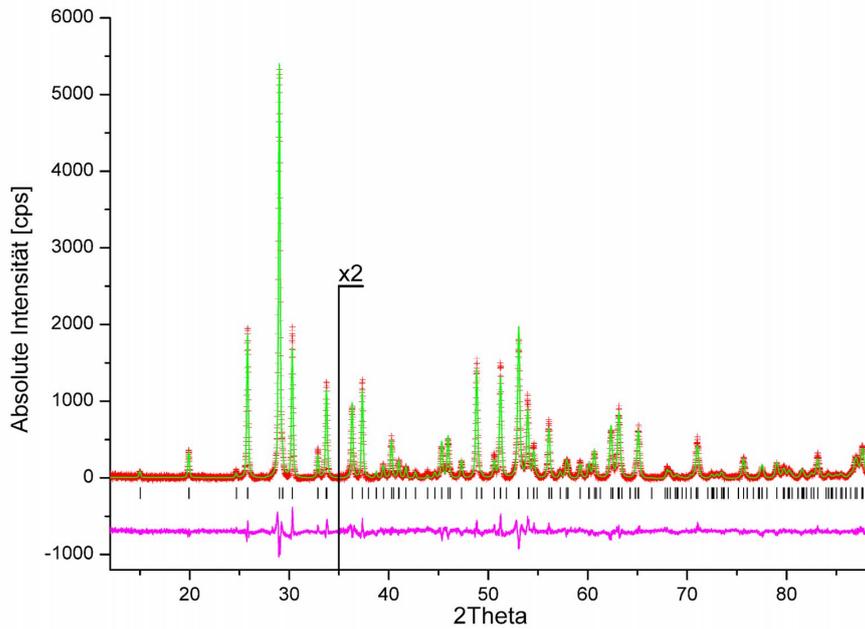
**Abb. 3.22:** Phasendiagramm von  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei einem Druck von  $p = 6$  GPa und verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten.

wurden auch mit der Vinet-Gleichung:<sup>76</sup>

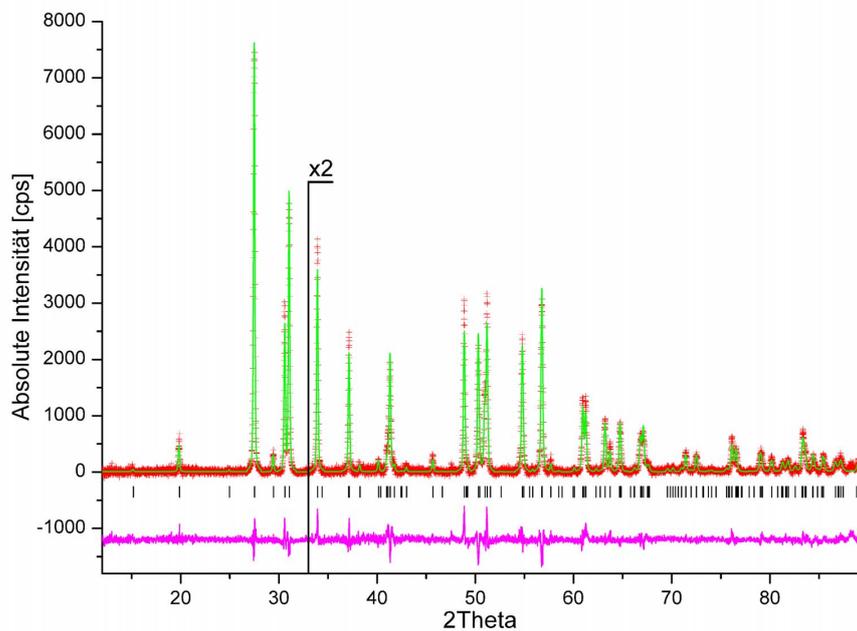
$$pV_{in} = \frac{3K_{0T}[1-(\frac{V}{V_0})^{1/3}]}{(\frac{V}{V_0})^{2/3}} \cdot \exp[\frac{3}{2}(K'_{0T} - 1)(1 - (\frac{V}{V_0})^{1/3})]$$

erhalten. Der niedrigere Wert von  $K_{0\beta}$  für  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  ist eher untypisch für Oxide, welche meistens einen Anstieg von  $K_0$  für Hochdruckphasen bei zunehmender Dichte aufweisen. Jedoch ist eine solche Anomalie nicht einzigartig, sie wurde schon bei elementarem Si, Pb und den Verbindungen FeS (Troilit)<sup>77</sup> und  $\text{FeSb}_2\text{O}_4$ <sup>78</sup> beobachtet.

Die Ergebnisse der Versuche mit den Hochdruckpressen sind in Abbildung 3.21 und Abbildung 3.22 dargestellt. Man kann erkennen, dass die Hochdruckexperimente zu einer vollständigen Umwandlung von  $\alpha$ - zu  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  bei einem Druck von  $p = 4$  GPa und  $T = 400$  °C und  $p = 6$  GPa und  $T = 375$  °C führten. Bei Drücken zwischen 4 GPa und 6 GPa und Temperaturen zwischen 23 °C und 350 °C erhält man Mischungen aus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase, wobei der Anteil von  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  mit höherer Temperatur zunimmt. Bei  $p = 6$  GPa und  $T = 400$  °C konnten im Pulverdiffraktogramm neben  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  auch geringe Spuren von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  nachgewiesen werden. Das heißt bei diesen Temperaturen und Drücken setzt schon eine Zersetzung der Probe ein. Des weiteren konnten in dem Pulverdiffraktogramm bei  $p = 6$  GPa und Raumtemperatur geringe Spuren der monoklinen  $\beta$ -Phase festgestellt werden. Der Anteil der  $\beta$ -Phase ist nach 24 Stunden deutlich höher als nach 2 Stunden, wo sich nur Spuren erkennen lassen. Die Umwandlung von der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Phase bei  $p = 6$  GPa und Raumtemperatur erfolgt sehr langsam.



**Abb. 3.23:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $Pna2_1$  (grüne Linie), die Reflexlagen von  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.



**Abb. 3.24:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) nach dem Hochdruckversuch bei 6 GPa und 375 °C. Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $C2/c$  (grüne Linie), die Reflexlagen von  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$ , sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

**Tabelle 3.14:** Kristallographische Daten und Güte der Rietveld-Anpassung für  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$ .

Phase	$\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$	$\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$
<i>Kristalldaten</i>		
Raumgruppe	$Pna2_1$ (Nr. 33)	$C2/c$ (Nr. 15)
Gitterkonstanten	$a = 544,25(2)$ pm $b = 480,98(2)$ pm $c = 1178,21(5)$ pm	$a = 1206,42(2)$ pm $b = 483,61(1)$ pm $c = 538,46(1)$ pm $\beta = 104,60(1)$ pm
Zellvolumen	$V = 308,42(2) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>	$V = 304,01(2) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	4	4
Molvolumen	46,441 cm <sup>3</sup> /mol	45,777 cm <sup>3</sup> /mol
Molgewicht	$M = 307,50$ g/mol	
Dichte (berechnet)	6,622 g/cm <sup>3</sup>	6,718 g/cm <sup>3</sup>
<i>Datensammlung</i>		
Strahlquelle	STOE Stadi-P	
Monochromator	Ge(111)	
Strahlung	$\text{Cu}_{K\alpha}$ ( $\lambda = 1,5406$ Å)	
Messbereich; Schrittweite	$12^\circ < 2^\circ\theta < 88,70^\circ$ ; $0,01^\circ 2\theta$	$12^\circ < 2^\circ\theta < 89,96^\circ$ ; $0,01^\circ 2\theta$
Anzahl der Datenpunkte	7779	7799
Anzahl der gemessenen Reflexe	137	127
<i>Strukturverfeinerung</i>		
Verwendetes Programm	GSAS/EXPGUI <sup>43,44</sup>	
Anzahl der verfeinerten Parameter	33	26
$R_p^a$	6,74 %	6,87 %
$R_{wp}^a$	8,58 %	9,02 %
$R(F^2)^a$	6,40 %	8,82 %

<sup>a</sup> Alle Werte sind mit GSAS berechnet

### 3.1.3.4 Strukturbestimmung und -beschreibung

Das Softwarepaket GSAS/EXPGUI<sup>43,44</sup> wurde für die Rietveldverfeinerung der Kristallstrukturen beider Modifikationen des Antimon(III,V)oxids eingesetzt. Als Anfangswerte für die Anpassung der Pulverdiffraktogramme von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  wurden die Daten von der Einkristallstrukturen von Amador et al.<sup>70</sup> verwendet. Die verfeinerten Werte für die Zellparameter und die Atompositionen (siehe Tabelle 3.14, Tabelle 3.15 und Tabelle 3.16) und die sich daraus ergebenden Bindungslängen und -winkel, liegen im Bereich der Werte von früheren Anpassungen<sup>67-71</sup> (siehe 3.17 und 3.18). Wie in Abbildung 3.25 und Abbildung 3.26 zu sehen ist, sind sich die beiden Kristallstrukturen der beiden Modifikationen sehr ähnlich, obwohl  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pna2_1$  und  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  vorliegen.

Die Struktur besteht in beiden Modifikationen aus verzerrten  $\text{Sb}^V\text{O}_6$ -Oktaedern und aus quadratisch-pyramidalen  $\text{Sb}^{III}\text{O}_4E$ -Einheiten ( $E$  = freies Elektronenpaar). Die  $\text{SbO}_6$ -Oktaeder sind über gemeinsame Ecken miteinander verknüpft und bilden Schichten parallel zur  $ab$ -Ebene in der  $\alpha$ -Phase und parallel der  $bc$ -Ebene in der  $\beta$ -Phase (siehe Abbildung 3.25 und Abbildung 3.26). Die Oktaeder der  $\beta$ -Phase zeigen nur eine sehr

**Tabelle 3.15:** Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Atom	Wyckhoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U <sub>iso</sub> [pm <sup>2</sup> ]
Sb1 (+5)	4 <i>a</i>	0,3718(2)	0,0135(7)	0,2501(5)	0,0134(1)
Sb2 (+3)	4 <i>a</i>	0,9793(6)	0,0354(3)	0,0030(5)	0,028(1)
O1	4 <i>a</i>	0,3373(25)	0,1404(29)	0,0889(7)	0,037(2)
O2	4 <i>a</i>	0,1520(19)	0,7195(21)	0,1989(9)	0,037(2)
O3	4 <i>a</i>	0,0780(19)	0,2006(23)	0,3112(9)	0,037(2)
O4	4 <i>a</i>	0,3432(28)	0,8039(30)	0,3954(8)	0,037(2)

**Tabelle 3.16:** Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Atom	Wyckhoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U <sub>iso</sub> [pm <sup>2</sup> ]
Sb1 (+5)	4 <i>c</i>	1/4	1/4	0	0,029(1)
Sb2 (+3)	4 <i>e</i>	0	0,2822(4)	1/4	0,025(1)
O1	8 <i>f</i>	0,1973(6)	0,0517(16)	6736(17))	0,022(3)
O2	8 <i>f</i>	0,0895(7)	0,4087(16)	0,9540(16))	0,036(3)

geringe Abweichung vom idealen Oktaeder auf, während in der  $\alpha$ -Phase es zu einer deutlich sichtbaren Verzerrung des SbO<sub>6</sub>-Oktaeders kommt. Die Sb<sup>3+</sup>-Atome liegen genau zwischen den Oktaederschichten. Sie verknüpfen die Schichten, indem sie mit je zwei Sauerstoffatomen aus der darüber und darunter liegenden Schicht eine quadratische Grundfläche bilden, über welcher das Sb<sup>3+</sup>-Atom sitzt. Die Spitze dieser quadratisch-pyramidalen SbO<sub>4</sub>E-Einheit wird vom freien Elektronenpaar gebildet. Die Spitzen der einzelnen SbO<sub>4</sub>E-Einheiten zeigen jeweils in entgegengesetzte Richtungen.

**Tabelle 3.17:** Vergleich der Atomabstände [pm] aus der Rietveld-Anpassung für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Bindungslängen [pm]				
	$\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		$\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Sb1 – O1	200(1)	Sb1 – O1	193(1)	(2x)
Sb1 – O2	195(1)	Sb1 – O1	196(1)	(2x)
Sb1 – O2	199(1)	Sb1 – O2	204(1)	(2x)
Sb1 – O3	192(1)			
Sb1 – O3	197(1)			
Sb1 – O4	199(2)			
Sb2 – O1	201(2)	Sb2 – O2	200(1)	(2x)
Sb2 – O1	225(2)	Sb2 – O2	222(1)	(2x)
Sb2 – O4	205(2)			
Sb2 – O4	230(2)			

### 3.1.3.5 Berechnungen der Gitterenergie

Für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wurden die Werte für den Madelunganteil der Gitterenergie (MAPLE)<sup>54,55</sup> berechnet. Die Werte für gleichen Ionen liegen bei beiden Modifikationen in einem vergleichbaren und erwarteten Bereich (siehe Tabelle 3.19). Die Summe der Coulombanteile der Gitterenergie für  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ist mit 26635 kJ/mol höher als bei der

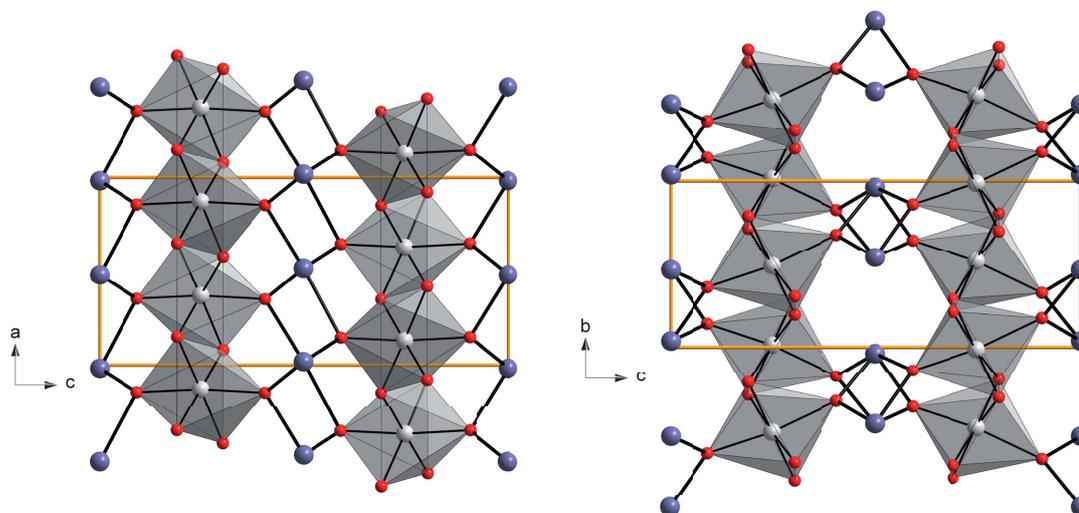


Abb. 3.25: Blick auf die Kristallstruktur von  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  entlang [010] und [100].

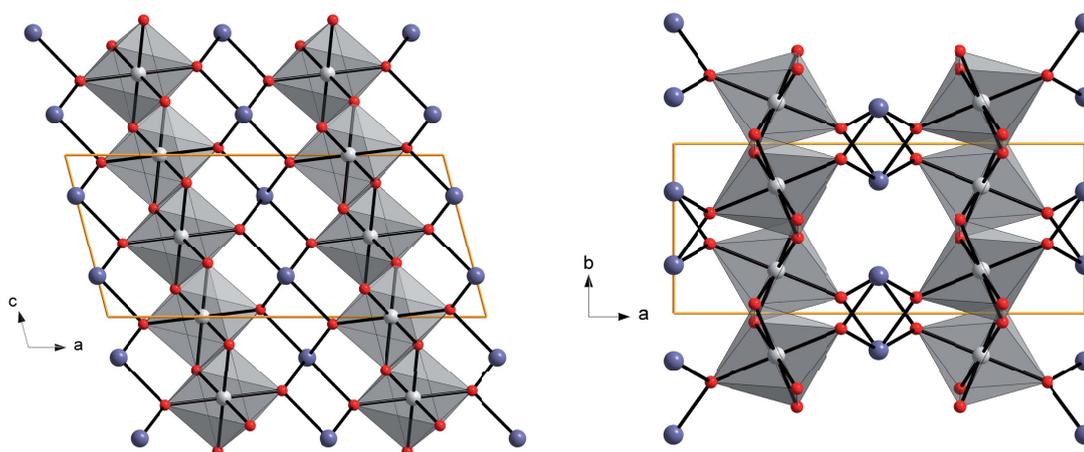


Abb. 3.26: Blick auf die Kristallstruktur von  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  entlang [010] und [001].

$\alpha$ -Modifikation mit 26619 kJ/mol. Zudem erkennt man bei den MAPLE-Werten für Sauerstoff bei der  $\alpha$ -Phase eine deutlich größere Streuung als bei der  $\beta$ -Phase. Somit besitzt  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  der Gitterenergie nach die größere Stabilität.

### 3.1.3.6 Ergebnisse

Zum ersten Mal wurden Hochdruckversuche bei Raumtemperatur und erhöhten Temperaturen mit  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  durchgeführt. Durch die experimentellen Daten mit Diamantstempelzellen und Hochdruckpressen konnte gezeigt werden, dass die  $\beta$ -Modifikation (laut Literatur die Hochtemperaturphase), sowohl durch Druckerhöhung als auch durch hohe Temperaturen<sup>68,72</sup> erhalten werden kann. Es wurde zudem festgestellt, dass die monokline  $\beta$ -Modifikation nach Bildung durch die Hochdruckexperimente erstaunlich

**Tabelle 3.18:** Vergleich der Winkel [°] aus der Rietveld-Anpassung für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Bindungswinkel [°]			
$\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		$\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
O1 – Sb1 – O2	82,5(5)	O1 – Sb1 – O1	180,0 (2x)
O1 – Sb1 – O2	87,5(5)	O1 – Sb1 – O1	89,6(3) (2x)
O1 – Sb1 – O3	101,1(5)	O1 – Sb1 – O1	90,4(3) (2x)
O1 – Sb1 – O3	97,5(5)	O1 – Sb1 – O2	85,7(3) (2x)
O1 – Sb1 – O4	164,0(5)	O1 – Sb1 – O2	94,3(3) (2x)
O2 – Sb1 – O2	88,2(4)	O1 – Sb1 – O2	90,5(3) (2x)
O2 – Sb1 – O3	86,9(5)	O1 – Sb1 – O2	89,5(3) (2x)
O2 – Sb1 – O3	94,0(5)	O2 – Sb1 – O2	180,0
O2 – Sb1 – O3	175,9(5)		
O2 – Sb1 – O3	172,5(4)		
O2 – Sb1 – O4	92,0(5)		
O2 – Sb1 – O4	81,4(5)		
O3 – Sb1 – O3	90,6(4)		
O3 – Sb1 – O4	94,9(5)		
O3 – Sb1 – O4	81,6(5)		
O1 – Sb2 – O1	86,1(4)	O2 – Sb2 – O2	148,1(3)
O1 – Sb2 – O4	90,2(5)	O2 – Sb2 – O2	72,2(3) (2x)
O1 – Sb2 – O4	74,0(5)	O2 – Sb2 – O2	84,0(3) (2x)
O4 – Sb2 – O1	74,3(5)	O2 – Sb2 – O2	83,4(3)
O1 – Sb2 – O4	146,4(5)		
O4 – Sb2 – O4	78,9(4)		

**Tabelle 3.19:** Vergleich der MAPLE-Werte für  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Atom	Ladung	MAPLE ( $\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	MAPLE ( $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
Sb1	+5	3044,5	3025,7
Sb2	+3	1098,3	1118,6
O1	-2	550,7	598,9
O2	-2	569,9	510,4
O3	-2	607,1	
O4	-2	488,7	
		$\Sigma = 26619$ kJ/mol	$\Sigma = 26635$ kJ/mol

stabil bei Normalbedingungen ist und die Rückumwandlung in das  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nicht mehr möglich ist. Sogar nach Aufheizen auf 800 °C mit einer Heizguinier-Röntgenkamera konnte keine Veränderung von  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> beobachtet werden (siehe Abbildung 3.27). Bei der Betrachtung der Kristallstrukturen fällt auf, dass bei Normalbedingungen  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ein Zellvolumen von  $V = 303,62 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  besitzt und eine Dichte von  $\rho = 6,73 \text{ g/cm}^3$  hat. Durch Vergleich der korrespondierenden Werte für  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, welche das Ergebnis des normalen Herstellungsprozesses bei 1 bar sind, ergibt sich ein Zellvolumen von  $V = 308,47 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$  und eine Dichte von  $\rho = 6,62 \text{ g/cm}^3$ . Diese Ergebnisse zeigen, dass die Packung in der Kristallstruktur der  $\beta$ -Modifikation effizienter ist als die der  $\alpha$ -Modifikation. Bisher galt die  $\alpha$ -Modifikation als die stabile Phase bei Normaldruck und Raumtemperatur. Normalerweise erwartet man für eine „Hochtemperaturphase“ ein größeres Volumen und geringere Dichte im Vergleich zur Raumtemperaturmodifikation.



**Abb. 3.27:** Heizguinieraufnahme von  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  im Temperaturbereich  $20^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$ .  
Im gesamten Temperaturbereich ist keine Phasenumwandlung erkennbar.

Aus den Ergebnissen der Hochdruckversuche ergibt sich, dass  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  die thermodynamisch stabilere Modifikation im gesamten untersuchten Druck- und Temperaturbereich darstellt. Dieses Ergebnis wird auch durch die Tatsache gestützt, dass sich  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bei hohen Drücken und erhöhter Temperatur ( $\approx 400^\circ\text{C}$ ) in  $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$  und elementares Antimon zersetzt. Mit diesen Ergebnissen wird die frühere Annahme von Keve und Skapski,<sup>79</sup> dass die  $\beta$ -Phase die stabilere Modifikation des  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  ist, bestätigt.

### 3.1.4 Bismut(III)fluorid $\text{BiF}_3$

Über  $\text{BiF}_3$  gibt es vor allem in der älteren Literatur unterschiedliche Angaben über die Kristallstruktur. Es existieren dabei Angaben über eine Modifikation<sup>80–82</sup> und eine orthorhombische Modifikation von  $\text{BiF}_3$ .<sup>83,84</sup> Eine genaue Untersuchung von Greis et al.<sup>85</sup> zeigte, dass  $\text{BiF}_3$  die orthorhombische Kristallstruktur besitzt und diese zum Strukturtyp des  $\text{YF}_3$  gehört.  $\text{BiF}_3$ , nachfolgend als  $\alpha\text{-BiF}_3$  bezeichnet, kristallisiert in der Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) mit  $a = 656,14$  pm,  $b = 701,53$  pm,  $c = 484,14$ ,  $V = 222,85 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 8$ . Es zeigt beim Erhitzen bis zur Schmelztemperatur von  $757$  °C keine Phasenumwandlung. Bei der in der Literatur erwähnten kubische Modifikation von  $\text{BiF}_3$  handelt es sich um ein Oxidfluorid des Bismuts mit der Zusammensetzung  $\text{BiO}_{0,5}\text{F}_2$ .

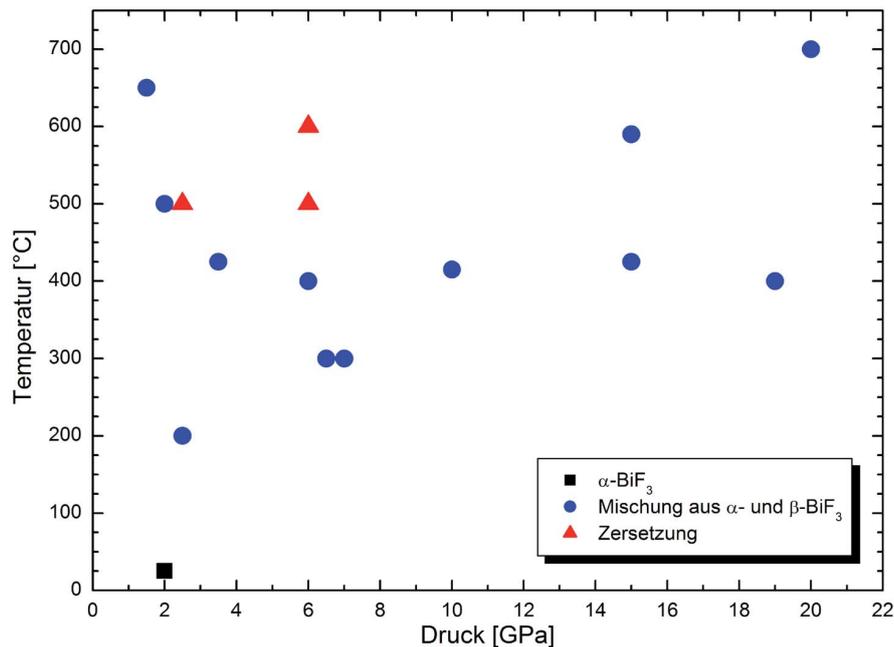
Über das Verhalten von  $\text{BiF}_3$  bei erhöhten Drücken gibt es zwei Literaturangaben,<sup>86,87</sup> dabei wird in einer der beiden eine Hochdruckmodifikation des Bismut(III)fluorids (T- $\text{BiF}_3$ ) erwähnt.<sup>87</sup> Die Struktur wurde aber bisher nicht vollständig aufgeklärt, da keine reine Phase erhalten wurde. Es wurden nur die Gitterparameter einer trigonalen Zelle mit  $a = 707,6$  pm und  $c = 735,0$  pm bestimmt. Das sogenannte „T- $\text{BiF}_3$ “ soll eine dem Tysonit ( $\text{LaF}_3$ ) ähnliche Struktur aufweisen, eine Strukturvorschlag wurde schon früher aufgestellt.<sup>85</sup> Im Rahmen der Arbeit sollte die Hochdruckmodifikation einphasig dargestellt werden und die Struktur vollständig bestimmt werden.

#### 3.1.4.1 Hochdruckversuche mit Hochdruckpressen

Für die Versuche wurde hochreines  $\text{BiF}_3$  (Sigma-Aldrich, 99,99+ %) verwendet, welches vor Benutzung noch einmal im Vakuum bei  $100$  °C für 24 Stunden getrocknet wurde. Danach wurde das  $\text{BiF}_3$  in einen mit Argon gefüllten Handschuhkasten überführt. Das Pulverdiffraktogramm zeigte nur Braggreflexe, die dem orthorhombischen  $\text{BiF}_3$  zugeordnet werden können. Alle Proben für die Hochdruckversuche wurden im Handschuhkasten vorbereitet und dann in die Piston-Zylinder-Pressen für Experimente bis 2 GPa Druck, in die BELT-Pressen für Versuche bis 6 GPa oder in die Multianvil-Pressen für die Versuche bis 20 GPa Druck eingebaut. Die Versuche wurden bis zu Drücken von 20 GPa und Temperaturen bis  $700$  °C durchgeführt.

#### 3.1.4.2 Ergebnisse der Hochdruckversuche

Die Ergebnisse der Hochdruckexperimente sind in Abbildung 3.28 dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass bei den Experimenten bis 20 GPa Druck und  $700$  °C Mischungen aus  $\alpha$ - und  $\beta\text{-BiF}_3$  entstanden sind. Bei drei Versuchen wurde eine Zersetzung der Probe in

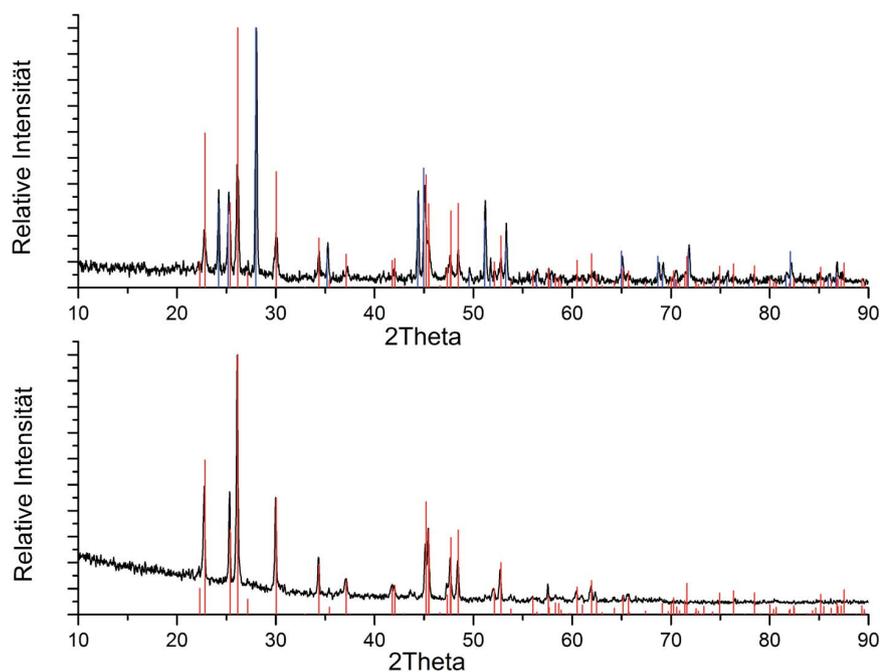


**Abb. 3.28:** Darstellung des p-T Phasendiagramms von BiF<sub>3</sub> aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei Drücken bis 20 GPa und Temperaturen bis 700 °C.

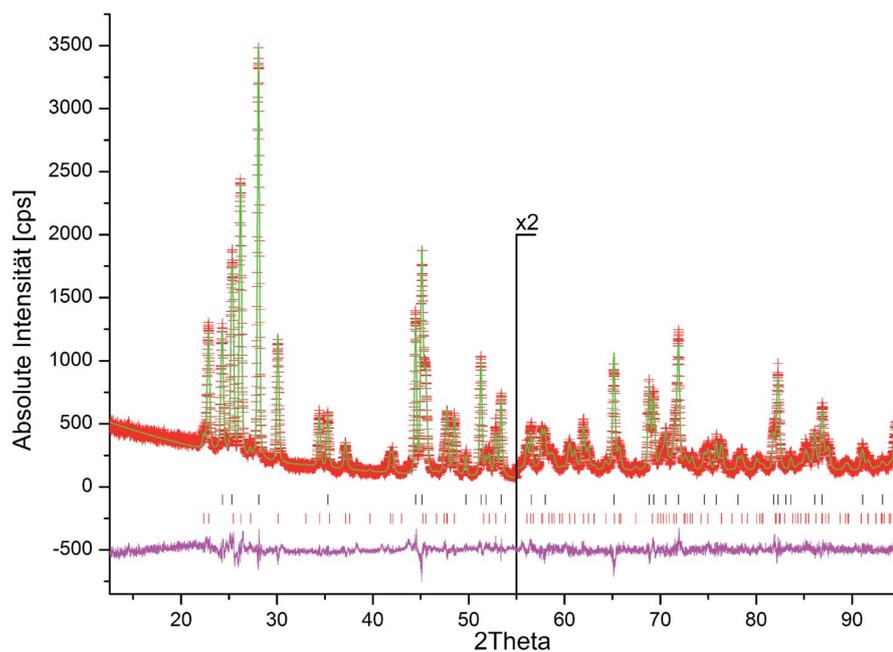
elementares Bismut beobachtet und das bei niedrigeren Temperaturen als die Schmelztemperatur bei Normaldruck (757 °C). Das Pulverdiffraktogramm des Versuches bei 2 GPa und Raumtemperatur zeigte keine Mischung der beiden Modifikationen, wie in der Literatur berichtet,<sup>87</sup> sondern nur die Reflexe des reinen α-BiF<sub>3</sub>.

### 3.1.4.3 Röntgenbeugung an Pulvern

Die Hochdruckexperimente wurden durch Abschreckung auf Raumtemperatur und schnelle Druckerniedrigung beendet. Die Hochdruckzellen aus den Versuchen wurden im Handschuhkasten geöffnet und die pulverförmigen Proben auf einen Flachträger für die Aufnahme der Pulverdiffraktogramme präpariert. Wegen der starken Absorption durch Bismut wurden keine Kapillaren für die röntgenographischen Untersuchungen verwendet. Ausgewählte Proben wurden unter Vakuum für eine Stunde auf 350 °C erhitzt, um zu kontrollieren, ob sich Oxidfluoride des Bismut gebildet haben. Die Oxidfluoride BiO<sub>x</sub>F<sub>3-2</sub> bleiben durch die Temperaturbehandlung unverändert,<sup>85</sup> während sich β-BiF<sub>3</sub> (Hochdruckmodifikation) wieder in die α-Modifikation umwandelt<sup>87</sup> (siehe Abbildung 3.29).



**Abb. 3.29:** Pulverdiffraktogramme des Hochdruckexperiments bei  $p = 2 \text{ GPa}$  und  $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Das obere Pulverdiffraktogramm zeigt die Mischung aus  $\alpha$ - (Rot) und  $\beta$ - $\text{BiF}_3$  (Blau) nach dem Hochdruckversuch. Das untere Pulverdiffraktogramm zeigt die gleiche Probe nach dem Erhitzen auf  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , man erkennt nur noch die Reflexe des  $\alpha$ - $\text{BiF}_3$  (Rot).



**Abb. 3.30:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{BiF}_3$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (grüne Linie), die Reflexlagen von  $\alpha$ - (Rot) und  $\beta$ - $\text{BiF}_3$  (Schwarz), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

**Tabelle 3.20:** Ausgewählte kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung von  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern).

<i>Kristalldaten</i>	
Raumgruppe	$P6_3/mmc$ (Nr. 194)
Gitterkonstanten	$a = 407,89(2)$ pm $c = 734,43(3)$ pm
Zellvolumen	$V = 105,82(1) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	2
Molvolumen	31,868 cm <sup>3</sup> /mol
Molgewicht	229,84 g/mol
Dichte (berechnet)	8,347 g/cm <sup>3</sup>
<i>Datensammlung</i>	
Strahlquelle	STOE Stadi-P
Monochromator	Ge(111)
Strahlung	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1,5406$ Å)
Messbereich; Schrittweite	$12,0^\circ < 2^\circ\theta < 94,9^\circ$ ; $0,01^\circ 2\theta$
Anzahl der Datenpunkte	8234
Anzahl der gemessenen Reflexe	151
<i>Strukturverfeinerung</i>	
Verwendetes Programm	GSAS/EXPGUI <sup>43,44</sup>
Anzahl der verfeinerten Parameter	37
R <sub>p</sub> <sup>a</sup>	6,61 %
R <sub>wp</sub> <sup>a</sup>	8,69 %
R(F <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	6,19 %
reduziertes $\chi^2$ <sup>a</sup>	1,880

<sup>a</sup>Alle Werte sind mit GSAS berechnet

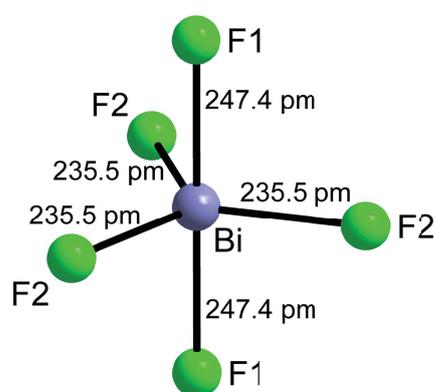
**Tabelle 3.21:** Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckhoff-Position	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}$ [pm <sup>2</sup> ]
Bi	2d	2/3	1/3	1/4	0,0064(4)
F1	2b	0	0	1/4	0,0750(19)
F2	4f	1/3	2/3	0,0868(12)	0,0750(19)

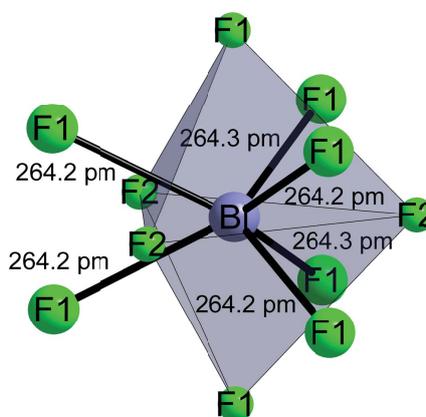
### 3.1.4.4 Strukturbestimmung

Durch die Hochdruckversuche wurden Mischungen mit unterschiedlichen Verhältnissen zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> erhalten. Da die Positionen der Braggreflexe des  $\alpha$ -BiF<sub>3</sub> bekannt sind, konnte mit den übrigen Braggreflexen eine Indizierung durchgeführt werden. Dabei erhielt man zwei Zellen, zum einen eine Zelle mit den Gitterparametern  $a = 706,83$  pm,  $c = 733,94$  pm und  $V = 317,55 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, welche gut mit den Angaben aus der Literatur<sup>87</sup> übereinstimmt. Für die andere Zelle wurden die Gitterparameter  $a = 407,94$  pm,  $c = 733,68$  pm und  $V = 105,7 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> gefunden. Die Güte der Indizierung war mit der kleineren Zelle besser, als mit der großen Zelle aus der Literatur. Es wurde auch ein mögliches Strukturmodell für die kleinere Zelle gefunden, nämlich das CmF<sub>3</sub>.<sup>7</sup> Das Curium(III)fluorid zeigt ein ähnliches Bild, auch dort ist eine Indizierung mit einer großen

trigonalen Zelle  $P-3c1$  (Nr. 165) und mit einer kleineren hexagonalen Zelle  $P6_3/mmc$  (Nr. 194) möglich. Beide besitzen sehr ähnliche Gitterparameter wie das  $\beta\text{-BiF}_3$ . Die Gitterparameter der hexagonalen und trigonalen Zelle stehen in folgendem Zusammenhang  $a_h = \sqrt{3}a_t$ . Für das  $\beta\text{-BiF}_3$  wurde für beide Zellen eine LeBail-Anpassung durchgeführt und die hexagonale Zelle zeigte das bessere Ergebnis. Anschließend wurde eine Rietveld-Verfeinerung mit beiden Modifikationen ausgeführt. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.20, die Atompositionen in Tabelle 3.21 und die Atomabstände und Winkel in Tabelle 3.22 angegeben.



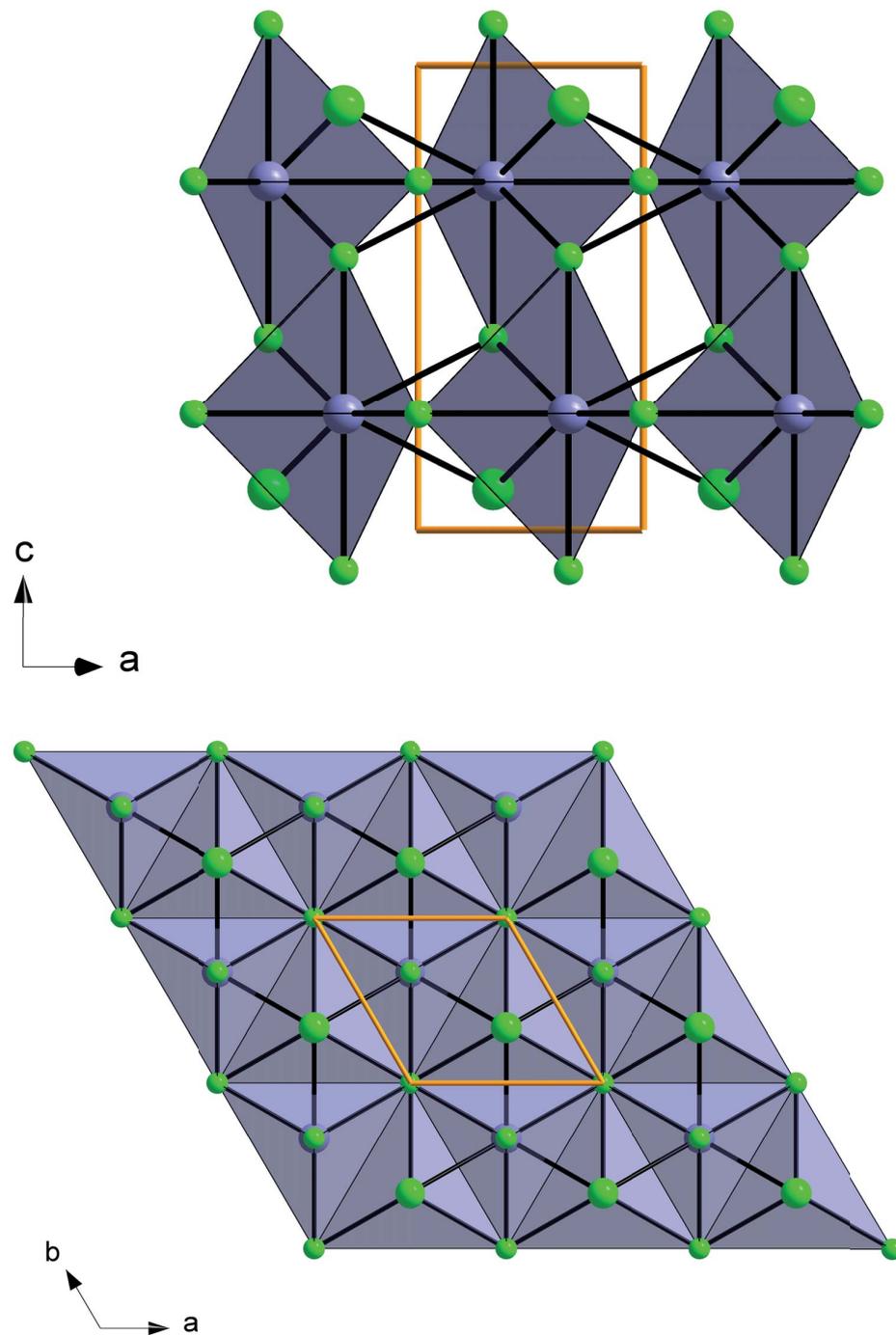
**Abb. 3.31:** Koordination um das Bi-Atom und Darstellung der kürzesten Bi-F Abstände in  $\beta\text{-BiF}_3$ .



**Abb. 3.32:** Abbildung der gesamten Koordination für das Bi-Atom in  $\beta\text{-BiF}_3$ .

**Tabelle 3.22:** Übersicht über die Atomabstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) in  $\beta\text{-BiF}_3$  (Standardabweichung in Klammern)

Bi – F1	235,5(1)	Bi – F2	247,4(9) (2x)
Bi – F1	235,5(1) (2x)	Bi – F2	264,2(4) (4x)
	Bi – F2	264,3(4) (2x)	
F1 – Bi – F1	119,9(1)	F2 – Bi – F2	53,9(2)
F1 – Bi – F1	120,0(1) (2x)	F2 – Bi – F2	63,0(2) (2x)
F1 – Bi – F2	90,0(1) (2x)	F2 – Bi – F2	117,0(2) (2x)
F1 – Bi – F2	63,5(1) (4x)	F2 – Bi – F2	63,0(2) (2x)
F1 – Bi – F2	63,5(1) (4x)	F2 – Bi – F2	116,9(2) (2x)
F1 – Bi – F2	153,0(1) (4x)	F2 – Bi – F2	63,0(2) (2x)
F1 – Bi – F2	90,0(1) (2x)	F2 – Bi – F2	117,0(2) (2x)
F1 – Bi – F2	153,0(1) (2x)	F2 – Bi – F2	127,1(2) (2x)
F1 – Bi – F2	63,6(1) (4x)	F2 – Bi – F2	101,1(2)
F1 – Bi – F2	90,0(1) (2x)	F2 – Bi – F2	54,0(2) (2x)
F2 – Bi – F2	180,0(1)	F2 – Bi – F2	127,1(2) (4x)
F2 – Bi – F2	101,027 (4x)	F2 – Bi – F2	101,0(2)



**Abb. 3.33:** Blick auf die Kristallstruktur von  $\beta$ - $\text{BiF}_3$  entlang  $[010]$  (oberes Bild) und  $[001]$  (unteres Bild).

### 3.1.4.5 Strukturbeschreibung

Die Struktur von  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> mit der hexagonalen Zelle ist aus aus hoch koordinierten Bi<sup>3+</sup>-Ionen aufgebaut. Das Bi besitzt drei kurze Bi–F1-Bindungen mit 235,5 pm und zwei etwas längere Bi–F2-Bindungen mit 247,9 pm. Betrachtet man nur diese kurzen Bindungen, so ergibt sich eine trigonal-bipyramidale Koordination für das Bi. Diese trigonalen Bipyramiden sind über die drei äquatorialen F-Atome miteinander zu Schichten verknüpft. Die Schichten sind in Richtung der c-Achse so angeordnet, dass die axialen F2-Atome in die Lücken zwischen den Bipyramiden der darunter- und darüberliegenden Schicht zeigen. Das Bismut weist aber noch 6 längere Bi–F2-Abstände von 264 pm auf. Jedes dieser F1-Atome überkappt dabei eine Fläche der trigonalen Bipyramide. Zudem stellt es auch ein axiales F-Atom der trigonalen Bipyramide aus der Schicht darüber bzw. darunter dar. Somit ergibt sich für das Bi in diesem Fall die Koordinationszahl 11 (5 kurze + 6 längere Bi–F Abstände). Im Vergleich dazu weist  $\alpha$ -BiF<sub>3</sub> die Koordinationszahl 8 auf, mit Bi–F-Abstände die zwischen 223,3 pm und 250,3 pm variieren. Daraus ergibt sich ein leicht deformiertes quadratisches Antiprisma als Koordinationspolyeder. Die quadratischen Antiprismas sind über gemeinsame Kanten und Ecken miteinander verknüpft (siehe Abbildung 3.34).

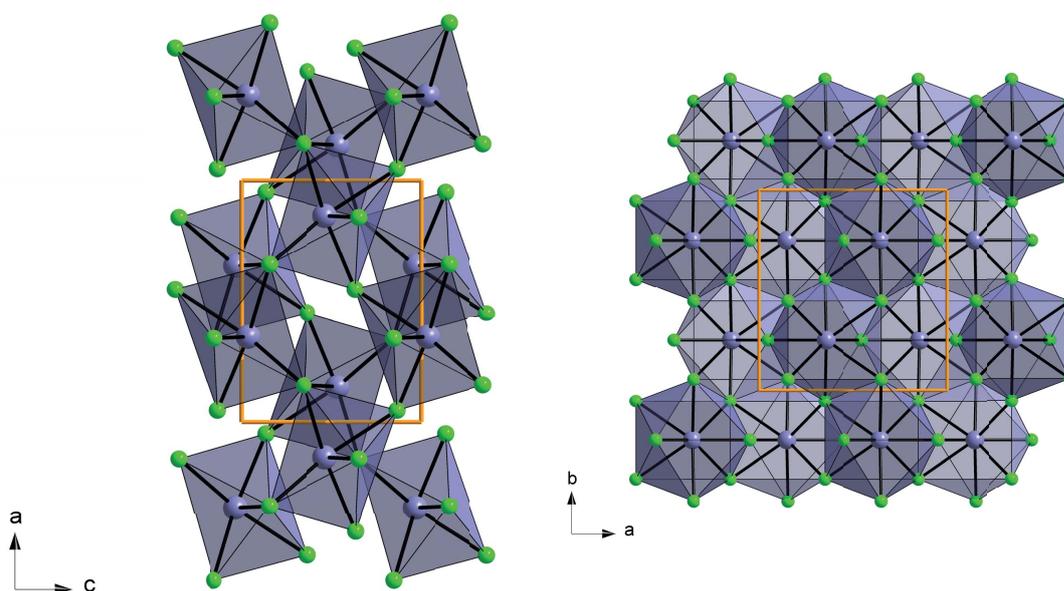


Abb. 3.34: Blick auf die Kristallstruktur von  $\alpha$ -BiF<sub>3</sub> entlang [010] und [001].

### 3.1.4.6 Berechnungen der Gitterenergie

Für  $\alpha$ - und  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> wurden die Motive der gegenseitigen Zuordnung, die effektive Koordinationszahl (ECoN) und die mittleren fiktiven Ionenradien (MEFIR)<sup>53</sup> berechnet (siehe

Tabelle 3.23). Die Werte für die gleichen Atomsorten zeigen eine gute Übereinstimmung und liegen in dem erwarteten Bereich. Die Werte für den Madelunganteil für die Gitterenergie<sup>54,55</sup> sind für die gleichen Ionen in der gleichen Größenordnung und sind in Tabelle 3.24 aufgeführt. Die Coulombanteile der Gitterenergien betragen für das  $\alpha$ -BiF<sub>3</sub> 5493 kJ/mol und für  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> 5424 kJ/mol (Unterschied von  $\approx 70$  kJ/mol). Die  $\alpha$ -Modifikation des BiF<sub>3</sub> besitzt die höhere Gitterenergie und ist damit die stabilere Modifikation. Es wurde auch der Coulombanteil der Gitterenergie für das tysonitähnliche Modell „T-BiF<sub>3</sub>“ berechnet. Die Summe der Gitterenergie (5394 kJ/mol) ist aber noch niedriger als bei  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> und wäre energetisch gesehen noch ungünstiger.

**Tabelle 3.23:** Übersicht über die Motive der gegenseitigen Zuordnung, der effektiven Koordinationszahl (ECoN) und der mittleren effektiven Ionenradien (MEFIR) [pm] für  $\alpha$ <sup>84</sup>- und  $\beta$ -BiF<sub>3</sub>

		ECoN	MEFIR
$\alpha$ -BiF <sub>3</sub>			
	Bi		
F1	2/2	2,0	143
F2	6/3	2,9	151
ECoN	7,7		
MEFIR	87		
$\beta$ -BiF <sub>3</sub>			
	Bi		
F1	3/3	3,0	140
F2	8/4	3,9	154
ECoN	101,0		
MEFIR	59		

**Tabelle 3.24:** Vergleich der MAPLE-Werte für  $\alpha$ -BiF<sub>3</sub><sup>84</sup> und  $\beta$ -BiF<sub>3</sub>.

Atom	MAPLE ( $\alpha$ -BiF <sub>3</sub> )	MAPLE ( $\beta$ -BiF <sub>3</sub> )
Bi	949,1	952,6
F1	117,4	125,2
F2	121,9	109,0
	$\Sigma = 5493$ kJ/mol	$\Sigma = 5424$ kJ/mol

### 3.1.4.7 Ergebnisse

Eine so hochsymmetrische hexagonale Kristallstruktur für das  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> scheint auf den ersten Blick ungewöhnlich, da das dreiwertige Bismut ein freies Elektronenpaar besitzt und dieses durch die hohe Koordinationszahl von 11 keinen Platz hat sich in eine bestimmte Richtung zu orientieren. Wenn man das Modell für die tysonitähnliche trigonale Kristallstruktur für BiF<sub>3</sub> betrachtet, besitzt dort das Bi<sup>3+</sup>-Kation ebenfalls eine hohe Koordinationszahl von 9 + 2. Die trigonale Struktur stellt eine leicht verzerrte Struktur des hexagonalen  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> dar. Im Gegensatz dazu hat das freie Elektronenpaar bei

der  $\alpha$ -Modifikation durch die niedrigere Koordinationszahl von 8 genügend Raum sich in Richtung der quadratischen Flächen des Antiprismas zu orientieren. Das Verhalten, dass das freie Elektronenpaar bei  $\text{Bi}^{3+}$ -Kationen kaum ausgeprägt ist, wurde schon von Shannon<sup>88</sup> in dem Artikel über die Ionenradien von Halogeniden und Chalkogeniden berichtet. Es ist von der Kristallstruktur abhängig, wie deutlich sich das freie Elektronenpaar bemerkbar macht.

## 3.2 Hochdruckuntersuchungen an Verbindungen mit Gerüst- oder Schichtstruktur

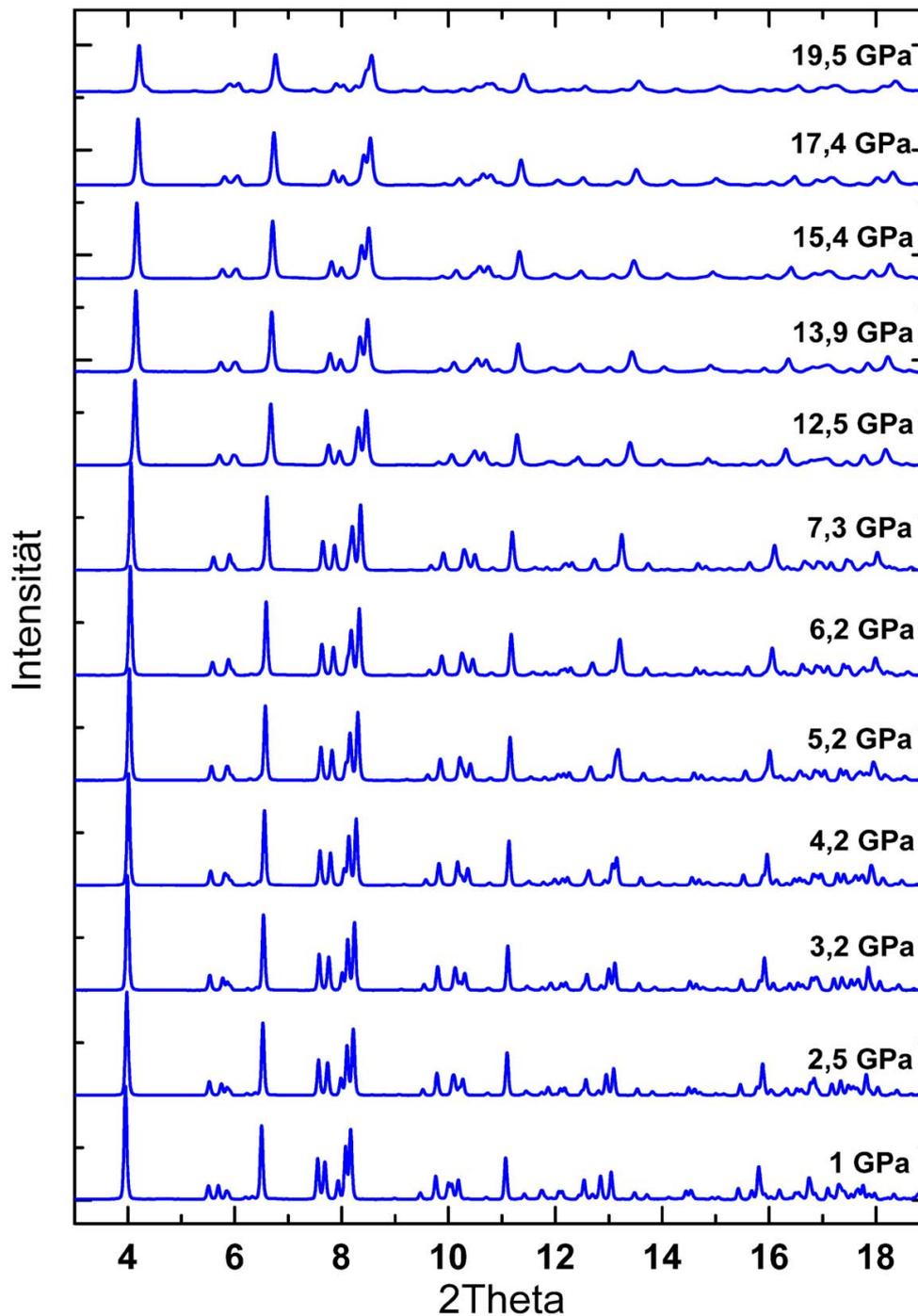
### 3.2.1 Arsen(V)oxid $\text{As}_2\text{O}_5$

Obwohl das Arsen(V)oxid schon lange bekannt<sup>89</sup> ist, wurde die Kristallstruktur erst 1977 aufgeklärt.<sup>90–92</sup> Eine Ursache dafür ist das hygroskopische Verhalten und die Neigung zur Bildung amorpher Pulver bei der Herstellung von  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Es gibt eine Raumtemperaturmodifikation von  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,<sup>90,91</sup> die nachfolgend als  $\alpha$ -Phase bezeichnet wird. Das  $\alpha$ - $\text{As}_2\text{O}_5$  kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit  $a = 864,6$  pm,  $b = 844,9$  pm,  $c = 862,6$  pm,  $V = 337,93 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Des weiteren existiert auch eine Hochtemperaturmodifikation von  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,<sup>93</sup> die nachfolgend als  $\beta$ -Phase bezeichnet wird. Diese ist tetragonal  $P4_12_12$  mit  $a = 857,2$  pm und  $c = 463,6$  pm,  $V = 340,65 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Die reversible Umwandlung zwischen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase erfolgt bei 305 °C und ist ein Übergang 2.Ordnung. Bei diesem Übergang handelt es sich um eine ferroelastische Phasenumwandlung. Diese ist experimentell<sup>94–97</sup> und mit theoretische Berechnungen<sup>98</sup> detailliert untersucht worden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verhalten von  $\text{As}_2\text{O}_5$  bei hohen Drücken bei Raumtemperatur, als auch bei höheren Temperaturen untersucht. In der Literatur wurden keine Informationen über das Hochdruckverhalten gefunden.

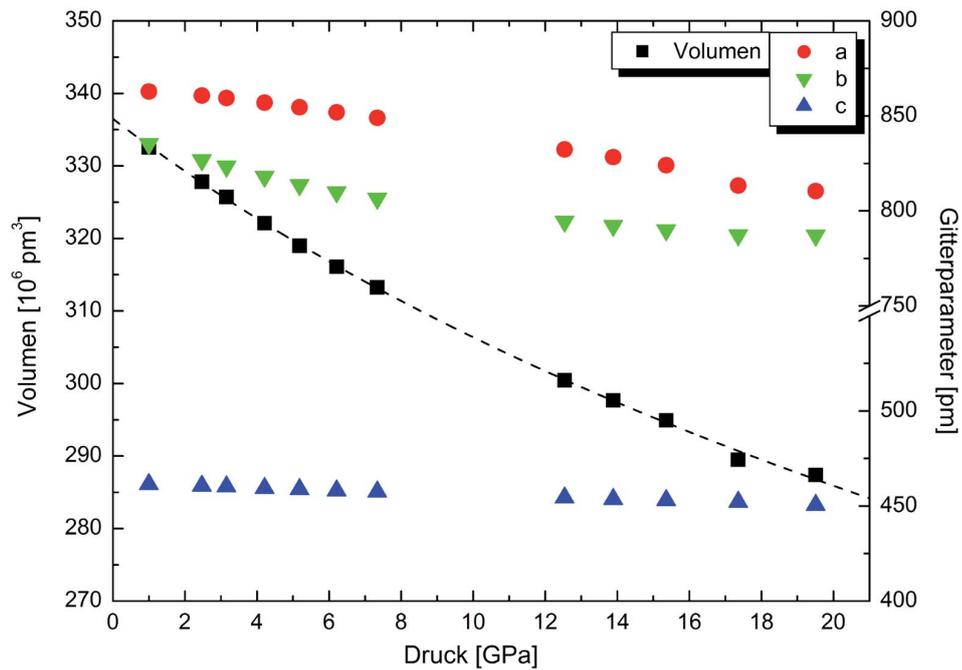
#### 3.2.1.1 Hochdruckversuche mit Diamantstempelzelle

Für die Untersuchung des Verhaltens von  $\alpha$ - $\text{As}_2\text{O}_5$  wurde dieses durch Oxidation von  $\text{As}_2\text{O}_3$  und anschließender Entwässerung der erhaltenen Arsensäure dargestellt.<sup>92,99</sup> Für die Experimente bei hohen Drücken und Raumtemperatur, wurde eine kleine Menge  $\text{As}_2\text{O}_5$  in Pulverform unter Schutzgas in eine Diamantstempelzelle gegeben. Zur Bestimmung des Druckes mit der Ramanmethode wurden Rubinsplitter zugegeben. Anschließend wurde die Zelle mit Stickstoff als Druckmedium gefüllt und verschlossen. Die Messung erfolgte an der Synchrotronbeamline ID09 am ESRF, Grenoble. Die Messung wurde bei einer Wellenlänge von 0,41592 Å durchgeführt und Pulverdiffraktogramme im Winkelbereich zwischen  $2,5^\circ$  und  $25^\circ 2\theta$  aufgenommen. Der Druck in der Diamantstempelzelle wurde jeweils vor und nach der Messung bestimmt und daraus der Mittelwert gebildet. Aus den Daten des Hochdruckexperiments mit der Diamantstempelzelle erkennt man, dass  $\alpha$ - $\text{As}_2\text{O}_5$  bis zu einem Druck von 19,5 GPa keine Phasenumwandlung bei Raumtemperatur zeigt (siehe Abbildung 3.35). Aus den erhaltenen Druck-Volumen Daten konnte das Kompressionsmodul für die  $\alpha$ -Phase des Arsen(V)oxid bestimmt werden. Dies geschah mit Hilfe der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung<sup>73</sup> 3.Ordnung und der Vinet-Zustandsgleichung.<sup>76</sup> Für die Berechnung wurde das Programm EOSFIT 5.2,<sup>74</sup> sowie

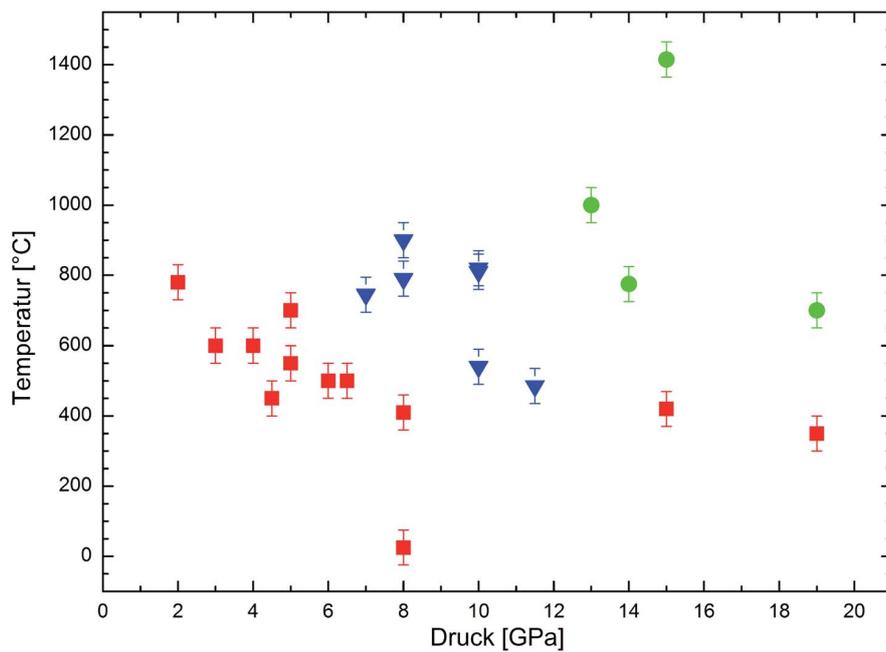
das "Non-linear curve fitting"<sup>75</sup> verwendet. Die berechnete Druck-Volumen Kurve ist in Abbildung 3.36 dargestellt. Das ermittelte Kompressionsmodul und die erste Ableitung betragen für  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit der Birch-Murnaghan-Zustandsgleichung  $K_0 = 88,4 \pm 2,3$  GPa und  $K'_0 = 4,0 \pm 0,4$  GPa. Vergleichbare Werte wurden mit der Vinet-Zustandsgleichung erhalten, nämlich  $K_0 = 87,6 \pm 2,3$  GPa und  $K'_0 = 4,2 \pm 0,4$  GPa.



**Abb. 3.35:** Darstellung der in situ Pulverdiffraktogramme bei Druckerhöhung während des Diamantstempelzellenexperiments mit  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Raumtemperatur.



**Abb. 3.36:** Diagramm mit der Entwicklung der Zellkonstanten und des Volumens von  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im untersuchten Druckbereich. Die aus den Druck- und Volumendaten berechnete isotherme Zustandsfunktion (Birch-Murnaghan) von  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist als gestrichelte Linie dargestellt.



**Abb. 3.37:** Darstellung des p-T Phasendiagramms von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, welches aus den experimentellen Daten mit den Hochdruckpressen erstellt werden konnte.

### 3.2.1.2 Hochdruckversuche mit Hochdruckpressen

Es wurden auch Hochdruckversuche mit  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durchgeführt, dabei wurde die Piston-Zylinder-Pressen für Experimente bis 2 GPa Druck, die BELT-Pressen für Hochdruckversuche bis 6 GPa oder die Multianvil-Pressen für die Versuche bis 20 GPa Druck eingesetzt. Dazu wurde das  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in einem Handschuhkasten unter Schutzgas in verschließbare Tiegel aus unterschiedlichen Material (Pt, Au, Pd) gefüllt und dann in die Presse eingebaut. Dabei zeigte sich, dass die  $\alpha$ -Phase über einen weiten Druck- und Temperaturbereich stabil ist. Des Weiteren benötigt mindestens eine Temperatur von  $T \approx 500^\circ\text{C}$ , um bei den hohen Drücken eine neue Phase von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu erhalten (siehe Abbildung 3.37).

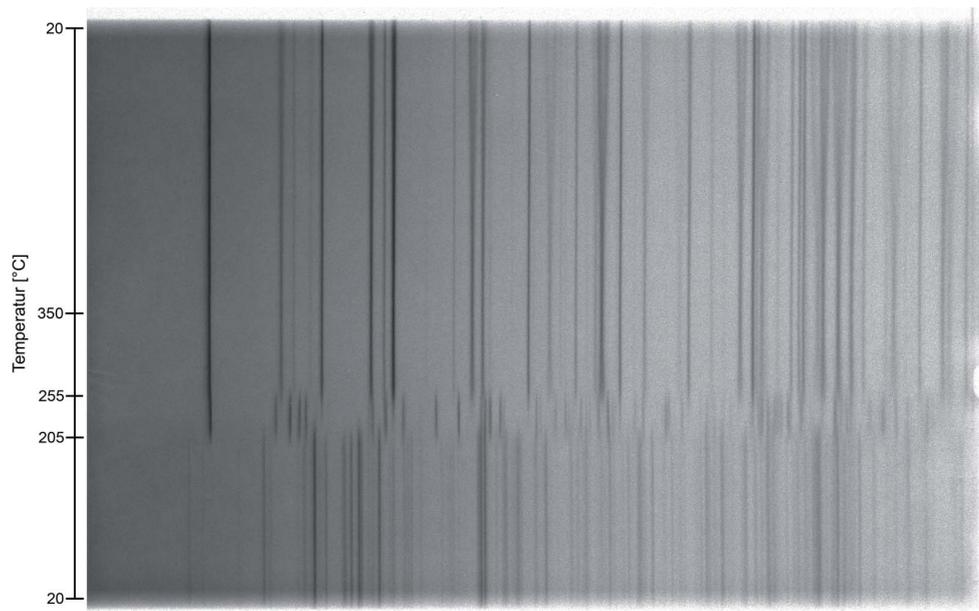
**Tabelle 3.25:** Kristallographische und analytische Daten von  $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern).

<i>Kristalldaten</i>	
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	$a = 880,38(4)$ pm
	$b = 829,44(4)$ pm
	$c = 479,36(3)$ pm
	$\beta = 96,86(0)^\circ$
Zellvolumen	$V = 347,54(17) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	4
Molvolumen	52,317 cm <sup>3</sup> /mol
Molgewicht	229,84 g/mol
Dichte (berechnet)	4,393 g/cm <sup>3</sup>
<i>Datensammlung</i>	
Strahlquelle	Heizguinier (FR 553, Fa. Enraf-Nonius)
Monochromator	Quarzeinkristall (Johansson-Monochromator)
Strahlung	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1,5406$ Å)
Messbereich; Schrittweite	$9,8^\circ < 2^\circ\theta < 78,3^\circ$ ; $0,02^\circ 2\theta$
Anzahl der Datenpunkte	2735
Anzahl der gemessenen Reflexe	280
<i>Strukturverfeinerung</i>	
Verwendetes Programm	GSAS/EXPGUI <sup>43,44</sup>
Anzahl der verfeinerten Parameter	54
R <sub>p</sub> <sup>a</sup>	3,13 %
R <sub>wp</sub> <sup>a</sup>	4,52 %
R(F <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	9,41 %

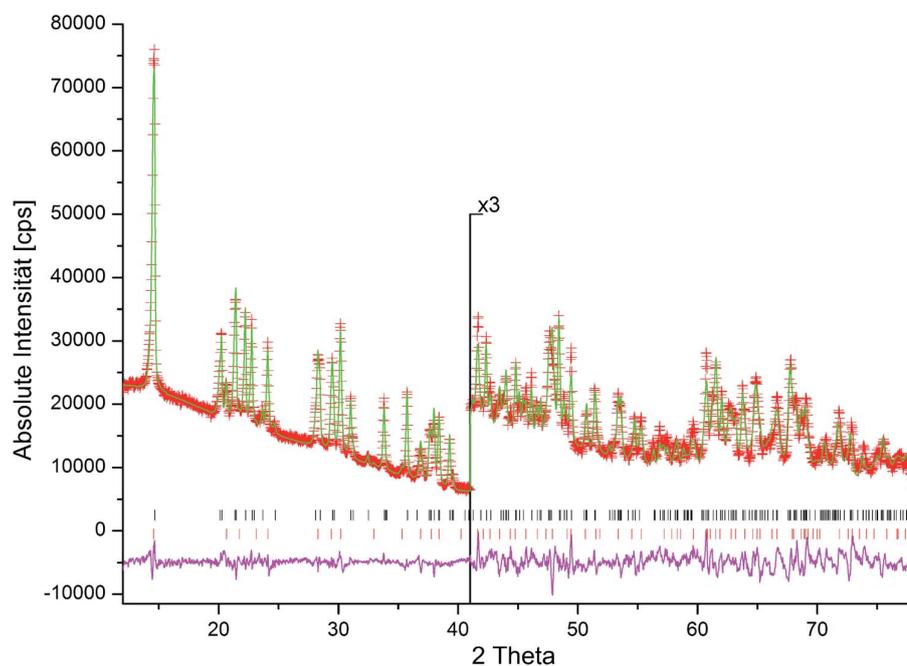
<sup>a</sup>Alle Werte sind mit GSAS berechnet

### 3.2.1.3 Röntgenbeugung an Pulvern

Da sich die mit den Hochdruckexperimenten erhaltenen Phasen wieder in die  $\alpha$ -Phase von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> umwandeln, wurde mit Heizguinier-Aufnahmen im Temperaturbereich  $20^\circ\text{C}$  -  $350^\circ\text{C}$  -  $20^\circ\text{C}$  nachgewiesen. Dabei zeigte sich bei einigen Heizguinier-Messungen, dass sich die Hochdruckphasen über eine intermediäre Phase in die  $\alpha$ -Modifikation von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> umwandeln (siehe Abbildung 3.38).



**Abb. 3.38:** Heizguinieraufnahme von einer bisher noch nicht aufgeklärten Hochdruckmodifikation von  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Temperaturbereich 20 °C - 350 °C - 20 °C. Man erkennt eine vollständige Phasenumwandlung der Hochdruckmodifikation in die  $\gamma$ -Phase von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die im Temperaturbereich  $T \approx 205$  °C - 255 °C stabil ist. Danach erfolgt eine weitere vollständige Umwandlung in die Hochtemperatur ( $\beta$ )- und Raumtemperatur ( $\alpha$ )-Phase von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Abb. 3.39:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aus den Daten der Heizguiniermessung im Temperaturbereich  $T = 205$  °C - 255 °C ( $\lambda = 1,5406$  Å). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung (grüne Linie), die Reflexlagen von  $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Schwarz) und HT-As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Rot), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

**Tabelle 3.26:** Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für  $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern).

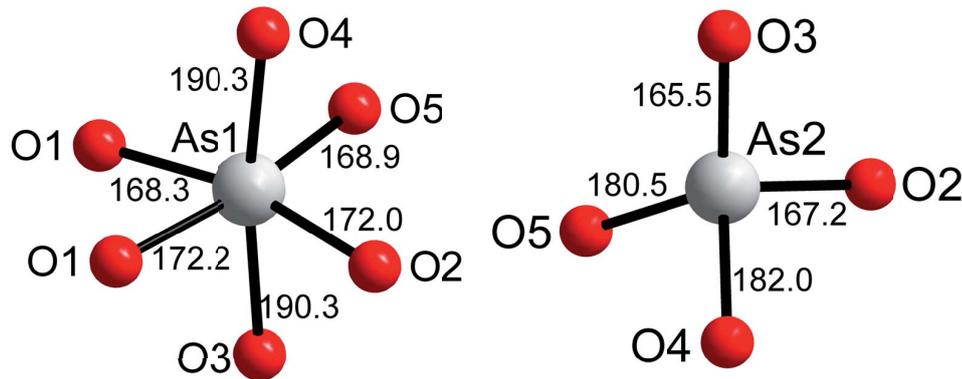
Atom	Wyckhoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>iso</sub> [pm <sup>2</sup> ]
As1	4e	0,615(1)	0,898(1)	0,602(1)	0,050(2)
As2	4e	0,713(1)	0,220(1)	0,360(1)	0,037(2)
O1	4e	0,515(2)	0,060(2)	0,687(4)	0,039(3)
O2	4e	0,800(2)	0,247(3)	0,072(4)	0,039(3)
O3	4e	0,240(2)	0,967(3)	0,547(4)	0,039(3)
O4	4e	0,989(2)	0,765(3)	0,234(3)	0,039(3)
O5	4e	0,229(3)	0,612(3)	0,411(4)	0,039(3)

### 3.2.1.4 Strukturbestimmung

Eine Indizierung der bei den Heizguinier-Messungen intermediär auftretenden Phase war im monoklinen System möglich, mit sehr ähnlichen Zellparametern, wie sie die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufweisen. Nach den Auslöschungsbedingungen ergab sich als Raumgruppe für diese intermediäre Phase  $P2_1/n$ , mit  $a = 880,38(4)$  pm,  $b = 829,44(4)$  pm,  $c = 479,36(3)$  pm,  $\beta = 96,86(0)^\circ$ ,  $V = 347,54(17) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.25, die Atompositionen in Tabelle 3.26 und die Atomabstände und Winkel sind in Tabelle 3.27 aufgeführt. Das Pulverdiffraktogramm mit der Rietveld-Anpassung ist in Abbildung 3.39 dargestellt.

**Tabelle 3.27:** Übersicht über die Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in  $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern)

As1 – O1	168(2)	As2 – O2	167(2)
As1 – O1	172(2)	As2 – O3	165(2)
As1 – O2	172(2)	As2 – O4	182(2)
As1 – O3	190(2)	As2 – O5	181(2)
As1 – O4	190(2)		
As1 – O5	164(2)		
O1 – As1 – O1	73,6(9)	O2 – As2 – O3	103,0(10)
O1 – As1 – O2	165,2(10)	O2 – As2 – O4	107,3(9)
O1 – As1 – O2	92,5(9)	O2 – As2 – O5	106,0(9)
O1 – As1 – O5	95,7(10)	O3 – As2 – O4	117,4(10)
O1 – As1 – O3	89,4(9)	O3 – As2 – O5	121,1(10)
O1 – As1 – O3	90,7(9)	O4 – As2 – O5	101,1(9)
O1 – As1 – O4	98,3(9)		
O1 – As1 – O4	93,2(9)		
O1 – As1 – O5	169,2(10)	As1 – O1 – As1	106,4(11)
O2 – As1 – O3	84,0(9)	As1 – O2 – As2	106,4(11)
O2 – As1 – O4	87,3(9)	As1 – O3 – As2	106,4(11)
O2 – As1 – O5	98,2(10)	As1 – O4 – As2	106,4(11)
O3 – As1 – O4	171,0(9)	As1 – O5 – As2	106,4(11)
O3 – As1 – O5	90,1(9)		
O4 – As1 – O5	88,9(9)		



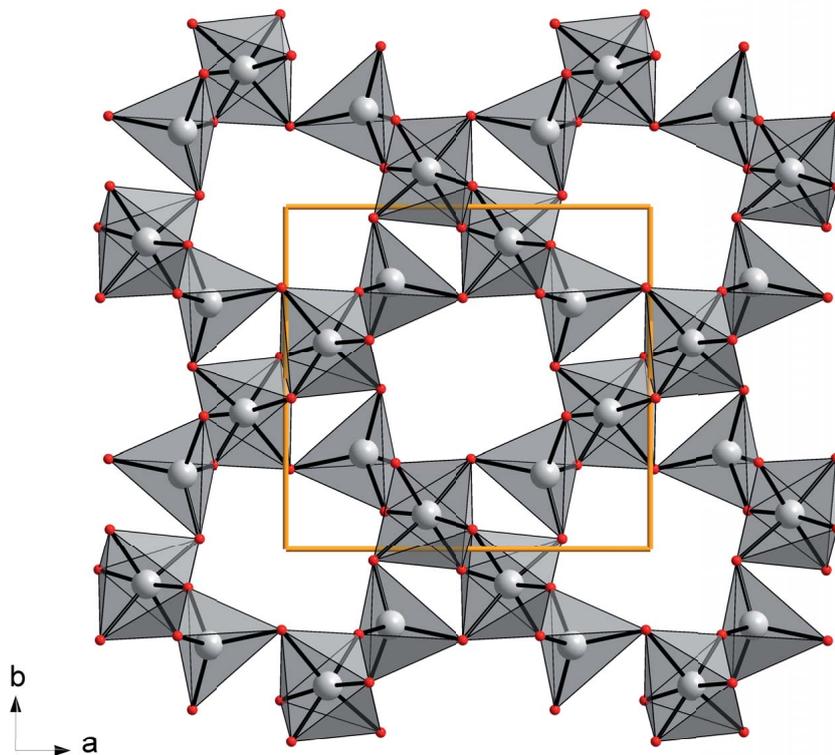
**Abb. 3.40:** Darstellung des  $\text{AsO}_6$  Oktaeders und  $\text{AsO}_4$  Tetraeders in  $\gamma\text{-As}_2\text{O}_5$  mit Angabe der Bindungslängen in pm.

### 3.2.1.5 Strukturbeschreibung

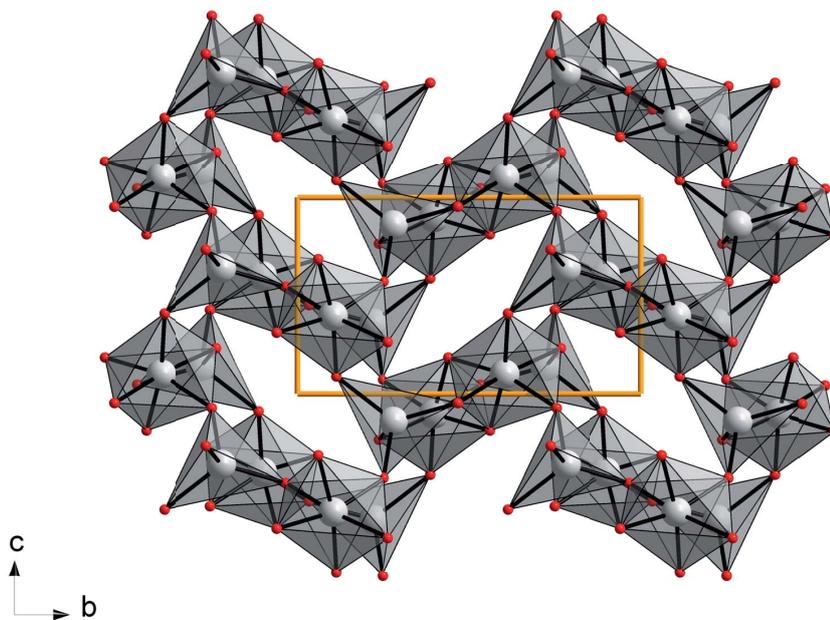
Da das intermediäre  $\gamma\text{-As}_2\text{O}_5$  eine monokline Verzerrung von  $\alpha$ - bzw.  $\beta\text{-As}_2\text{O}_5$  darstellt, ist die Kristallstruktur diesen sehr ähnlich. Die Struktur ist ebenfalls aus  $\text{AsO}_6$  Oktaedern und  $\text{AsO}_4$  Tetraedern aufgebaut (siehe Abbildung 3.40). Die mittlere Bindungslänge beträgt für den Oktaeder in  $\gamma\text{-As}_2\text{O}_5$  176 pm und für den Tetraeder liegt sie bei 174 pm. Damit liegen sie in einem vergleichbaren Bereich, wie bei  $\alpha\text{-As}_2\text{O}_5$  mit 182 pm für den Oktaeder und 168 pm für den Tetraeder. Die Struktur bei der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Phase besteht aus eckenverknüpften  $\text{AsO}_6$ -Oktaedern, die unendliche Zickzack-Ketten in Richtung der  $c$ -Achse ausbilden. Eine solche Kette ist dann durch die Tetraeder jeweils so verknüpft, dass sie von vier weiteren Ketten umgeben ist. Dadurch bilden sich dann nahezu quadratische, röhrenförmige Hohlräume in der Struktur, die ebenfalls entlang der  $c$ -Achse verlaufen. Auf den ersten Blick scheint die Struktur von  $\gamma\text{-As}_2\text{O}_5$  den gleichen Aufbau von  $\text{AsO}_6$ -Oktaedern und  $\text{AsO}_4$ -Tetraedern zu besitzen (siehe Abbildung 3.41 und Abbildung 3.42). Bei genauerer Betrachtung bilden sich hier keine Ketten von eckenverknüpften Oktaedern, sondern es sind je 2 Oktaeder über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und bilden  $\text{As}_2\text{O}_{10}$ -Einheiten. Diese Einheiten sind dann über die Tetraeder so verbunden, dass sie in Richtung [001] übereinander gestapelt sind und sich dabei wieder die röhrenförmigen Hohlräume ausbilden. In diesem Fall zeigen die Hohlräume aber eine stärkere Verzerrung von der quadratischen Form als es bei  $\alpha$ - bzw.  $\beta\text{-As}_2\text{O}_5$  der Fall ist.

### 3.2.1.6 Berechnungen der Gitterenergie

Für  $\gamma\text{-As}_2\text{O}_5$  wurden Berechnungen für die Werte des Madelunganteils der Gitterenergie (MAPLE)<sup>54,55</sup> durchgeführt. Zum Vergleich sind auch die Werte von  $\alpha$ - und  $\beta\text{-As}_2\text{O}_5$  bestimmt worden. Die Werte für gleiche Ionen liegen bei allen drei Modifikationen in



**Abb. 3.41:** Abbildung der Struktur von  $\gamma\text{-As}_2\text{O}_5$  mit Blick entlang  $[001]$ . Arsen ist in Grau und Sauerstoff in Rot dargestellt.



**Abb. 3.42:** Abbildung der Struktur von  $\gamma\text{-As}_2\text{O}_5$  mit Blick entlang  $[100]$ . Arsen ist in Grau und Sauerstoff in Rot dargestellt.

einem vergleichbaren und erwarteten Bereich (siehe Tabelle 3.28). Wie man erkennt ist  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die stabilste Form, da die Summe der Coulombanteile der Gitterenergie erwartungsgemäß den höchsten Wert besitzt (40510 kJ/mol). Die Werte für die metastabilen Modifikationen betragen für  $\beta$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Hochtemperaturmodifikation) 40463 kJ/mol und für  $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 40436 kJ/mol. Da sich die Energien der beiden nur geringfügig unterscheiden, kann man sich das intermediäre Auftreten der  $\gamma$ -Modifikation bei Umwandlung der Hochdruckphasen von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zurück in die  $\alpha$ -Phase während der Heizguinieraufnahmen erklären.

**Tabelle 3.28:** Vergleich der MAPLE-Werte für  $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>90,91</sup> und  $\beta$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.<sup>93</sup>

Atom	MAPLE ( $\gamma$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	MAPLE ( $\alpha$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	MAPLE ( $\beta$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
As1	3174,4	3098,4	3118,5
As2	3015,4	3125,6	3099,7
O1	764,5	732,4	733,5
O2	718,3	671,9	673,4
O3	681,9	676,0	683,9
O4	618,9	682,0	
O5	686,5	691,3	
	$\Sigma = 40436$ kJ/mol	$\Sigma = 40510$ kJ/mol	$\Sigma = 40463$ kJ/mol

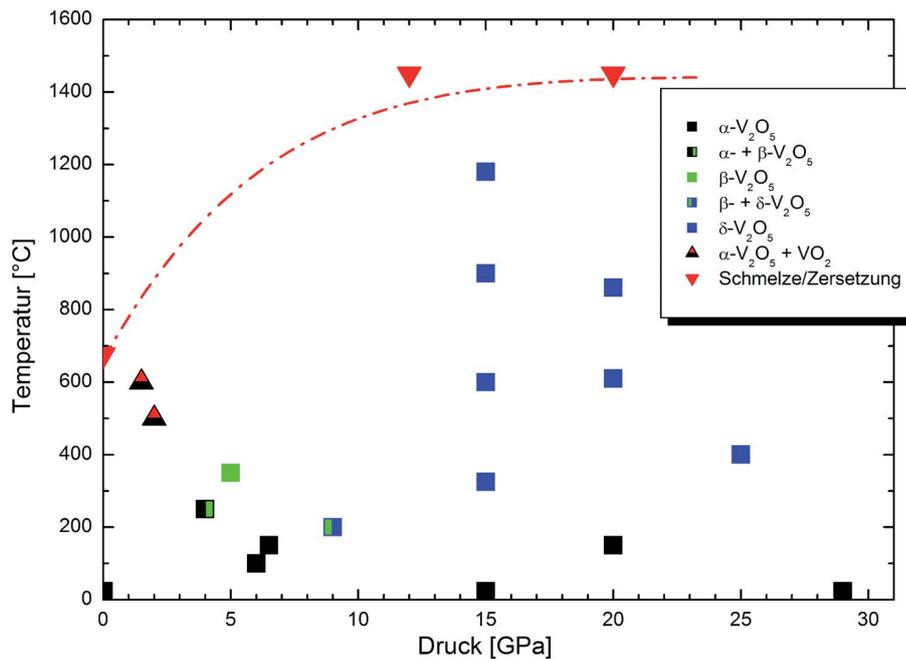
### 3.2.2 Vanadium(V)oxid $V_2O_5$

Das Vanadium(V)oxid  $V_2O_5$  ist bei Normaldruck und hohen Temperaturen, als auch bei erhöhtem Druck und Temperaturen genauer untersucht worden. Es sind verschiedene Modifikationen bekannt. Zum einen das orthorhombische  $V_2O_5$ , das auch als  $\alpha$ - $V_2O_5$  bezeichnet wird.<sup>100</sup> Es kristallisiert in der Raumgruppe  $Pmmn$  (Nr. 59) mit  $a = 1151,2$  pm,  $b = 356,4$  pm,  $c = 436,8$  pm,  $V = 179,21 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 2$ . Zum anderen  $\gamma$ - $V_2O_5$  welches durch chemische oder elektrische Deintercalation von Li aus  $\gamma$ -Li $V_2O_5$ <sup>101</sup> erhalten wird. Das  $\gamma$ - $V_2O_5$  kristallisiert ebenfalls orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) mit  $a = 994,6$  pm,  $b = 358,5$  pm,  $c = 1004,2$  pm,  $V = 358,1 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Es handelt sich dabei um eine metastabile Phase, die sich beim Erhitzen auf eine Temperatur von über  $T = 340$  °C wieder in die  $\alpha$ -Modifikation umwandelt. Des weiteren sind zwei Hochdruckmodifikationen von  $V_2O_5$  bekannt. Zum einen das  $\beta$ - $V_2O_5$ ,<sup>102</sup> welches monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/m$  (Nr. 11) kristallisiert mit  $a = 711,40$  pm,  $b = 357,18$  pm,  $c = 628,46$  pm,  $\beta = 90,07^\circ$ ,  $V = 159,69 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 2$ . Es tritt in einem mittleren Druckbereich zwischen 2,5 und 8 GPa und bei Temperaturen bis 900 °C auf. Die zweite Hochdruckmodifikation ist das B- $V_2O_5$ ,<sup>103</sup> es ist ebenfalls monoklin, aber kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit  $a = 1196,40$  pm,  $b = 469,86$  pm,  $c = 532,49$  pm,  $V = 290,01 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und  $Z = 4$ . Diese Modifikation bildet sich bei Drücken zwischen 8 und 9 GPa bei Temperaturen bis 1100 °C. Aus Gründen der Konsistenz der Phasenbenennungen nach dem griechischen Alphabet, wurde die B-Modifikation in  $\delta$ - $V_2O_5$  umbenannt. Diese beiden Hochdruckmodifikationen ( $\beta$ - und  $\delta$ - $V_2O_5$ ) sind metastabil und lassen sich auf Raumtemperatur und Normaldruck abschrecken. Beim Erhitzen wandelt sich die  $\beta$ -Modifikation bei  $\approx 400$  °C und die  $\delta$ -Modifikation bei  $\approx 230$  °C wieder in das  $\alpha$ - $V_2O_5$  um.<sup>103</sup>

Es sind alle Kristallstrukturen der bisher aufgeführten  $V_2O_5$ -Modifikation bekannt, außer die der  $\delta$ -Modifikation. In der Literatur wird erwähnt, dass sie isotyp mit  $Sb_2O_5$ ,<sup>104, 105</sup>  $B-Nb_2O_5$ <sup>106</sup> und  $B-Ta_2O_5$ <sup>107</sup> ist,<sup>103</sup> doch gibt es bisher keine Untersuchungen dazu. Die fehlenden Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt, zusätzlich sollte das Verhalten von  $V_2O_5$  bei Drücken über 10 GPa untersucht werden.

#### 3.2.2.1 Hochdruckversuche und Röntgenbeugung an Pulvern

Vor den Versuchen wurde das orthorhombische  $\alpha$ - $V_2O_5$  (>99%, Merck) 16 Stunden bei 200 °C im Vakuum getrocknet und danach unter Schutzgas im Handschuhkasten gehandhabt und aufbewahrt. Das gelb-orange Pulver wurde in dicht schließende Pt-Tiegel gefüllt um eine Kontamination mit Luft und Feuchtigkeit zu verhindern. Die Experimente bei hohen Drücken und Temperaturen wurden je nach Versuchsbedingungen in den entspre-

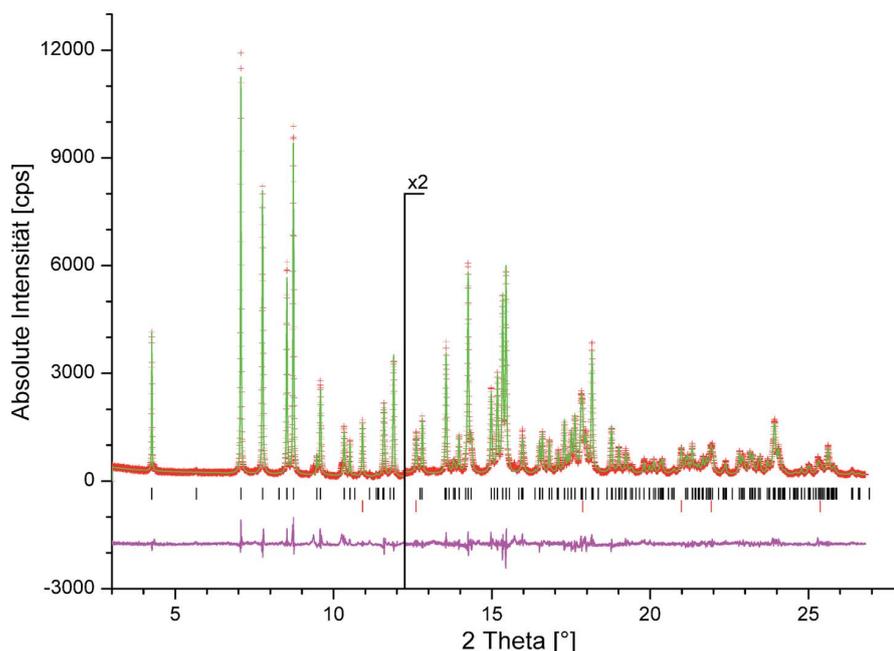


**Abb. 3.43:** Darstellung des p-T Phasendiagramms von  $V_2O_5$  aus den Daten der Hochdruckexperimente. Die Schmelzkurve ist als rote gestrichelte Linie dargestellt.

chenden Pressen durchgeführt. Die Dauer der Experimente variierte zwischen 2 und 24 Stunden. Alle Hochdruckexperimente wurden durch Abschreckung auf Raumtemperatur und anschließender sofortiger Druckentlastung auf Normaldruck beendet. Nach den Versuchen wurden alle Proben in einem mit trockenem Argon gefüllten Handschuhkasten geöffnet. Das pulverförmige Probenmaterial wurde für die weiteren Untersuchungen in Kapillaren gefüllt. Alle Proben aus den Hochdruckversuchen und das Ausgangsmaterial sind durch Röntgenpulverdiffraktometrie mit  $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung untersucht worden. Ausgewählte Proben wurden im Abstand von Tagen bzw. Wochen erneut gemessen, um die Stabilität der Phasen bei Normalbedingungen zu untersuchen.

### 3.2.2.2 Ergebnisse der Hochdruckversuche

Die Ergebnisse der Hochdruckversuche sind in Abbildung 3.43 dargestellt. Wie man erkennen kann, wurde bei den Versuchen bis zu Drücken von 29 GPa und Temperaturen bis 1450 °C außer den bekannten Phasen keine neue Hochdruckphase gefunden. Durch die Hochdruckexperimente lässt sich erkennen, dass das  $\delta$ - $V_2O_5$  bis zu einem Druck von 25 GPa stabil ist. Des Weiteren konnte die Schmelzkurve von  $V_2O_5$  bis zu Drücken von 20 GPa gut bestimmt werden. Aus den experimentellen Daten wird deutlich, dass man eine Temperatur von  $T = 200$  °C benötigt, damit sich  $\alpha$ - $V_2O_5$  in die der Hochdruckmodifikationen  $\beta$ - bzw.  $\delta$ - $V_2O_5$  umwandelt. Bei Experimenten mit Drücken von  $p = 29$  GPa und



**Abb. 3.44:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aus den Pulverdaten der Synchrotronmessung ( $\lambda = 0,43085 \text{ \AA}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung (grüne Linie), die Reflexlagen von  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Schwarz) und Pt (Rot), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

Raumtemperatur konnte nur die  $\alpha$ -Modifikation nachgewiesen werden.

### 3.2.2.3 Strukturbestimmung und Strukturbeschreibung

In früheren Untersuchungen wurde berichtet, dass  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> isostrukturell mit Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>104,105</sup> B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>106</sup> und B-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>107</sup> sein soll, es wurde bisher aber keine Strukturverfeinerung veröffentlicht. Daher wurde eine Rietveld-Verfeinerung für die  $\delta$ -Modifikation durchgeführt. Dazu wurde für die Strukturbestimmung ein hochaufgelöstes Pulverdiffraktogramm einer Probe aus dem Versuch bei  $p = 15 \text{ GPa}$  und  $T = 600 \text{ °C}$  am Synchrotron am ESRF, Grenoble an der Beamline ID31 aufgenommen. Die verfeinerten Gitterparameter sind  $a = 1197,19(2) \text{ pm}$ ,  $b = 470,16(1) \text{ pm}$ ,  $c = 532,53(1) \text{ pm}$ ,  $\beta = 104,41(0)^\circ$  und stimmen gut mit den Werten aus der Literatur<sup>103</sup> überein. Als Startpositionen für die Atome wurden die Atompositionen des Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> verwendet. Die kristallographischen Daten der Verfeinerung sind in Tabelle 3.29 aufgeführt, die Atompositionen in Tabelle 3.30 und die Atomabstände und Winkel in Tabelle 3.31.

Die Struktur von  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> besteht aus verzerrten VO<sub>6</sub>-Oktaedern, bei denen das Vanadium aus dem Zentrum in Richtung einer Ecke ausgelenkt ist. Das führt zu einer anisotropen Umgebung für das Vanadium und zu V–O-Abständen zwischen 162,9 und 214,5 pm.

**Tabelle 3.29:** Kristallographische und analytische Daten von  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern).

<i>Kristalldaten</i>	
Raumgruppe	C2/c (Nr. 15)
Gitterkonstanten	$a = 1197,19(2)$ pm $b = 470,16(1)$ pm $c = 532,53(1)$ pm $\beta = 104,41(0)^\circ$
Zellvolumen	$V = 290,32(7) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	4
Molvolumen	43,714 cm <sup>3</sup> /mol
Molgewicht	181,88 g/mol
Dichte (berechnet)	4,161 g/cm <sup>3</sup>
<i>Datensammlung</i>	
Strahlquelle	Beamline ID31, ESRF
Monochromator	Si(111)
Strahlung	$\lambda = 0,43085$ Å
Messbereich; Schrittweite	$4^\circ < 2\theta < 26,8^\circ$ ; $0,003^\circ 2\theta$
Anzahl der Datenpunkte	7933
Anzahl der gemessenen Reflexe	192
<i>Strukturverfeinerung</i>	
Verwendetes Programm	GSAS/EXPGUI <sup>43,44</sup>
Anzahl der verfeinerten Parameter	38
R <sub>p</sub> <sup>a</sup>	6,33 %
R <sub>wp</sub> <sup>a</sup>	8,70 %
R(F <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	4,26 %

<sup>a</sup>Alle Werte sind mit GSAS berechnet

Diese anisotrope Umgebung für das Vanadium ist in allen bekannten Modifikationen des V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zu finden, nur unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei der  $\alpha$ -Modifikation liegen die V–O-Abstände bei 157,5 bis 201,7 pm, bei der  $\beta$ -Modifikation<sup>102</sup> zwischen 158,3 und 229,5 pm und in der  $\gamma$ -Modifikation zwischen 154,8 und 198,6 pm. Das scheint eine intrinsische Eigenschaft der Kristallchemie von Vanadium(V) zu sein. Die Struktur lässt sich als Ketten aus kantenverknüpften VO<sub>6</sub>-Oktaedern beschreiben. Die Ketten sind über gemeinsame Ecken zu einer Zickzack-Anordnung verbunden. Dadurch entstehen Schichten, die parallel der *ac*-Ebene gestapelt sind. Es ergibt sich ein 3D-Netzwerk von kanten- und eckenverknüpften VO<sub>6</sub>-Oktaedern (siehe Abbildung 3.45 und Abbildung 3.46). Betrachtet man die Anordnung der Oktaeder in  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> genauer, so erkennt man die Ähnlichkeit mit der Rutil-Struktur. Im Gegensatz zum Rutil bestehen die Stapel von kantenverknüpften aus jeweils zwei Oktaedern und nicht nur aus einem Oktaeder. Dabei bilden die Sauerstoffatome eine verzerrte hexagonal dichteste Packung, wie man in Abbildung 3.47 erkennen kann.

**Tabelle 3.30:** Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckhoff-Position	x	y	z	$B_{\text{iso}}$ [pm <sup>2</sup> ]
V	8f	0.35675(6)	0.26323(22)	0.25477(14)	0.0012(2)
O1	4e	1/2	0.3840(7)	1/4	0.0213(12)
O2	8f	0.10981(20)	0.4326(4)	0.4849(6)	0.0136(7)
O3	8f	0.20219(19)	0.0716(5)	0.1311(5)	0.0184(8)

**Tabelle 3.31:** Übersicht über die Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern)

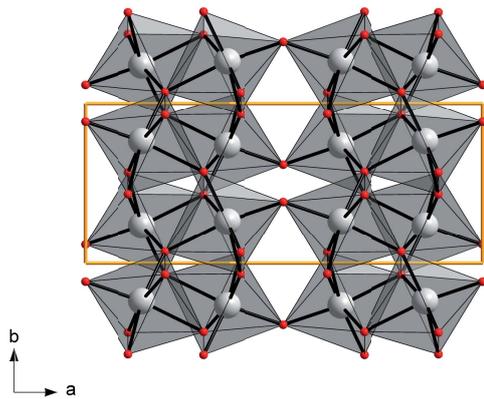
V – O1	181,3(1)	V – O3	178,4(3)
V – O2	162,9(3)	V – O3	201,6(2)
V – O2	211,2(3)	V – O3	214,5(3)
O1 – V – O2	99,0(1)	O2 – V – O3	92,1(1)
O1 – V – O2	84,3(1)	O2 – V – O3	101,8(1)
O1 – V – O3	101,9(1)	O2 – V – O3	162,7(1)
O1 – V – O3	87,7(1)	O2 – V – O3	166,5(1)
O1 – V – O3	158,4(1)	O3 – V – O3	93,8(1)
O2 – V – O2	93,2(1)	O3 – V – O3	88,2(1)
O2 – V – O3	75,8(1)	O3 – V – O3	78,0(1)
O2 – V – O3	76,7(1)		

### 3.2.2.4 Ramanspektroskopie

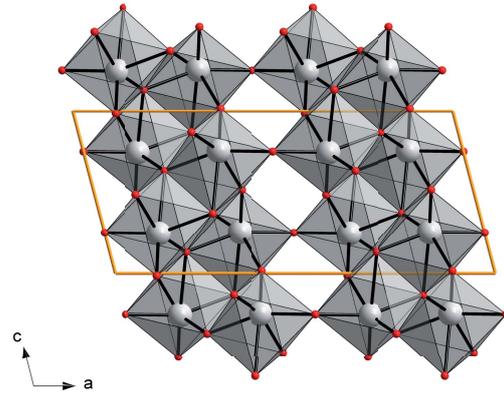
Nach abschrecken der Proben auf Normalbedingungen, wurden die Verbindungen raman-spektroskopisch untersucht. In Abbildung 3.48 sind die Spektren für die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -Phase abgebildet. Die Spektren der drei Modifikationen unterscheiden sich nur geringfügig. Vergleicht man das Ramanspektrum, das zu  $\beta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gehört und durch Abschreckung von 5 GPa, 350 °C erhalten wurde, mit den „in situ“-Daten bei 5,5 GPa und Raumtemperatur,<sup>108</sup> so erkennt man dass diese identisch sind.

### 3.2.2.5 Theoretische Berechnungen der Phasengrenzen

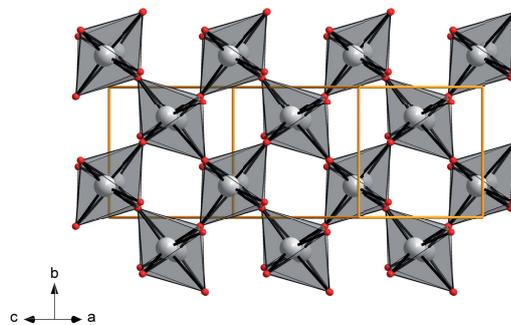
Zur Unterstützung der experimentellen Untersuchung des Druck-Temperatur Phasendiagrammes von V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sind zusätzlich noch theoretische Berechnungen gemacht worden. In einem ersten Schritt wurden Kandidaten für mögliche stabile und metastabile Strukturen in diesem System gesucht. Die Identifikation der Kandidaten erfolgte durch „simulated annealing“ um möglichst viele lokale Minima der Potentialenergie zu finden. Da solche globalen Optimierungen viele Millionen Energieberechnungen enthalten, war es notwendig einfache empirische Potentiale zu verwenden, die aus einer Summe von Coulomb und Lennard-Jones Zwei-Körper-Wechselwirkungstermen bestehen. Die Parameter der Potentiale wurden durch die Summe der Radien und der Ladungen der beteiligten Ionen



**Abb. 3.45:** Abbildung der Kristallstruktur von  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entlang [001].

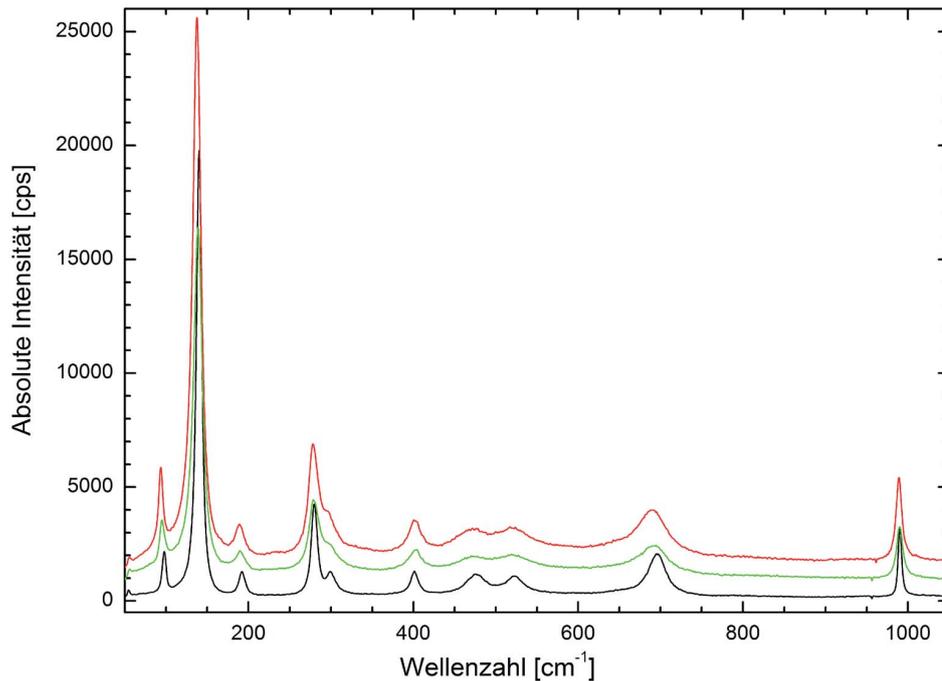


**Abb. 3.46:** Abbildung der Kristallstruktur von  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entlang [010].



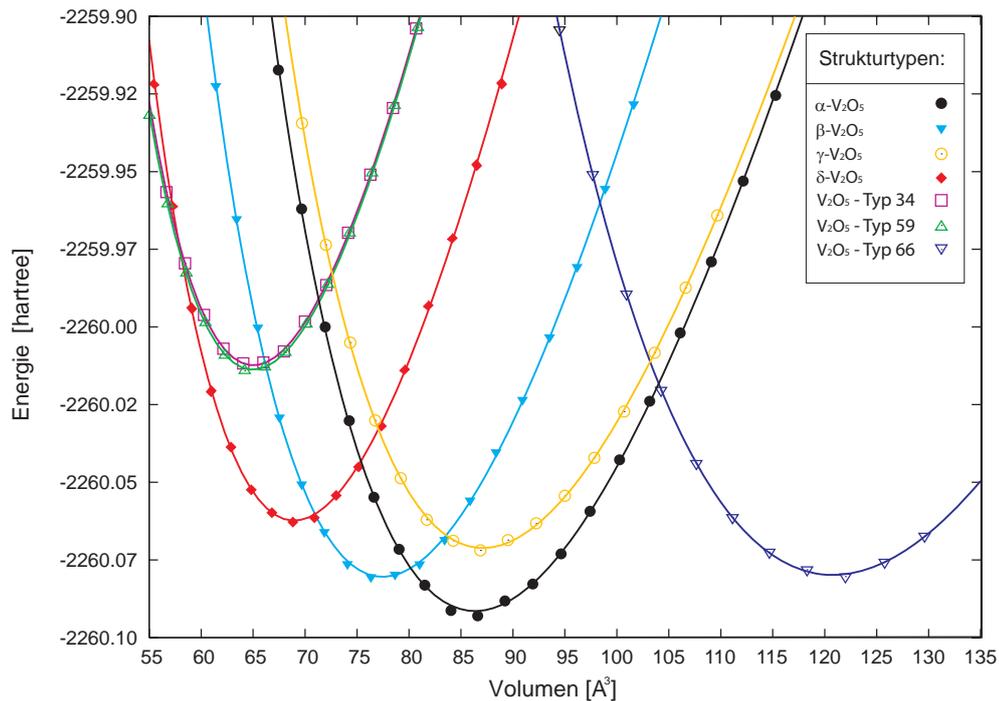
**Abb. 3.47:** Darstellung der Kristallstruktur von  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> um Ähnlichkeit mit der Rutilstruktur aufzuzeigen.

bestimmt mit  $q(\text{V}) = +5$ ,  $q(\text{O}) = -2$ ;  $r(\text{V}^{5+}) = 59$  pm und  $r(\text{O}^{2-}) = 132$  pm. Aufgrund der Vereinfachungen sind die Werte für die Energien als auch für die geometrischen Faktoren der resultierenden Strukturkandidaten von begrenzter Genauigkeit. Daher wurden in einem zweiten Schritt lokale Optimierungen der Strukturkandidaten auf der „ab initio“ Ebene mit Hilfe einer Hartree-Fock-Näherung mit dem Programm CRYSTAL2003<sup>109</sup> mit den implementierten heuristischen Algorithmus HATREE<sup>110,111</sup> durchgeführt. Es wurde die Energie als Funktion des Volumens berechnet, wodurch man Informationen über die (Meta-) Stabilität der Strukturen in Abhängigkeit vom Druck enthält. Für das betrachtete System V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurden 40 globale Optimierungen ausgeführt, jede in einem großen Druckbereich (zwischen 0,1 bis 15 GPa). Die resultierenden Strukturkandidaten wurden bezüglich ihrer Symmetrien und möglicher Raumgruppen mit den Programmroutinen SFND<sup>112</sup> und RGS<sup>113</sup> untersucht. Nach Entfernen kleiner Verzerrungen erhält man idealisierte Strukturkandidaten. Unter Berücksichtigung das Strukturen mit niedriger Symmetrie Verzerrungen höher symmetrischer Strukturen darstellen, konnten neben den 4 experimentell beobachteten Modifikationen noch 73 neue Kandidaten für das V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System berechnet werden.



**Abb. 3.48:** Darstellung der Ramanspektren von  $\alpha$ - (schwarz),  $\beta$ - (grün) und  $\delta$ - $V_2O_5$  (rot). Es ist deutlich erkennbar, dass die Ramanspektren der drei unterschiedlichen Modifikationen große Ähnlichkeiten aufweisen.

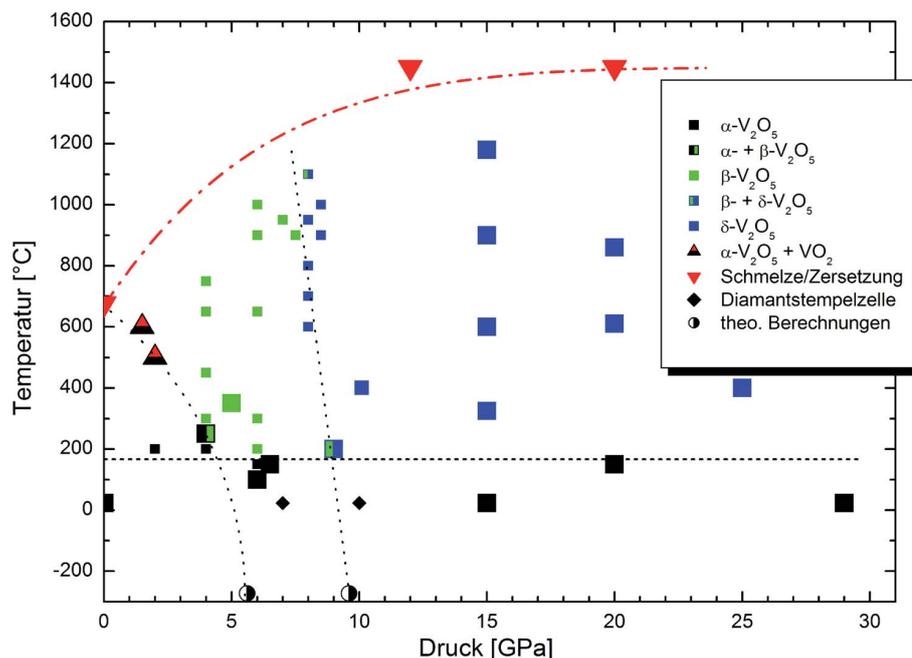
In einem kürzlich erschienenen Artikel<sup>111</sup> sind verschiedene „ab initio“ Methoden (Hartree-Fock, sechs verschiedene DFT-Funktionale) verglichen worden bezüglich ihrer Leistung am Beispiel der Alkalimetallsulfide. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Hartree-Fock-Methode für die lokale Verfeinerung der insgesamt 77 Strukturkandidaten für  $V_2O_5$  gewählt. Die berechneten Kurven (Energie gegen das Volumen) für die experimentell beobachteten vier Modifikationen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ - $V_2O_5$ ) und für drei andere vielversprechende neu vorhergesagten Strukturkandidaten sind in Abbildung 3.49 dargestellt. Es werden mindestens zwei Phasenumwandlungen im experimentell untersuchten Druckbereich dieser Arbeit erwartet, nämlich von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Modifikation bei einem Druck von 5,3 GPa und eine zweite Umwandlung von  $\beta$ - zu  $\delta$ - $V_2O_5$  bei einem Druck von 9,5 GPa. Die bei Normalbedingungen stabile Struktur ist die der  $\alpha$ - $V_2O_5$  mit  $a = 1151,2$  pm,  $b = 356,4$  pm,  $c = 436,8$  pm.<sup>100</sup> Die berechneten Werte für diese Modifikation liegen bei  $a = 1139$  pm,  $b = 353$  pm,  $c = 432$  pm und liegen in einem vernünftigen Bereich. Die bei den Hartree-Fock Berechnungen eingesetzten Basissätze waren ein Vollelektron-Basissatz 86-411d3G (AEBS) für Vanadium<sup>114</sup> und ein Vollelektron-Basissatz 8-411G (AEBS) im Fall des Sauerstoffes.<sup>115</sup>



**Abb. 3.49:** Abbildung der berechneten Kurven (Energie gegen das Volumen) für die experimentell beobachteten vier Modifikationen ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ - $V_2O_5$ ) und für drei andere vielversprechende neu vorhergesagten Strukturkandidaten.

### 3.2.2.6 Ergebnisse

Die Ergebnisse aller Hochdruck- und Hochtemperaturexperimente dieser Arbeit und der früheren Untersuchungen<sup>103,108,116,117</sup> sind gemeinsam in Abbildung 3.50 dargestellt. Für den mittleren Druckbereich, der schon früher bei hohen Temperaturen untersucht wurde,<sup>103,116–118</sup> erlauben die Ergebnisse dieser Arbeit die beiden Phasengrenzen zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  und zwischen  $\beta$  und  $\delta$  genauer einzugrenzen (gepunktete Linien in Abbildung 3.50). Wie bei den theoretischen Berechnungen diskutiert, ergeben sich die beiden Phasengrenzen bei einer Temperatur am absoluten Nullpunkt für die Umwandlung von  $\alpha$ - zu  $\beta$ - $V_2O_5$  bei 5,3 GPa und für  $\beta$ - zu  $\delta$ - $V_2O_5$  bei 9,5 GPa (halbgefüllten Halbkreise am unteren Rand des Phasendiagramms in Abbildung 3.50). Die Phasengrenze zwischen der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Modifikation wird eingegrenzt durch Versuche in denen eine Mischung von beiden Modifikationen identifiziert wurde (z.B.  $p = 4$  GPa,  $T = 250$  °C). Sowie durch Daten für das reine  $\alpha$ - und  $\beta$ - $V_2O_5$  aus den Ergebnissen dieser Arbeit, aus früheren Arbeiten und durch Proben, in denen neben der  $\alpha$ -Modifikation auch geringe Mengen von  $VO_2$  nachgewiesen wurden (z.B.  $p = 1,5$  GPa,  $T = 600$  °C und  $p = 2$  GPa,  $T = 500$  °C) und durch die Schmelztemperatur bei Normaldruck von 675 °C. Es ist realistisch anzunehmen, dass die Extrapolation zu tieferen Temperaturen der durch diese Punkte begrenzten Kurve, bei Temperaturen am absolutem Nullpunkt (0 K) diese bei 5,3 GPa schneidet, wie



**Abb. 3.50:** Darstellung des p-T Phasendiagramms von  $V_2O_5$  aus den Daten der Hochdruckexperimente (große Symbole), der theoretischen Berechnungen und der Literatur (kleine Symbole). Die Phasengrenzen sind gepunktete und die Schmelzkurve ist als gestrichelte rote Linie dargestellt.

die theoretisch vorhergesagt wurde.

Ähnliches gilt für die Phasengrenze zwischen  $\beta$ - und  $\delta$ - $V_2O_5$  welche ebenfalls durch die Ergebnisse dieser Arbeit mit einer Mischung der beiden Phasen (9 GPa, 200 °C) und der früheren Arbeit,<sup>103</sup> bestimmt wurde. Auch hier ergibt eine Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage von 9,5 GPa bei 0 K. Im neu untersuchten Druckbereich zwischen 10 GPa und 25 GPa wurde bei Experimenten nur die Umwandlung von  $\alpha$ - $V_2O_5$  in die  $\delta$ -Modifikation beobachtet. Wie man in Abbildung 3.50 sieht, ist die Phasengrenze zwischen der  $\beta$ - und  $\delta$ -Modifikation gut bis zur Schmelze/Zersetzung definiert.

Wie man Abbildung 3.50 auch entnehmen kann, wurde bei allen Versuchen mit Abschreckung von Temperatur und sofortiger Druckentlastung bei Temperaturen unter 200 °C und bei Drücken bis 29 GPa, nur das orthorhombische  $\alpha$ - $V_2O_5$  beobachtet. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den Angaben aus der Literatur<sup>116</sup> überein und deuten darauf hin, dass im gesamten untersuchten Druckbereich bei Temperaturen unter 200 °C der Druckeffekt nur zu einer anisotropen Verringerung der Zellgröße bzw. des Volumens der Schichtstruktur oder einen ungeordneten Zustand<sup>119,120</sup> bewirkt, ohne das eine möglicherweise erhaltene Struktur einrastet. Die erste Möglichkeit wird stark durch frühere Untersuchungen<sup>103,116,117</sup> gestützt, die ein erhöhtes anisotropes Verhalten der Schichtstruktur von  $\alpha$ - $V_2O_5$  berichten.

### 3.3 Synthese von Verbindungen

#### 3.3.1 Hexakaliumnonaoxodiselenat(VI) $K_6(SeO_4)(SeO_5)$

Neben der bevorzugten Koordination stellt die höchst mögliche Koordinationszahl einer Elementes ein wichtiges Anzeichen dar, z.B. zur Charakterisierung der strukturellen Flexibilität. Im Detail, hat die Veränderung der Koordinationszahl einen großen Einfluss auf die beteiligten chemischen Bindungen, d.h. auf die Hybridisierung oder den ionischen Charakter und sie beeinflusst auch die elektronischen Strukturen und mechanischen Eigenschaften des jeweiligen Materials. Historisch gesehen, wurde diese Tatsache hauptsächlich im Zusammenhang mit den Oxoanionen der Hauptgruppenelemente betrachtet. Die verwendete Möglichkeit war die Koordination des zentralen Nichtmetalls aufzuweiten, meistens in der höchsten Oxidationsstufe, in dem man durch Säure-Basen-Reaktionen ein oder mehrere Oxidionen hinzufügte. Die sich daraus ergebenden Komplexanionen, die reicher an Sauerstoff sind als die normalen Anionen, werden gewöhnlich als Orthoanionen bezeichnet. Bekannte Beispiele sind  $Na_3NO_3$  und  $Na_3NO_4$ , die beide so verstanden wurden, als dass sie die Orthoanionen  $NO_3^{3-}$  und  $NO_4^{3-}$  enthalten.<sup>121</sup> Allerdings zeigten neuere Strukturuntersuchungen, dass die Familie der Nitrite  $A_3NO_3$  (A=Na, K, Rb, Cs) Oxid-Nitrite sind, die eine Perowskit-ähnliche Struktur besitzen, aber noch immer das normale  $NO_2^-$  Anion mit Rotationsfehlordnung enthalten.<sup>122–128</sup> Im Gegensatz dazu sind die Nitrate  $A_3NO_4$  (A=Na, K, Rb, Cs) wirkliche Orthosalze mit dem exotischen  $NO_4^{3-}$  Anion als bestimmende Einheit.<sup>129–134</sup> Die Kandidaten, die sich anbieten, um diese noch immer kleine Gruppe zu erweitern, sind die Karbonate und Borate. Dennoch sind bisher alle Versuche gescheitert die entsprechenden Orthosalze darzustellen, sogar bei Anwendung erhöhten hydrostatischen Druckes während der Synthesen, welcher die Bildung einer höheren Koordination begünstigen würde (Druck-Koordinations-Regel).<sup>1</sup> Andererseits ist es aber möglich ein Fluorid an ein Karbonat zu binden, was zu  $CO_3F^-$  führte, welches isoelektronisch mit dem Orthokarbonatanion ist.<sup>135,136</sup> Die Nichtmetall-Elemente der dritten und vierten Hauptgruppe bevorzugen in ihren Oxoanionen die tetraedrische Koordination, die thermodynamisch als auch kinetisch stabil ist. Da die Bereitschaft die Koordinationssphäre zu erweitern mit der Größe des Zentralatoms zunimmt, bot es sich an statt der Nichtmetall-Elemente der vierten Hauptgruppe die der sechsten Hauptgruppe zu verwenden, um die tetraedrischen Oxoanionen durch ein oder zwei Oxidionen zu erweitern. Tatsächlich ist es vor kurzem gelungen Beispiele mit Penta- und Hexaoxoseleaten(VI) zu verwirklichen. Mit dem gegenwärtigen Wissenstand ist es jedoch schwierig die entstandenen Strukturen zu klassifizieren oder zu Verstehen:  $Li_4SeO_5$  bildet sich bei Normaldruck aus  $Li_2O$  und  $Li_2SeO_4$  und enthält Selen in trigonal-bipyramidaler Koordination.<sup>137–139</sup> Die Synthese von  $Na_4SeO_5$ <sup>140–142</sup> währenddessen benötigt einen hydro-

statischen Druck von 2,5GPa und enthält das Selen in quadratisch-pyramidaler Koordination. Schließlich enthält  $\text{Na}_{12}(\text{SeO}_6)(\text{SeO}_4)_3$  ein oktaedrisches Oxoanion des Sells und dieses lässt sich bei Normaldruck herstellen.<sup>143</sup> Als eine Vorausbedingung, um die generell zugrunde liegenden Prinzipien zu verstehen, welche die Synthesebedingungen, die Zusammensetzungen und die Strukturen der Orthoselenate steuern, muss das empirische Wissen erweitert werden. Daher wurde das System  $\text{K}_2\text{O}/\text{K}_2\text{SeO}_4$  mit in die Untersuchungen aufgenommen.

### 3.3.1.1 Darstellung von $\text{K}_6(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_5)$

$\text{K}_6(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_5)$  wurde durch Festkörperreaktion von  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{SeO}_4$  im molaren Verhältnis (1:1) unter hohem Druck nach der Gleichung:



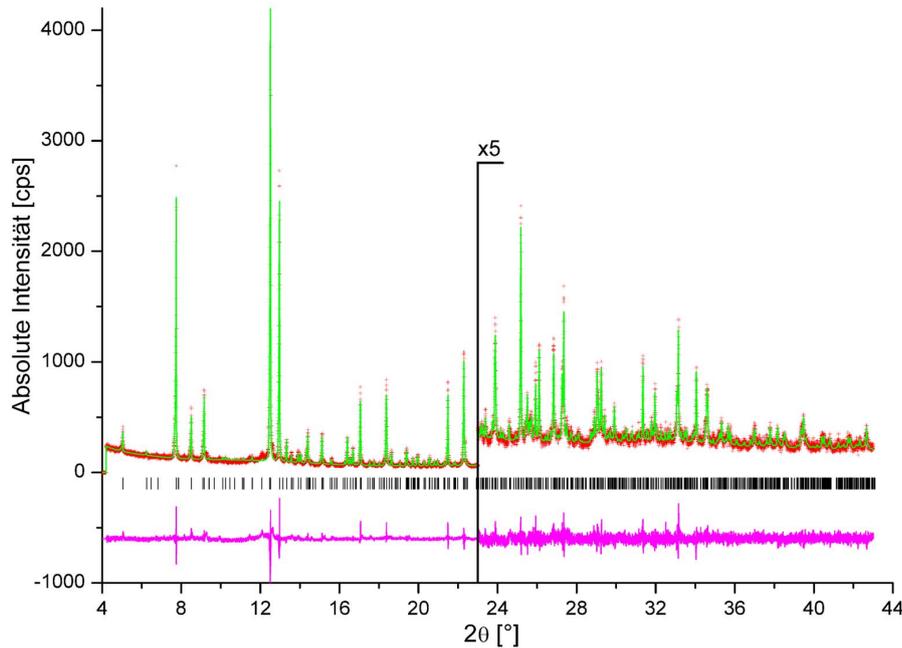
erhalten. Die gut homogenisierte Ausgangsmischung wird im Handschuhkasten in Goldampullen ( $\varnothing = 4$  mm) gefüllt und diese werden unter Kühlung zugeschmolzen. Die Umsetzung wird in der Piston-Zylinder-Pressen unter einem Druck von 2 GPa und 625 °C (20 - 625 °C mit 300 °C/h, 625 °C: 72h, 625 - 30 °C: -1200 °C/h) vorgenommen. Das Reaktionsprodukt ist ein schwach grau gefärbtes, mikrokristallines Pulver, welches sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist und daher nur unter Schutzgas aufbewahrt werden kann.

### 3.3.1.2 Röntgenbeugung an Pulvern

Von  $\text{K}_6(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_5)$  wurden Pulverdiffraktogramme im Bereich 5-90° 2 $\theta$  mit einer Auflösung von 0,01° 2 $\theta$  aufgenommen und mit Silizium als externen Standard bezüglich des Nullpunktes korrigiert. Die Pulverdiffraktogramme konnten tetragonal indiziert und die Gitterkonstanten  $a = 812,6$  pm und  $c = 1749,5$  pm mit  $V = 1155,2 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert werden. Aufgrund des schlechten Verhältnisses Intensität zu Untergrund, konnte die Raumgruppe und die Struktur nicht aus den Pulverdaten der Labordiffraktometer bestimmt werden.

### 3.3.1.3 Strukturbestimmung

Für die Strukturbestimmung wurde vom mikrokristallinen Pulver an der Beamline X3B1 am NSLS (Brookhaven, USA) ein hoch aufgelöstes Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Für die Strukturlösung wurde das Programm ENDEAVOUR<sup>52, 144</sup> eingesetzt. Dabei wurden die aus dem besten Strukturvorschlag erhaltenen Atompositionen als Startwerte für



**Abb. 3.51:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$  bei  $T = 25\text{ °C}$  ( $\lambda = 0,64895\text{ Å}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $P4_12_12$  (grüne Linie), die Reflexlagen von  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$ , sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

die endgültige Rietveld-Verfeinerung eingesetzt. Bei der Verfeinerung wurden die Atompositionen, die isotropen Temperaturfaktoren, die Zellparameter und die Parameter der pseudo-Voigt Profilfunktion freigegeben. Die Ergebnisse der Rietveld-Anpassung sind in Tabelle 3.32 aufgeführt, die endgültigen Atompositionen sind in Tabelle 3.33 und ausgewählte Bindungslängen und- winkel sind in Tabelle 3.34 aufgelistet.

### 3.3.1.4 Strukturbeschreibung

Das  $K_6Se_2O_9$  ist das erste Kaliumorthoselenat(VI), wobei die Struktur zwei unterschiedliche Oxoselenat-Anionen enthält (siehe Abbildung 3.52). Zum einen ist dies das tetraedrische  $SeO_4^{2-}$ -Anion. Die Bindungslängen Se–O (163–165 pm) und die Winkel ( $103\text{--}113^\circ$ ) stimmen mit den Werten aus der Literatur<sup>145–149</sup> gut überein. Zum anderen das  $SeO_5^{4-}$ -Anion, welches trigonal-bipyramidal aufgebaut ist. Das ist das zweite Beispiel, in welchem das Pentaoselenat-Anion in dieser Koordination nach dem  $Li_4SeO_5$ <sup>137–139</sup> auftritt. Im Vergleich der  $SeO_5^{4-}$ -Anionen in  $Li_4SeO_5$  und  $K_6Se_2O_9$  besitzen beide eine ähnliche Geometrie. Die äquatorialen Bindungen als auch die axialen sind etwas kürzer, was auch zu einer kürzeren durchschnittlichen Bindungslänge bei Se–O von 169 pm im Vergleich zu 174 pm bei der entsprechenden Lithiumverbindung

**Tabelle 3.32:** Kristallographische und analytische Daten von  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$  (Standardabweichung in Klammern).

<i>Kristalldaten</i>	
Raumgruppe	$P4_12_12$ (Nr. 92)
Gitterkonstanten	$a = 812,59(1)$ pm $c = 1749,53(2)$ pm
Zellvolumen	$V = 1155,21(2)$
Z	4
Molvolumen	$86,974$ cm <sup>3</sup> /mol
Molgewicht	$536,50$ g/mol
Dichte (berechnet)	$3,085$ g/cm <sup>3</sup>
<i>Datensammlung</i>	
Strahlquelle	Beamline X3B1, NSLS
Monochromator	Si(111)
Strahlung	$0,64895$ Å
Messbereich; Schrittweite	$4^\circ < 2^\circ \theta < 44^\circ$ ; $0,003^\circ 2\theta$
Anzahl der gemessenen Reflexe	567
<i>Strukturverfeinerung</i>	
Verwendetes Programm	GSAS/EXPGUI <sup>43,44</sup>
Anzahl der verfeinerten Parameter	41
$R_p^a$	7,51 %
$R_{wp}^a$	9,72 %
$R(F^2)^a$	7,96 %

<sup>a</sup>Alle Werte sind mit GSAS berechnet

führt. Die Differenz zwischen den äquatorialen und den axialen Se–O Bindungen ist etwa 7,0% im Vergleich zu 4,9% beim  $Li_4SeO_5$ . Auch die Bindungswinkel bei  $K_6Se_2O_9$  zeigen eine etwas größere Abweichung von der trigonalen Bipyramide als im Lithiumthoselenat(VI). Im Rahmen der Standardabweichungen sind diese Abweichungen als signifikant zu betrachten. Man kann dies auf die stärkere Polarisierung durch  $K^+$  im Vergleich zu  $Li^+$  zurückführen und auf die ausgewogene  $[A]^5[B]^5$  Strukturvariante<sup>137–139</sup> die das  $Li_4SeO_5$  annimmt. Die Koordinationszahlen der Kalium-Atome betragen bei K2 6, bei K1 und K3 jeweils 8 (siehe Abbildung 3.53). Die K–O Bindungslängen liegen im Bereich zwischen 264 und 338 pm. Wenn die Summenformel  $K_6Se_2O_9$  halbiert wird, so erhält man  $K_3SeO_{4,5}$  und betrachtet man zusätzlich die Anordnung von Kalium, Tetraoxoselenat und Pentaoselenat in  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$  dann gehört es zu der großen Familie der anorganischen  $A_3B$ -Strukturtypen, für die  $Li_3Bi$ <sup>150</sup> als Aristotyp betrachtet werden kann. Weitere Vertreter dieser Strukturfamilie sind  $Na_3PO_4$ ,<sup>151</sup>  $Na_3AlF_6$ <sup>152</sup> oder  $Na_3OsO_5$ .<sup>153</sup> Alle diese Verbindungen basieren auf dem Motiv einer kubisch dichtesten Packung der komplexen Anionen, wo dann alle tetraedrischen und oktaedrischen Lücken von den Alkaliionen besetzt sind. Die Raumgruppe mit der höchst möglichen Symmetrie  $Fm-3m$  (Nr. 225) ist für  $Li_3Bi$  verwirklicht. Es kommt durch verschiedene Ursachen zu einer Symmetrierniedrigung, im Fall von  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$  liegt es zum großen Teil an den zwei unterschiedlichen Oxoselenat-Anionen.

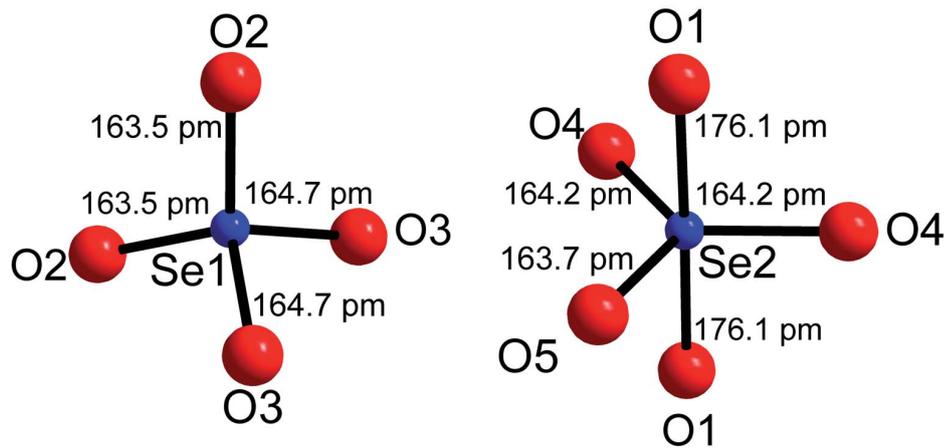


Abb. 3.52: Koordinationsumgebung der beiden Selenatome  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$ .

Tabelle 3.33: Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter für  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$  (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckhoff-Position	$x$	$y$	$z$	$B_{iso}$ [ $pm^2$ ]
Se1	4a	0,2381(3)	0,2381(3)	0	0,002(1)
Se2	4a	0,2530(3)	0,2530(3)	1/2	0,002(1)
K1	8b	-0,0032(9)	0,4760(9)	0,3731(7)	0,017(1)
K2	8b	0,2225(6)	0,2120(6)	0,2455(3)	0,022(1)
K3	8b	-0,0013(6)	0,0419(8)	0,3957(2)	0,012(2)
O1	8b	0,2597(2)	0,0384(6)	0,0132(9)	0,028(4)
O2	8b	0,2973(2)	0,3349(2)	0,0771(5)	0,065(6)
O3	8b	0,2558(2)	0,2556(2)	0,3993(2)	0,009(3)
O4	8b	0,0581(5)	0,3069(1)	0,4985(1)	0,011(4)
O5	4a	0,6047(6)	0,6047(6)	0	0,022(5)

Man findet einen ähnlichen strukturellen Aufbau bei der Verbindung  $Rb_6(TeO_4)(TeO_5)$ ,<sup>154</sup> welche in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  (Nr.15) kristallisiert. Die Struktur besitzt auch das Motiv der kubisch dichtesten Packung der Anionen, bei der alle tetraedrischen und oktaedrischen Lücken mit Rubidium besetzt sind. Das  $TeO_4^{2-}$ - und  $TeO_5^{4-}$ -Polyeder haben aber ganz andere Orientierungen zueinander im Vergleich zu  $K_6Se_2O_9$ . Betrachtet man aber nur die Positionen der Alkalimetalle, des Selen und des Tellurs, so ist es doch möglich die Strukturen miteinander in Beziehung bringen. Eine Möglichkeit für die Umwandlung führt über die gemeinsame Obergruppe  $I4_1/amd$ . Der mögliche Umwandlungspfad mit den minimal nicht-isomorphen Obergruppen wäre  $P4_12_12 \Rightarrow I4_122 \Rightarrow I4_1/amd \Leftarrow I4_1/a \Leftarrow C2/c$ . Dies bezieht sich aber nur auf die Alkaliionen, Selen- und Telluratome ohne Berücksichtigung der Positionen der Sauerstoffatome.

**Tabelle 3.34:** Übersicht über ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) in Hexakaliumpentaoxotetraselenat(VI) (Standardabweichung in Klammern).

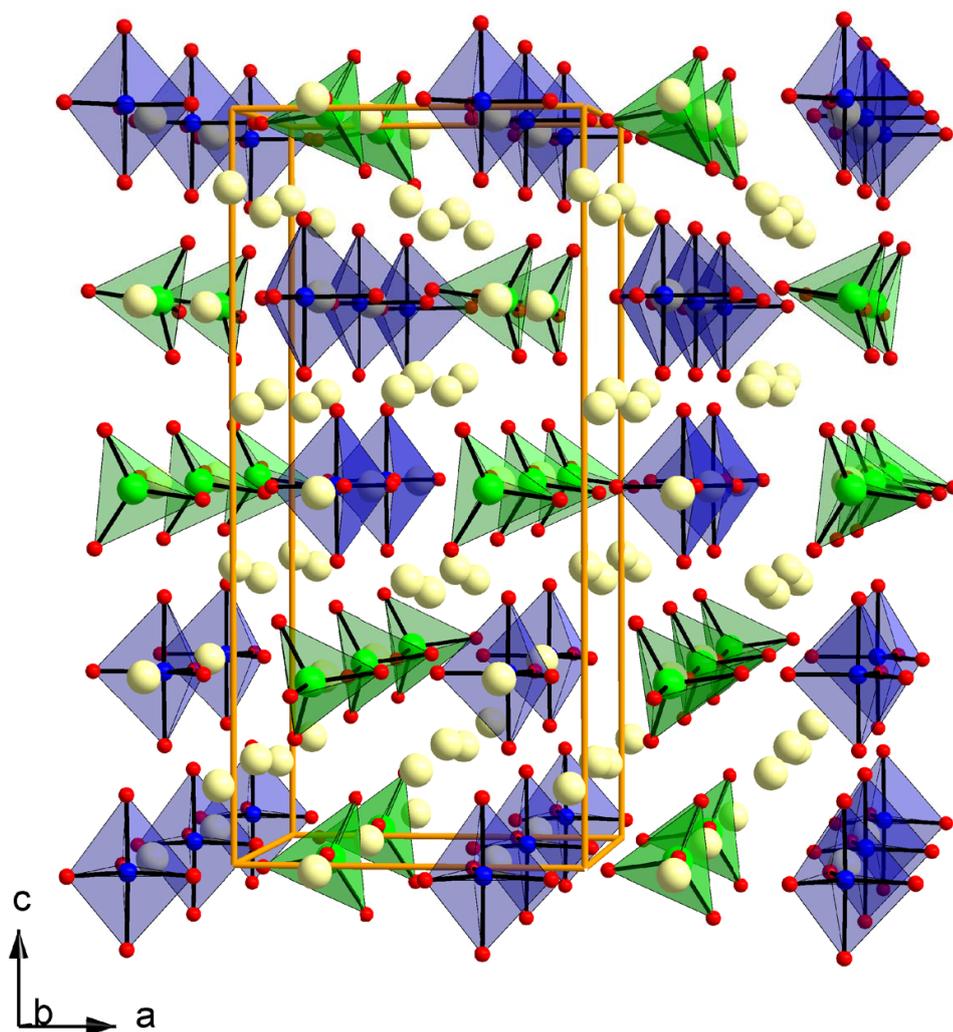
Se1 – O2	163(1) (2x)	Se2 – O5	164(1)		
Se1 – O1	165(1) (2x)	Se2 – O4	164(1) (2x)		
		Se2 – O1	176(1) (2x)		
O2 – Se1 – O2	113,5(5)	O5 – Se2 – O4	119,5(3)		
O2 – Se1 – O1	109,0(6)	O5 – Se2 – O4	119,5(2)		
O2 – Se1 – O1	110,8(6)	O5 – Se2 – O3	89,0(6) (2x)		
O2 – Se1 – O1	110,8(7)	O4 – Se2 – O4	121,0(3)		
O2 – Se1 – O1	109,0(8)	O4 – Se2 – O3	91,4(10) (2x)		
O1 – Se1 – O1	103,3(5)	O4 – Se2 – O3	89,6(10) (2x)		
		O3 – Se2 – O3	177,9(2)		
K1 – O4	264(2)	K2 – O1	266(1)	K3 – O2	269(2)
K1 – O4	269(2)	K2 – O3	273(1)	K3 – O3	269(2)
K1 – O3	274(2)	K2 – O4	273(1)	K3 – O3	272(2)
K1 – O3	280(2)	K2 – O5	280(1)	K3 – O5	273(4)
K1 – O1	294(2)	K2 – O2	317(1)	K3 – O4	285(2)
K1 – O2	306(2)	K2 – O2	332(1)	K3 – O1	294(1)
K1 – O1	314(2)			K3 – O1	301(2)
K1 – O2	338(2)			K3 – O4	312(2)

### 3.3.1.5 Berechnung der Gitterenergie

Die Berechnungen des Madelunganteils der Gitterenergie (MAPLE)<sup>54,55</sup> zeigt für identische Ionen Werte mit vergleichbarer Größe und die Werte liegen im erwarteten Bereich (siehe Tabelle 3.35). Der Coulomb-Anteil der Gitterenergie für  $K_6Se_2O_9$  beträgt 63859 kJ/mol und stimmt sehr gut mit der Summe aus der Gitterenergien der Edukte  $K_2O$  (2511 kJ/mol) und  $K_2SeO_4$  (2x 30284 kJ/mol) von 63079 kJ/mol überein.

**Tabelle 3.35:** MAPLE-Tabelle für  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$ .

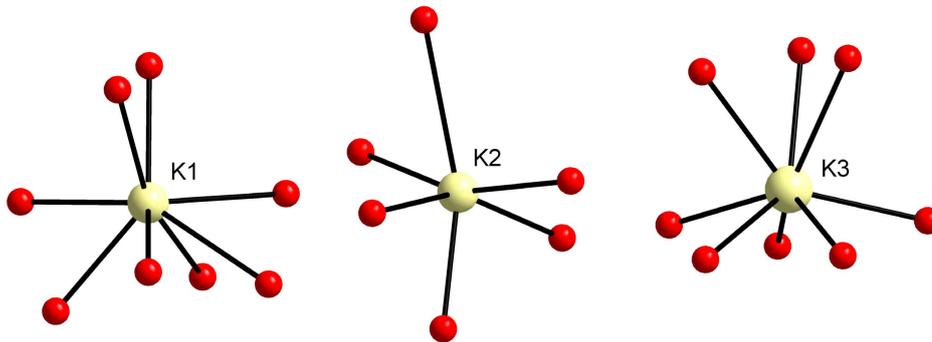
Atom	Ladung	PMF	MAPLE
Se1	+6	20,84	4228,6
Se2	+6	22,54	4572,5
K1	+1	0,603	122,4
K2	+1	0,625	126,9
K3	+1	0,628	127,4
O1	-2	3,304	669,8
O2	-2	3,353	681,0
O3	-2	2,737	555,1
O4	-2	3,110	631,1
O5	-2	3,085	627,0
			$\Sigma = 63859$ kJ/mol



**Abb. 3.53:** Blick auf die Kristallstruktur von  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$  entlang  $[010]$ . Die  $Se^{6+}$  mit trigonal bipyramidaler Koordination ist in Blau und  $Se^{6+}$  mit tetraedrischer Koordination ist in Grün dargestellt. Die Kaliumatome sind hellgelb gezeichnet.

### 3.3.1.6 Ergebnisse

Betrachtet man die kleine Zahl der bisher bekannten Alkali Orthoselenate(VI), so ist der Reichtum an Zusammensetzungen und der topologischen Variationen erstaunlich. Es sind bisher drei verschiedene Oxoselenat-Anionen bekannt, deren Koordinationszahlen die Koordinationszahl vier übersteigen. Das ist zum einen  $SeO_5^{4-}$ , einmal mit trigonal-bipyramidaler und einmal mit quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie und zum anderen  $SeO_6^{6-}$  mit oktaedrischer Koordinationssphäre. Bei qualitativer Betrachtung, scheinen die Zusammensetzungen, die Strukturen und die Synthesebedingungen der bisher verwirklichten Orthoselenate(VI) hauptsächlich von einigen vorrangigen Strukturprinzipien abzuhängen, die zu der Stabilität der erhaltenen Phasen beiträgt. Letzteres kann man bei  $Li_4SeO_5$  sagen, die mit dem binären  $A^{[5]}B^{[5]}$  Strukturtyp<sup>137–139</sup> verwandt ist und bei



**Abb. 3.54:** Koordinationsumgebung der drei kristallographisch unabhängigen Kalium Atome in  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$ .

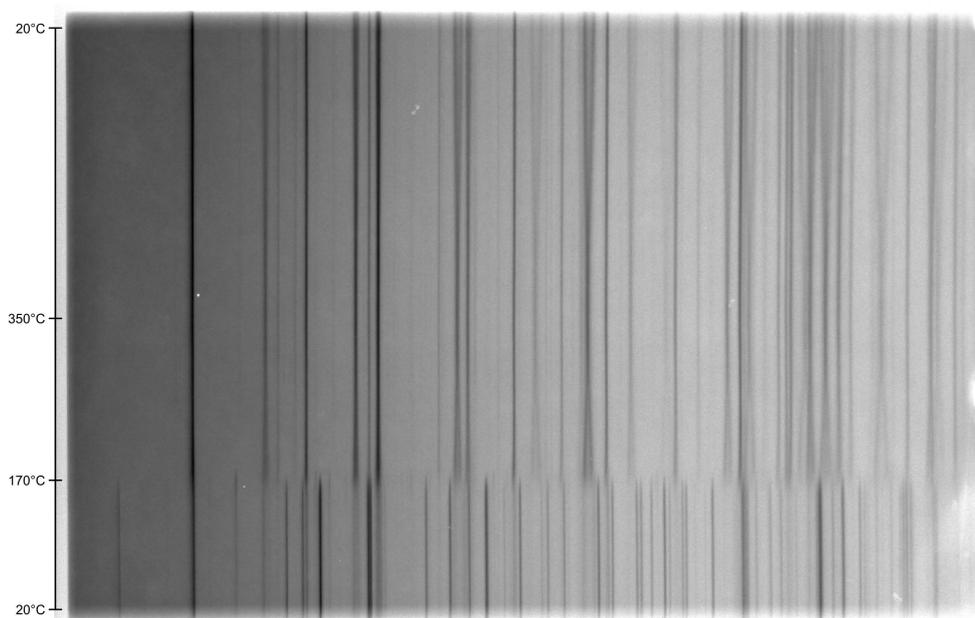
$Na_{12}(SeO_6)(SeO_4)_3$ ,<sup>140-142</sup> das von der Struktur des  $Mo_6Cl_{12}$ <sup>155,156</sup> abgeleitet werden kann. Zum anderen gibt es noch  $Na_4SeO_5$ ,<sup>140-142</sup> welches isotyp mit  $Na_4MoO_5$ <sup>142</sup> ist und einen eigenen Strukturtyp darstellt, jedoch lässt sich die Anordnung der Polyeder lässt von der Struktur des  $NbF_6$ <sup>157</sup> ableiten.

### 3.3.2 Arsen(III,V)oxosäure $H_6As_{14}O_{31}$

Während der Untersuchungen des Verhaltens von  $As_2O_5$  bei erhöhten Drücken und Temperaturen wurde die neue Verbindung  $H_6As_{14}O_{31}$  erhalten. Bisher gibt es in der Literatur strukturelle Informationen nur über  $As_2O_5$  mit unterschiedlichen Gehalten von Kristallwasser<sup>158, 159</sup> und über eine gemischtvalente Arsen(III,V)oxosäure<sup>160</sup>  $As_3O_5(OH)$ .

#### 3.3.2.1 Darstellung der Arsen(III,V)oxosäure $H_6As_{14}O_{31}$ und Röntgenbeugung an Pulvern

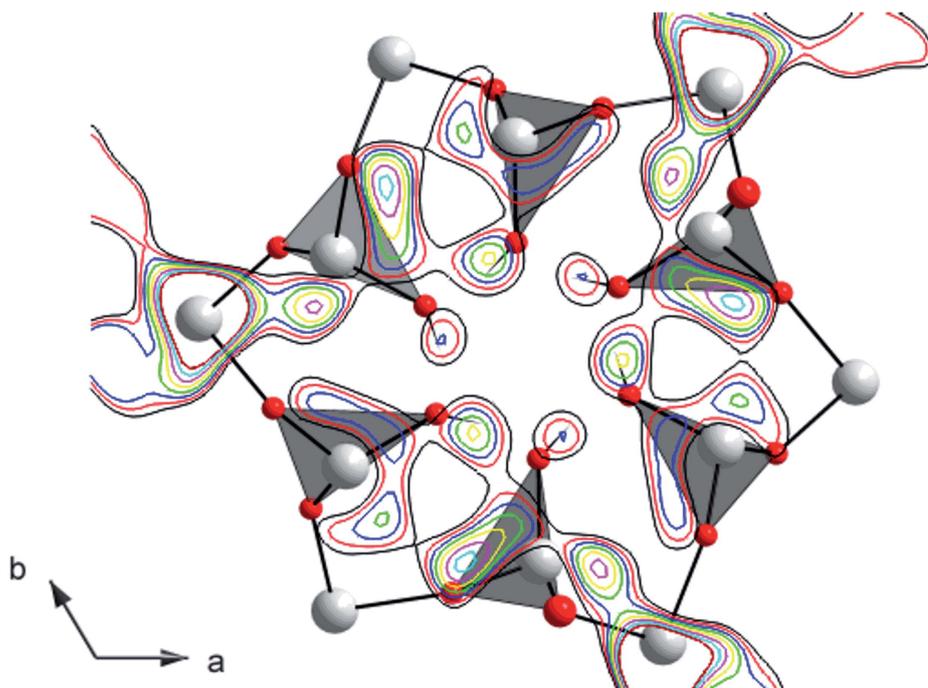
Das Ausgangsmaterial war kristallines  $As_2O_5$ , welches aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften nur im Handschuhkasten oder in der Schlenkapparatur gehandhabt wurde. Das Pulver wurde im Handschuhkasten in dichtschießende Pt-Tiegel ( $\varnothing = 2\text{mm}$ ) gefüllt. Die Probenziegel sind dann in die Multianvil-Pressen bei Drücken zwischen 6 und 8 GPa und Temperaturen zwischen  $500\text{ }^\circ\text{C}$  und  $580\text{ }^\circ\text{C}$  für 2 bis 3 Stunden gepresst worden. Bei Ende des Versuchs wurden die Proben auf Raumtemperatur abgeschreckt und der Druck wurde langsam verringert. Die Tiegel wurden wieder in den Handschuhkasten eingeschleust und dort vorsichtig geöffnet.



**Abb. 3.55:** Heizguinieraufnahme von  $H_6As_{14}O_{31}$  im Temperaturbereich  $20\text{ }^\circ\text{C}$  -  $350\text{ }^\circ\text{C}$  -  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Phasenumwandlung von  $H_6As_{14}O_{31}$  zu  $As_2O_5$  erfolgt bei  $\approx 170\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ein Teil des kristallinen Pulvers von  $H_6As_{14}O_{31}$  ist in Glaskapillaren abgefüllt worden zur Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen, zum einen mit den STOE Labor-diffraktometern bei Raumtemperatur, als auch für temperaturabhängige Messungen mit

der Heizguinier. Die Pulverdiffraktogramme sind jedoch nicht phasenrein und es sind neben den Reflexen der neuen Verbindung noch Spuren der Ausgangsverbindung  $\text{As}_2\text{O}_5$  zu erkennen.

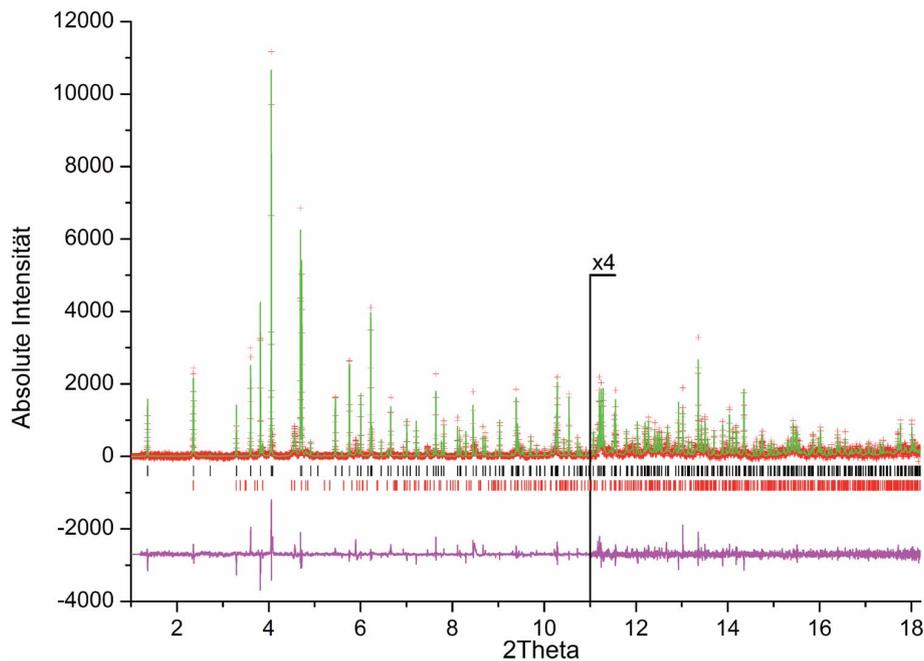


**Abb. 3.56:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  entlang der  $c$ -Achse mit den trigonalen Kanälen nach der Rietveldanpassung ohne die Wasserstoffatome. Die Karte der nachfolgenden Berechnung der Differenzelektronendichte ist überlagert und zeigt deutlich die Positionen der Wasserstoffatome in zwei unterschiedlichen Höhen innerhalb der Kanäle.

Die temperaturabhängige Messung von  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  wurde im Bereich  $20\text{ }^\circ\text{C} - 350\text{ }^\circ\text{C} - 20\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt (siehe Abbildung 3.55). Dabei erkennt man beim Aufheizen der Probe eine vollständige Rückumwandlung von  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  bei  $\approx 170\text{ }^\circ\text{C}$  in die Raumtemperaturphase von  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Beim weiteren Erhitzen sieht man noch die reversible Umwandlung der Raumtemperaturphase in die Hochtemperaturphase bei  $\approx 310\text{ }^\circ\text{C}$ . Beim Abkühlen zeigt sich dann wieder die Rückumwandlung in die Raumtemperaturphase des  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Nach dem Aufheizen und Abkühlen von findet man keine Spuren mehr von der neuen Verbindung  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$ .

### 3.3.2.2 Strukturbestimmung

Zur Bestimmung der Struktur von  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  sind zwei Proben in Kapillaren gefüllt und am Synchrotron gemessen worden. Die hochaufgelösten Pulverdiffraktogramme wurden an der Beamline ID31 am ESRF, Grenoble im Winkelbereich  $1^\circ 2\theta$  bis  $25^\circ 2\theta$  mit einer



**Abb. 3.57:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$  ( $\lambda = 0,24804 \text{ \AA}$ ) nach Hochdruckversuch bei 6 GPa und  $580^\circ\text{C}$ . Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $P6_3$  (grüne Linie), die Reflexlagen von  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  (Schwarz) und  $\text{As}_2\text{O}_5$  (Rot), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

Schrittweite von  $0,002^\circ 2\theta$  aufgenommen. Die Wellenlänge ( $\lambda = 0.24804 \text{ \AA}$ ) und der Nullpunkt wurden durch einen externen Silicium-Standard bestimmt. Die Datenreduktion wurde mit GUF<sup>161</sup> durchgeführt und auch der Untergrund wurde manuell damit bearbeitet. Eine Indizierung des Pulverdiffraktogrammes war möglich, die zu einer hexagonalen Zelle für  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  führte. Die Untersuchung der Auslöschungsbedingungen ergab die beiden Raumgruppen  $P6_3$  bzw.  $P6_3/m$  als die wahrscheinlichsten. Die Kristallstruktur von  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  wurde durch globale Optimierung im "direct space" mit dem Programm DASH<sup>162</sup> gelöst. Da die genaue Zusammensetzung nicht bekannt war, sind a priori zwei Arsen und 5 Sauerstoffatome als Inhalt der Elementarzelle angegeben worden. Die beste Lösung für die Struktur aus dem „simulated annealing“ wurde durch eine anschließende Rietveldverfeinerung mit GSAS/EXPGUI<sup>43,44</sup> bestätigt. Durch die Berechnung von Differenzfourier-Karten wurden noch zwei weitere Atome auf einer dreizähligen Achse gefunden, zum einen ein Arsenatom auf  $2/3 \ 1/3 \ 0.24$  und ein Sauerstoffatom auf  $1/3 \ 2/3 \ 0.1$ , welches aber nur zur Hälfte besetzt ist. Während der Rietveldverfeinerung wurde auch der Besetzungsfaktor des Sauerstoffatoms freigegeben, dieser zeigte aber nur sehr geringe Abweichungen vom Wert 0,5, so dass er bei diesem belassen wurde. Die Position der fehlenden Wasserstoffatome konnte durch wiederholte Rietveldverfeinerungen und

Differenzfourieranalysen in den hexagonalen Kanälen um den Ursprung der Elementarzelle bestimmt werden (siehe Abbildung 3.56). Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung, die kristallographischen Daten, die Güte der Verfeinerung, die Atompositionen und ausgewählte Atomabstände- und -winkel sind in Tabelle 3.36, Tabelle 3.37 und Tabelle 3.38 angegeben und das Diagramm der Verfeinerung in Abbildung 3.57.

**Tabelle 3.36:** Kristallographische und analytische Daten von  $\text{H}_6\text{As}^{\text{III}}_7\text{As}^{\text{V}}_7\text{O}_{31}$  (Standardabweichung in Klammern).

<i>Kristalldaten</i>	
Raumgruppe	$P6_3$ (Nr. 173)
Gitterkonstanten	$a = 1204,56(1)$ pm $c = 473,43(0)$ pm
Zellvolumen	$V = 594,90(1) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	2
Molvolumen	179,154 cm <sup>3</sup> /mol
Molgewicht	1550,93 g/mol
Dichte (berechnet)	4,329 g/cm <sup>3</sup>
<i>Datensammlung</i>	
Strahlquelle	Beamline ID31, ESRF
Monochromator	Si(111)
Strahlung	0,24804 Å
Messbereich; Schrittweite	$1,2^\circ < 2^\circ \theta < 18,2^\circ$ ; $0,002^\circ 2\theta$
Anzahl der gemessenen Reflexe	495
<i>Strukturverfeinerung</i>	
Verwendetes Programm	GSAS/EXPGUI <sup>43,44</sup>
Anzahl der verfeinerten Parameter	39
$R_p^a$	7,45 %
$R_{wp}^a$	11,11 %
$R(F^2)^a$	8,66 %

<sup>a</sup>Alle Werte sind mit GSAS berechnet

**Tabelle 3.37:** Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  (Standardabweichung in Klammern).

Atom	Wyckhoff-Position	x	y	z	$B_{\text{iso}}$ [pm <sup>2</sup> ]	Besetzungsfaktor
As1	6c	0,68275(26)	0,82462(26)	0,2500(29)	0,008(1)	
As2	6c	0,43777(31)	0,38950(23)	0,2581(28)	0,010(1)	
As3	2b	0,6667	0,3333	0,2436(26)	0,008(1)	
O1	6c	0,4759(14)	0,5316(14)	0,040(4)	0,001(2)	
O2	6c	0,8484(7)	0,9112(13)	0,1696(34)	0,001(2)	
O3	6c	0,6346(14)	0,9228(12)	0,4285(30)	0,001(2)	
O4	6c	0,8285(14)	0,6124(13)	0,4208(29)	0,001(2)	
O5	6c	0,3635(6)	0,8166(6)	0,5786(29)	0,001(2)	
O6	2b	0,3333	0,6667	0,0921(30)	0,002	0,5
H	6c	0,891(6)	0,972(15)	0,009(20)	0,000	

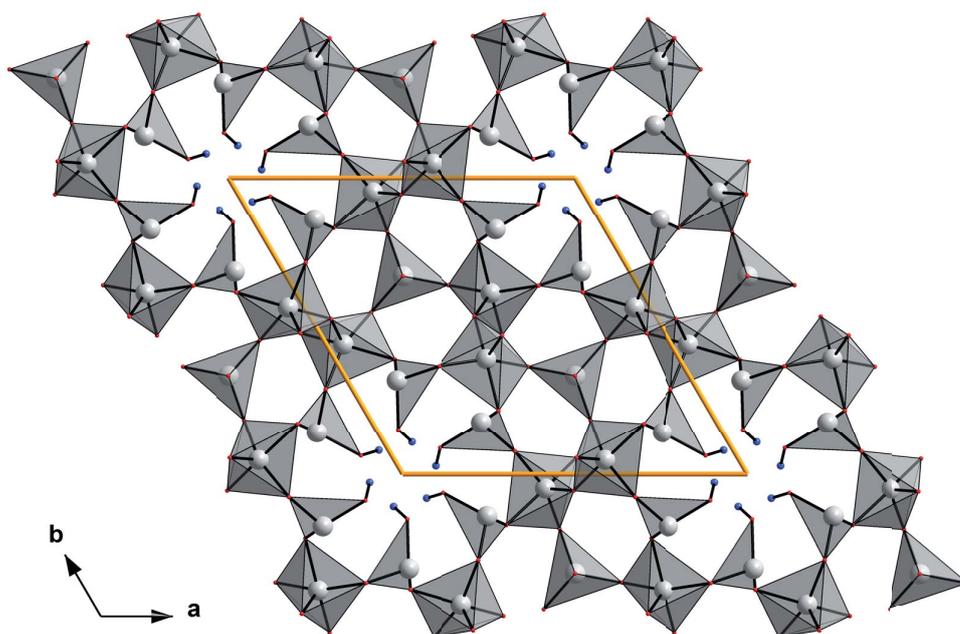
**Tabelle 3.38:** Übersicht über die Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) in  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  (Standardabweichung in Klammern)

As1–O4	172(2)	As2–O3	186(2)
As1–O2	177(1)	As2–O4	201(2)
As1–O3	177(2)	As3–O6	165(2)
As2–O1	166(2)	As3–O5	182(1)
As2–O5	172(1)	As3–O5	183(1)
As2–O1	185(2)	As3–O5	183(1)
O2–H	100(1)		
H–H	205(6)	H–H	265(6)
O4–As1–O2	102,8(7)	O3–As2–O4	84,7(6)
O4–As1–O3	110,1(7)	O6–As3–O5	115,3(6)
O2–As1–O3	111,0(7)	O6–As3–O5	115,3(6)
O1–As2–O5	100,6(8)	O6–As3–O5	115,2(6)
O1–As2–O1	97,1(9)	O5–As3–O5	103,1(6)
O1–As2–O3	91,2(8)	O5–As3–O5	103,1(6)
O1–As2–O4	93,6(7)	O5–As3–O5	103,1(6)
O5–As2–O1	91,9(6)	As1–O3–As2	124,9(8)
O5–As2–O3	162,7(7)	As1–O4–As2	119,4(8)
O5–As2–O4	82,0(6)	As1–O4–O5	153,6(8)
O1–As2–O3	99,2(7)	As2–O1–As2	140,4(9)
O1–As2–O4	168,5(6)	As2–O5–As3	125,1(7)
As1–O2–H	127,5(7)		

### 3.3.2.3 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $\text{H}_6\text{As}^{\text{III}}_7\text{As}^{\text{V}}_7\text{O}_{31}$  kann als dreidimensionales Netzwerk beschrieben werden, das von drei unterschiedlichen Koordinationspolyedern der Arsenkationen aufgebaut wird (siehe Abbildung 3.58). Die Koordinationszahl dieser Polyeder hängt von der Ladung des zentralen Arsenkations ab. Das erste Polyeder kann als verzerrte quadratische Pyramide von  $\text{As}^{2^{5+}}\text{O}_5$  beschrieben werden. Die As2–O Bindungen liegen zwischen 167 pm und 202 pm und ergeben eine durchschnittliche Länge von 182 pm. Bisher ist für fünfwertiges Arsen in der Literatur die Koordinationszahl 5 nur für Halogenverbindungen vom Typ  $\text{AsX}_5$  mit  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$  bekannt,<sup>163,164</sup> welche die Form einer trigonalen Bipyramide aufweisen. Mit Sauerstoff als Ligand sind nur  $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$  Tetraeder und  $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_6$  Oktaeder als Koordinationspolyeder bekannt. Die quadratischen Pyramiden von  $\text{As}^{2^{5+}}\text{O}_5$  sind über As2–O1 Brücken mit Bindungslängen von 167 pm und 184 pm miteinander verknüpft und bilden so unendliche Zickzack-Ketten parallel der *c*-Achse.

Das zweite Koordinationspolyeder ist die für dreiwertiges Arsen typische trigonale Pyramide,<sup>165,166</sup> wie sie bei As1 auftritt (siehe Abbildung 3.59). Zwei der drei basalen Sauerstoffatome O3 und O4 verknüpfen die trigonalen Pyramiden mit den unendlichen Ketten aus verzerrten quadratischen Pyramiden von  $\text{As}^{2^{5+}}\text{O}_5$ . Das dritte Sauerstoffatom O2 bildet mit dem Wasserstoffatom eine terminale OH-Gruppe. Die OH-Gruppe ist auch durch Infrarot-Messungen bestätigt worden und zwar als breite Bande im Bereich um  $3500 \text{ cm}^{-1}$ ,



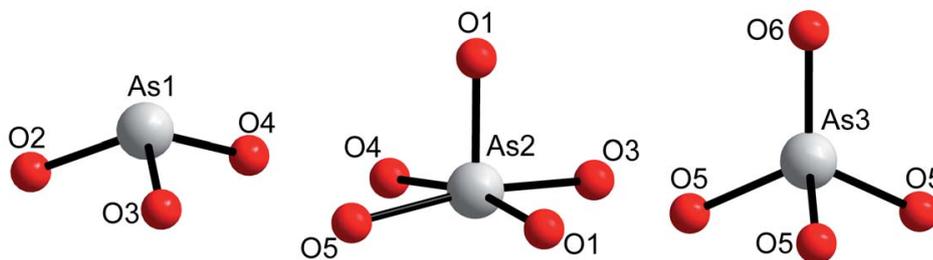
**Abb. 3.58:** Blick auf die Kristallstruktur von  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  entlang  $[001]$ . Die Arsenatome sind in Grau, die Sauerstoffatome in Rot und die Wasserstoffatome in Hellblau dargestellt.

der typisch ist für die Hydroxyl-Gruppe. Die Bindungslängen für  $\text{As1-O}$  sind mit 172 pm bis 177 pm im Bereich der üblichen  $\text{As}^{3+}\text{-O}$  Bindungen. Wenn das freie Elektronenpaar von  $\text{As1}^{3+}$ , welches ungefähr in Richtung  $[111]$  zeigt, auch als Ligand betrachtet wird, ergibt sich ein  $\text{As1}^{3+}\text{O}_3\text{E}$  Tetraeder. Das freie Elektronenpaar liegt auf einer Seite des  $\text{As1}^{3+}$ , während die Arsen-Sauerstoff Bindungen alle auf der anderen Seite liegen, so wie es für  $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$  typisch ist.<sup>165</sup>

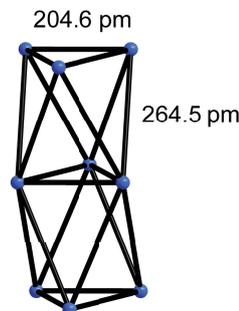
Die dritte Arsenposition  $\text{As3}$  weist eine Ladungsfehlordnung auf und wird dabei statistisch von  $\text{As}^{3+}$  und  $\text{As}^{5+}$  Kationen besetzt. Im Fall des dreiwertigen  $\text{As3}^{3+}$  wird ebenfalls eine trigonal pyramidale Koordination verwirklicht, so wie bei  $\text{As1}^{3+}$  (Abbildung 3.59). Die Bindungslängen  $\text{As3}^{3+}\text{-O}$  sind mit 183 pm zwar länger als beim  $\text{As1}^{3+}$ , liegen aber noch im Bereich der möglichen  $\text{As}^{3+}\text{-O}$  Bindungen. Das freie Elektronenpaar von  $\text{As3}^{3+}$  zeigt hier in Richtung der  $c$ -Achse und vervollständigt so den  $\text{As3}^{3+}\text{O}_3\text{E}$  Tetraeder. Die gleiche tetraedrische Koordination wird auch für das fünfwertige  $\text{As3}^{5+}$  erreicht, wenn das als Pseudoligand fungierende freie Elektronenpaar durch das Sauerstoffatom  $\text{O6}$  ersetzt wird. Die Bindung zwischen  $\text{As3}^{5+}\text{-O6}$  hat eine Länge von 165 pm und unterstreicht so auch die Ladung von 5+ für das Arsenkation. Der Besetzungsfaktor von  $\text{O6}$  wurde während der endgültigen Rietveldverfeinerung auch freigegeben und zeigte nur sehr geringe Abweichung von 50%.

Die Zickzack-Ketten von  $\text{As2}^{5+}\text{O}_5$  parallel der  $c$ -Achse werden durch die zwei dreizähligen Achsen der Raumgruppe  $P6_3$  vervielfältigt. Die Ketten sind zudem über  $\text{As3}^{3+/5+}\text{O}_{3/4}$

und  $\text{As}^{3+}\text{O}_3$  Polyeder miteinander verknüpft und bilden so ein 3-dimensionales Netzwerk mit „offenen“ Kanälen um den Ursprung der Elementarzelle, die in Richtung [001] verlaufen (Abbildung 3.58). Diese Kanäle sind mit den Wasserstoffatomen der Hydroxyl-Gruppen gefüllt, die zu den  $\text{As}^{3+}\text{O}_3\text{H}$  Polyedern gehören. Aufgrund der  $6_3$ -Schraubenachse befinden sich die Wasserstoffatome an den Ecken von Oktaedern, die über gemeinsame Flächen miteinander verbunden sind (siehe Abbildung 3.60). Die H-H-Abstände in den Dreiecksflächen senkrecht zur  $c$ -Achse betragen 205 pm, was ziemlich genau der summe der van der Waals-Radien für die Wasserstoffatome entspricht. Die anderen Abstände zwischen den Wasserstoffatomen des Oktaeders betragen 265 pm.



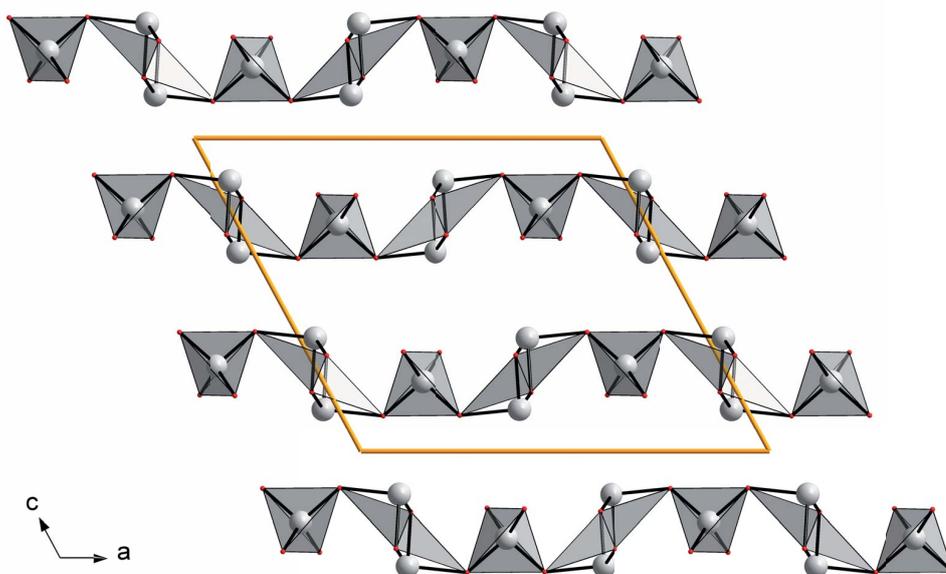
**Abb. 3.59:** Darstellung der Koordinationspolyeder der drei kristallographisch unabhängigen Arsenatome.



**Abb. 3.60:** Darstellung der aus Wasserstoffatomen aufgebauten Oktaeder in den Kanälen und der Struktur von  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$ .

Im Gegensatz dazu besteht die Kristallstruktur der einzigen anderen bekannten gemischt valenten Arsen(III,V)oxosäure<sup>160</sup>  $\text{As}_3\text{O}_5(\text{OH})$  aus Schichten, die parallel der  $a,b$ -Ebene verlaufen. Diese Schichten werden durch  $\text{As}^{3+}$ -Atome mit der typischen trigonal pyramidalen Koordination  $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$  bzw. tetragonalen Koordination bei Berücksichtigung des freien Elektronenpaares  $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3\text{E}$  und durch  $\text{As}^{\text{V}}$ -Atome in tetragonalen Koordination  $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$  (siehe Abbildung 3.61). Zwei der Sauerstoffatome des  $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$  Tetraeders sind terminale Atome und weisen Bindungslängen von 159 pm und 165 pm auf. Die zwei anderen Sauerstoffatome des  $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$  bilden Brücken zu den trigonalen Pyramiden  $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$  mit  $\text{As}^{\text{V}}\text{-O}$  Bindungslängen von 167 pm, womit sich eine durchschnittliche  $\text{As}^{\text{V}}\text{-O}$  Bin-

dungslänge von 164 pm ergibt. Alle Sauerstoffe der  $\text{As}^{\text{III}}\text{O}_3$ -Pyramiden sind Brückenatome und weisen Bindungslängen zwischen 178 pm und 184 pm auf, was zu einer mittleren Bindungslänge von 180 pm führt. Auch wenn die Autoren die Wasserstoffatome nicht durch die Röntgenbeugungsaufnahmen identifizieren konnten, nahmen sie an, dass sich die Wasserstoffpositionen zwischen den Schichten befinden und so die Struktur durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren.



**Abb. 3.61:** Blick auf die Kristallstruktur von  $\text{As}_3\text{O}_5\text{OH}^{160}$  entlang der  $b$ -Achse. Arsen ist in Grau und Sauerstoff in Rot dargestellt.

### 3.3.2.4 Ergebnisse

Auf den ersten Blick sieht die Kristallstruktur von  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  wie eine Netzwerkstruktur mit offenen Kanälen aus, was den Synthesebedingungen bei hohem Druck und Temperatur widersprechen würde. Die wahre Natur der kristallographischen Packung kann man nur erkennen, wenn die genauen Positionen der Wasserstoffatome innerhalb der Kanäle bekannt sind. Dies offenbart dann die hohe Packungsdichte der Struktur. Das sieht man auch an der Erhöhung der Dichte um etwa 13% im Vergleich mit der einzig anderen bekannten Oxosäure des Arsens.

Es ist interessant, dass das dreiwertige  $\text{As}^{3+}$  als Koordinationspolyeder immer eine trigonale Pyramide bzw. einen Tetraeder, wenn man das freie Elektronenpaar als individuellen Liganden betrachtet, aufweist. Dies stimmt gut mit der fünften Pauling'schen Regel, der „Sparsamkeitsregel“. Die Regel besagt, dass die Anzahl der notwendigen unterschiedlichen Komponenten in einem Kristall klein sein soll. Man kann auch sagen, dass die chemisch ähnlichen Atome eine ähnliche Umgebung besitzen.

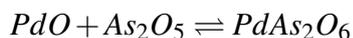
Im Gegensatz dazu sind für fünfwertiges Arsen  $\text{As}^{5+}$  bisher drei verschiedene Koordinationspolyeder bekannt, das  $\text{AsO}_4$  Tetraeder, die  $\text{AsF}_5$  trigonale Bipyramide und das  $\text{AsO}_6$  Oktaeder. Mit dieser Arbeit, wird ein vierter Koordinationstyp für  $\text{As}^{5+}$  hinzugefügt, nämlich eine verzernte quadratische  $\text{AsO}_5$  Pyramide. Es ist offensichtlich, dass die Koordination des  $\text{As}^{5+}$  Kations, welches kein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar besitzt, hauptsächlich durch Packungs- und Größeneffekte gelenkt wird. Dass die Pauling'sche Regel für  $\text{As}^{5+}$  nicht immer gültig ist, sieht man schon bei der Raumtemperatur- und Hochtemperaturphase von  $\text{As}_2\text{O}_5$ , deren Struktur sowohl  $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$  Tetraeder als auch  $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_6$  Oktaeder enthält.<sup>90-93</sup>

### 3.3.3 Palladium(II)metaarsenat ( $\text{PdAs}_2\text{O}_6$ )

Das zweiwertige Palladium besitzt eine  $d^8$ -Elektronenkonfiguration und zeigt dadurch eine ausgeprägte Präferenz für quadratisch-planare Koordinationen mit einem daraus resultierenden diamagnetischen Grundzustand. Es gibt bisher nur wenige Ausnahmen von dieser Regel und die sind bisher nur in der Fluorchemie von Palladium bekannt. Dies sind zum einen die Normaldruck<sup>167,168</sup> und die Hochdruckmodifikation<sup>169</sup> von  $\text{PdF}_2$  und zum anderen die davon abgeleiteten Fluoropalladate(II).<sup>170</sup> In diesen Kristallstrukturen liegt Palladium oktaedrisch koordiniert vor und ist dadurch paramagnetisch mit teilweise erstaunlich hohen Curie- bzw. Neel-Temperaturen. Für zweiwertiges Palladium in oktaedrischer Sauerstoffumgebung ist in der Literatur bisher nur ein Beispiel erwähnt worden und zwar  $\text{Ca}_2\text{PdWO}_6$ ,<sup>171</sup> dessen magnetisches Verhalten allerdings nicht untersucht wurde.

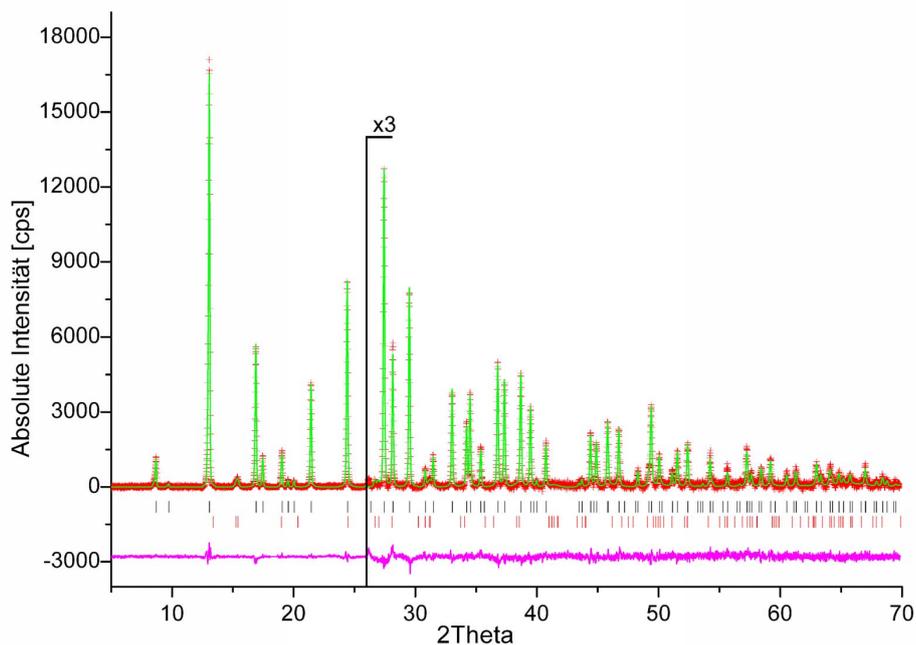
#### 3.3.3.1 Darstellung von $\text{PdAs}_2\text{O}_6$ , thermisches Verhalten und Röntgenbeugung an Pulvern

Zur Darstellung von  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  wird  $\text{PdO}$  und  $\text{As}_2\text{O}_5$  im Molverhältnis 1:1,1 in einem mit trockenem Argon gefüllten Handschuhkasten eingewogen und im Achatmörser sorgfältig vermahlen.



Die Mischung wird dann zu Tabletten gepresst, welche in ein Quarzrohr überführt und dann unter Vakuum für 12 Stunden bei  $100^\circ\text{C}$  und anschließend 24 Stunden bei  $200^\circ\text{C}$  getrocknet werden. Das evakuierte Quarzrohr mit der Probe wird abgeschmolzen und die Quarzampulle mit einer Rate von  $100^\circ\text{C/h}$  auf  $700^\circ\text{C}$  aufgeheizt und bei dieser Temperatur 100 Stunden getempert. Nach Abkühlung ( $50^\circ\text{C/h}$ ) auf Raumtemperatur zeigt sich ein deutlich sichtbarer Beschlag des Quarzglases. Das rotbraune mikrokristalline Produkt ist nach der Synthese unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Die Röntgenpulverdiffraktogramme zeigen, dass das Produkt nicht absolut reinphasig ist, sondern sich noch geringe Mengen von Palladium(II)oxid nachweisen lassen. Obwohl ein Überschuss an  $\text{As}_2\text{O}_5$  verwendet wurde, geht bei diesen Synthesebedingungen ein Teil des  $\text{As}_2\text{O}_5$  für die Reaktion verloren, da es sich an den Quarzglas niederschlägt bzw. damit reagiert.

Die thermische Analyse von Palladiummetaarsenat im Korundtiegel mit Argon als Spülgas bei einer Heizrate von  $10\text{ K/min}$ , zeigt die Zersetzung der Verbindung ab etwa  $700^\circ\text{C}$  unter Abgabe von Sauerstoff. Nach dem Aufheizen bis  $1000^\circ\text{C}$  bleibt als Zersetzungsprodukt nur noch reines Palladium als Pulver übrig, was durch Röntgenpulverdiffraktogramme bestimmt wurde.



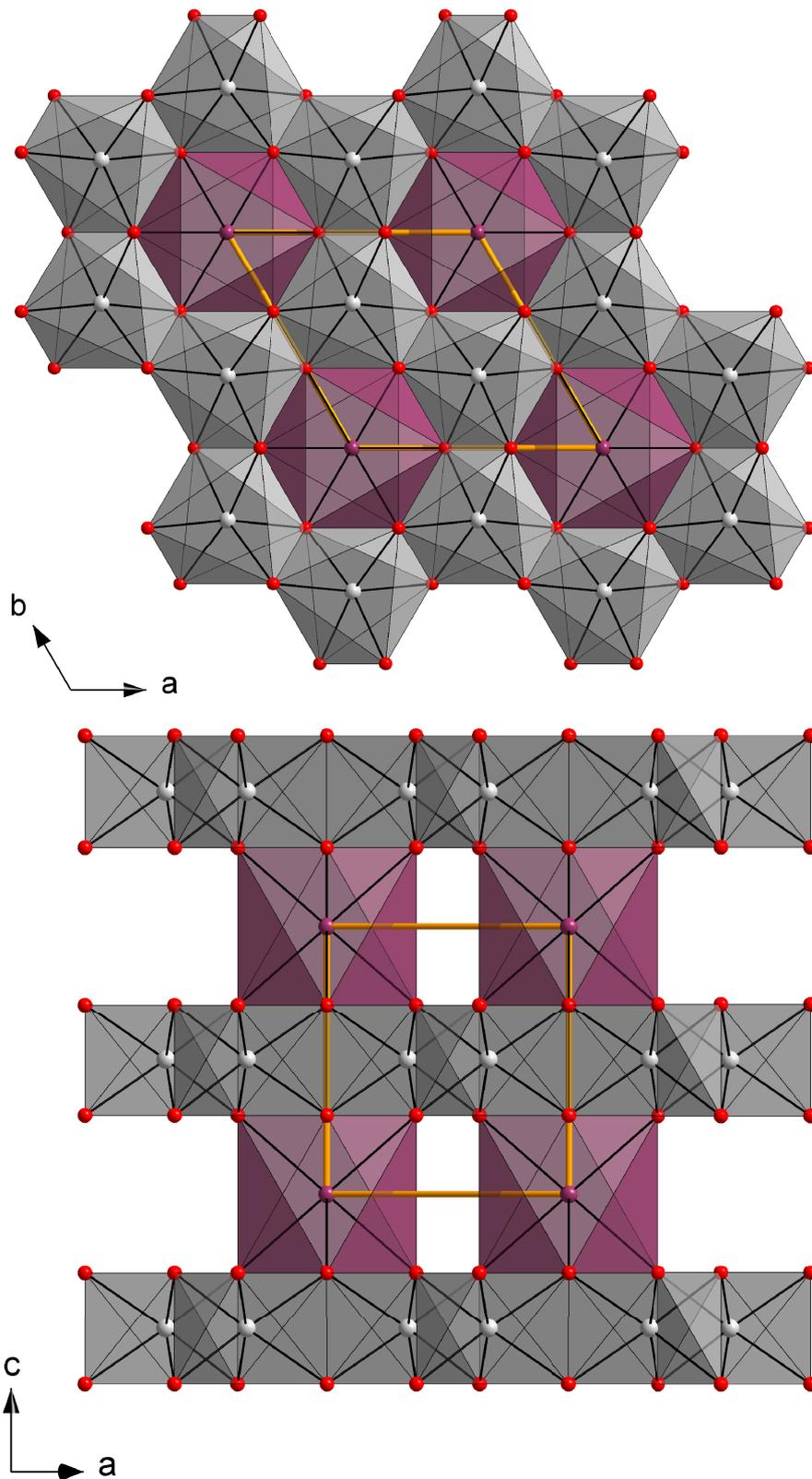
**Abb. 3.62:** Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$  ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $P-31m$  (grüne Linie), die Reflexlagen von  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  (Schwarz) und  $\text{PdO}$  (Rot), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

### 3.3.3.2 Strukturbestimmung

Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem STOE StadiP Diffraktometer angefertigt, welches mit einem gebogenen Primärstrahlmonochromator Ge [111] und linearem ortsempfindlichen Detektor ausgestattet ist (Mo-K - Strahlung ( $\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$ ), Raumtemperatur,  $5^\circ$  bis  $70^\circ$  in  $2\theta$ ). Die Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgt mit dem Programmpaket WinXPOW.<sup>34</sup> Die endgültige Strukturverfeinerung nach der Rietveld-Methode wurde mit dem GSAS/EXPGUI-Programmpaket<sup>43,44</sup> und ausgeführt. Als Startparameter wurden die für  $\text{NiAs}_2\text{O}_6$  publizierten Atompositionen<sup>172</sup> gewählt. Die Daten und die Angaben zur Strukturverfeinerung von  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  sind in Tabelle 3.39 und die Atompositionen in Tabelle 3.40 aufgeführt, das gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramm ist in Abbildung 3.62 dargestellt.

### 3.3.3.3 Strukturbeschreibung

Der Kristallstruktur nach gehört  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  ebenso wie die isotypen Verbindungen  $\text{M}^{2+}\text{As}_2\text{O}_6$  mit  $\text{M}^{2+} = \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cd}, \text{Hg}$ <sup>172–175</sup> zur Strukturfamilie des Bleiantimonats  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ .<sup>176</sup> Der  $\text{As}_2\text{O}_6$ -Teil der Kristallstruktur besteht aus kantenverknüpf-



**Abb. 3.63:** Blick auf die Kristallstruktur von  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  entlang  $[001]$  (oberes Bild) und  $[010]$  (unteres Bild). Palladium ist in Violett, Arsen in Hellgrau und Sauerstoff in Rot dargestellt.

**Tabelle 3.39:** Kristallographische und analytische Daten von PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Standardabweichung in Klammern)

<i>Kristalldaten</i>	
Raumgruppe	$P\bar{3}1m$ (Nr. 162)
Gitterkonstanten	$a = 481,96(1)$ pm $c = 466,46(1)$ pm $V = 93,84(1) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Z	1
Molvolumen	56,517 cm <sup>3</sup> /mol
Molgewicht	352,26 g/mol
Dichte (berechnet)	6,233 g/cm <sup>3</sup>
Dichte (gemessen)	6,306 g/cm <sup>3</sup>
<i>Datensammlung</i>	
Strahlquelle	STOE Stadi-P
Monochromator	Ge(111)
Strahlung	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0,7093$ Å)
Messbereich; Schrittweite	$5^\circ < 2^\circ\theta < 70^\circ$ ; $0,01^\circ 2\theta$
Anzahl der gemessenen Reflexe	259
<i>Strukturverfeinerung</i>	
Verwendetes Programm	GSAS/EXPGUI <sup>43,44</sup>
Anzahl der verfeinerten Parameter	18
R <sub>p</sub> <sup>a</sup>	2,46 %
R <sub>wp</sub> <sup>a</sup>	3,06 %
R(F <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	8,59 %

<sup>a</sup> Alle Werte sind mit GSAS berechnet

**Tabelle 3.40:** Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Standardabweichung in Klammern)

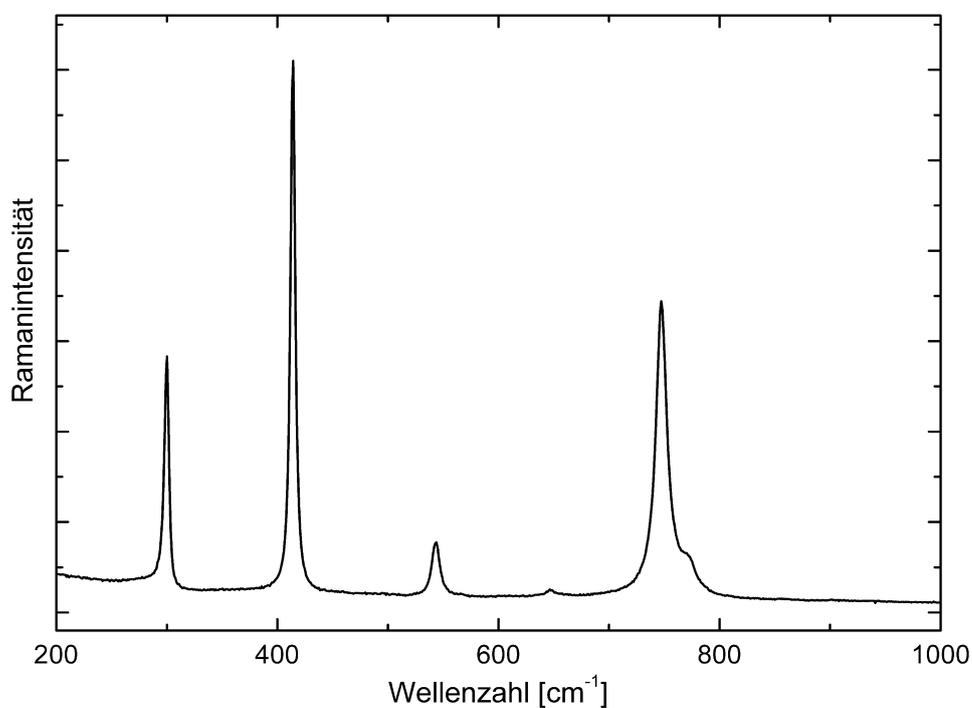
Atom	Wyckhoff-Position	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{iso}}$ [pm <sup>2</sup> ]
Pd	1a	0	0	0	0,0102(3)
As	2d	2/3	1/3	1/2	0,0112(3)
O	6k	0,3695(7)	0	0,2926(5)	0,0070(6)

ten AsO<sub>6</sub>-Oktaedern, die Honigwabenschichten ausbilden, analog zu den  $\infty$ [Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>]-Schichten in AlCl<sub>3</sub>.<sup>177,178</sup> Die As–O Abstände liegen mit 181 pm im erwarteten Bereich und stimmen beispielsweise gut mit dem mittleren As–O Abstand von 182 pm der AsO<sub>6</sub> Oktaeder in As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> überein. Die Winkel weichen jedoch erheblich von denjenigen in einem regulären Oktaeder ab (siehe Tabelle 3.41). Daraus ergibt sich eine Stauchung der AsO<sub>6</sub>-Oktaeder entlang der [001] Richtung. Die As<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Schichtpakete sind in Richtung der  $c$ -Achse in einer Weise gestapelt, dass die unbesetzten Oktaederlücken übereinander zu liegen kommen und sich für die Sauerstoffatome eine Abfolge im Sinne einer hexagonal dichtesten Kugelpackung ergibt. Von den in den Zwischenschichten resultierenden Oktaederlücken ist ein Drittel mit zweiwertigen Palladium besetzt, und zwar genau diejenigen, die sich oberhalb bzw. unterhalb einer unbesetzten Lücke der As<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Schichten befinden. Zwar trägt das Palladium (2+) gegenüber dem Arsen (5+) die deutlich geringere Kationenladung, gleichwohl weisen die PdO<sub>6</sub> Oktaeder eine nahezu ideale oktaedrische

**Tabelle 3.41:** Übersicht über die Atomabstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in Palladium(II)metaarsenat (Standardabweichung in Klammern)

Pd–O	224(1) (6x)	O–Pd–O	180,0 (3x)
			86,8(1) (6x)
			93,2(1) (6x)
As–O	181(1) (2x)	O–As–O	170,4(1) (3x)
	181(2) (2x)		79,3(1) (3x)
	181(1) (2x)		93,3(1) (3x)
			94,0 (6x)

Geometrie auf. Der Pd–O-Abstand beträgt 224 pm, was mit der Summe von 226 pm der Ionenradien von  $O^{2-}$  (140 pm) und sechsfach koordiniertem  $Pd^{2+}$  (86 pm) fast genau übereinstimmt.



**Abb. 3.64:** Abbildung des Ramanspektrums für  $PdAs_2O_6$ .

### 3.3.3.4 Raman-Spektroskopie

Das Ramanspektrum von  $PdAs_2O_6$  ist in Abbildung 3.64 abgebildet. Die Ramandaten von  $PdAs_2O_6$  sind im Vergleich mit den Daten von  $CaAs_2O_6$  und  $PbAs_2O_6$ <sup>173</sup> in Tabelle 3.42 aufgeführt. Man erkennt dass alle Banden in einem ähnlichen Bereich liegen, nur die schwache Bande bei  $360\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $399\text{ cm}^{-1}$  ist im Spektrum von Palladium(II)metaarsenat nicht zu erkennen.

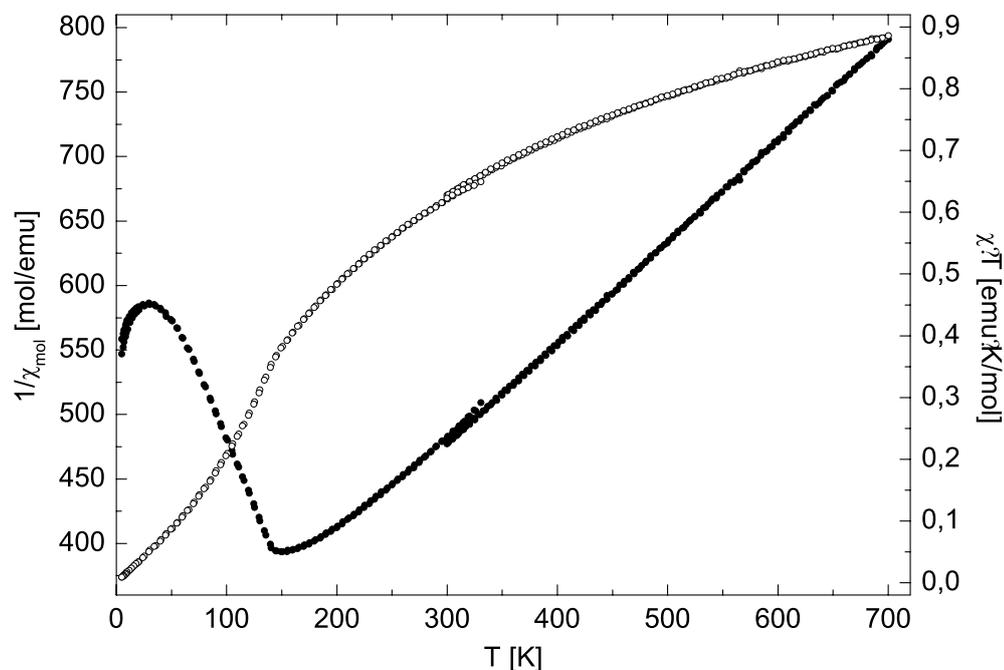
**Tabelle 3.42:** Ramandaten von PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> im Vergleich mit den Daten von CaAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und PbAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>173</sup>

Bande PdAs <sub>2</sub> O <sub>6</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	PbAs <sub>2</sub> O <sub>6</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	CaAs <sub>2</sub> O <sub>6</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
768 (sh)	760 (sh)	775 (sh)	σ(As-O)
747 (s)	745 (s)	763 (s)	σ(As-O)
544 (w)	513 (w)	539 (w)	σ(As-O-M)
414 (s)	413 (m)	428 (m)	δ(As-O-M)
	360 (w)	399 (w)	δ(As-O)
300 (m)	262 (m)	290 (m)	δ(As-O)

### 3.3.3.5 Magnetisches Verhalten

Die magnetischen Messungen mit PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> erfolgten mit einem SQUID-Magnetometer zwischen T = 5 K - 700 K in magnetischen Feldern bis 5 Tesla. Für die Tieftemperaturmessung von T = 5 K - 330 K, wurde PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> in eine Gelatinekapsel gefüllt, während es für die Hochtemperaturmessung in ein Suprasil-Röhrchen abgefüllt wurde.

In oktaedrischer Umgebung weist Pd<sup>2+</sup> die Elektronenkonfiguration t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup> auf. Damit im Einklang verhält sich PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (bei hohen Temperaturen) paramagnetisch, siehe Abbildung 3.65. Allerdings ergibt eine Auswertung nach dem Curie-Weis Gesetz mit diamagnetischer Korrektur<sup>179</sup> ein Moment von μB = 3,17 (p = -251 K), der mit dem berechneten Wert für den spin-only Fall (μB = 2,83) nicht übereinstimmt.



**Abb. 3.65:** Messung der magnetischen Suszeptibilität von PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bei einem Feld von 1 Tesla. Auftragung von 1/χ<sub>mol</sub> [mol/emu] (volle Kreise) und χ·T [emu·K/mol] (offene Kreise) gegen T [K]

Auffällig ist die hohe Ordnungstemperatur von  $T \approx 150$  K bei Palladium(II)metaarsenat. Hier zeigt sich eine Parallele zu den Palladium(II)fluoriden, die zum Teil ebenfalls beachtlich hohe Ordnungstemperaturen aufweisen. Die Normaldruckmodifikation von  $\text{PdF}_2$ <sup>167,168</sup> und die Hochdruckmodifikation<sup>169</sup> ordnen magnetisch bei  $T = 225$  K bzw.  $T = 160$  K. Die hohe Ordnungstemperatur bei  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  ist auch deshalb bemerkenswert, da bei den Fluoriden die Pd-Atome direkt über gemeinsame F-Atome miteinander verbunden sind. Der Pd–Pd-Abstand liegt bei  $\text{PdF}_2$  zwischen 339 pm und 389 pm und für die Hochdruckmodifikation bei 377 pm. Dagegen sind beim Palladium(II)metaarsenat die  $\text{PdO}_6$ -Oktaeder magnetisch isoliert und die Pd-Atome sind nur über die Kanten der  $\text{AsO}_6$ -Oktaeder miteinander verbunden. Zudem beträgt der Pd–Pd-Abstand 466 pm und 482 pm, was deutlich größer ist als bei den Palladium(II)fluoriden.

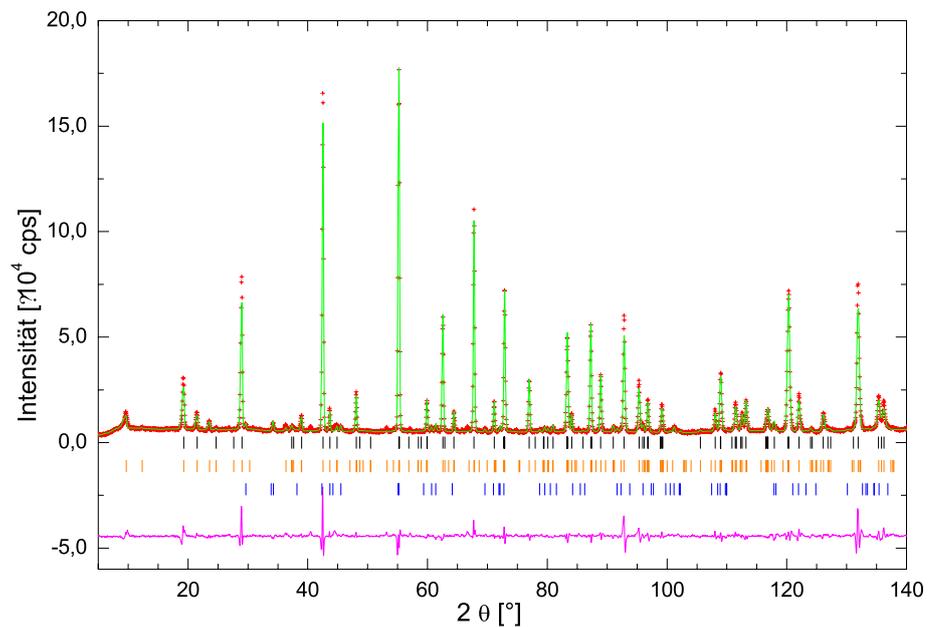
**Tabelle 3.43:** Kristallographische Daten von  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  aus den Daten der Neutronenmessung (Standardabweichung in Klammern).

Kristalldaten	5 K	5 K (magnet. Phase)	200 K
Temperatur			
Raumgruppe	$P\bar{3}1m$	$P\bar{1}$	$P\bar{3}1m$
Gitterkonstanten	$a = 482,13(1)$ pm $c = 466,05(1)$ pm $V = 93,82(0) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>	$a = 482,13(1)$ pm $c = 931,97(0)$ pm $V = 187,61(0) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup> 352,26 g/mol	$a = 482,27(1)$ pm $c = 466,45(1)$ pm $V = 93,95(0) \cdot 10^6$ pm <sup>3</sup>
Molgewicht			
Dichte (berechnet)	6,235 g/cm <sup>3</sup>		6,233 g/cm <sup>3</sup>
Datensammlung		SPODI, FRM II, Garching	
Strahlquelle		Neutronen $\lambda 1 = 1,54900$ Å, $\lambda 2 = 1,98300$ Å, $\lambda 2/\lambda 1 = 0,05$	
Strahlung		$0,3^\circ < 2^\circ \theta < 159,95^\circ$ ; $0,05^\circ 2\theta$	
Messbereich; Schrittweite		Ge(551)-Kristall	
Monochromator			
Strukturverfeinerung		FULLPROF <sup>42</sup>	
Verwendetes Programm		16	
Anzahl der verfeinerten Parameter			
$R_p^a$		6,36 %	6,21 %
$R_{wp}^a$		8,79 %	8,64 %
reduziertes $\chi^2a$		7,31 %	7,28 %

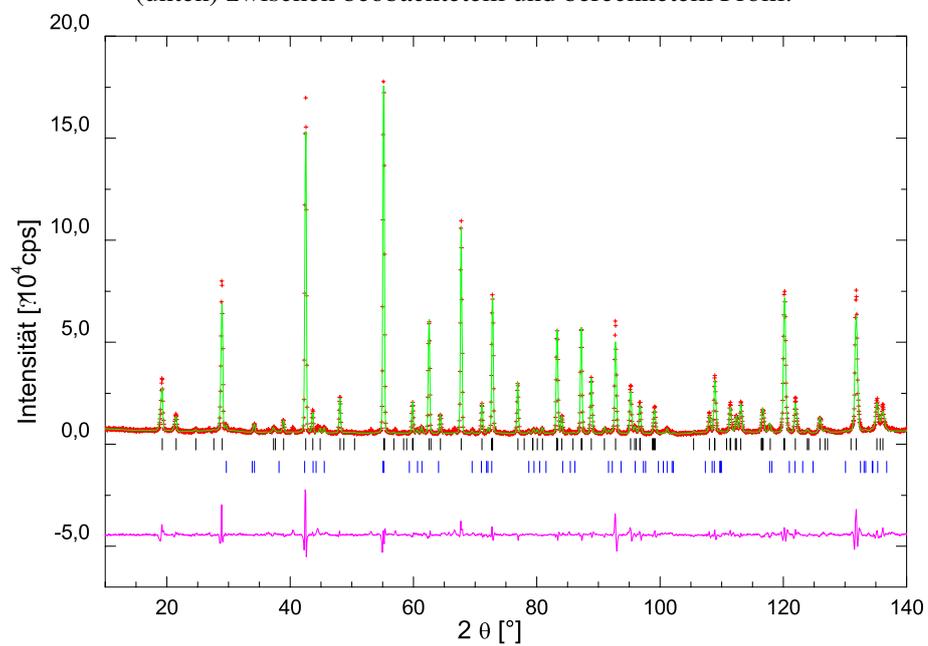
<sup>a</sup>Alle Werte sind mit FULLPROF berechnet

### 3.3.3.6 Neutronenbeugung

Um genauere Informationen über die magnetische Struktur von  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  zu erhalten, wurden Neutronenbeugungsmessungen am FRM-II, Garching durchgeführt. Dazu wurde die Probe einmal unterhalb (bei  $T = 5$  K) und einmal oberhalb ( $T = 200$  K) der Ordnungstemperatur von  $T = 150$  K gemessen. Man erkennt bei der Messung bei  $T = 5$  K deutlich die Reflexe der magnetischen Phase (siehe Abbildung 3.66), die bei der Messung bei  $T = 200$  K nicht mehr zu sehen sind (siehe Abbildung 3.67). Die Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen und die kristallographischen Daten sind in Tabelle 3.42 angegeben. Die

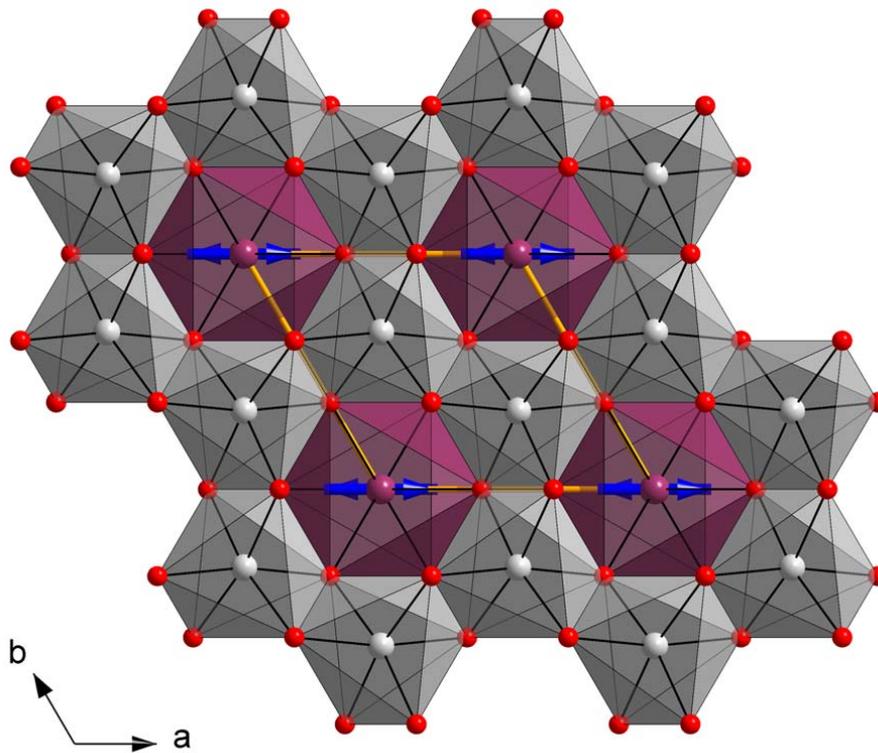


**Abb. 3.66:** Plot der Rietveld-Verfeinerung des Neutronenpulverdiffraktogrammes für PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bei T = 5 K. Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung (grüne Linie), die Reflexlagen von PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Schwarz), der magnetischen Phase (Orange) und PdO (Blau), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

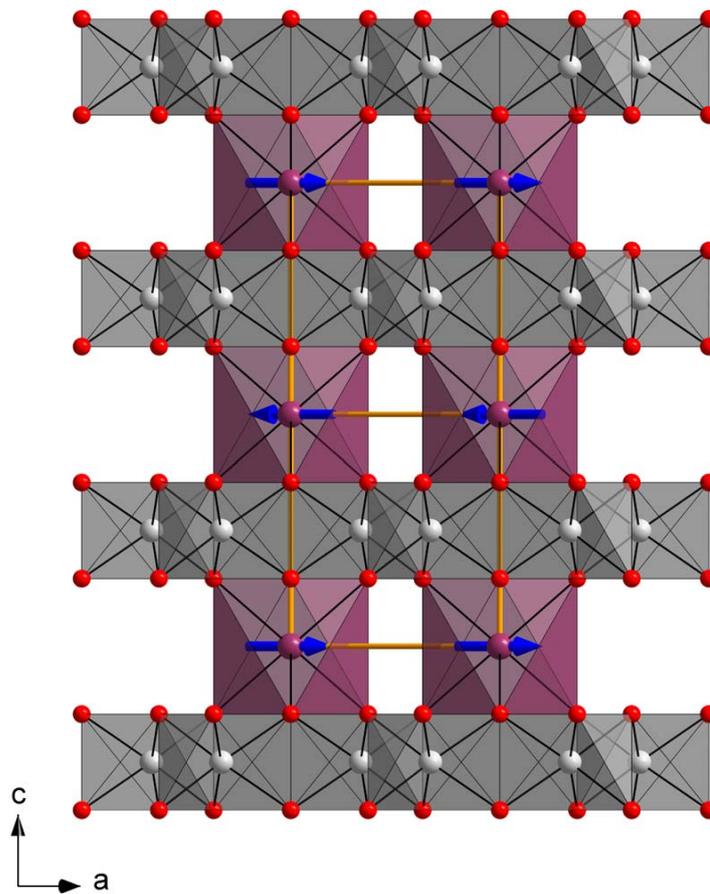


**Abb. 3.67:** Plot der Rietveld-Verfeinerung des Neutronenpulverdiffraktogrammes für PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> bei T = 200 K. Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung (grüne Linie), die Reflexlagen von PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Schwarz) und PdO (Blau), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil.

magnetische Struktur basiert auf einer triklinen Zelle  $P-1$  mit mit gleichen  $a, b$ -Achsen, aber verdoppelter  $c$ -Achse im Vergleich zur Zelle von  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$ . Die magnetische Struktur enthält zwei kristallographisch unabhängige Pd-Positionen in  $(0\ 0\ 0)$  und  $(0\ 0\ 1/2)$ . Die magnetischen Momente sind in einer Ebene jeweils alle in Richtung  $[100]$  bzw.  $[-100]$  ausgerichtet, dadurch ergibt sich eine einfache antiferromagnetische Anordnung der magnetischen Momente des  $\text{Pd}^{2+}$ . Für isotypes und isoelektronisches  $\text{NiAs}_2\text{O}_6$  wurde eine Ordnungstemperatur von  $T = 30\ \text{K}$  bestimmt,<sup>172</sup> die somit fünfmal niedriger ist als die bei Palladium(II)metaarsenat. Die magnetische Austauschwechselwirkung kann bei  $\text{NiAs}_2\text{O}_6$  nur über Super-Super-Austausch erfolgen, was auch für das  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  zutrifft. Eine mögliche Erklärung für die höhere Ordnungstemperatur des  $\text{Pd}^{2+}$  gegenüber dem  $\text{Ni}^{2+}$  könnte die größere Reichweite der  $4d$ -Orbitale des Palladiums im Vergleich zu den  $3d$ -Orbitalen des Nickels sein.



**Abb. 3.68:** Darstellung der magnetischen Struktur von  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  aus den Daten der Neutronenbeugung bei 5K entlang  $[001]$ . Die blauen Pfeile gegen die Orientierung der magnetischen Momente an. Palladium ist in Violett, Arsen in Hellgrau und Sauerstoff in Rot dargestellt.



**Abb. 3.69:** Darstellung der magnetischen Struktur von PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub> aus den Daten der Neutronenbeugung bei 5K entlang [010]. Die blauen Pfeile geben die Orientierung der magnetischen Momente an. Palladium ist in Violett, Arsen in Hellgrau und Sauerstoff in Rot dargestellt.



## 4 Zusammenfassung

### Selen(IV)oxid $\text{SeO}_2$

Die Untersuchung des  $\alpha$ - $\text{SeO}_2$  bei Drücken bis 19,5 GPa und Temperaturen bis 820 °C ergab zwei neue metastabile Hochdruckphasen, nämlich  $\beta$ - und  $\gamma$ - $\text{SeO}_2$ . Beide kristallisieren in der Raumgruppe  $Pmc2_1$  (Nr. 26), die  $\beta$ -Modifikation mit  $a = 507,22(1)$  pm,  $b = 447,04(1)$  pm,  $c = 753,09(2)$  pm und  $V = 170,76(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> und die  $\gamma$ -Modifikation mit  $a = 507,10(2)$  pm,  $b = 448,32(2)$  pm,  $c = 1496,72(6)$  pm und  $V = 340,27(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Die Struktur ist in allen drei Modifikationen aus eckenverknüpften  $\text{SeO}_3E$ -Tetraedern aufgebaut, die unendliche Zickzack-Ketten bilden. Der Hauptunterschied in den Kristallstrukturen zwischen  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ - $\text{SeO}_2$  besteht in der Orientierung dieser Ketten zueinander. Des Weiteren konnte im p-T-Diagramm die Phasengrenze zwischen der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Modifikation des  $\text{SeO}_2$  bestimmt werden.

### Antimon(III)oxid $\text{Sb}_2\text{O}_3$

Es wurden Hochdruckexperimenten mit kubischen ( $\alpha$ ) und orthorhombischen ( $\beta$ )  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  zu einem Druck von 19,5 GPa und Temperaturen bis 400 °C durchgeführt. Ein p-T-Phasendiagramm für  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  wurde für den untersuchten Bereich erstellt. Es konnte die Struktur einer neuen Hochdruckmodifikation  $\gamma$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  aus Synchrotronpulveraufnahmen gelöst werden. Diese kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 1164,13(1)$  pm,  $b = 756,66(0)$  pm,  $c = 747,72(0)$  pm und  $V = 658,64(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Die Struktur wird aus  $\text{SbO}_3E$ -Einheiten aufgebaut. Drei dieser Einheiten sind zu  $\text{Sb}_3\text{O}_3$ -Ringern verknüpft, die jeweils über eine weitere  $\text{SbO}_3E$ -Einheit unendlichen Ketten in Richtung der  $a$ -Achse bilden. Die Ketten sind über eine Sauerstoffbrücke miteinander verbunden. Die Anordnung der Ketten zueinander kann man als tetragonale Stabpackung bezeichnen. Bei dem Hochdruckversuch bei 19,5 GPa und 400 °C wurde die Zersetzung in  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  und elementares Antimon festgestellt.

### Antimon(III,V)oxid $\text{Sb}_2\text{O}_4$

Vom  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  sind eine Raumtemperatur- ( $\alpha$ ) und eine Hochtemperaturmodifikation ( $\beta$ ) in der Literatur bekannt. Die  $\alpha$ - $\beta$  Umwandlung soll bei Normaldruck bei 935 °C erfolgen. Das Verhalten von  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  wurde durch Versuche mit einer Diamantstempelzelle bis 27,3 GPa Druck bei Raumtemperatur und in der Belt-Pressen bis 6 GPa Druck und bei Temperaturen bis 400 °C untersucht. Die ersten Anzeichen für die Umwandlung von

der  $\alpha$ -Phase in die  $\beta$ -Phase konnten in der Diamantstempelzelle ab 3,3 GPa Druck beobachtet werden. Die vollständige Umwandlung erfolgte erst bei etwa 20 GPa Druck. Bei Druckerniedrigung bleibt das  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> erhalten und wandelt sich nicht mehr in die  $\alpha$ -Phase um. Aus den experimentellen Daten mit der Diamantstempelzelle konnten auch die Kompressionsmodule für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase berechnet werden. Für  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ergab sich für  $K_{0\alpha} = 143 \pm 1,5$  GPa und für  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ergab sich für  $K_{0\beta} = 105 \pm 1,5$  GPa. Die Versuche in den Hochdruckpresse zeigten schon bei  $p = 4$  GPa und  $T = 400$  °C und  $p = 6$  GPa und  $T = 375$  °C eine vollständige Umwandlung von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Es wurde auch eine Heizguinier-Aufnahme bis  $T = 800$  °C mit der  $\beta$ -Modifikation durchgeführt, aber es konnte keine Rückumwandlung in die  $\alpha$ -Modifikation beobachtet werden. Die Ergebnisse erlauben die Schlussfolgerung, dass das  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> die stabilere Phase im gesamten untersuchten Druck- und Temperaturbereich darstellt.

### **Bismut(III)fluorid BiF<sub>3</sub>**

Das Hochdruckverhalten von  $\alpha$ -BiF<sub>3</sub> wurde bis zu einem Druck von 20 GPa und Temperaturen bis 700 °C untersucht. In der Literatur wurde schon eine dem Tysonit (LaF<sub>3</sub>) ähnliche trigonale Hochdruckmodifikation „T-BiF<sub>3</sub>“ mit  $a = 707,6$  pm und  $c = 735,0$  pm erwähnt, aber die Struktur wurde nicht vollständig gelöst. Bei der Indizierung wurde eine kleinere Zelle mit  $a = 407,94$  pm,  $c = 733,68$  pm und  $V = 105,7 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> gefunden. Diese Zelle ergab bei der LeBail-Anpassung die besseren Ergebnisse, daher wurde mit ihr auch die Rietveldverfeinerung durchgeführt. Diese Hochdruckmodifikation ( $\beta$ -BiF<sub>3</sub>) kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$ . In der Struktur gibt es fünf kürzere Bi–F Abstände (235 - 247 pm), die eine trigonale Bipyramide als Koordinationspolyeder um das Bi-Atom bilden. Dazu kommen noch sechs längere Bi–F (264 pm) Abstände, die jede Fläche der Bipyramiden überkappen, somit ergibt sich für das Bismut eine Koordinationszahl von 11. Die trigonalen Bipyramiden sind über die drei äquatorialen F-Atome zu Schichten verknüpft und die überkappenden F-Atome sind zugleich die axialen F-Atome der darüber- bzw. darunterliegenden Schicht. Aufgrund der hohen Koordinationszahl ist das freie Elektronenpaar kaum ausgeprägt, was eine bekannte Eigenschaft von Bi-Verbindungen ist.

### **Arsen(V)oxid As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Das Verhalten von  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist zum einen mit Hilfe von Experimenten in Diamantstempelzellen bei Drücken bis 19,5 GPa und Raumtemperatur untersucht worden. Es wurde

keine Phasenumwandlung im gesamten Druckbereich festgestellt. Aus den Daten konnte das Kompressionsmodul für  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> berechnet werden  $K_0 = 88,4 \pm 2,3$  GPa. Zum anderen wurde  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Hilfe von Hochdruckpressen bis zu 19 GPa Druck und Temperaturen bis 1400 °C untersucht. Es ist eine Temperatur von mindestens  $T \approx 500$  °C notwendig, damit sich eine Hochdruckmodifikation bildet. Es sind zwei Bereiche im p-T-Diagramm identifiziert worden, in denen sich metastabile Hochdruckmodifikationen bilden. Die Pulverdiffraktogramme der Hochdruckmodifikationen des  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> konnten bisher nicht indiziert werden. Um die Stabilität der Hochdruckmodifikationen zu bestimmen, wurden temperaturabhängigen Pulverdiffraktogrammen mit einer Heizguinier-Kamera aufgenommen. Es konnte die Umwandlung der Hochdruckmodifikationen über eine intermediäre Phase ( $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) in die  $\alpha$ -Modifikation beobachtet werden. Das intermediäre  $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 880,38(4)$  pm,  $b = 829,44(4)$  pm,  $c = 479,36(3)$  pm,  $\beta = 96,86(0)^\circ$  und  $V = 347,54(17) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Die Kristallstruktur ist ähnlich wie bei  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aus AsO<sub>6</sub> Oktaedern und AsO<sub>4</sub> Tetraedern aufgebaut. Die Struktur der  $\alpha$ -Modifikation besteht aus eckenverknüpften AsO<sub>6</sub>-Oktaedern besteht, die unendliche Zickzack-Ketten entlang der  $c$ -Achse bilden. Die Ketten sind dann über die AsO<sub>4</sub>Tetraeder so verknüpft, dass sie von vier weiteren Ketten umgeben sind. Auf den ersten Blick scheint das auch bei  $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> der Fall zu sein, aber hier bilden sich anstatt der Ketten As<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Einheiten die entlang der  $c$ -Achse übereinander gestapelt sind. Die As<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Einheiten sind über die Tetraeder miteinander verknüpft.

## Vanadium(V)oxid V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Es wurde das Verhalten von  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Drücken bis 29 GPa und Temperaturen bis 1450 °C untersucht. Aus den Daten der Hochdruckversuche konnte das p-T-Phasendiagramm erweitert werden. Es sind aber keine neuen Hochdruckphasen in dem Druckbereich gefunden. Die Struktur einer Hochdruckmodifikation ( $\beta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) war schon aufgeklärt, die der anderen Hochdruckmodifikation ( $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) war noch nicht vollständig bestimmt. Die durchgeführte Rietveld-Verfeinerung ergab für  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $C2/c$ )  $a = 1197,19(2)$  pm,  $b = 470,16(1)$  pm,  $c = 532,53(1)$  pm,  $\beta = 104,41(0)^\circ$  und  $V = 290,32(7) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Die Struktur ist aus verzerrten VO<sub>6</sub>-Oktaedern aufgebaut. Es bilden sich Ketten aus kantenverknüpften VO<sub>6</sub>-Oktaedern, welche über gemeinsame Ecken zu einer Zickzack-Anordnung verknüpft sind. Es entstehen Schichten, die parallel der  $ac$ -Ebene gestapelt sind. Bei genauer Betrachtung erkennt man eine Ähnlichkeit zur Rutil-Struktur.

### Hexakaliumnonaoxodiselenat(VI) $K_6(SeO_4)(SeO_5)$

Das  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$  wurde durch Festkörperreaktion aus  $K_2O$  und  $K_2SeO_4$  bei einem Druck von  $p = 2$  GPa und einer Temperatur von  $T = 625$  °C hergestellt. Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_12_12$  mit  $a = 812,6$  pm,  $c = 1749,5$  pm und  $V = 1155,2 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Die Kristallstruktur von  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$  ist aus  $SeO_4$  Tetraedern und  $SeO_5$  trigonalen Bipyramiden aufgebaut. Das ist das zweite Beispiel nach  $Li_4SeO_5$ , dass das Selen eine trigonale Bipyramide als Koordinationpolyeder aufweist. Die Struktur lässt sich mit dem Motiv einer kubisch dichtesten Packung der Anionen beschreiben, bei der alle tetraedrischen und oktaedrischen Lücken mit Kalium besetzt sind. Man findet einen ähnlichen strukturellen Aufbau bei der Verbindung  $Rb_6(TeO_4)(TeO_5)$ , welche in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  kristallisiert. Halbiert man die Summenformel  $K_6Se_2O_9$  und reduziert man sie auf die K- und Se-Positionen, dann gehört es zu der großen Familie der anorganischen  $A_3B$ -Strukturtypen, für die  $Li_3Bi$  den Aristotyp darstellt.

### Arsen(III,V)oxosäure $H_6As^{III}_7As^V_7O_{31}$

Bei Hochdruckversuchen mit  $As_2O_5$  wurde bei Drücken zwischen  $p = 6 - 8$  GPa und Temperaturen zwischen  $T = 500 - 580$  °C eine gemischtvalente Arsen(III,V)oxosäure erhalten. Die Struktur des  $H_6As^{III}_7As^V_7O_{31}$  wurde aus hochauflösenden Synchrotronpulveraufnahmen gelöst. Es kristallisiert in der Raumgruppe  $P6_3$  (Nr. 173),  $a = 1204,56(1)$  pm,  $c = 473,43(0)$ ,  $V = 594,90(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Die Struktur ist ein dreidimensionales Netzwerk aus den bekannten  $AsO_4$  Tetraedern für  $As^{5+}$  und  $AsO_3E$  Tetraedern für  $As^{3+}$ . Aber sie enthält auch ein neues Koordinationspolyeder für das  $As^{5+}$ -Kation, nämlich  $AsO_5$  als quadratische Pyramide. Die quadratischen Pyramide von  $AsO_5$  sind über gemeinsame Ecken zu unendlichen Ketten verknüpft, die parallel der  $c$ -Achse verlaufen. Diese Ketten sind durch die  $AsO_4$  und  $AsO_3E$  miteinander verbunden. Die Struktur von  $H_6As_{14}O_{31}$  weist auch scheinbar leere Kanäle auf, die parallel der  $c$ -Achse durch die Struktur verlaufen. Durch die Güte der Synchrotronpulveraufnahmen konnten die H-Atome innerhalb der Hohlräume lokalisiert werden. Dort bauen die H-Atome Oktaeder auf, welche die Kanäle ausfüllen.

### Palladium(II)metaarsenat $PdAs_2O_6$

Die Verbindung  $PdAs_2O_6$  wurde durch Festkörpersynthese aus  $PdO$  und  $As_2O_5$  im Vakuum bei 700 °C erhalten. Es kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{3}1m$  (Nr. 162) mit  $a = 481,96(1)$  pm,  $c = 466,46(1)$  pm und  $V = 93,84(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. Das  $PdAs_2O_6$  gehört zum

Strukturtyp des Blei(II)antimonates  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$ . Die Struktur besteht aus kantenverknüpften  $\text{AsO}_6$  Oktaedern, die Honigwabenschichten aufbauen. Von den in den Zwischenschichten resultierenden Oktaederlücken ist ein Drittel mit  $\text{Pd}^{2+}$ -Kationen besetzt und zwar diejenigen, welche sich oberhalb bzw. unterhalb einer unbesetzten Lücke in den Honigwabenschichten befinden. Bei oktaedrischen Koordination weist das  $\text{Pd}^{2+}$ -Kation die Elektronenkonfiguration  $t_{2g}^6 e_g^2$  auf. Damit im Einklang verhält sich  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  (bei hohen Temperaturen) paramagnetisch und es zeigt bei einer Temperatur von  $T \approx 150$  K eine magnetische Ordnung. Ein ähnliches Verhalten bei ähnlichen Ordnungstemperaturen war bisher nur von den Pd(II)fluoriden bekannt. Zur Bestimmung der magnetischen Struktur wurden Neutronenmessungen durchgeführt. Die magnetische Struktur ( $P-1$  (Nr. 2),  $a, b = 482,13(1)$  pm,  $c = 931,97(0)$  pm und  $V = 187,61(0) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>) besitzt zwei kristallographisch unabhängige Pd-Positionen in  $(0\ 0\ 0)$  und  $(0\ 0\ 1/2)$ . Alle magnetischen Momente sind innerhalb einer Ebene jeweils in Richtung  $[100]$  bzw.  $[-100]$  ausgerichtet. Dadurch ergibt sich eine einfache antiferromagnetische Anordnung der magnetischen Momente der  $\text{Pd}^{2+}$ -Kationen.

## 5 Abstract

### Selen(IV)oxid $\text{SeO}_2$

The investigation of  $\alpha$ - $\text{SeO}_2$  at pressures up to 19.5 GPa and temperatures up to 820 °C resulted in two new metastable high pressure phases,  $\beta$ - and  $\gamma$ - $\text{SeO}_2$ . Both crystallize in the space group  $Pmc2_1$  (No. 26), the  $\beta$ -modification with  $a = 507,22(1)$  pm,  $b = 447,04(1)$  pm,  $c = 753,09(2)$  pm and  $V = 170,76(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> and the  $\gamma$ -modification with  $a = 507,10(2)$  pm,  $b = 448,32(2)$  pm,  $c = 1496,72(6)$  pm and  $V = 340,27(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. The crystal structure consists in all three modifications of corner-sharing  $\text{SeO}_3E$  tetrahedra, which form infinite zigzag chains. The main difference in the crystal structures between  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ - $\text{SeO}_2$  exist in the orientation of these chains to each other. The phase boundary between the  $\beta$ - and  $\gamma$ -modification in the p-T-phase diagram of  $\text{SeO}_2$  was determined.

### Antimon(III)oxid $\text{Sb}_2\text{O}_3$

High pressure experiments with cubic ( $\alpha$ ) and orthorhombic ( $\beta$ )  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  were accomplished up to pressures of 19,5 GPa and temperatures up to 400 °C. A p-T-phase diagram for the investigated region was established. The structure of a new high pressure modification  $\gamma$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$  was solved from high-resolution synchrotron powder diffraction. It crystallizes in the space group  $P2_12_12_1$  with  $a = 1164,13(1)$  pm,  $b = 756,66(0)$  pm,  $c = 747,72(0)$  pm and  $V = 658,64(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. The structure is composed of  $\text{SbO}_3E$ -Einheiten. Three of these units are linked to  $\text{Sb}_3\text{O}_3$ -rings, that form respectively over a further  $\text{SbO}_3E$ -units infinite chains along the a-axis. These chains are connected over an oxygen bridge. One can designate the arrangement of the infinite chains to each other as a tetragonal rod packing. In the high pressure high temperature experiment at 19.5 GPa and 400 °C the decomposition in  $\beta$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  and elementary antimony was observed.

### Antimon(III,V)oxid $\text{Sb}_2\text{O}_4$

Of  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  an ambient temperature modification ( $\alpha$ ) and a high temperature modification ( $\beta$ ) are known in the literature. The  $\alpha$ - $\beta$  transformation is reported to occur at 935 °C. The behavior of  $\alpha$ - $\text{Sb}_2\text{O}_4$  was investigated through high pressure experiments with a diamond anvil cell up to 27.3 GPa pressure at ambient temperature and in the Belt press up to 6 GPa pressure and temperatures up to 400 °C. The first indications for the transformation from the  $\alpha$ - to the  $\beta$ -modification were observed in the diamond anvil cell starting

at 3.3 GPa pressure. The transformation was completed not before  $\approx 20$  GPa pressure. During pressure release the  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preserved and is not converted back to the  $\alpha$ -phase. From the experimental data of the diamond anvil cell runs the bulk modulus of the  $\alpha$ - and  $\beta$ -phase were determined. For  $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a  $K_{0\alpha} = 143 \pm 1,5$  GPa and for  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> a  $K_{0\beta} = 105 \pm 1,5$  GPa resulted. The experiments in the high-pressure device showed already with  $p = 4$  GPa and  $T = 400$  °C and  $p = 6$  GPa and  $T = 375$  °C a complete transformation from  $\alpha$ - to  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Also a heating Guinier measurement up to  $T = 800$  °C was made with the  $\beta$ -modification, but no transformation back into the  $\alpha$ -modification was observed. The results allow the conclusion that the  $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is the more stable phase over the complete investigated p-T-range.

### **Bismut(III)fluorid BiF<sub>3</sub>**

The high pressure behavior of  $\alpha$ -BiF<sub>3</sub> was investigated up to a pressure of 20 GPa and temperature up to 700 °C. In the literature a tysonite-like (LaF<sub>3</sub>) trigonal high pressure modification "T-BiF<sub>3</sub>" was already described with  $a = 707.6$  pm and  $c = 735.0$  pm, but the structure was not completely solved. During indexing a smaller cell with  $a = 407.94$  pm,  $c = 733.68$  pm and to  $V = 105,7 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup> was found. This cell gave the better results during the LeBail-refinements and was therefore also used for the Rietveld-refinement. This high pressure modification ( $\beta$ -BiF<sub>3</sub>) crystallizes in the hexagonal space group  $P6_3/mmc$ . In the structure are five shorter Bi-F bonds (235 - 247 pm), which form a trigonal bipyramidal coordination sphere for the Bi-atom. In addition there are six longer Bi-F bonds (264 pm), which are capping each face of the bipyramid and this results in the high coordination number of 11 for the bismuth. The trigonal bipyramids are connected over the three equatorial F-atoms to layers and the capping F-atoms are at the same time the axial F-atoms of the layer above or below. Due to the high coordination number the character of the lone electron pair is constrained, an effect which is well known for Bi-compounds.

### **Arsen(V)oxid As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

The high pressure behavior of  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was examined on the one hand with a diamond anvil cell at pressure up to 19.5 GPa and ambient temperature. No phases transitions in the complete pressure range were observed. With the experimental data, the bulk modulus for  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was determined as  $K_0 = 88,4 \pm 2,3$  GPa. On the other hand  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was investigated with high pressure devices up to 19 GPa pressure and temperatures up to 1400 °C. A temperature of  $T \approx 500$  °C is necessary that a high pressure modification can form. Two areas in the p-T-diagram were identified, in which metastable high pressure modifications

were obtained. Up to now it was not possible to index the powder diffraction patterns of the high pressure modifications of  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In order to determine the stability of the high pressure modifications, temperature dependent powder diffraction measurements with a heating Guinier-camera were made. The transition of the high pressure modifications through an intermediate phase ( $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) back into the  $\alpha$ -modification was observed. This intermediate  $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/n$  with  $a = 880,38(4)$  pm,  $b = 829,44(4)$  pm,  $c = 479,36(3)$  pm,  $\beta = 96,86(0)^\circ$  and  $V = 347,54(17) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. The crystal structure is similar to the one of  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. It is built up by AsO<sub>6</sub> octahedra and AsO<sub>4</sub> tetrahedra. The structure of the  $\alpha$ -modification consists of corner-sharing AsO<sub>6</sub> octahedra, which build infinite zigzag-chains parallel the  $c$ -axis. A chain is then connected over AsO<sub>4</sub> tetrahedra in such way that it is surrounded by four other chains. At a first view, it seems to be also the case in  $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, but instead of the infinite chains As<sub>2</sub>O<sub>10</sub> units form, which are stacked along the  $c$ -axis. These As<sub>2</sub>O<sub>10</sub> units are connected through the tetrahedra.

### Vanadium(V)oxid V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

The behavior  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at pressures up to 29 GPa and temperatures up to 1450 °C was investigated. It was possible to extend the p-T-phase diagram by the data of the high pressure experiments. However no new high pressure phases were found in the investigated pressure and temperature range. The structure of a high pressure modification ( $\beta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) was already completely solved, but the other high-pressure modification ( $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) was not yet completely solved. The conducted Rietveld-refinement resulted for  $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $C2/c$ ) in  $a = 1197,19(2)$  pm,  $b = 470,16(1)$  pm,  $c = 532,53(1)$  pm,  $\beta = 104,41(0)^\circ$  and  $V = 290,32(7) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. The structure is composed of distorted VO<sub>6</sub> octahedra. These octahedra are connected by common edges and form chains, which are linked to a zigzag arrangement over common corners. Thus layers are built, which are stacked parallel the  $ac$ -plane. At a closer look the similarity to the rutile structure can be recognized.

### Hexakaliumnonaoxidiselenat(VI) K<sub>6</sub>(SeO<sub>4</sub>)(SeO<sub>5</sub>)

The compound K<sub>6</sub>(SeO<sub>4</sub>)(SeO<sub>5</sub>) was synthesized by solid state reaction from K<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> at a pressure of  $p =$  to 2 GPa and a temperature of  $T = 625$  °C. The compound crystallizes in the tetragonal space group  $P4_12_12$  with  $a = 812.6$  pm,  $c = 1,749.5$  pm and  $V = 1,155,2 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. The crystal structure of K<sub>6</sub>(SeO<sub>4</sub>)(SeO<sub>5</sub>) is built up from SeO<sub>4</sub> tetrahedra and SeO<sub>5</sub> trigonal bipyramids. This is the second example after Li<sub>4</sub>SeO<sub>5</sub> that the selenium shows a trigonal bipyramid as the coordination polyhedron. The structure

can be described by a motive of cubic closest packing of the anions with all tetrahedral and octahedral voids occupied by potassium. A similar structural configuration is found in the compound  $\text{Rb}_6(\text{TeO}_4)(\text{TeO}_5)$ , which crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$ . If the empirical formula  $\text{K}_6\text{Se}_2\text{O}_9$  is halved and reduced to only the K and Se positions, then it belongs to the large family of the inorganic  $A_3B$ -structure-types, for which  $\text{Li}_3\text{Bi}$  represents the aristotype.

### **Arsen(III,V)oxosäure $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$**

During high-pressure experiments with  $\text{As}_2\text{O}_5$  at pressures between  $p = 6 - 8$  GPa and temperatures  $T = 500 - 580$  °C a mixed-valent arsenic(III, V)oxoacid was obtained. The structure of the  $\text{H}_6\text{As}^{\text{III}}_7\text{As}^{\text{V}}_7\text{O}_{31}$  was solved from high resolution synchrotron powder diffraction measurements. It crystallizes in the space group  $P6_3$  (No. 173),  $a = 1204,56(1)$  pm,  $c = 473,43(0)$  and  $V = 594,90(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. The structure is a three-dimensional network built from the well-known  $\text{AsO}_4$  tetrahedra for  $\text{As}^{5+}$  and  $\text{AsO}_3E$  tetrahedra for  $\text{As}^{3+}$ . But it contains also a new coordination polyhedron for the  $\text{As}^{5+}$ -cation, namely  $\text{AsO}_5$  square pyramids. The  $\text{AsO}_5$  square pyramids are connected together by common corners and form infinite zigzag-chains along the  $c$ -axis. These chains are interconnected by the  $\text{AsO}_4$  and  $\text{AsO}_3E$  units. The structure of  $\text{H}_6\text{As}_{14}\text{O}_{31}$  also contains apparently empty channels, which run parallel to the  $c$ -axis through the structure. Because of the high quality of the synchrotron powder diffraction it was possible to locate the H-atoms within the channels. There the H-atoms form octahedra construct, which fill out the channels.

### **Palladium(II)metaarsenat $\text{PdAs}_2\text{O}_6$**

The compound  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  was synthesized through the solid state reaction of PdO and  $\text{As}_2\text{O}_5$  under vacuum at 700 °C. The compound crystallizes in the space group  $P-31m$  (no. 162) with  $a = 481,96(1)$  pm,  $c = 466,46(1)$  pm and  $V = 93,84(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>. The  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  is a member of the lead(ii)antimonate  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  structure-type. The structure consists of edge-sharing  $\text{AsO}_6$  octahedra, which built up honeycomb-layers. One third of the resulting octahedral voids between the honeycomb-layers is occupied with  $\text{Pd}^{2+}$ -cations. These occupied octahedral voids are above or beneath the void in the honeycomb-layers. In octahedral coordination, the  $\text{Pd}^{2+}$ -cation exhibits  $t_{2g}^6e_g^2$  as the electronic configuration. Therewith is in good agreement, that  $\text{PdAs}_2\text{O}_6$  (in high temperatures) shows paramagnetic behavior and it exhibits at a temperature of  $T \approx 150$  K magnetic ordering. Such a behavior at similar ordering temperatures was previously known only for the Pd(II)fluorides. For the determination of the magnetic structure, neutron diffraction measurements were

carried out. The magnetic structure ( $P-1$  (no. 2),  $a, b = 482,13(1)$  pm,  $c = 931,97(0)$  pm and  $V = 187,61(0) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>) possesses two crystallographically independent Pd positions at (0,0,0) and (0,0, 1/2). All magnetic moments are aligned inside one layer respectively in direction [100] or [-100]. This results in a simple antiferromagnetic arrangement of the magnetic moments for the Pd<sup>2+</sup>-cations.

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Neuhaus, *Chimia* **1964**, *19*, 93–103.
- [2] *Solid State Chem. Proceed of the fifth Materials Research Symposium*, Vol. 364. NBS Sec. Publ., **1972**.
- [3] J. Galy G. Meunier S. Anderson, A. Åström, *J. Solid State Chem.* **1973**, *6*, 187.
- [4] S. Anderson A. Åström J. Galy, G. Meunier, *J. Solid State Chem.* **1973**, *13*, 142–159.
- [5] J. Galy B. Darriet, *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 1489–1492.
- [6] M. S. Wickleder, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2011–2087.
- [7] J. Galy J. C. Trombe P. Millet, L. Sabadié, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 49–53.
- [8] B. Provost Raveau J. Leclaire, J. Chardon, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 308–312.
- [9] E. Suard M. Drache P. Conflant S. Obbade, M. Huve, *J Solid State Chem.* **2002**, *168*, 91–99.
- [10] K. W. Törnroos M. Johnsson, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 263–266.
- [11] B. Frit J. P. Laval, L. Guillet, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 549–556.
- [12] S. A. Potachev V. T. Avanesyan, V. A. Bordovski, *J. Non-Cryst. Solids* **2002**, *305*, 136–139.
- [13] S. Amelinckx V. Kahlenberg H. Böhm L. Nistor, G. Van Tendeloo, *J. Solid State Chem.* **1995**, *119*, 281–288.
- [14] P. Thomas A. Mirgorodsky T. Merle-Méjean B. Frit J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, *J. Phys. Chem. Solids* **2000**, *61*, 1499–1507.
- [15] M. Pinot J.-M. Kiat, P. Garnier, *J. Solid State Chem.* **1991**, *91*, 339–349.
- [16] G. Calvarin M. Pinot J.-M. Kiat, P. Garnier, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 490–503.
- [17] M. Kikuchi H. Chiba Y. Syono T. Atou, H. Faqir, *Mater. Res. Bull.* **1998**, *33*, 289–292.

- [18] M. Hanfland M. Jansen R. E. Dinnebier, S. Carlson, *Am. Mineral.* **2003**, 88, 996–1002.
- [19] J. C. Jamieson, *Science* **1963**, 139, 1291.
- [20] H. Iwasaki T. Kikegawa, *Acta. Crystallogr. B* **1983**, 39, 158.
- [21] H. Kawamura Y. Akahama, M. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 6862.
- [22] H. Kawamura Y. Akahama, M. Kobayashi, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 20.
- [23] S. Carlson J. Haines J.-M. Leger U. Häussermann, P. Berastegui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4624.
- [24] H. Beck D. Becker, *Z. Kristallogr.* **2004**, 219, 348.
- [25] I. Loa K. Syassen M. Hanfland und Y.-L. Mathis X. Wang, F. Zhang, *Phys. Status Solidi B* **2004**, 241, 3168.
- [26] W. Johannes, *N. Jb. Miner. MH* **1973**, 7-8, 337.
- [27] A. van Valkenburg E. N. Bunting C. E. Weir, E. R. Lippincott, *J. Res. Nat. Bur. Stand. A* **1959**, 63, 55.
- [28] P. M. Bell H. K. Mao, *Science* **1978**, 200, 1145.
- [29] J. D. Barnett G. J. Piermarini, S. Block, *J. Appl. Phys.* **1973**, 44, 5377.
- [30] L. H. Jones R. L. Mills L. A. Schwalbe D. Schiferl R. LeSar, S. A. Ekberg, *Solid State Comm.* **1979**, 32, 131.
- [31] J. C. Bronson L. C. Schmidt R. L. Mills, D. H. Liebenberg, *Rev. Sci. Instrum.* **1980**, 51, 891.
- [32] J. D. Barnett S. Block R. A. Forman, G. J. Piermarini, *Science* **1972**, 176, 284.
- [33] J. D. Barnett R. A. Forman G. J. Piermarini, S. Block, *J. Appl. Phys.* **1975**, 46, 2774.
- [34] Software-paket STOE WinXPOW, Firma Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, Deutschland. **1999**.
- [35] JCDPS-ICDD, USA, PCPDFWIN 1.22; www.icdd.com.,.
- [36] Aida 4.06, raytest GmbH, Straubenhardt, Deutschland. **2005**.

- [37] M. Hanfland A. N. Fitch D. Häusermann A. P. Hammersley, S. O. Svensson, *High Pressure Res.* **1996**, *14*, 235–248.
- [38] H. M. Rietveld, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 151.
- [39] H. M. Rietveld, *J. appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65.
- [40] J. L. Fourquet A. LeBail, H. Duroy, *Mat. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447.
- [41] G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 357.
- [42] J. Rodríguez-Carvajal, *Commission on Powder Diffraction Newsletter* **2001**, *26*, 12–19.
- [43] R. B. Von Dreele C. Larson Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **2000**.
- [44] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, *34*, 210–221.
- [45] Diamond - Visual Crystal Structure Information System, Version 3.1a, Crystal Impact GbR, Bonn. K. Brandenburg **1997-2005**.
- [46] H. Lueken, *Magnetochemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig **1999**.
- [47] J. D. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 789–794.
- [48] J. Galy K. Ståhl, J. P. Legros, *Z. Kristallogr.* **1992**, *202*, 99–107.
- [49] R. Lauck K. Syassen I. Loa P. Bouvier A. Grzechnik, L. Farina, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 184–191.
- [50] C. B. Alcock V. P. Itkin, *J. Phase Equil.* **1996**, *17*, 533–538.
- [51] V. V. Pechkovskii V. N. Makatun, *Russ. J. Phys. Chem.* **1970**, *44*, 1522.
- [52] Endeavour, Version 1.4, Crystal Impact GbR, Bonn. H. Putz K. Brandenburg **2000-2006**.
- [53] R. Hoppe, *Z. Kristallogr.* **1979**, *150*, 23–52.
- [54] R. Hoppe, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 7.
- [55] R. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 25.
- [56] W. Smith A. Anderson, A. Sanders, *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 403–406.
- [57] R. M. Bozorth, *J. Am. Chem Soc.* **1923**, *45*, 1621.

- [58] C. Svensson, *Acta Crystallogr. B* **1975**, *31*, 2016.
- [59] C. Svensson, *Acta Crystallogr. B* **1974**, *30*, 458.
- [60] H. Manohar P. S. Gopalakrishnan, *J. Solid State Chem.* **1975**, *15*, 61.
- [61] R. Roy W. B. White, F. Dache, *Z. Kristallogr.* **1967**, *125*, 450.
- [62] F. Fenwick J. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 2125.
- [63] S. B. Hendricks M. J. Burger, *J. Chem. Phys.* **1937**, *5*, 600.
- [64] H. Debray, *J. Prakt. Chem.* **1866**, *98*, 151.
- [65] S. Andersson M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. A* **1977**, *33*, 914.
- [66] H. Pätzold und H. Strunz W. Gründer, *Neues Jahrb. Min.* **1962**, *5*, 93.
- [67] K. Dählström, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *239*, 57.
- [68] A. C. Skapski D. Rogers, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 400–401.
- [69] G. Thornton, *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 1271–1273.
- [70] M. A. Monge I. Rasines C. Ruiz Valero J. Amador, E. Gutierrez Puebla, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1367–1370.
- [71] L. Zefiro A. Palenzona R. Basso, G. Lucchetti, *Eur. J. Mineral.* **1999**, *11*, 95–100.
- [72] J. F. Brazdil M. Mehicic R. K. Grasselli R. G. Teller, M. R. Antonio, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3370–3375.
- [73] F. D. Murnaghan, *Am. J. Math.* **1937**, *59*, 235–260.
- [74] Eos-fit v.5.2, www-freeware. R. J. Angel **2001-2003**.
- [75] Nonlinear least squares regression (curve fitter). John C. Pezzullo **2005**.
- [76] J. R. Smith J. H. Rose P. Vinet, J. Ferrante, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1986**, *19*, L467–L473.
- [77] T. Kikegawa O. Shimomura K. Kusaba, Y. Syono, *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, *59*, 945.
- [78] P. Rajiv M. Hanfland A. Grzechnik M. Jansen B. Hinrichsen, R. E. Dinnebier, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, S1021.
- [79] A. C. Skapski E. T. Keve, *J. Solid State Chem.* **1973**, *8*, 159–165.

- [80] U. Croatto, *Gazz. Chim. Ital.* **1944**, 74, 20.
- [81] R. Fricke F. Hund, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1949**, 258, 198.
- [82] J. E. Castle E. L. Muetterties, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 18, 148.
- [83] B. Aurivillius, *Acta Chem. Scand.* **1955**, 9, 1206.
- [84] N. Norman A. K. Cheetham, *Acta Chem. Scand. A* **1974**, 28, 55.
- [85] M. Martinez-Ripoll O. Greis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 436, 105.
- [86] W. A. McCollum A. J. Darnell, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 1327.
- [87] F. V. Kalinchenko A. V. Novoselova E. I. Ardashnikova, M. P. Borzenkova, *Zh. Neorg. Khimii* **1981**, 26, 1727.
- [88] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751.
- [89] T. Bergman, *De Arsenico. Altenburg 1777 (nach Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 17. Verlag Chemie, Weinheim 1952).*
- [90] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 326.
- [91] M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 314.
- [92] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 441, 5.
- [93] M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 10.
- [94] M. Jansen S. Dreher U. Bismayer, E. Salje, *J. Phys. C* **1986**, 19, 4537.
- [95] M. Jansen S. Dreher U. Bismayer, E. Salje, *Z. Kristallogr.* **1986**, 174, 18.
- [96] E. Salje S. A. T. Redfern, *J. Phys. C* **1988**, 21, 277.
- [97] S. A. T. Redfern W. W. Schmahl, *J. Phys. C* **1988**, 21, 3719.
- [98] A. Garcia J. A. Valgoma, J. M. Perez-Mato, *Ferroelectrics* **2000**, 237, 377.
- [99] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 2*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart **1978**.
- [100] J. Galy R. Enjalbert, *Acta Crystallogr. C* **1986**, 42, 1467.
- [101] J. P. Doumerc M. Pouchard P. Hagenmuller J. M. Cocciantelli, P. Gravereau, *J. Solid State Chem.* **1991**, 93, 497.

- [102] P.-E. Werner I. P. Zibrov V. P. Filonenko, M. Sundberg, *Acta Crystallogr. B* **2004**, *60*, 375.
- [103] I. P. Zibrov V. P. Filonenko, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 953.
- [104] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 141.
- [105] M. Jansen, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 539.
- [106] T. S. Ecriv, *Mineralogy and Petrology* **1991**, *43*, 217.
- [107] M. Sundberg P.-E. Werner I. P. Zibrov, V. P. Filonenko, *Acta Crystallogr. B* **2000**, *56*, 659.
- [108] A. Grzechnik, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2505.
- [109] C. Roetti M. Causa-N. M. Harrison R. Orlando C. M. Zizovich-Wilson V. R. Saunders, R. Dovesi University of Torino, Italy, , **2003**.
- [110] M. Jansen Z. Cancarevic, J. C. Schön, *Mat. Sci. Forum* **2004**, *453*, 71.
- [111] M. Jansen J. C. Schön, Z. Cancarevic, *Chem. Phys.* **2004**, *121*, 2289.
- [112] A. Hannemann M. Jansen R. Hundt, J. C. Schön, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 413.
- [113] J. C. Schön M. Jansen A. Hannemann, R. Hundt, *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 922.
- [114] P. Alemany E. Ruiz, M. Llunell, *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*, 400.
- [115] C. Freyria-Fava M. Prencipe-V. R. Saunders R. Dovesi, C. Roetti, *Chem. Phys.* **1991**, *156*, 11.
- [116] W. Arakawa T. Suzuki, S. Saito, *J. Non-Cryst. Solids* **1977**, *24*, 355.
- [117] Y. Syono-T. Kikegawa K. Kusaba, E. Ohshima, *J. Cryst. Growth* **2001**, *229*, 467.
- [118] H.G. Drickamer S. Minomura, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 3043.
- [119] A. S. Fedjukov-Y. G. Zainulin V. L. Volkov, B. G. Golovkin, *Inorg. Mater.* **1988**, *24*, 1568.
- [120] U. Schwarz K. Syassen M. Hanfland R. Kremer I. Loa, A. Grzechnik, *J. Alloys Compd.* **2001**, *317-318*, 103.
- [121] W. Morawietz E. Zintl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *226*, 372.

- [122] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 410.
- [123] M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 376.
- [124] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 435, 13.
- [125] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 567.
- [126] M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 534.
- [127] B. Wolf M. Jansen, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1983**, 497, 65.
- [128] B. Wolf M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 502, 153.
- [129] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 762.
- [130] M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 698.
- [131] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 491, 175.
- [132] M. Jansen T. Bremm, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 1031.
- [133] M. Jansen T. Bremm, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 49.
- [134] M. Jansen T. Bremm, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608, 56.
- [135] M. Jansen J. Arlt, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 943.
- [136] M. Jansen B. Albert, J. Arlt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 607, 13.
- [137] M. Jansen H. Haas, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2033.
- [138] M. Jansen H. Haas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1910.
- [139] M. Jansen H. Haas, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1174.
- [140] M. Jansen H. Haas, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4533.
- [141] M. Jansen H. Haas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4362.
- [142] M. Jansen H. Haas, *Z. Anorg. allg. Chem.* **2001**, 627, 755.
- [143] M. Jansen H. Haas, *Z. Anorg. allg. Chem.* **2001**, 627, 1313.
- [144] M. Jansen H. Putz, J. C. Schön, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 864.
- [145] D. W. J. Cruickshank A. Kalman, J. S. Stephens, *Acta Crystallogr. B* **1970**, 26, 436.

- [146] D. W. J. Cruickshank A. Kalman, J. S. Stephens, *Acta Crystallogr. B* **1970**, 26, 1451.
- [147] P. Hartmann, *Z. Kristallogr.* **1989**, 187, 139.
- [148] Y. Shiozaki I. Takahashi, A. Onodera, *Acta Crystallogr. C* **1987**, 43, 179.
- [149] A. arnaiz F. J. Zuniga, T. Breczewski, *Acta crystaollgr. C* **1991**, 47, 638.
- [150] G. Brauer E. Zintl, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1935**, 41, 297.
- [151] M. Jansen D. M. Wienich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 101.
- [152] S. Z. Sasvari S. V. Naray-Szabo, *Z. Kristallogr.* **1938**, 99, 27.
- [153] H. Schilder H. Lueken M. Jansen K. M. Mogare, W. Klein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *in press*.
- [154] R. Hoppe T. Wissler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 584, 105.
- [155] J. V. Tillack F. Kuhnen H. Wöhrle H. Baumann H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 281.
- [156] K. Peters H.G. von Schnering, W.Mmay, *Z. Kristallogr.* **1993**, 208, 368.
- [157] A. J. Edwards, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3714.
- [158] E. Thilo K. H. Jost, H. Worzala, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 808.
- [159] H. Worzala, *Acta Crystallogr. B* **1968**, 24, 987.
- [160] P. G. Jones E. Schwarzmam G. M. Sheldrick D. Bodenstein, A. Brehm, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 138.
- [161] L. Finger R. E. Dinnebier, *Z. Kristallogr. Supplement* **1998**, 15, 148.
- [162] N. Shankland W. I. F. David, K. Shankland, *Chem. Commun.* **1998**, 8, 931.
- [163] R. Hoppe J. Koehler, A. Simon, *Z. Anorg. allg. Chem.* **1989**, 575, 55.
- [164] K. Seppelt S. Haupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 729.
- [165] F. Pertlik, *Monatsh. Chem.* **1978**, 110, 387.
- [166] G. M. Sheldrick E. Schwarzmam P. G. Jones, W. Beesk, *Acta Crystallogr. B* **1982**, 36, 439.
- [167] R. Maiitlando N. Bartlett, *Acta Crystallogr.* **1958**, 11, 747–748.

- [168] R. Hoppe D. Paus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 431, 207–216.
- [169] B. G. Müller, *Naturwissenschaften* **1979**, 66, 519.
- [170] B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* **1982**, 20, 291.
- [171] W. X. Li Z. M. Fu, *Sci. China A* **1996**, 39, 981.
- [172] J. E. Greeden A. M. Nakua, *J. Solid State Chem.* **1995**, 118, 402.
- [173] F. J. Ramírez S. Bruque E. R. Losilla, M. A. G. Aranda, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 12975.
- [174] M. Weil, *Z. Naturforsch. B* **2000**, 55, 699.
- [175] M. Weil, *Acta Crystallogr. E* **2001**, 57, i22.
- [176] A. Magneli, *Ark. Chem. Min. Geol. B* **1941**, 15, 1.
- [177] J. A. A. Ketelaar, *Z. Kristallogr.* **1935**, 90, 237.
- [178] S. I. Troyanov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* **1992**, 37, 266.
- [179] H. Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gr. II, Bd. 2*, Springer, Berlin **1966**.



## A Anhang

### A.1 Tabelle der Quadrate beobachteter ( $F_o^2$ ) und berechneter ( $F_c^2$ ) Strukturfaktoren für $\beta$ -SeO<sub>2</sub>

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
1	0	0	17,486	5,0722	-0,002	0,269	0,150	0,00
0	1	0	19,860	4,4704	2553,092	2422,242	0,135	20,07
0	1	1	23,134	3,8441	2278,838	2186,826	0,131	28,21
0	0	2	23,624	3,7655	9795,122	8939,681	0,131	58,93
1	1	0	26,572	3,3537	2688,909	2631,909	0,122	27,18
1	1	1	29,139	3,0637	5797,605	6133,916	0,122	100,00
1	0	2	29,536	3,0234	7480,519	7082,259	0,122	64,76
0	1	2	31,043	2,8799	2710,299	2528,245	0,118	22,14
2	0	0	35,379	2,5361	10224,873	11136,906	0,118	34,09
1	1	2	35,841	2,5044	1779,903	1820,328	0,118	23,68
0	2	0	40,333	2,2352	4496,827	4138,758	0,118	13,06
2	1	0	40,892	2,2059	206,714	277,489	0,118	0,98
0	1	3	41,225	2,1888	2226,518	2541,850	0,118	11,55
0	2	1	42,152	2,1428	551,799	569,523	0,122	2,68
2	1	1	42,692	2,1169	2629,309	2458,624	0,122	28,78
2	0	2	42,978	2,1035	4475,648	4360,396	0,122	23,52
1	2	0	44,261	2,0454	1594,103	1613,356	0,122	7,87
1	1	3	45,090	2,0097	1178,510	1170,406	0,122	11,68
1	2	1	45,954	1,9739	3027,244	2973,235	0,122	29,62
0	2	2	47,267	1,9221	1585,311	1546,833	0,122	7,28
2	1	2	47,761	1,9033	448,369	483,216	0,122	3,90
0	0	4	48,316	1,8827	235,309	102,847	0,122	0,58
1	2	2	50,769	1,7973	2436,899	2535,277	0,122	21,05
1	0	4	51,765	1,7651	8953,494	9617,821	0,122	37,63
0	1	4	52,726	1,7351	2061,443	1910,871	0,126	8,72
3	0	0	54,221	1,6907	148,251	0,246	0,126	0,32
2	2	0	54,707	1,6769	2092,786	1958,140	0,126	8,32
0	2	3	54,974	1,6693	1033,925	1061,197	0,131	3,91
2	1	3	55,418	1,6570	4833,269	5016,184	0,131	37,54
1	1	4	55,979	1,6417	719,836	797,836	0,131	5,43
2	2	1	56,163	1,6368	2629,293	2668,444	0,131	20,40
1	2	3	58,142	1,5857	1771,156	1894,300	0,131	13,00
3	1	0	58,314	1,5814	1465,404	1285,481	0,131	5,50
3	1	1	59,713	1,5477	3941,371	3710,131	0,131	28,17
3	0	2	59,937	1,5424	3840,631	3732,444	0,131	13,81
2	2	2	60,393	1,5318	1625,000	1681,848	0,131	11,49
2	0	4	61,283	1,5117	653,437	573,090	0,131	2,52
0	3	0	62,268	1,4901	1644,617	1171,905	0,131	2,94
0	3	1	63,615	1,4618	5298,416	4820,836	0,131	18,04
3	1	2	63,797	1,4580	1150,543	1005,802	0,131	7,85
0	2	4	64,694	1,4400	1287,535	1320,518	0,140	4,18
2	1	4	65,096	1,4320	813,397	739,247	0,140	5,35
1	3	0	65,216	1,4297	1106,726	1007,621	0,140	3,70
0	1	5	65,337	1,4273	4503,479	4316,068	0,140	14,90
1	3	1	66,530	1,4046	733,930	615,609	0,140	4,75
2	2	3	67,082	1,3944	2482,643	2543,668	0,140	16,31
0	3	2	67,565	1,3856	1347,636	1336,499	0,140	4,43
1	2	4	67,584	1,3852	1623,804	1607,615	0,140	10,41
1	1	5	68,213	1,3740	1112,392	974,153	0,140	7,20
3	2	0	69,690	1,3484	1171,750	1143,721	0,140	3,57
3	1	3	70,310	1,3380	811,808	707,803	0,140	5,05
1	3	2	70,397	1,3366	850,248	795,648	0,140	5,31
3	2	1	70,963	1,3273	1999,146	1861,302	0,140	12,45
2	3	0	73,691	1,2848	215,044	87,910	0,149	0,63
0	3	3	73,919	1,2814	1099,991	825,533	0,149	3,37
3	2	2	74,728	1,2695	1633,438	1585,807	0,149	9,76
4	0	0	74,827	1,2681	10087,380	9068,981	0,149	15,36
2	3	1	74,936	1,2665	4775,588	4464,391	0,149	28,64
3	0	4	75,532	1,2580	6581,782	6075,987	0,149	19,56
0	0	6	75,730	1,2552	4434,262	4047,409	0,149	6,68
2	2	4	75,940	1,2522	1553,913	1491,156	0,149	9,16
0	2	5	76,165	1,2491	1387,421	1313,363	0,149	4,08
2	1	5	76,540	1,2439	3510,511	3614,439	0,149	20,55
1	3	3	76,651	1,2423	4448,468	4339,964	0,149	26,28
4	1	0	78,325	1,2199	882,278	759,763	0,149	2,59
1	0	6	78,442	1,2184	2889,269	2716,014	0,149	8,41

h	k	l	2 $\theta$	d (Å)	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
2	3	2	78,632	1,2159	208,535	191,235	0,149	1,12
1	2	5	78,872	1,2128	1003,745	991,755	0,149	5,67
3	1	4	79,021	1,2109	573,347	543,532	0,149	3,28
0	1	6	79,216	1,2084	1110,707	988,218	0,149	3,28
4	1	1	79,547	1,2042	790,595	704,615	0,158	4,61
4	0	2	79,744	1,2017	3265,877	2891,102	0,158	9,52
3	2	3	80,864	1,1879	1188,258	1309,967	0,158	6,73
1	1	6	81,895	1,1755	521,318	470,518	0,158	2,94
0	3	4	82,500	1,1684	921,231	1109,602	0,158	2,68
4	1	2	83,185	1,1605	782,008	834,633	0,158	4,49
2	3	3	84,693	1,1437	551,460	574,222	0,158	3,12
1	3	4	85,158	1,1386	342,278	400,147	0,158	1,88
2	0	6	86,446	1,1249	1522,985	1649,225	0,168	4,18
2	2	5	86,869	1,1205	1482,207	1783,213	0,168	8,54
3	3	0	87,124	1,1179	604,461	644,202	0,168	1,72
0	4	0	87,155	1,1176	48,535	52,521	0,168	0,08
3	3	1	88,323	1,1058	444,081	434,713	0,168	2,50
0	4	1	88,354	1,1055	54,247	52,425	0,168	0,17
4	2	0	88,613	1,1029	1416,032	1476,933	0,168	4,11
4	1	3	89,195	1,0972	1553,461	1505,323	0,168	8,53
3	2	4	89,295	1,0963	1060,300	1079,882	0,168	6,07
0	2	6	89,487	1,0944	1394,973	1552,586	0,168	4,03
1	4	0	89,799	1,0914	3388,302	3182,519	0,168	9,54
4	2	1	89,812	1,0913	490,642	462,503	0,168	2,63
2	1	6	89,851	1,0909	706,118	666,122	0,168	4,10
3	1	5	89,877	1,0907	712,413	671,106	0,168	4,16
1	4	1	90,997	1,0801	54,116	17,172	0,168	0,33
3	3	2	91,920	1,0717	514,359	523,108	0,179	2,98
0	4	2	91,952	1,0714	2651,272	2700,650	0,179	7,77
1	2	6	92,130	1,0698	769,616	756,900	0,179	4,36
2	3	4	93,094	1,0612	360,505	346,424	0,179	2,05
0	3	5	93,313	1,0593	427,540	394,864	0,179	1,25
4	2	2	93,410	1,0585	868,738	771,810	0,179	5,02
4	0	4	94,189	1,0518	33,171	26,426	0,179	0,11
1	4	2	94,599	1,0483	2100,378	1969,078	0,179	12,39
0	1	7	94,870	1,0460	720,946	644,761	0,179	2,18
1	3	5	95,964	1,0369	2285,935	2344,092	0,179	13,44
1	1	7	97,529	1,0244	2246,626	2204,996	0,189	13,48
4	1	4	97,609	1,0238	799,087	768,886	0,189	4,96
2	4	0	97,750	1,0227	32,780	32,414	0,189	0,11
3	3	3	97,939	1,0212	2795,989	3005,756	0,189	17,00
0	4	3	97,971	1,0210	59,873	63,875	0,189	0,20
2	4	1	98,962	1,0134	27,483	12,806	0,189	0,19
5	0	0	98,823	1,0144	2,555	1,286	0,189	0,00
4	2	3	99,445	1,0098	625,770	600,951	0,189	3,74
3	0	6	99,708	1,0078	1790,421	1922,601	0,189	5,50
2	2	6	100,110	1,0048	983,977	965,673	0,189	6,12
3	2	5	100,137	1,0046	764,064	738,624	0,189	4,66
1	4	3	100,649	1,0009	6,925	3,715	0,189	0,05
5	1	0	102,284	0,9893	696,386	611,653	0,200	2,27
2	4	2	102,624	0,9869	1343,329	1314,995	0,200	8,43
3	1	6	103,180	0,9831	332,022	343,281	0,200	2,08
5	1	1	103,514	0,9809	2025,059	1797,208	0,200	13,10
5	0	2	103,714	0,9795	1962,908	1834,418	0,200	6,44
2	3	5	104,021	0,9775	450,201	447,702	0,200	2,95
0	2	7	105,250	0,9694	1174,502	1090,778	0,211	3,99
2	1	7	105,628	0,9670	161,219	139,168	0,211	1,02
4	3	0	105,824	0,9657	544,843	516,060	0,211	1,88
3	3	4	106,534	0,9612	272,045	282,499	0,211	1,81
0	4	4	106,566	0,9610	3160,981	3314,576	0,211	10,66
0	3	6	106,734	0,9600	520,626	575,451	0,211	1,81
4	3	1	107,074	0,9579	2234,075	2302,680	0,211	15,30
5	1	2	107,245	0,9568	502,480	502,197	0,211	3,48
1	2	7	108,008	0,9522	641,494	651,203	0,211	4,37
4	2	4	108,092	0,9517	661,573	684,651	0,211	4,50
4	1	5	108,706	0,9480	2135,358	2080,671	0,211	15,11
2	4	3	108,854	0,9471	3,043	3,105	0,211	0,03
1	4	4	109,344	0,9442	38,685	42,015	0,222	0,32
1	3	6	109,515	0,9432	287,697	274,884	0,222	2,02
0	0	8	109,838	0,9414	2730,527	2681,407	0,222	4,85
4	3	2	110,877	0,9354	690,073	593,644	0,222	5,27
3	4	0	111,436	0,9323	2574,538	2305,047	0,222	9,42
1	0	8	112,673	0,9256	35,905	26,181	0,234	0,16
3	4	1	112,730	0,9253	12,347	10,452	0,234	0,10
5	2	0	113,010	0,9238	686,840	591,062	0,234	2,60
0	1	8	113,499	0,9212	383,442	403,976	0,234	1,47
5	1	3	113,644	0,9204	369,961	371,239	0,234	2,86

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
3	2	6	113,962	0,9187	565,741	560,327	0,234	4,31
5	2	1	114,319	0,9169	889,124	857,903	0,234	7,06
1	1	8	116,414	0,9063	383,180	362,519	0,246	3,14
2	2	7	116,584	0,9055	966,548	956,409	0,246	8,09
3	4	2	116,689	0,9050	1462,051	1416,269	0,246	12,08
4	3	3	117,450	0,9013	374,473	404,175	0,246	3,15
2	4	4	118,008	0,8987	2123,818	2165,926	0,246	17,60
2	3	6	118,191	0,8978	356,759	370,077	0,246	3,09
3	3	5	118,221	0,8977	1643,637	1705,293	0,246	13,88
0	4	5	118,256	0,8975	36,993	38,617	0,246	0,17
5	2	2	118,331	0,8972	750,010	786,284	0,246	6,45
0	5	0	118,996	0,8941	337,513	366,715	0,258	0,71
5	0	4	119,218	0,8931	3206,281	3113,911	0,258	14,15
4	0	6	119,438	0,8921	1940,170	1943,380	0,258	8,72
4	2	5	119,923	0,8899	706,809	677,571	0,258	6,31
3	1	7	119,999	0,8895	1681,500	1619,204	0,258	14,96
0	5	1	120,376	0,8878	1434,436	1419,988	0,258	6,41
1	4	5	121,301	0,8838	2,421	2,050	0,258	0,02
2	0	8	121,590	0,8825	2310,465	2423,825	0,258	10,53
1	5	0	122,064	0,8805	568,214	472,191	0,271	2,75
5	1	4	123,196	0,8758	328,867	299,879	0,271	3,17
4	1	6	123,425	0,8748	489,410	488,080	0,271	4,86
1	5	1	123,490	0,8745	261,622	266,162	0,271	2,50
3	4	3	123,624	0,8740	2,602	2,688	0,271	0,03
0	3	7	124,049	0,8723	1681,521	1684,351	0,271	8,25
0	5	2	124,641	0,8699	332,385	322,455	0,284	1,64
0	2	8	125,229	0,8676	474,914	465,540	0,284	2,37
5	2	3	125,392	0,8669	692,932	654,194	0,284	7,09
2	1	8	125,676	0,8658	407,514	405,081	0,284	4,27
1	3	7	127,302	0,8596	423,996	443,246	0,297	4,66
4	3	4	127,402	0,8593	500,297	538,179	0,297	5,58
1	5	2	127,919	0,8574	399,630	410,363	0,297	4,37
1	2	8	128,533	0,8551	767,601	774,544	0,297	8,61

## A.2 Tabelle der Quadrate beobachteter ( $F_o^2$ ) und berechneter ( $F_c^2$ ) Strukturfaktoren für $\gamma$ -SeO<sub>2</sub>

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
0	0	2	11,821	7,4836	19,327	11,761	0,266	0,12
1	0	0	17,479	5,0710	196,298	0,003	0,206	0,58
0	1	0	19,792	4,4832	339,128	292,951	0,195	0,76
0	1	1	20,670	4,2946	3373,925	3463,544	0,195	13,74
1	0	2	21,151	4,1980	25,338	13,897	0,195	0,10
0	1	2	23,113	3,8459	8814,623	8540,261	0,179	29,04
0	0	4	23,764	3,7418	36317,730	36240,010	0,179	56,58
1	1	0	26,521	3,3588	567,332	311,365	0,179	1,47
0	1	3	26,716	3,3346	6892,122	6293,443	0,179	17,23
1	1	1	27,193	3,2773	6152,829	5866,387	0,179	29,57
1	1	2	29,122	3,0643	24195,902	23949,736	0,179	100,00
1	0	4	29,651	3,0109	26563,283	26464,498	0,179	53,75
0	1	4	31,112	2,8727	807,073	330,399	0,179	1,56
1	1	3	32,103	2,7862	4069,071	4077,592	0,179	14,24
2	0	0	35,376	2,5355	43012,720	41919,350	0,179	30,81
1	1	4	35,903	2,4995	170,419	167,337	0,184	0,47
0	0	6	35,977	2,4945	156,048	155,091	0,184	0,11
0	1	5	36,053	2,4895	3892,805	3965,842	0,184	5,49
2	0	2	37,423	2,4014	-0,324	23,202	0,184	0,00
0	2	0	40,202	2,2416	14586,270	13287,628	0,184	8,40
1	0	6	40,262	2,2384	48,408	45,587	0,184	0,06
1	1	5	40,330	2,2347	3400,345	3277,540	0,184	7,66
0	2	1	40,670	2,2169	1535,579	1573,541	0,184	1,60
2	1	0	40,859	2,2070	17,415	17,405	0,184	0,02
2	1	1	41,321	2,1834	386,409	381,134	0,184	0,76
0	1	6	41,392	2,1798	8328,931	8563,802	0,184	8,41
0	2	2	42,048	2,1473	140,182	158,155	0,184	0,12
2	1	2	42,682	2,1169	8975,193	8651,355	0,184	18,66
2	0	4	43,063	2,0990	16433,916	15812,091	0,184	16,25
1	2	0	44,141	2,0502	5807,803	5621,544	0,184	5,36
0	2	3	44,267	2,0447	2009,900	2033,146	0,184	1,77
1	2	1	44,575	2,0312	5840,650	5862,893	0,184	10,95
2	1	3	44,876	2,0183	1361,404	1340,787	0,184	2,39

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_1^2$	$F_2^2$	FWHM	i100
1	1	6	45,247	2,0026	4453,209	4636,357	0,184	8,02
1	2	2	45,858	1,9773	999,386	955,844	0,189	1,79
0	1	7	47,052	1,9299	3569,604	3964,586	0,189	3,01
0	2	4	47,233	1,9229	4809,283	4825,823	0,189	3,91
2	1	4	47,813	1,9010	30,707	30,489	0,189	0,05
1	2	3	47,937	1,8963	2454,776	2409,353	0,189	4,03
0	0	8	48,630	1,8709	1074,433	517,532	0,189	0,46
1	1	7	50,566	1,8037	1815,738	1618,451	0,189	2,69
1	2	4	50,738	1,7980	8521,203	8178,810	0,189	12,58
0	2	5	50,851	1,7943	719,960	700,264	0,189	0,49
2	0	6	51,344	1,7782	9,636	9,296	0,189	0,01
2	1	5	51,400	1,7764	970,242	911,286	0,189	1,36
1	0	8	52,065	1,7553	33163,582	32784,270	0,194	23,27
0	1	8	52,996	1,7266	285,657	189,287	0,194	0,20
1	2	5	54,184	1,6915	5876,865	5741,511	0,200	7,67
3	0	0	54,224	1,6903	5,369	5,275	0,200	0,00
2	2	0	54,607	1,6794	5704,630	5395,162	0,200	3,67
2	2	1	54,979	1,6689	4597,377	4536,524	0,200	5,91
0	2	6	55,036	1,6673	200,594	200,306	0,200	0,12
2	1	6	55,556	1,6529	17125,252	17004,111	0,200	21,39
3	0	2	55,707	1,6488	0,366	0,363	0,200	0,00
2	2	2	56,083	1,6386	1281,106	1229,632	0,200	1,61
1	1	8	56,240	1,6344	92,771	79,780	0,200	0,11
2	2	3	57,893	1,5916	5443,575	5340,090	0,200	6,37
1	2	6	58,203	1,5839	558,899	559,389	0,200	0,64
3	1	0	58,293	1,5817	155,595	158,174	0,200	0,09
3	1	1	58,649	1,5729	2827,001	2701,180	0,200	3,25
0	1	9	59,215	1,5592	3256,486	3771,864	0,200	1,86
3	1	2	59,710	1,5475	13199,069	12641,415	0,205	14,47
0	2	7	59,722	1,5472	2330,522	2231,312	0,205	1,27
3	0	4	60,010	1,5405	13402,674	12879,815	0,205	7,38
2	1	7	60,216	1,5357	1620,130	1653,348	0,211	1,72
2	2	4	60,369	1,5322	5275,873	5502,701	0,211	5,70
3	1	3	61,452	1,5077	1964,527	1944,587	0,211	2,10
2	0	8	61,555	1,5054	2161,074	2274,691	0,211	1,25
0	0	10	61,952	1,4967	275,948	313,560	0,211	0,08
0	3	0	62,060	1,4944	764,034	827,237	0,211	0,21
1	1	9	62,247	1,4904	668,740	686,899	0,211	0,67
0	3	1	62,403	1,4870	1316,235	1349,179	0,211	0,67
1	2	7	62,739	1,4798	2277,605	2338,354	0,211	2,31
0	3	2	63,426	1,4655	14403,552	14792,105	0,211	7,23
2	2	5	63,465	1,4646	2873,329	2980,440	0,211	2,95
3	1	4	63,844	1,4569	71,429	64,549	0,211	0,07
0	2	8	64,866	1,4363	4306,934	4534,603	0,211	2,04
1	0	10	64,909	1,4355	17,108	17,936	0,211	0,01
1	3	0	65,014	1,4334	792,735	831,435	0,211	0,39
0	3	3	65,110	1,4315	5111,847	5382,231	0,211	2,51
2	1	8	65,337	1,4271	190,113	195,026	0,211	0,19
1	3	1	65,348	1,4269	1812,648	1853,310	0,211	1,73
0	1	10	65,722	1,4197	13039,127	14611,605	0,211	6,14
1	3	2	66,346	1,4078	1788,173	1775,931	0,222	1,65
3	0	6	66,802	1,3993	10,456	10,409	0,222	0,01
3	1	5	66,850	1,3985	1814,632	1798,100	0,222	1,68
2	2	6	67,141	1,3931	758,862	715,700	0,222	0,72
0	3	4	67,431	1,3878	1079,443	902,597	0,222	0,51
1	2	8	67,754	1,3820	4437,064	4478,580	0,222	4,03
1	3	3	67,993	1,3777	349,985	357,276	0,222	0,32
1	1	10	68,592	1,3671	2183,892	2392,494	0,222	1,95
3	2	0	69,608	1,3496	3840,365	3525,892	0,222	1,64
3	2	1	69,932	1,3442	3175,761	3098,613	0,222	2,78
1	3	4	70,267	1,3386	428,798	430,170	0,222	0,37
0	3	5	70,360	1,3370	383,762	380,877	0,222	0,17
3	1	6	70,436	1,3358	2704,532	2649,074	0,222	2,33
0	2	9	70,447	1,3356	1848,917	1807,449	0,222	0,77
3	2	2	70,898	1,3282	501,096	527,568	0,222	0,43
2	1	9	70,900	1,3282	1472,002	1548,096	0,222	1,25
2	2	7	71,361	1,3207	3303,341	3375,893	0,222	2,85
3	2	3	72,497	1,3028	1309,019	1284,168	0,234	1,09
0	1	11	72,547	1,3020	1587,878	1582,326	0,234	0,67
1	3	5	73,144	1,2929	3011,313	2986,931	0,234	2,48
1	2	9	73,230	1,2916	2228,696	2243,990	0,234	1,80
2	0	10	73,404	1,2889	41,947	39,143	0,234	0,02
2	3	0	73,504	1,2874	3,877	3,645	0,234	0,00
2	3	1	73,820	1,2827	1165,233	1122,112	0,234	0,96
0	3	6	73,869	1,2820	2348,295	2281,694	0,234	0,96
3	1	7	74,574	1,2716	999,780	989,547	0,234	0,80
3	2	4	74,711	1,2696	4809,206	4618,255	0,234	3,87

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_1^2$	$F_2^2$	FWHM	i100
2	3	2	74,766	1,2688	12826,128	12070,839	0,234	10,34
4	0	0	74,836	1,2678	31788,156	29321,828	0,234	6,50
1	1	11	75,299	1,2611	1583,820	1530,744	0,234	1,25
3	0	8	75,784	1,2542	20055,828	19009,887	0,234	7,92
4	0	2	76,090	1,2500	2,896	2,920	0,234	0,00
2	2	8	76,105	1,2498	4952,074	5002,318	0,234	3,88
0	0	12	76,283	1,2473	12042,009	12205,525	0,234	2,39
2	3	3	76,333	1,2466	1875,649	1886,998	0,234	1,44
0	2	10	76,466	1,2448	357,388	353,600	0,234	0,14
1	3	6	76,603	1,2429	11708,386	11806,049	0,234	9,16
2	1	10	76,905	1,2387	11452,800	12009,195	0,246	8,87
3	2	5	77,526	1,2304	3829,772	3463,486	0,246	2,96
0	3	7	77,938	1,2249	3219,402	2710,864	0,246	1,27
4	1	0	78,315	1,2199	243,294	170,237	0,246	0,10
2	3	4	78,510	1,2174	44,683	33,401	0,246	0,03
4	1	1	78,624	1,2159	1231,235	926,159	0,246	0,95
1	0	12	78,990	1,2112	8988,775	9198,788	0,246	3,38
1	2	10	79,171	1,2089	488,152	479,342	0,246	0,37
3	1	8	79,249	1,2079	65,425	62,970	0,246	0,05
4	1	2	79,552	1,2040	2452,162	2201,946	0,246	1,86
0	1	12	79,742	1,2016	115,604	101,176	0,246	0,04
4	0	4	79,815	1,2007	10837,563	9326,840	0,246	4,11
1	3	7	80,629	1,1906	822,441	849,664	0,246	0,60
3	2	6	80,925	1,1870	357,758	329,877	0,246	0,26
4	1	3	81,091	1,1850	1878,463	1652,981	0,246	1,41
2	3	5	81,285	1,1827	236,475	220,588	0,246	0,18
2	2	9	81,368	1,1817	3533,564	3317,990	0,246	2,66
1	1	12	82,419	1,1693	72,090	58,000	0,258	0,05
0	3	8	82,558	1,1676	916,449	820,019	0,258	0,35
0	2	11	82,947	1,1631	1011,521	813,301	0,258	0,37
4	1	4	83,236	1,1598	127,110	108,799	0,258	0,10
2	1	11	83,377	1,1582	1145,521	1043,760	0,258	0,84
3	1	9	84,463	1,1461	493,504	469,448	0,258	0,35
2	3	6	84,649	1,1440	1924,835	1876,790	0,258	1,39
3	2	7	84,901	1,1413	1541,709	1412,184	0,258	1,10
1	3	8	85,218	1,1379	175,524	160,164	0,258	0,13
1	2	11	85,605	1,1337	1544,232	1560,023	0,258	1,07
4	0	6	85,936	1,1302	90,091	77,899	0,271	0,03
4	1	5	85,980	1,1297	1279,695	1097,292	0,271	0,94
0	4	0	86,833	1,1208	4,907	5,412	0,271	0,00
3	0	10	86,854	1,1206	25,091	27,498	0,271	0,01
3	3	0	86,949	1,1196	486,587	548,733	0,271	0,17
2	0	12	86,989	1,1192	4028,758	4507,678	0,271	1,37
0	4	1	87,137	1,1177	136,305	149,474	0,271	0,05
2	2	10	87,166	1,1174	481,715	525,050	0,271	0,35
3	3	1	87,253	1,1165	1059,482	1131,714	0,271	0,74
0	1	13	87,384	1,1151	1287,074	1357,560	0,271	0,46
0	3	9	87,738	1,1115	1392,723	1325,766	0,271	0,50
0	4	2	88,048	1,1084	68,874	67,876	0,271	0,03
3	3	2	88,164	1,1073	1126,921	1098,461	0,271	0,78
4	2	0	88,544	1,1035	4171,742	3975,803	0,271	1,50
2	3	7	88,602	1,1029	702,501	665,622	0,271	0,47
4	2	1	88,848	1,1005	869,430	786,927	0,271	0,58
4	1	6	89,322	1,0959	4349,605	4106,246	0,271	2,93
3	2	8	89,461	1,0946	2806,042	2724,240	0,271	1,97
1	4	0	89,479	1,0944	7206,787	7023,198	0,271	2,48
0	4	3	89,566	1,0935	1407,478	1385,166	0,271	0,51
3	3	3	89,682	1,0924	234,261	231,531	0,271	0,17
4	2	2	89,758	1,0917	120,879	120,475	0,271	0,08
1	4	1	89,782	1,0915	1355,353	1356,879	0,271	0,93
0	2	12	89,946	1,0899	4177,893	4358,977	0,271	1,49
1	1	13	90,029	1,0891	335,764	350,885	0,284	0,23
3	1	10	90,238	1,0871	1345,109	1422,441	0,284	0,94
2	1	12	90,373	1,0859	202,152	224,747	0,284	0,15
1	3	9	90,383	1,0858	727,122	807,641	0,284	0,50
1	4	2	90,693	1,0829	111,193	147,242	0,284	0,08
4	2	3	91,276	1,0775	1105,698	1170,548	0,284	0,73
0	4	4	91,691	1,0737	4848,446	4913,800	0,284	1,70
3	3	4	91,807	1,0726	244,642	251,339	0,284	0,17
0	0	14	92,197	1,0691	53,360	57,069	0,284	0,01
1	4	3	92,211	1,0690	1060,745	1141,891	0,284	0,74
1	2	12	92,590	1,0656	1896,328	2287,083	0,284	1,27
2	3	8	93,157	1,0606	135,493	141,339	0,284	0,09
4	1	7	93,269	1,0596	1309,434	1319,788	0,284	0,92
4	2	4	93,402	1,0584	1942,910	1924,411	0,284	1,32
0	3	10	93,508	1,0575	1114,029	1120,071	0,284	0,39
2	2	11	93,543	1,0572	986,844	1002,476	0,284	0,71

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
1	4	4	94,339	1,0504	4053,370	4432,207	0,297	2,81
0	4	5	94,427	1,0496	1233,670	1348,051	0,297	0,44
4	0	8	94,442	1,0495	118,723	130,667	0,297	0,05
3	3	5	94,543	1,0486	1742,284	1883,687	0,297	1,22
3	2	9	94,625	1,0480	1369,139	1460,724	0,297	0,94
1	0	14	94,846	1,0461	25,265	26,521	0,297	0,01
0	1	14	95,588	1,0399	2021,885	2119,414	0,297	0,72
4	2	5	96,144	1,0354	361,962	370,753	0,297	0,24
1	3	10	96,161	1,0352	5598,935	5731,473	0,297	3,89
3	1	11	96,627	1,0315	972,624	982,046	0,297	0,68
1	4	5	97,084	1,0278	703,569	696,553	0,297	0,50
2	4	0	97,432	1,0251	85,074	80,002	0,311	0,03
0	2	13	97,555	1,0241	2508,261	2420,685	0,311	0,89
2	4	1	97,738	1,0227	36,027	35,374	0,311	0,03
0	4	6	97,785	1,0223	322,488	318,178	0,311	0,12
4	1	8	97,844	1,0219	101,867	100,643	0,311	0,07
3	3	6	97,902	1,0214	7320,852	7246,555	0,311	5,24
2	1	13	97,986	1,0208	855,707	855,450	0,311	0,61
1	1	14	98,252	1,0187	5798,443	5898,164	0,311	4,09
2	3	9	98,344	1,0180	852,855	835,012	0,311	0,61
2	4	2	98,658	1,0156	34,712	27,005	0,311	0,03
5	0	0	98,844	1,0142	7,964	5,871	0,311	0,00
4	2	6	99,514	1,0092	134,900	82,600	0,311	0,10
0	3	11	99,929	1,0061	584,529	470,475	0,311	0,22
5	0	2	100,074	1,0050	3,216	2,846	0,311	0,00
2	4	3	100,196	1,0041	517,589	488,497	0,311	0,37
1	2	13	100,231	1,0039	845,259	799,919	0,311	0,61
3	0	12	100,265	1,0036	6133,137	5803,293	0,311	2,22
3	2	10	100,445	1,0023	363,366	336,441	0,311	0,26
1	4	6	100,463	1,0022	52,174	48,094	0,311	0,04
2	2	12	100,581	1,0013	2554,125	2258,116	0,311	1,86
0	4	7	101,790	0,9927	2136,611	2288,827	0,324	0,79
3	3	7	101,908	0,9919	535,558	586,077	0,324	0,38
5	1	0	102,285	0,9892	102,278	104,094	0,324	0,04
2	4	4	102,362	0,9887	2832,239	2840,903	0,324	2,04
5	1	1	102,596	0,9871	1025,775	953,369	0,324	0,76
1	3	11	102,625	0,9869	1447,115	1335,995	0,324	1,06
2	0	14	102,880	0,9851	34,321	31,340	0,324	0,01
4	1	9	103,093	0,9836	1282,649	1228,531	0,324	0,97
5	1	2	103,531	0,9807	6026,089	5185,616	0,324	4,47
4	2	7	103,542	0,9806	1206,564	1034,686	0,324	0,90
3	1	12	103,723	0,9794	52,054	43,382	0,324	0,04
5	0	4	103,797	0,9789	5730,792	4801,296	0,324	2,16
2	3	10	104,227	0,9760	837,426	816,178	0,338	0,62
1	4	7	104,505	0,9742	12,010	12,164	0,338	0,01
0	1	15	104,536	0,9740	759,402	771,144	0,338	0,29
5	1	3	105,097	0,9703	748,303	718,367	0,338	0,57
2	4	5	105,175	0,9698	460,692	441,611	0,338	0,34
4	0	10	105,554	0,9674	127,345	121,308	0,338	0,05
4	3	0	105,652	0,9667	273,619	262,539	0,338	0,11
0	2	14	105,932	0,9650	259,463	243,411	0,338	0,10
4	3	1	105,968	0,9647	565,231	531,464	0,338	0,43
2	1	14	106,377	0,9622	434,996	427,096	0,338	0,30
0	4	8	106,486	0,9615	6676,639	6497,917	0,338	2,55
3	3	8	106,606	0,9607	104,112	100,583	0,338	0,08
4	3	2	106,917	0,9588	6114,285	5702,225	0,338	4,74
3	2	11	107,009	0,9582	1087,386	1015,710	0,353	0,82
0	3	12	107,113	0,9576	500,747	467,468	0,353	0,20
1	1	15	107,286	0,9565	920,452	867,211	0,353	0,70
5	1	4	107,309	0,9564	29,476	27,809	0,353	0,02
4	2	8	108,277	0,9505	1825,979	1809,277	0,353	1,39
2	2	13	108,425	0,9496	2528,386	2508,922	0,353	2,01
4	3	3	108,510	0,9491	1989,554	1953,970	0,353	1,60
2	4	6	108,665	0,9482	39,125	37,670	0,353	0,03
1	2	14	108,702	0,9480	135,081	129,677	0,353	0,10
4	1	10	109,098	0,9456	6219,758	5818,074	0,353	4,95
1	4	8	109,264	0,9446	30,684	27,211	0,353	0,03
1	3	12	109,901	0,9409	148,840	135,074	0,368	0,12
5	0	6	110,147	0,9395	6,558	5,746	0,368	0,00
5	1	5	110,194	0,9393	760,643	682,676	0,368	0,61
4	3	4	110,766	0,9360	281,469	292,780	0,368	0,24
0	0	16	110,865	0,9355	6834,629	6980,428	0,368	1,36
2	3	11	110,916	0,9352	108,015	108,753	0,368	0,09
3	4	0	111,104	0,9341	4927,855	4682,515	0,368	1,97
3	4	1	111,430	0,9323	948,166	874,660	0,368	0,76
3	1	13	111,695	0,9308	245,284	243,525	0,368	0,19
0	4	9	111,952	0,9294	793,295	864,169	0,368	0,32

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
3	3	9	112,077	0,9287	451,773	531,692	0,368	0,36
3	4	2	112,411	0,9269	81,572	105,296	0,375	0,07
2	4	7	112,886	0,9244	835,845	801,399	0,383	0,68
5	2	0	112,948	0,9240	1540,157	1452,177	0,383	0,63
5	2	1	113,278	0,9223	1385,444	1253,495	0,383	1,18
4	3	5	113,717	0,9200	176,251	160,505	0,383	0,16
1	0	16	113,722	0,9199	127,495	115,408	0,383	0,06
5	1	6	113,795	0,9196	1190,055	1066,547	0,383	1,02
4	2	9	113,807	0,9195	833,819	748,960	0,383	0,69
3	4	3	114,063	0,9182	798,401	736,270	0,383	0,68
3	2	12	114,479	0,9160	1486,359	1486,987	0,383	1,24
0	1	16	114,532	0,9157	11,236	11,219	0,383	0,01
5	2	2	114,273	0,9171	212,117	209,294	0,383	0,18
1	4	9	114,833	0,9142	55,420	54,302	0,383	0,05

### A.3 Tabelle der Quadrate beobachteter ( $F_o^2$ ) und berechneter ( $F_c^2$ ) Strukturfaktoren für $\gamma$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
1	1	0	2,239	6,3442	105,201	46,719	0,008	0,11
1	0	1	2,258	6,29124	250,252	93,768	0,008	0,26
2	0	0	2,44	5,82064	2086,551	9,535	0,008	0,93
0	1	1	2,671	5,31848	9328,842	9477,069	0,008	7,01
1	1	1	2,937	4,83753	3996,723	3483,105	0,008	4,97
2	1	0	3,079	4,61351	3532,428	3507,366	0,008	2
2	0	1	3,093	4,59303	191,959	309,086	0,008	0,11
2	1	1	3,619	3,92628	42,721	56,639	0,008	0,04
0	0	2	3,801	3,73859	7220,614	3721,75	0,008	1,34
0	2	0	3,756	3,78328	9054,913	7370,432	0,008	1,72
1	2	0	3,949	3,59804	10006,825	12110,528	0,008	3,48
1	0	2	3,992	3,55953	-21,115	235,028	0,008	0
3	1	0	4,115	3,45284	-6,159	351,365	0,011	0
3	0	1	4,126	3,44423	-1,529	153,947	0,011	0
0	2	1	4,209	3,37576	12731,063	12640,872	0,008	3,88
0	1	2	4,24	3,35178	2639,478	1634,515	0,008	0,79
1	2	1	4,383	3,24219	9522,178	9659,079	0,008	5,35
1	1	2	4,412	3,22093	5694,572	5907,383	0,008	3,15
2	2	0	4,48	3,1721	353086,8	350492,25	0,008	94,81
2	0	2	4,518	3,14562	378450,4	380988,2	0,008	100,01
3	1	1	4,533	3,13475	8424,899	8678,425	0,011	4,41
2	2	1	4,867	2,92018	21184,156	21271,479	0,011	9,63
4	0	0	4,883	2,91032	353438,5	366782,8	0,011	39,99
2	1	2	4,893	2,90462	12679,675	13172,365	0,011	5,7
4	1	0	5,232	2,71632	3139,04	2553,157	0,011	0,62
4	0	1	5,24	2,71212	19,725	14,122	0,011	0
3	2	0	5,247	2,70887	3041,866	2219,854	0,011	0,61
3	0	2	5,279	2,69233	2439,875	2413,892	0,011	0,47
0	2	2	5,345	2,65924	242181,59	248387,31	0,011	45,81
1	2	2	5,483	2,59246	20710,342	17959,471	0,011	7,38
4	1	1	5,567	2,55307	11096,931	10596,686	0,011	3,83
3	2	1	5,581	2,54689	9758,911	9791,025	0,011	3,37
3	1	2	5,604	2,53654	4512,985	4645,5	0,011	1,55
1	3	0	5,766	2,46499	2088,122	1920,512	0,011	0,34
1	0	3	5,832	2,43716	1103,754	682,087	0,011	0,17
2	2	2	5,877	2,41877	3071,093	3123,439	0,011	0,95
0	3	1	5,948	2,38988	1973,126	929,157	0,011	0,3
0	1	3	6,005	2,36727	501,814	544,416	0,011	0,08
1	3	1	6,072	2,34106	7307,753	6693,558	0,011	2,12
1	1	3	6,128	2,31979	5338,037	4147,839	0,011	1,52
2	3	0	6,142	2,31426	47,183	31,111	0,011	0,01
4	2	0	6,162	2,30676	4678,796	3746,602	0,012	0,67
4	0	2	6,19	2,29651	6150,563	5058,607	0,014	0,86
2	0	3	6,204	2,29118	253,758	184,353	0,011	0,04
5	1	0	6,388	2,22529	78,037	412,192	0,014	0,01
5	0	1	6,395	2,22298	140,969	755,787	0,014	0,02
2	3	1	6,43	2,21079	2020,771	2734,4	0,011	0,53
4	2	1	6,449	2,20425	11413,44	12570,242	0,014	2,96
4	1	2	6,469	2,19753	8165,046	7985,641	0,014	2,1
3	2	2	6,481	2,19358	12025,404	12822,496	0,011	3,08
2	1	3	6,483	2,19285	504,242	546,93	0,011	0,14
5	1	1	6,666	2,13284	11645,349	13078,326	0,014	2,84

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
3	3	0	6,723	2,11473	240,278	275,471	0,011	0,03
3	0	3	6,779	2,09708	1149,756	1171,601	0,011	0,14
0	3	2	6,8	2,09086	9222,427	10433,418	0,011	1,08
0	2	3	6,831	2,08133	13224,309	14769,556	0,011	1,53
1	3	2	6,909	2,05793	1566,581	1259,657	0,011	0,35
1	2	3	6,939	2,04884	9124,058	8472,615	0,011	2,04
3	3	1	6,987	2,03491	7621,78	6194,707	0,014	1,68
3	1	3	7,035	2,0209	8017,585	5703,192	0,014	1,74
5	2	0	7,171	1,98286	14235,851	12128,5	0,014	1,48
5	0	2	7,194	1,97634	727,308	808,03	0,014	0,08
2	3	2	7,226	1,96776	667,901	712,543	0,014	0,14
4	2	2	7,243	1,96314	265815,38	262067,72	0,014	54,41
2	2	3	7,255	1,95981	6872,217	6492,331	0,014	1,4
6	0	0	7,328	1,94021	53,059	95,814	0,017	0
5	2	1	7,419	1,91661	5673,765	5954,394	0,014	1,11
5	1	2	7,436	1,91219	5051,21	4884,264	0,014	0,98
4	3	0	7,46	1,90602	7945,216	5494,244	0,014	0,76
4	0	3	7,511	1,89306	1842,329	1460,886	0,014	0,17
0	4	0	7,517	1,89164	187874,89	166633,67	0,011	8,9
6	1	0	7,566	1,87941	10105,147	11543,804	0,017	0,95
6	0	1	7,571	1,87802	2129,171	2471,305	0,017	0,2
0	0	4	7,607	1,86929	267357,59	254578,08	0,011	12,39
1	4	0	7,616	1,86715	12636,138	10502,685	0,011	1,17
4	3	1	7,699	1,84695	1375,905	1615,958	0,014	0,26
1	0	4	7,704	1,84565	2787,355	3933,827	0,011	0,25
3	3	2	7,725	1,84067	4364,684	5337,719	0,014	0,79
4	1	3	7,743	1,83646	568,733	650,537	0,014	0,1
3	2	3	7,753	1,83415	6008,824	6722,521	0,014	1,08
0	4	1	7,754	1,83386	23848,779	26739,959	0,011	2,14
6	1	1	7,802	1,82271	411,329	338,484	0,017	0,07
0	1	4	7,836	1,81474	39365,29	34023,777	0,011	3,43
1	4	1	7,85	1,81152	39651,31	37119,03	0,014	6,91
2	4	0	7,905	1,79902	13199,63	13838,895	0,011	1,13
1	1	4	7,931	1,79308	15982,191	16256,902	0,014	2,73
2	0	4	7,99	1,77977	573,923	548,227	0,011	0,05
0	3	3	8,021	1,77283	2924,774	2836,839	0,014	0,24
1	3	3	8,114	1,75262	7422	7570,12	0,014	1,22
5	2	2	8,118	1,75173	7882,193	7933,262	0,014	1,28
2	4	1	8,13	1,7491	20650,107	20196,564	0,014	3,35
2	1	4	8,209	1,73249	10500,409	11442,273	0,014	1,67
6	2	0	8,238	1,72642	217771,28	208574,23	0,017	17,21
6	0	2	8,258	1,72212	230176,83	227773,45	0,017	18,12
5	3	0	8,313	1,71078	1800,591	1631,045	0,014	0,14
5	0	3	8,359	1,7014	837,97	850,805	0,014	0,06
3	4	0	8,364	1,70036	18402,955	18931,717	0,014	1,41
4	3	2	8,375	1,69807	11554,061	11160,046	0,014	1,77
2	3	3	8,386	1,69591	2979,541	2857,067	0,014	0,45
4	2	3	8,401	1,69295	13764,413	13655,273	0,014	2,09
0	4	2	8,426	1,68788	8166,544	8850,067	0,014	0,62
3	0	4	8,445	1,68408	8,013	9,279	0,014	0
6	2	1	8,455	1,68217	10150,742	10148,202	0,017	1,53
6	1	2	8,47	1,67917	9283,296	8361,903	0,017	1,39
0	2	4	8,486	1,67589	1511,671	1101,1	0,014	0,11
1	4	2	8,514	1,67041	18299,002	16591,908	0,014	2,7
5	3	1	8,528	1,66769	6240,291	5303,686	0,014	0,92
5	1	3	8,568	1,65995	9402,462	9572,902	0,014	1,37
1	2	4	8,574	1,65879	6210,776	6445,004	0,014	0,91
3	4	1	8,578	1,65803	38291,51	40182,34	0,014	5,58
3	1	4	8,652	1,64385	15247,538	11533,543	0,014	2,18
7	1	0	8,757	1,62427	1346,066	1659,157	0,017	0,09
7	0	1	8,762	1,62337	19,856	22,506	0,017	0
2	4	2	8,774	1,6211	109930,66	117147,84	0,014	15,34
3	3	3	8,821	1,61251	5252,403	5339,359	0,014	0,72
2	2	4	8,832	1,61046	187087,41	192302,02	0,014	25,71
7	1	1	8,961	1,58725	18665,607	18314,709	0,017	2,49
4	4	0	8,968	1,58605	113414,73	108439,57	0,014	7,55
4	0	4	9,044	1,57281	173666,7	176037,61	0,014	11,4
6	2	2	9,075	1,56737	947,342	778,921	0,017	0,12
5	3	2	9,144	1,55564	1307,545	1643,87	0,017	0,17
5	2	3	9,167	1,5517	10871,155	10934,625	0,017	1,39
4	4	1	9,168	1,55153	23317,131	23460,721	0,014	2,97
3	4	2	9,19	1,5478	7985,19	12125,966	0,014	1,02
4	1	4	9,238	1,53989	19719,77	22036,707	0,014	2,49
3	2	4	9,246	1,53853	2199,614	2247,044	0,014	0,28
6	3	0	9,25	1,53784	1,7	1,699	0,017	0
6	0	3	9,291	1,53101	240,028	226,657	0,017	0,01
7	2	0	9,344	1,52244	3485,089	3958,29	0,017	0,21

h	k	l	$2\theta$	$d$ [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
7	0	2	9,362	1,51949	47,192	114,974	0,017	0,01
4	3	3	9,396	1,51404	2894,61	3329,617	0,017	0,35
0	4	3	9,441	1,5068	7797,593	6557,029	0,014	0,47
6	3	1	9,444	1,50631	6885,575	5740,67	0,017	0,82
0	3	4	9,472	1,5018	2017,175	1658,637	0,014	0,12
1	5	0	9,479	1,50068	3679,894	2944,726	0,014	0,22
6	1	3	9,48	1,5006	4538,418	3574,979	0,017	0,54
1	4	3	9,52	1,49434	33738,918	29299,813	0,014	3,97
7	2	1	9,536	1,49183	7477,605	6961,819	0,017	0,88
7	1	2	9,549	1,48975	3380,084	3568,852	0,017	0,4
1	3	4	9,551	1,48945	4455,661	4849,238	0,014	0,52
1	0	5	9,591	1,48325	4967,122	5397,604	0,014	0,29
0	5	1	9,591	1,48324	2145,465	2333,095	0,014	0,13
1	5	1	9,669	1,47134	3362,701	2699,926	0,014	0,38
5	4	0	9,69	1,46815	2558,766	1680,934	0,017	0,15
0	1	5	9,697	1,46706	6359,038	4534,2	0,014	0,36
8	0	0	9,777	1,45516	209261,25	218491,52	0,02	5,86
2	5	0	9,714	1,46462	140,397	116,129	0,014	0,01
4	4	2	9,744	1,46009	8454,094	7749,982	0,017	0,95
2	4	3	9,753	1,45872	24267,473	23313	0,014	2,73
5	0	4	9,76	1,45763	7640,256	7441,2	0,017	0,43
1	1	5	9,774	1,45555	5930,995	6257,735	0,014	0,66
2	3	4	9,783	1,45417	31550,895	33845,344	0,014	3,54
4	2	4	9,796	1,45231	442,896	455,24	0,017	0,05
2	0	5	9,823	1,4484	19,192	14,505	0,014	0
5	4	1	9,876	1,44064	32019,906	31160,266	0,017	3,51
8	1	0	9,956	1,42897	5960,945	6841,798	0,02	0,32
8	0	1	9,961	1,42836	285,094	321,34	0,02	0,02
2	5	1	9,899	1,4373	14332,16	12073,942	0,014	1,55
5	1	4	9,94	1,43131	10236,659	11615,674	0,017	1,11
2	1	5	10,001	1,42257	4773,511	4527,523	0,014	0,51
6	3	2	10,004	1,42222	7386,019	7142,398	0,017	0,79
7	2	2	10,091	1,41001	12341,368	12528,271	0,017	1,29
6	2	3	10,025	1,41921	2434,177	2643,636	0,017	0,26
8	1	1	10,137	1,40357	1444,796	1451,825	0,02	0,15
5	3	3	10,087	1,41048	32008,473	32059,879	0,017	3,35
3	5	0	10,092	1,40989	3931,023	3999,806	0,014	0,21
3	4	3	10,13	1,40462	27266,826	28980,801	0,017	2,85
0	5	2	10,143	1,40275	69,5	65,303	0,014	0
3	3	4	10,159	1,40057	6162,29	5728,032	0,017	0,64
3	0	5	10,197	1,3954	57,228	57,942	0,014	0
7	0	3	10,286	1,38336	6872,819	6441,813	0,017	0,35
1	5	2	10,217	1,39267	1542,643	1669,676	0,014	0,16
1	2	5	10,304	1,38091	4559,401	4045,31	0,014	0,46
7	3	1	10,424	1,36506	15785,88	15892,315	0,02	1,56
3	1	5	10,369	1,37226	1681,613	1843,631	0,017	0,17
7	1	3	10,457	1,36081	21165,953	21331,521	0,02	2,07
8	2	0	10,477	1,35816	10,399	10,489	0,02	0
5	4	2	10,413	1,36655	15203,469	14715,012	0,017	1,5
8	0	2	10,493	1,35606	673,952	607,977	0,02	0,03
2	5	2	10,434	1,36371	7315,386	7620,315	0,017	0,72
5	2	4	10,462	1,36017	3157,999	3256,594	0,017	0,31
6	4	0	10,506	1,35444	12085,949	10675,617	0,017	0,58
2	2	5	10,52	1,35266	10516,85	9496,504	0,017	1,01
6	0	4	10,571	1,34616	1266,881	2081,434	0,017	0,06
8	2	1	10,649	1,3363	6082,885	6654,131	0,02	0,57
8	1	2	10,661	1,33479	10924,636	11417,626	0,02	1,03
4	5	0	10,598	1,34264	1424,766	2526,584	0,017	0,07
4	4	3	10,635	1,33809	5814,118	6457,131	0,017	0,55
4	3	4	10,663	1,33458	3050,741	3151,403	0,017	0,29
6	4	1	10,677	1,33275	11353,198	11335,014	0,017	1,07
4	0	5	10,699	1,33011	719,091	758,55	0,017	0,03
0	4	4	10,703	1,32962	59239,94	64151,42	0,017	2,78
6	1	4	10,737	1,32535	8281,776	9031,128	0,017	0,77
4	5	1	10,769	1,32151	4446,656	3652,669	0,017	0,41
1	4	4	10,772	1,32103	3639,795	3094,659	0,017	0,34
3	5	2	10,787	1,3192	710,415	696,965	0,017	0,07
6	3	3	10,874	1,30876	3978,847	4081,088	0,017	0,36
7	3	2	10,934	1,30154	5798,491	5994,244	0,02	0,52
4	1	5	10,863	1,31003	3908,98	3903,664	0,017	0,35
3	2	5	10,87	1,30919	10541,402	10834,296	0,017	0,95
7	2	3	10,954	1,29923	5444,289	5163,374	0,02	0,48
2	4	4	10,979	1,29623	4185,12	3636,227	0,017	0,37
0	5	3	11,002	1,29354	9061,339	9623,698	0,017	0,4
0	3	5	11,064	1,28633	1373,653	1108,633	0,017	0,06
1	5	3	11,07	1,28563	5829,836	5267,363	0,017	0,51
8	2	2	11,149	1,27654	110056,47	104172,49	0,02	9,46

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
9	1	0	11,163	1,27498	1,304	0,901	0,02	0
9	0	1	11,167	1,27455	2023,12	1882,572	0,02	0,09
6	4	2	11,176	1,27344	69345,92	66303,6	0,017	5,93
1	3	5	11,132	1,27855	6544,917	5807,558	0,017	0,57
6	2	4	11,222	1,26827	112897,78	113099,25	0,017	9,57
5	5	0	11,217	1,26884	2,659	2,634	0,017	0
8	3	0	11,292	1,26043	9508,213	9718,868	0,02	0,4
9	1	1	11,324	1,25684	25335,705	25224,057	0,02	2,11
5	4	3	11,251	1,265	18711,814	18707,711	0,017	1,58
8	0	3	11,326	1,25666	1046,612	1040,824	0,02	0,04
4	5	2	11,263	1,26363	2134,354	2145,894	0,017	0,18
2	5	3	11,271	1,26274	856,932	858,961	0,017	0,07
5	3	4	11,278	1,26203	3976,688	3989,157	0,017	0,33
0	6	0	11,286	1,26109	15834,672	16396,799	0,014	0,33
5	0	5	11,312	1,25825	7823,446	7956,198	0,017	0,33
3	4	4	11,316	1,25783	6372,58	6469,01	0,017	0,53
7	4	0	11,396	1,24899	10966,125	9105,356	0,02	0,45
2	3	5	11,332	1,25602	1699,246	1677,851	0,017	0,14
4	2	5	11,343	1,25482	1614,254	1529,685	0,017	0,13
1	6	0	11,352	1,25376	1578,123	1392,318	0,014	0,07
8	3	1	11,452	1,24289	5241,345	5470,256	0,02	0,43
5	5	1	11,378	1,25096	7443,494	5745,909	0,017	0,62
7	0	4	11,456	1,24249	3,498	3,948	0,02	0
8	1	3	11,482	1,23968	602,682	613,273	0,02	0,05
0	0	6	11,421	1,2462	463,751	400,734	0,014	0,01
0	6	1	11,446	1,24353	6616,055	7067,188	0,017	0,27
5	1	5	11,468	1,2412	6742,842	6731,18	0,017	0,55
7	4	1	11,554	1,23192	17669,604	17458,088	0,02	1,42
1	0	6	11,487	1,23912	3186,158	3276,576	0,017	0,13
1	6	1	11,511	1,23649	58368,61	57475,08	0,017	4,7
7	1	4	11,61	1,22607	7946,025	8456,836	0,02	0,63
2	6	0	11,549	1,2325	20844,535	20661,443	0,017	0,84
9	2	0	11,63	1,22392	3806,709	4163	0,02	0,15
9	0	2	11,645	1,22238	145,688	155,273	0,02	0,01
0	1	6	11,576	1,22963	12984,043	13166,891	0,017	0,52
3	5	3	11,599	1,22716	13139,444	13841,718	0,017	1,04
1	1	6	11,641	1,22283	17256,344	18732,736	0,017	1,36
3	3	5	11,658	1,22099	16615,697	17442,754	0,017	1,31
7	3	3	11,736	1,2129	2655,508	2593,215	0,02	0,21
2	0	6	11,681	1,21858	76532,53	80749,48	0,017	3,01
2	6	1	11,705	1,21609	10971,786	9745,859	0,017	0,85
9	2	1	11,785	1,20785	2454,614	2394,771	0,02	0,19
9	1	2	11,796	1,20674	3444,134	3225,969	0,02	0,26
4	4	4	11,77	1,20938	62154,77	62844,17	0,017	4,79
5	5	2	11,848	1,20153	8949,907	7690,986	0,017	0,67
2	1	6	11,832	1,20308	36527,38	32527,092	0,017	2,78
8	3	2	11,919	1,19438	4483,209	4559,117	0,02	0,34
5	2	5	11,923	1,19395	4023,803	4058,835	0,017	0,3
6	5	0	11,93	1,19327	3706,122	3693,798	0,017	0,14
8	2	3	11,937	1,19259	5704,542	5630,589	0,02	0,43
3	6	0	11,869	1,19935	395,422	339,445	0,017	0,02
6	4	3	11,962	1,19007	16491,26	15597,076	0,02	1,23
6	3	4	11,987	1,1876	18430,656	19010,916	0,02	1,37
0	6	2	11,913	1,19494	29745,748	30675,842	0,017	1,12
7	4	2	12,017	1,18463	1120,062	1109,038	0,02	0,08
6	0	5	12,019	1,18444	2828,76	2777,045	0,017	0,1
4	5	3	12,044	1,18204	5753,996	5975,117	0,017	0,43
1	6	2	11,976	1,18869	1211,61	1172,369	0,017	0,09
7	2	4	12,06	1,18046	5115,733	5791,085	0,02	0,37
3	0	6	11,998	1,18651	6420,778	6892,972	0,017	0,24
6	5	1	12,082	1,17835	5152,67	5280,573	0,02	0,38
3	6	1	12,022	1,18421	53491,68	51788,6	0,017	3,95
4	3	5	12,1	1,17653	827,478	822,089	0,017	0,06
0	2	6	12,027	1,18364	83758,9	78097,62	0,017	3,08
1	2	6	12,09	1,17757	3673,344	3687,152	0,017	0,27
6	1	5	12,166	1,17019	2376,141	2500,917	0,02	0,17
0	5	4	12,104	1,17619	17617,547	17417,004	0,017	0,64
0	4	5	12,136	1,17313	18784,59	17637,393	0,017	0,68
3	1	6	12,145	1,17219	16645,857	16380,362	0,017	1,2
10	0	0	12,23	1,16413	647,818	515,034	0,023	0,01
2	6	2	12,163	1,17053	11910,853	12602,67	0,017	0,86
9	2	2	12,24	1,16317	3392,548	2957,063	0,023	0,24
1	5	4	12,166	1,17023	2121,118	2243,627	0,017	0,15
1	4	5	12,197	1,16722	17687,52	16481,102	0,017	1,27
5	4	4	12,331	1,15461	1583,019	1650,128	0,02	0,11
8	4	0	12,344	1,15338	61039,98	61921,05	0,02	2,13
2	2	6	12,275	1,1599	178,209	190,741	0,017	0,01

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
9	3	0	12,37	1,15095	8930,767	7932,018	0,02	0,31
10	1	0	12,374	1,15059	17961,836	15900,188	0,023	0,62
10	0	1	12,378	1,15027	2309,005	2035,867	0,023	0,08
4	6	0	12,304	1,15713	14422,954	12956,79	0,017	0,51
8	0	4	12,399	1,14826	102881	95999,16	0,02	3,56
9	0	3	12,401	1,14808	676,926	635,674	0,02	0,02
2	5	4	12,349	1,15289	642,172	634,484	0,017	0,04
2	4	5	12,381	1,15	712,518	617,892	0,017	0,05
8	4	1	12,491	1,1399	9365,821	9545,821	0,02	0,64
4	0	6	12,428	1,14559	1,095	1,169	0,017	0
9	3	1	12,517	1,13755	14843,375	14542,617	0,023	1,01
10	1	1	12,52	1,13721	315,161	309,644	0,023	0,02
6	5	2	12,525	1,13677	7287,4	7176,917	0,02	0,5
4	6	1	12,451	1,14352	2899,516	2653,893	0,017	0,2
8	1	4	12,542	1,13526	13111,281	13582,719	0,02	0,89
3	6	2	12,467	1,14202	4736,174	4795,547	0,017	0,32
9	1	3	12,544	1,13509	8890,05	9254,875	0,023	0,61
5	5	3	12,592	1,13075	398,381	417,18	0,02	0,03
6	2	5	12,597	1,13034	3645,823	3842,567	0,02	0,25
4	1	6	12,571	1,13268	10348,999	9849,884	0,017	0,7
5	3	5	12,647	1,12592	1397,807	1265,636	0,02	0,09
3	5	4	12,65	1,12562	3403,162	3146,259	0,02	0,23
3	2	6	12,577	1,13214	1168,987	1152,861	0,017	0,08
8	3	3	12,659	1,12478	6135,832	5812,165	0,02	0,41
3	4	5	12,68	1,12293	14031,103	13451,223	0,02	0,93
7	5	0	12,722	1,11927	5867,732	6049,86	0,02	0,19
0	6	3	12,654	1,12525	18163,35	17158,078	0,017	0,6
7	4	3	12,752	1,11663	17814,961	17686,604	0,02	1,17
7	3	4	12,776	1,11459	3265,802	3270,606	0,02	0,21
1	6	3	12,713	1,12003	42945,56	45634,83	0,017	2,83
10	2	0	12,798	1,11265	71873,81	74713,22	0,023	2,34
7	0	5	12,806	1,11198	581,775	610,197	0,02	0,02
10	0	2	12,811	1,11149	80840,84	83743,37	0,023	2,63
0	3	6	12,745	1,11726	47215,73	46487,34	0,017	1,55
5	6	0	12,842	1,10888	6662,789	6870,074	0,017	0,21
7	5	1	12,864	1,10694	5758,227	5532,883	0,02	0,37
1	3	6	12,804	1,11215	4762,371	5017,156	0,017	0,31
4	6	2	12,882	1,10539	23570,785	23505,021	0,02	1,51
2	6	3	12,889	1,1048	753,959	749,525	0,017	0,05
8	4	2	12,921	1,10212	2051,812	2010,862	0,02	0,13
10	2	1	12,94	1,10053	4744,736	4487,461	0,023	0,3
7	1	5	12,944	1,10016	3155,525	2962,327	0,02	0,2
9	3	2	12,946	1,1	3391,446	3185,979	0,023	0,21
10	1	2	12,949	1,09969	6444,524	6044,224	0,023	0,41
8	2	4	12,96	1,09876	149,723	139,983	0,02	0,01
5	0	6	12,961	1,09871	14,455	13,475	0,017	0
9	2	3	12,962	1,09861	9787,87	9157,243	0,023	0,62
2	3	6	12,979	1,09723	1577,557	1518,237	0,017	0,1
5	6	1	12,983	1,09688	42041,57	41158,05	0,02	2,65
6	4	4	12,984	1,09679	1796,976	1763,574	0,02	0,11
4	2	6	12,988	1,09643	56455,26	56119,07	0,02	3,57
4	5	4	13,059	1,0905	15824,583	14698,749	0,02	0,99
4	4	5	13,089	1,08806	13200,746	13467,402	0,02	0,82
5	1	6	13,098	1,08731	10406,336	10860,164	0,02	0,65
3	6	3	13,178	1,08073	35957,83	35518,79	0,02	2,2
6	5	3	13,232	1,07628	1636,518	1524,493	0,02	0,1
3	3	6	13,265	1,07364	5641,418	5967,418	0,02	0,34
7	5	2	13,282	1,07225	469,673	465,17	0,02	0,03
6	3	5	13,284	1,07211	2546,684	2498,98	0,02	0,15
1	7	0	13,232	1,07631	4060,579	3777,908	0,017	0,12
9	4	0	13,339	1,06773	732,041	742,882	0,023	0,02
7	2	5	13,35	1,06685	13776,804	13960,631	0,02	0,82
10	2	2	13,355	1,06642	23,411	23,536	0,023	0
0	7	1	13,313	1,06981	7139,455	7142,164	0,017	0,21
0	5	5	13,39	1,0637	2437,345	2068,574	0,02	0,07
9	0	4	13,39	1,06366	3586,09	3033,173	0,023	0,11
5	6	2	13,397	1,0631	275,22	223,314	0,02	0,02
1	7	1	13,369	1,06533	603,423	593,018	0,017	0,04
1	5	5	13,446	1,05928	14401,832	13406,072	0,02	0,85
1	0	7	13,39	1,0637	3178,62	2691,857	0,017	0,09
6	6	0	13,47	1,05737	19506,939	19037,986	0,02	0,57
9	4	1	13,475	1,057	17523,506	17372,115	0,023	1,02
10	3	0	13,475	1,05697	49,506	49,056	0,023	0
2	7	0	13,401	1,06277	582,449	457,489	0,017	0,02
5	2	6	13,499	1,05512	2723,91	2786,261	0,02	0,16
10	0	3	13,504	1,05475	2,096	2,164	0,023	0
9	1	4	13,522	1,0533	5927,643	6050,392	0,023	0,34

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
0	1	7	13,466	1,05768	1223,183	1162,042	0,017	0,04
5	5	4	13,567	1,04983	295,68	296,886	0,02	0,02
4	6	3	13,571	1,04953	8550,919	8703,024	0,02	0,5
8	5	0	13,579	1,04891	7182,092	7421,498	0,02	0,21
6	0	6	13,584	1,04854	61523,68	63558,8	0,02	1,77
11	1	0	13,59	1,0481	1717,826	1742,037	0,023	0,05
11	0	1	13,593	1,04785	16,137	16,238	0,023	0
5	4	5	13,596	1,04765	17506,299	17488,35	0,02	1,01
1	1	7	13,522	1,05334	1942,618	2006,771	0,017	0,11
6	6	1	13,605	1,04695	8690,854	8506,045	0,02	0,5
8	4	3	13,608	1,04673	3151,702	3082,153	0,023	0,18
10	3	1	13,61	1,04657	5966,054	5830,295	0,023	0,34
2	7	1	13,537	1,05219	840,877	849,047	0,017	0,05
2	5	5	13,612	1,04637	9389,744	9132,563	0,02	0,54
0	6	4	13,625	1,04543	7696,849	7493,476	0,02	0,22
8	3	4	13,63	1,04505	5745,787	5628,571	0,023	0,33
9	3	3	13,631	1,04492	20651,775	20258,781	0,023	1,18
2	0	7	13,557	1,05062	1,324	1,078	0,017	0
10	1	3	13,635	1,04465	2901,523	2853,925	0,023	0,17
4	3	6	13,656	1,04304	34617,906	35182,94	0,02	1,97
8	0	5	13,658	1,0429	1316,851	1337,679	0,02	0,04
1	6	4	13,68	1,04124	842,594	857,962	0,02	0,05
0	4	6	13,687	1,04066	2311,14	2334,819	0,02	0,07
8	5	1	13,713	1,03874	3738,488	3727,623	0,02	0,21
6	1	6	13,715	1,03861	24380,336	24457,121	0,02	1,38
7	4	4	13,716	1,03851	4439,763	4465,53	0,02	0,25
0	7	2	13,717	1,0384	633,763	642,3	0,017	0,02
11	1	1	13,723	1,03795	20747,408	20978,314	0,023	1,17
1	4	6	13,742	1,03653	2073,402	2040,483	0,02	0,12
3	7	0	13,679	1,04129	3018,122	3076,131	0,017	0,09
2	1	7	13,688	1,04064	2014,071	2035,519	0,017	0,11
1	7	2	13,772	1,0343	4407,665	4011,758	0,02	0,25
8	1	5	13,788	1,03313	4254,094	4117,02	0,02	0,24
3	7	1	13,812	1,03134	2779,581	2329,095	0,02	0,15
2	6	4	13,844	1,02897	21585,955	20568,348	0,02	1,2
0	2	7	13,857	1,02798	2071,21	1981,864	0,02	0,06
9	4	2	13,875	1,02668	12547,892	12385,876	0,023	0,69
3	5	5	13,886	1,02585	6388,221	6325,179	0,02	0,35
2	4	6	13,906	1,02442	39266,28	39186,07	0,02	2,16
3	0	7	13,832	1,02986	8045,221	6901,156	0,017	0,22
1	2	7	13,911	1,024	5462,74	5444,802	0,02	0,3
9	2	4	13,912	1,02396	2818,263	2785,873	0,023	0,15
2	7	2	13,935	1,02226	806,923	760,368	0,02	0,04
7	5	3	13,952	1,02104	18159,982	17430,432	0,02	0,99
3	1	7	13,96	1,02045	3974,142	3903,854	0,02	0,22
11	2	0	13,977	1,01917	1,444	1,508	0,023	0
11	0	2	13,99	1,01829	1368,572	1369,519	0,023	0,04
7	3	5	14,001	1,01748	16073,253	16377,05	0,02	0,88
6	6	2	14,001	1,01746	5080,969	5185,071	0,02	0,28
10	3	2	14,006	1,01711	8957,375	9190,371	0,023	0,49
10	2	3	14,021	1,016	3221,914	3286,824	0,023	0,17
4	7	0	14,059	1,0133	472,673	465,102	0,02	0,01
5	6	3	14,061	1,01313	34572,699	34432,758	0,02	1,86
2	2	7	14,073	1,01231	265,14	264,088	0,02	0,01
6	2	6	14,099	1,01045	377,595	395,437	0,02	0,02
8	5	2	14,106	1,00991	3387,451	3663,936	0,023	0,18
11	2	1	14,107	1,00984	4160,83	4509,777	0,023	0,22
3	6	4	14,113	1,00944	303,437	336,341	0,02	0,02
11	1	2	14,117	1,00919	976,849	1089,575	0,023	0,05
5	3	6	14,143	1,00729	5578,289	6991,943	0,02	0,3
6	5	4	14,164	1,00581	1388,896	1774,069	0,02	0,07
8	2	5	14,17	1,0054	1043,998	1263,226	0,023	0,06
3	4	6	14,174	1,00515	1882,847	2195,75	0,02	0,1
7	6	0	14,178	1,00485	73,787	80,891	0,02	0
4	7	1	14,188	1,00412	7105,35	6753,365	0,02	0,37
6	4	5	14,191	1,00389	979,628	919,179	0,02	0,05
3	7	2	14,203	1,00311	5121,121	4663,588	0,02	0,27
4	0	7	14,207	1,00276	131,706	119,423	0,02	0
4	5	5	14,26	0,99906	2200,962	2134,031	0,02	0,11
7	0	6	14,286	0,99727	6677,014	6762,32	0,02	0,17
7	6	1	14,306	0,9959	30556,131	34069,02	0,02	1,59
4	1	7	14,332	0,99407	1279,771	1210,932	0,02	0,07
3	2	7	14,338	0,9937	2825,182	2634,194	0,02	0,14
0	7	3	14,367	0,99169	29,562	31,649	0,02	0
10	4	0	14,371	0,99143	704,042	732,034	0,023	0,02
7	1	6	14,41	0,98872	12046,65	11587,045	0,02	0,61
10	0	4	14,418	0,98817	390,428	367,215	0,023	0,01

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_1^2$	$F_2^2$	FWHM	i100
1	7	3	14,419	0,98811	5991,37	5656,249	0,02	0,3
4	6	4	14,482	0,98388	8763,546	8125,169	0,02	0,44
0	3	7	14,486	0,9836	303,333	280,957	0,02	0,01
11	2	2	14,49	0,98329	3316,132	2985,346	0,027	0,17
9	5	0	14,491	0,98325	1,592	0,509	0,023	0
10	4	1	14,497	0,98283	5838,751	5124,728	0,023	0,29
8	4	4	14,516	0,98157	43365,52	36520,39	0,023	2,17
9	4	3	14,518	0,98146	14082,033	11817,849	0,023	0,7
5	7	0	14,533	0,98042	4065,359	3368,865	0,02	0,1
1	3	7	14,538	0,9801	15225,628	12983,495	0,02	0,76
9	3	4	14,538	0,98007	4793,761	4114,978	0,023	0,24
4	4	6	14,541	0,9799	324,049	279,073	0,02	0,02
10	1	4	14,541	0,97985	11353,032	9902,068	0,023	0,56
9	0	5	14,565	0,9783	13615,313	13483,979	0,023	0,34
4	7	2	14,569	0,97801	4127,577	4242,41	0,02	0,21
2	7	3	14,575	0,9776	9842,719	10443,759	0,02	0,49
11	3	0	14,601	0,97587	1182,795	1175,048	0,023	0,03
9	5	1	14,616	0,97486	12428,278	12666,209	0,023	0,62
11	0	3	14,627	0,97412	7582,092	7641,074	0,023	0,19
6	6	3	14,638	0,97339	1485,758	1457,325	0,02	0,07
10	3	3	14,643	0,97309	1176,004	1144,347	0,023	0,06
5	7	1	14,658	0,9721	1457,673	1416,175	0,02	0,07
5	0	7	14,677	0,97087	23,596	24,645	0,02	0
7	6	2	14,684	0,97041	5313,096	5686,125	0,023	0,26
9	1	5	14,687	0,97022	12580,722	13462,068	0,023	0,62
12	0	0	14,688	0,97011	60474,5	64003,88	0,027	0,74
2	3	7	14,692	0,96985	85,829	92,283	0,02	0
4	2	7	14,701	0,96929	3627,816	3692,878	0,02	0,18
6	3	6	14,717	0,96821	3831,775	3584,606	0,02	0,19
11	3	1	14,726	0,96767	18186,24	16939,393	0,027	0,89
5	5	5	14,728	0,96751	18115,012	16731,119	0,02	0,88
8	5	3	14,739	0,96678	4795,093	4471,373	0,023	0,23
11	1	3	14,749	0,96615	22358,074	21544,441	0,027	1,09
7	2	6	14,777	0,96433	1587,43	1622,709	0,023	0,08
0	6	5	14,781	0,96406	2,379	2,544	0,02	0
8	3	5	14,786	0,96376	503,272	509,024	0,023	0,02
5	1	7	14,798	0,96297	542,737	543,085	0,02	0,03
12	1	0	14,809	0,96223	5955,393	5885,295	0,027	0,14
12	0	1	14,812	0,96204	116,314	114,489	0,027	0
0	5	6	14,813	0,962	486,484	476,027	0,02	0,01
3	7	3	14,831	0,96081	1297,145	1313,321	0,02	0,06
1	6	5	14,832	0,96077	21654,27	21946,58	0,02	1,04
7	5	4	14,839	0,96029	4191,439	4241,02	0,023	0,2
1	5	6	14,864	0,95873	1775,525	1762,632	0,02	0,09
7	4	5	14,865	0,95862	8507,565	8441,9	0,023	0,41
10	4	2	14,87	0,95831	37950,85	37547,13	0,023	1,81
10	2	4	14,905	0,9561	56082,2	56286,53	0,023	2,67
12	1	1	14,932	0,95436	3949,07	4012,192	0,027	0,19
5	6	4	14,942	0,9537	1486,839	1536,52	0,02	0,07
3	3	7	14,947	0,95344	6652,847	6868,891	0,02	0,32
8	6	0	14,953	0,95301	4948,442	4980,502	0,023	0,12
2	6	5	14,984	0,9511	10991,381	10614,689	0,02	0,52
9	5	2	14,987	0,95091	5991,281	5796,164	0,023	0,28
5	4	6	15	0,95008	3001,173	2858,899	0,02	0,14
2	5	6	15,015	0,94912	21888,285	21179,52	0,02	1,03
5	7	2	15,027	0,94836	2619,17	2520,844	0,02	0,12
9	2	5	15,047	0,94714	3330,89	3084,196	0,023	0,16
8	0	6	15,056	0,94653	9,101	8,365	0,023	0
0	8	0	15,068	0,94582	4798,831	4676,802	0,02	0,06
8	6	1	15,075	0,94536	3533,009	3555,562	0,023	0,16
6	7	0	15,092	0,94428	8487,295	9268,107	0,02	0,2
11	3	2	15,093	0,94423	6847,85	7318,916	0,027	0,32
11	2	3	15,107	0,94335	3206,214	3235,489	0,027	0,15
1	8	0	15,118	0,94271	1001,565	939,919	0,02	0,02
5	2	7	15,155	0,9404	12614,833	12576,55	0,02	0,58
12	2	0	15,166	0,93971	576,308	565,534	0,027	0,01
8	1	6	15,174	0,93921	7385,967	7087,428	0,023	0,34
12	0	2	15,178	0,93901	748,806	711,175	0,027	0,02
4	7	3	15,183	0,93869	180,939	168,556	0,02	0,01
0	8	1	15,189	0,93834	36,466	32,525	0,02	0
6	7	1	15,213	0,93684	498,237	449,684	0,02	0,02
0	7	4	15,231	0,93575	648,312	641,346	0,02	0,01
6	0	7	15,231	0,93573	2107,196	2089,063	0,02	0,05
3	6	5	15,233	0,93562	21404,896	21490,111	0,02	0,98
1	8	1	15,238	0,93531	44761,55	46342,98	0,02	2,04
0	0	8	15,249	0,93465	28325,236	29005,402	0,02	0,32
3	5	6	15,264	0,93373	1528,958	1527,623	0,02	0,07

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
2	8	0	15,267	0,93357	8017,919	7988,56	0,02	0,18
1	7	4	15,28	0,93274	5970,558	5952,289	0,02	0,27
6	5	5	15,281	0,93272	4355,738	4345,794	0,023	0,2
12	2	1	15,286	0,93237	2263,863	2273,573	0,027	0,1
7	6	3	15,293	0,93196	23464,41	23813,547	0,023	1,06
12	1	2	15,295	0,93186	10183,036	10283,163	0,027	0,46
4	3	7	15,296	0,93182	1006,569	1023,381	0,02	0,05
1	0	8	15,298	0,93165	2087,935	2121,63	0,02	0,05
0	4	7	15,324	0,93012	174,094	169,85	0,02	0
6	1	7	15,348	0,92866	2955,027	3019,441	0,02	0,13
0	1	8	15,366	0,9276	28125,828	28691,219	0,02	0,63
7	3	6	15,369	0,92741	3234,132	3294,588	0,023	0,15
1	4	7	15,373	0,92717	6346,741	6456,837	0,02	0,28
9	4	4	15,373	0,92714	80,353	81,337	0,023	0
2	8	1	15,386	0,92638	125,839	123,269	0,02	0,01
1	1	8	15,415	0,92467	16125,063	16336,739	0,02	0,72
2	7	4	15,428	0,92389	2537,935	2495,193	0,02	0,11
11	4	0	15,433	0,92358	10478,099	10249,471	0,027	0,23
8	6	2	15,434	0,92348	17174,711	16755,02	0,023	0,76
2	0	8	15,445	0,92283	0,023	0,013	0,02	0
10	5	0	15,448	0,9227	5590,844	5363,886	0,023	0,12
10	4	3	15,473	0,92122	5315,753	5391,783	0,023	0,24
11	0	4	15,477	0,92095	2414,313	2469,597	0,027	0,05
6	6	4	15,488	0,92033	19206,908	19839,42	0,023	0,85
10	3	4	15,492	0,92007	8282,592	8436,936	0,023	0,36
3	8	0	15,512	0,91892	420,493	402,078	0,02	0,01
10	0	5	15,517	0,91861	1969,007	1887,335	0,023	0,04
2	4	7	15,519	0,91847	7033,07	6731,604	0,02	0,31
8	2	6	15,523	0,91823	39940,57	38198,46	0,023	1,75
6	4	6	15,543	0,91708	33096,996	31274,746	0,023	1,45
0	8	2	15,545	0,91693	4897,961	4619,691	0,02	0,11
11	4	1	15,551	0,91662	8571,294	8071,021	0,027	0,37
2	1	8	15,561	0,91604	13139,215	12244,313	0,02	0,57
10	5	1	15,565	0,91576	5284,97	4944,251	0,023	0,23
6	7	2	15,569	0,91553	1502,51	1402,328	0,023	0,07
4	6	5	15,576	0,91516	947,883	891,281	0,023	0,04
8	5	4	15,583	0,91474	10612,653	10125,042	0,023	0,46
9	5	3	15,584	0,91465	1613,638	1544,035	0,023	0,07
11	1	4	15,592	0,9142	3101,914	3014,325	0,027	0,14
1	8	2	15,594	0,9141	736,577	718,834	0,02	0,03
4	5	6	15,606	0,91339	807,89	802,137	0,023	0,04
8	4	5	15,608	0,9133	7287,14	7246,026	0,023	0,32
5	7	3	15,624	0,91237	9925,954	10136,752	0,023	0,43
9	3	5	15,628	0,91209	1780,871	1824,514	0,023	0,08
3	8	1	15,629	0,91205	38725,07	40025,34	0,02	1,68
10	1	5	15,631	0,91191	1005,179	1029,044	0,023	0,04
12	2	2	15,641	0,91136	39393,64	39539,89	0,027	1,7
3	7	4	15,67	0,90967	3067,729	3031,773	0,02	0,13
11	3	3	15,687	0,9087	6211,337	6297,857	0,027	0,27
3	0	8	15,688	0,90866	515,398	527,072	0,02	0,01
6	2	7	15,693	0,90836	85,52	87,707	0,023	0
0	2	8	15,71	0,90737	340,056	344,704	0,02	0,01
7	7	0	15,729	0,90631	1800,649	1727,091	0,023	0,04
5	3	7	15,733	0,90606	16472,963	15708,787	0,023	0,7
2	8	2	15,738	0,90576	6837,31	6465,409	0,02	0,29
12	3	0	15,744	0,90544	12240,616	11550,457	0,027	0,26
1	2	8	15,758	0,90462	816,755	774,784	0,02	0,03
3	4	7	15,76	0,9045	11845,029	11320,925	0,02	0,5
12	0	3	15,768	0,90404	2470,898	2401,683	0,027	0,05
9	6	0	15,787	0,90296	3751,257	3821,403	0,023	0,08
3	1	8	15,801	0,90218	13970,747	14925,954	0,02	0,59
7	7	1	15,845	0,89973	9813,057	9735,49	0,023	0,41
4	8	0	15,848	0,89951	4746,201	4906,792	0,02	0,1
12	3	1	15,86	0,89887	2138,024	2262,317	0,027	0,09
7	0	7	15,862	0,89875	15962,914	17086,82	0,023	0,34
12	1	3	15,881	0,89766	83,556	83,639	0,027	0
9	0	6	15,885	0,89744	463,742	457,815	0,023	0,01
11	4	2	15,9	0,89663	204,177	202,152	0,027	0,01
2	2	8	15,901	0,89654	22982,211	22745,686	0,02	0,96
9	6	1	15,903	0,89645	19538,207	19417,908	0,023	0,82
7	5	5	15,909	0,89608	708,405	710,325	0,023	0,03
10	5	2	15,914	0,89582	6991,425	7017,162	0,027	0,29
11	2	4	15,932	0,89482	1173,865	1173,802	0,027	0,05
4	8	1	15,963	0,89307	737,424	730,374	0,02	0,03
10	2	5	15,971	0,89267	3467,109	3462,408	0,027	0,14
7	1	7	15,974	0,89247	7696,554	7713,373	0,023	0,32
3	8	2	15,976	0,89236	3482,103	3497,427	0,02	0,14

h	k	l	$2\theta$	$d$ [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
9	1	6	15,997	0,8912	7121,841	7173,729	0,023	0,29
4	7	4	16,004	0,89083	1070,074	1074,746	0,023	0,04
5	6	5	16,006	0,89072	16628,525	16675,631	0,023	0,68
8	6	3	16,016	0,89016	6545,368	6533,748	0,023	0,27
4	0	8	16,021	0,88988	28271,48	28162,736	0,02	0,58
13	1	0	16,032	0,88928	28,287	27,9	0,027	0
13	0	1	16,035	0,88913	2137,936	2105,605	0,027	0,04
5	5	6	16,035	0,88909	4903,306	4810,211	0,023	0,2
0	6	6	16,084	0,88641	18936,434	18800,555	0,023	0,38
8	3	6	16,088	0,88618	19193,662	18840,4	0,023	0,78
4	4	7	16,092	0,88598	877,085	851,934	0,023	0,04
7	6	4	16,109	0,88508	639,068	600,442	0,023	0,03
0	8	3	16,123	0,88429	1651,185	1636,851	0,02	0,03
1	6	6	16,131	0,88385	354,652	365,251	0,023	0,01
4	1	8	16,132	0,88379	25499,646	26411,471	0,02	1,03
3	2	8	16,137	0,88353	2997,067	3125,554	0,02	0,12
13	1	1	16,146	0,88305	21044,605	21672,068	0,027	0,85
6	7	3	16,146	0,88303	9186,463	9509,533	0,023	0,37
7	4	6	16,162	0,88218	566,621	578,516	0,023	0,02
1	8	3	16,17	0,88175	33175,441	34074,258	0,02	1,34
7	7	2	16,187	0,8808	4579,112	4513,589	0,023	0,18
12	3	2	16,202	0,88	1055,518	1048,964	0,027	0,04
12	2	3	16,215	0,87929	1527,651	1609,746	0,027	0,06
9	6	2	16,244	0,87772	741,111	702,112	0,023	0,03
6	3	7	16,252	0,8773	381,165	355,977	0,023	0,02
0	3	8	16,269	0,87641	1886,202	2006,323	0,02	0,04
2	6	6	16,271	0,87631	1341,792	1429,589	0,023	0,05
5	8	0	16,271	0,87627	4974,366	5327,696	0,02	0,1
0	7	5	16,276	0,87604	13341,179	14231,402	0,023	0,27
10	4	4	16,279	0,87586	121,36	127,662	0,027	0,01
4	8	2	16,304	0,87455	3393,653	3351,288	0,02	0,14
7	2	7	16,306	0,87441	2265,938	2220,631	0,023	0,09
2	8	3	16,309	0,87426	1885,254	1833,5	0,02	0,07
1	3	8	16,315	0,87393	5061,818	4830,414	0,02	0,2
1	7	5	16,322	0,87357	4513,747	4225,223	0,023	0,18
9	2	6	16,329	0,87321	3400,797	3121,151	0,023	0,13
0	5	7	16,339	0,87267	5719,361	5044,431	0,023	0,11
13	2	0	16,363	0,87141	4142,963	3523,679	0,027	0,08
13	0	2	16,374	0,87085	1929,525	1717,273	0,027	0,04
5	8	1	16,384	0,87032	37121,2	35155,69	0,02	1,45
1	5	7	16,385	0,87023	13860,027	13215,023	0,023	0,54
9	5	4	16,386	0,87021	1057,344	1004,244	0,027	0,04
9	4	5	16,409	0,86897	17355,297	17389,012	0,027	0,68
5	7	4	16,423	0,86825	5416,816	5560,937	0,023	0,21
8	7	0	16,433	0,86773	2701,319	2717,898	0,023	0,05
5	0	8	16,44	0,86737	5444,105	5395,633	0,02	0,11
11	5	0	16,442	0,86727	6481,591	6442,029	0,027	0,13
2	3	8	16,454	0,86664	36278,85	36628,98	0,02	1,41
2	7	5	16,46	0,86629	3189,021	3246,249	0,023	0,12
4	2	8	16,461	0,86624	51,075	52,022	0,023	0
11	4	3	16,465	0,86604	14158,871	14354,893	0,027	0,55
13	2	1	16,475	0,86555	1326,441	1341,643	0,027	0,05
10	5	3	16,479	0,86531	3762,793	3807,085	0,027	0,15
13	1	2	16,482	0,86514	2945,528	2964,212	0,027	0,11
11	3	4	16,483	0,86508	3481,696	3504,35	0,027	0,13
3	6	6	16,501	0,86415	478,869	463,476	0,023	0,02
11	0	5	16,507	0,86386	1829,846	1765,87	0,027	0,04
5	4	7	16,509	0,86375	5003,524	4816,049	0,023	0,19
6	6	5	16,517	0,86335	7040,711	6812,765	0,023	0,27
12	4	0	16,519	0,86321	24095,209	23325,445	0,027	0,46
10	3	5	16,521	0,86314	4387,489	4244,254	0,027	0,17
2	5	7	16,523	0,86303	3474,342	3352,014	0,023	0,13
3	8	3	16,539	0,86218	30598,053	30137,629	0,023	1,18
8	7	1	16,544	0,86194	2872,982	2837,84	0,023	0,11
6	5	6	16,545	0,86187	15848,596	15653,087	0,023	0,61
5	1	8	16,548	0,86172	15255,646	15069,112	0,023	0,59
11	5	1	16,553	0,86149	9389,768	9157,884	0,027	0,36
8	0	7	16,561	0,86108	821,269	785,388	0,023	0,02
12	0	4	16,561	0,86106	34459,352	32968,598	0,027	0,66
8	5	5	16,606	0,85873	3593,585	3774,793	0,023	0,14
11	1	5	16,615	0,85829	6411,621	6665,939	0,027	0,24
12	4	1	16,63	0,85752	3993,706	3929,415	0,027	0,15
8	1	7	16,668	0,85556	1085,402	1021,552	0,023	0,04
12	1	4	16,669	0,85554	6769,179	6397,939	0,027	0,26
10	6	0	16,672	0,85539	7682,88	7302,054	0,023	0,15
3	3	8	16,682	0,85487	8257,489	8055,883	0,023	0,31
3	7	5	16,688	0,85454	10620,744	10511,16	0,023	0,4

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
5	8	2	16,716	0,85315	-4,079	96,113	0,023	0
7	7	3	16,743	0,85175	-38,267	569,616	0,023	0
3	5	7	16,75	0,85141	-832,066	14989,544	0,023	0
12	3	3	16,758	0,85102	-309,119	5346,234	0,027	0
10	0	6	16,764	0,8507	-1509,521	24503,488	0,027	0
6	8	0	16,774	0,85018	-249,473	5188,968	0,023	0
10	6	1	16,781	0,84985	-145,376	2266,786	0,027	0
8	6	4	16,797	0,84903	-159,222	3077,846	0,023	0
9	6	3	16,799	0,84896	-1122,727	19702,971	0,027	0
13	2	2	16,805	0,84866	-26,543	424,932	0,027	0
4	6	6	16,819	0,84795	-847,679	14877,283	0,023	0
7	3	7	16,846	0,8466	-91,948	1691,19	0,023	0
8	4	6	16,848	0,84648	-13,786	293,191	0,023	0
4	8	3	16,856	0,84609	-77,812	1078,595	0,023	0
9	3	6	16,868	0,84551	-284,155	4814,549	0,027	0
5	2	8	16,869	0,84543	-2,938	52,797	0,023	0
10	1	6	16,871	0,84537	-484,635	7566,072	0,027	0
8	7	2	16,873	0,84526	-472,18	7213,914	0,023	0
11	5	2	16,881	0,84483	-35,186	599,275	0,027	0
6	8	1	16,883	0,84474	-60,744	1199,324	0,023	0
0	8	4	16,899	0,84394	-290,816	4388,857	0,023	0
13	3	0	16,901	0,84387	-368,586	5617,178	0,027	0
6	7	4	16,922	0,84284	-296,161	5569,962	0,023	0
13	0	3	16,924	0,84274	-28,892	489,486	0,027	0
11	2	5	16,935	0,84219	-801,613	13759,049	0,027	0
6	0	8	16,938	0,84204	-3,951	94,95	0,023	0
1	8	4	16,944	0,84173	-83,085	1354,065	0,023	0
12	4	2	16,957	0,84108	-7,657	142,265	0,027	0
8	2	7	16,987	0,83961	-119,701	1739,21	0,023	0
12	2	4	16,988	0,83959	-15,597	255,729	0,027	0
4	3	8	16,996	0,83918	-134,231	2621,111	0,023	0
4	7	5	17,002	0,83886	-660,936	12677,225	0,023	0
6	4	7	17,005	0,83873	-285,283	5392	0,023	0
13	3	1	17,009	0,83855	-748,043	13395,646	0,029	0
1	9	0	17,009	0,83854	-360,97	6008,084	0,02	0
0	4	8	17,021	0,83794	-929,356	15577,486	0,023	0
13	1	3	17,029	0,83756	-766,078	13285,489	0,032	0
6	1	8	17,043	0,83687	-411,828	6619,123	0,023	0
4	5	7	17,063	0,8359	-288,891	5411,274	0,023	0
1	4	8	17,066	0,83578	-22,17	352,847	0,023	0
0	9	1	17,072	0,83546	-47,075	648,574	0,02	0
2	8	4	17,077	0,83521	-148,804	2477,056	0,023	0
7	6	5	17,101	0,83405	-1083,701	19787,883	0,023	0
10	6	2	17,106	0,83384	-144,604	2768,417	0,027	0
1	9	1	17,116	0,83332	-39,425	723,186	0,02	0
7	5	6	17,129	0,83271	-95,478	1780,565	0,023	0
2	9	0	17,142	0,83209	-10,231	82,337	0,02	0
14	0	0	17,154	0,83152	-74,025	1246,461	0,032	0
10	2	6	17,186	0,82997	-10,665	210,284	0,027	0
9	7	0	17,197	0,82944	-141,273	2261,633	0,023	0
2	4	8	17,198	0,82939	-1,988	44,992	0,023	0
6	8	2	17,206	0,82901	4937,682	4891,402	0,023	0,18
1	0	9	17,213	0,82869	6490,161	6539,455	0,02	0,12
5	6	6	17,219	0,82841	554,726	558,965	0,023	0,02
11	4	4	17,227	0,82803	3197,667	3175,535	0,027	0,11
10	5	4	17,24	0,82739	3033,717	3013,358	0,027	0,11
2	9	1	17,248	0,82699	4902,885	4962,919	0,02	0,17
5	8	3	17,255	0,82667	23087,898	23448,734	0,023	0,82
14	1	0	17,258	0,82654	13371,77	13467,678	0,032	0,24
14	0	1	17,26	0,82643	2081,148	2090,757	0,032	0,04
10	4	5	17,262	0,82633	533,853	535,492	0,027	0,02
0	1	9	17,273	0,82583	1448,818	1421,048	0,02	0,03
3	8	4	17,298	0,82466	403,865	402,933	0,023	0,01
9	7	1	17,303	0,82438	5143,829	5220,13	0,023	0,18
1	1	9	17,316	0,82376	1231,281	1266,632	0,02	0,04
9	0	7	17,319	0,82363	1746,076	1779,353	0,023	0,03
13	3	2	17,329	0,82316	1726,932	1730,807	0,032	0,06
13	2	3	17,342	0,82258	9543,788	9374,937	0,032	0,33
2	0	9	17,344	0,82246	2,572	2,48	0,02	0
7	8	0	17,351	0,82216	102,697	99,679	0,023	0
6	2	8	17,355	0,82193	18343,748	17881,439	0,023	0,64
3	9	0	17,361	0,82166	4910,479	4806,104	0,02	0,09
9	5	5	17,363	0,82157	17235,773	16936,668	0,027	0,6
14	1	1	17,364	0,82154	342,876	337,645	0,032	0,01
0	9	2	17,391	0,82024	821,096	828,88	0,023	0,01
5	3	8	17,392	0,82022	3661,234	3693,541	0,023	0,13
5	7	5	17,398	0,81992	1936,818	1953,714	0,023	0,07

h	k	l	$2\theta$	$d$ [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
8	7	3	17,408	0,81948	131,162	130,794	0,023	0
11	5	3	17,416	0,81909	16520,193	16298,652	0,027	0,57
3	4	8	17,417	0,81906	341,06	335,885	0,023	0,01
9	1	7	17,422	0,81879	943,797	920,526	0,023	0,03
1	9	2	17,435	0,81822	6158,964	6006,537	0,023	0,21
2	1	9	17,447	0,81765	1403,18	1404,456	0,02	0,05
11	3	5	17,456	0,81725	14440,808	14695,498	0,027	0,5
7	8	1	17,456	0,81723	26476,422	27097,945	0,023	0,91
5	5	7	17,458	0,81716	4944,92	5068,578	0,023	0,17
3	9	1	17,466	0,81675	283,834	290,403	0,023	0,01
12	5	0	17,467	0,8167	6478,107	6574,639	0,027	0,11
0	7	6	17,47	0,81656	3910,037	3956,689	0,023	0,07
12	4	3	17,49	0,81568	1518,578	1499,818	0,027	0,05
7	7	4	17,493	0,81552	1981,758	1957,467	0,023	0,07
0	6	7	17,503	0,81508	6888,328	6856,639	0,023	0,12
8	3	7	17,506	0,8149	1298,704	1292,863	0,027	0,05
12	3	4	17,507	0,81488	7076,281	7034,882	0,027	0,24
7	0	8	17,509	0,81479	440,316	438,526	0,023	0,01
1	7	6	17,514	0,81456	3701,09	3661,306	0,023	0,13
12	0	5	17,529	0,81386	1721,517	1692,174	0,027	0,03
1	6	7	17,546	0,81309	9555,167	9664,84	0,023	0,33
9	6	4	17,546	0,81307	2379,646	2400,317	0,027	0,08
3	0	9	17,561	0,81239	777,749	778,594	0,02	0,01
2	9	2	17,565	0,81222	815,519	819,114	0,023	0,03
14	2	0	17,566	0,81214	22420,223	22528,637	0,032	0,38
12	5	1	17,572	0,81188	3623,923	3650,268	0,027	0,12
7	4	7	17,574	0,81178	12753,759	12868,656	0,023	0,43
14	0	2	17,576	0,81169	25900,627	26071,285	0,032	0,44
0	2	9	17,581	0,81146	1357,341	1369,4	0,023	0,02
9	4	6	17,595	0,81082	1215,563	1210,417	0,027	0,04
11	6	0	17,598	0,81067	2007,559	1997,259	0,027	0,03
4	8	4	17,601	0,81055	4567,233	4543,725	0,023	0,16
7	1	8	17,611	0,8101	8452,769	8317,126	0,023	0,29
9	7	2	17,619	0,80975	1295,817	1266,198	0,027	0,04
1	2	9	17,624	0,8095	3355,365	3264,958	0,023	0,11
13	4	0	17,627	0,80937	594,264	583,466	0,032	0,01
12	1	5	17,631	0,80919	3191,472	3146,267	0,027	0,11
10	6	3	17,634	0,80907	1536,907	1521,263	0,027	0,05
2	7	6	17,643	0,80864	1524,022	1533,858	0,023	0,05
3	1	9	17,663	0,80774	399,486	401,748	0,023	0,01
4	9	0	17,664	0,8077	2585,009	2605,66	0,023	0,04
13	0	4	17,666	0,8076	3864,999	3897,566	0,032	0,06
14	2	1	17,671	0,80739	972,361	982,11	0,032	0,03
2	6	7	17,675	0,8072	1244,612	1261,715	0,023	0,04
14	1	2	17,678	0,80706	4415,087	4444,104	0,032	0,15
11	0	6	17,686	0,80667	6530,284	6517,508	0,027	0,11
6	6	6	17,696	0,80626	863,838	859,393	0,023	0,03
10	3	6	17,699	0,80608	2731,444	2722,445	0,027	0,09
11	6	1	17,702	0,80594	14985,977	14953,512	0,027	0,5
4	4	8	17,718	0,80523	19720,748	19795,73	0,023	0,66
9	2	7	17,728	0,80478	17272,025	17114,557	0,027	0,58
13	4	1	17,731	0,80467	6094,9	6022,069	0,032	0,2
6	8	3	17,731	0,80465	978,523	965,02	0,023	0,03
2	2	9	17,753	0,80369	1120,786	1093,423	0,023	0,04
8	6	5	17,753	0,80368	2506,237	2454,729	0,027	0,08
13	1	4	17,767	0,80304	2549,724	2591,153	0,032	0,08
4	9	1	17,767	0,80303	933,585	950,336	0,023	0,03
7	8	2	17,769	0,80297	4343,521	4445,214	0,023	0,14
3	9	2	17,779	0,80251	5884,241	6269,932	0,023	0,2
8	5	6	17,779	0,80249	1579,088	1671,262	0,027	0,05
11	1	6	17,787	0,80212	5609,097	5929,433	0,027	0,19
0	8	5	17,85	0,79936	2920,674	2934,648	0,023	0,05
13	3	3	17,851	0,7993	17340,361	17409,623	0,032	0,57
3	7	6	17,856	0,79906	4653,827	4635,71	0,023	0,15
4	0	9	17,86	0,79888	896,785	890,467	0,023	0,01
6	3	8	17,864	0,7987	22403,576	22274,758	0,023	0,74
6	7	5	17,87	0,79843	3579,48	3567,619	0,023	0,12
12	5	2	17,883	0,79789	5939,408	5983,366	0,027	0,19
3	6	7	17,888	0,79767	6723,823	6838,204	0,023	0,22
1	8	5	17,892	0,79748	18198,607	18546,902	0,023	0,6
0	9	3	17,911	0,79663	6737,199	6547,923	0,023	0,11
7	2	8	17,914	0,79652	2991,404	2897,229	0,023	0,1
6	5	7	17,928	0,79587	2869,15	2754,687	0,023	0,09
12	2	5	17,933	0,79566	1147,196	1109,175	0,027	0,04
0	5	8	17,943	0,79521	20548,395	20138,068	0,023	0,33
1	9	3	17,953	0,79477	2460,522	2430,402	0,023	0,08
4	1	9	17,96	0,79447	1244,336	1237,896	0,023	0,04

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
3	2	9	17,965	0,79428	9336,551	9358,786	0,023	0,3
14	2	2	17,979	0,79363	524,209	526,098	0,032	0,02
5	8	4	17,984	0,79342	3069,678	3081,248	0,023	0,1
1	5	8	17,986	0,79336	2404,417	2409,402	0,023	0,08
8	8	0	17,993	0,79302	3614,761	3562,322	0,023	0,06
11	6	2	18,011	0,79226	3953,596	3824,214	0,027	0,13
10	7	0	18,014	0,79212	14311,346	13820,165	0,027	0,23
2	8	5	18,018	0,79192	2286,853	2204,14	0,023	0,07
13	4	2	18,039	0,79105	4153,704	4163,396	0,032	0,13
5	9	0	18,045	0,79075	9046,519	9249,059	0,023	0,14
13	2	4	18,067	0,7898	1942,553	1980,844	0,032	0,06
14	3	0	18,069	0,78971	9,67	9,808	0,032	0
4	9	2	18,075	0,78949	1464,075	1472,037	0,023	0,05
2	9	3	18,08	0,78927	168,602	164,795	0,023	0,01
0	3	9	18,084	0,78909	3,63	3,455	0,023	0
11	2	6	18,087	0,78893	1539,344	1443,303	0,027	0,05
14	0	3	18,091	0,78878	104,248	96,502	0,032	0
8	8	1	18,095	0,7886	369,384	330,998	0,023	0,01
5	4	8	18,099	0,78844	288,166	255,039	0,023	0,01
2	5	8	18,112	0,78789	1064,64	961,135	0,023	0,03
10	7	1	18,116	0,78771	318,819	294,671	0,027	0,01
1	3	9	18,126	0,78728	7720,277	7513,477	0,023	0,25
8	7	4	18,131	0,78706	2546,171	2521,936	0,027	0,08
10	0	7	18,131	0,78705	2153,255	2133,916	0,027	0,03
9	7	3	18,132	0,787	11386,78	11320,818	0,027	0,36
11	5	4	18,139	0,78672	4995,194	5033,872	0,027	0,16
8	0	8	18,146	0,7864	15652,432	15960,445	0,023	0,25
5	9	1	18,147	0,78637	2066,071	2110,522	0,023	0,07
4	7	6	18,151	0,7862	3243,399	3297,792	0,023	0,1
11	4	5	18,16	0,7858	4282,601	4307,224	0,027	0,14
14	3	1	18,171	0,78534	4447,825	4468,168	0,032	0,14
10	5	5	18,173	0,78526	3505,979	3528,49	0,027	0,11
4	6	7	18,182	0,78488	5897,937	5991,152	0,023	0,19
14	1	3	18,19	0,78453	2233,442	2240,49	0,032	0,07
8	4	7	18,209	0,7837	438,653	430,356	0,027	0,01
12	4	4	18,209	0,78369	19428,777	19096,215	0,032	0,61
9	3	7	18,227	0,78294	12231,824	12161,106	0,027	0,39
3	8	5	18,227	0,78292	15146,998	15076,912	0,023	0,48
10	1	7	18,23	0,78283	2513,951	2507,727	0,027	0,08
5	0	9	18,238	0,78247	14488,361	14567,042	0,023	0,23
7	6	6	18,244	0,78224	377,887	377,84	0,027	0,01
8	1	8	18,245	0,78219	13770,208	13760,02	0,023	0,43
2	3	9	18,251	0,78194	631,753	629,25	0,023	0,02
4	2	9	18,257	0,78165	250,153	247,863	0,023	0,01
7	8	3	18,278	0,78077	22279,285	22636,102	0,027	0,7
3	9	3	18,288	0,78035	4014,883	4117,875	0,023	0,13
3	5	8	18,32	0,77902	2532,952	2519,912	0,023	0,08
5	1	9	18,336	0,77832	2488,909	2483,419	0,023	0,08
10	6	4	18,348	0,77782	11989,278	12179,87	0,027	0,37
12	5	3	18,389	0,7761	1910,844	1880,842	0,032	0,06
10	4	6	18,395	0,77585	23434,486	23017,688	0,027	0,72
8	8	2	18,397	0,77576	2500,379	2453,378	0,027	0,08
7	3	8	18,407	0,77533	6927,235	6788,437	0,027	0,21
7	7	5	18,413	0,77508	9893,342	9679,845	0,027	0,31
10	7	2	18,417	0,77491	3021,952	2950,19	0,027	0,09
12	3	5	18,427	0,77453	299,136	292,36	0,032	0,01
6	8	4	18,442	0,7739	3341,143	3346,757	0,027	0,1
5	9	2	18,448	0,77364	2050,894	2080,11	0,023	0,06
3	3	9	18,457	0,77326	8840,914	9023,373	0,023	0,27
9	6	5	18,464	0,77298	7060,652	7198,047	0,027	0,22
7	5	7	18,47	0,77274	15318,938	15628,221	0,027	0,47
14	3	2	18,472	0,77266	8561,637	8693,845	0,032	0,26
14	2	3	18,483	0,77218	990,809	993,377	0,032	0,03
15	1	0	18,487	0,77204	3106,997	3099,167	0,032	0,05
15	0	1	18,489	0,77194	185,254	184,11	0,032	0
9	5	6	18,49	0,77191	3755,311	3724,946	0,027	0,11
6	9	0	18,502	0,77142	1788,195	1741,706	0,023	0,03
11	6	3	18,514	0,77091	10072,52	9959,331	0,027	0,31
4	8	5	18,516	0,77081	4135,434	4097,027	0,023	0,13
13	5	0	18,52	0,77067	368,767	366,098	0,032	0,01
10	2	7	18,523	0,77055	152,709	151,85	0,027	0
5	7	6	18,523	0,77054	1908,906	1898,178	0,027	0,06
8	2	8	18,537	0,76995	327,518	329,366	0,027	0,01
13	4	3	18,541	0,7698	4008,42	4019,57	0,032	0,12
5	6	7	18,553	0,7693	9876,713	9847,896	0,027	0,3
6	4	8	18,554	0,76927	47,79	47,596	0,027	0
13	3	4	18,557	0,76913	4088,935	4045,86	0,032	0,12

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
12	6	0	18,562	0,76892	814,853	799,121	0,027	0,01
4	9	3	18,576	0,76836	3798,854	3702,759	0,023	0,12
11	3	6	18,577	0,76833	2654,389	2598,706	0,027	0,08
13	0	5	18,578	0,76827	14776,945	14497,746	0,032	0,22
15	1	1	18,586	0,76795	18224,045	18038,145	0,032	0,55
6	9	1	18,601	0,76735	2650,877	2699,764	0,023	0,08
4	5	8	18,607	0,76709	17486,928	17990,553	0,023	0,53
0	9	4	18,615	0,76675	651,498	664,769	0,023	0,01
13	5	1	18,619	0,76666	11563,372	11629,513	0,032	0,35
5	2	9	18,627	0,76626	591,075	577,77	0,023	0,02
12	0	6	18,646	0,7655	208,638	203,597	0,027	0
1	9	4	18,656	0,76509	3831,219	3797,214	0,023	0,12
12	6	1	18,661	0,76489	1450,493	1443,231	0,027	0,04
13	1	5	18,674	0,76434	10641,108	10608,559	0,032	0,32
6	0	9	18,69	0,76373	121,655	120,444	0,023	0
9	8	0	18,696	0,76348	4055,023	4014,785	0,027	0,06

#### A.4 Tabelle der Quadrate beobachteter ( $F_o^2$ ) und berechneter ( $F_c^2$ ) Strukturfaktoren für $\alpha$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
0	0	2	15,028	5,8914	1138,963	1042,972	0,200	1,52
0	1	1	19,924	4,4533	3686,338	3767,116	0,194	5,77
1	1	0	24,683	3,6042	1450,104	944,856	0,200	1,54
1	1	1	25,831	3,4466	16630,793	17265,391	0,200	32,59
1	1	2	29,022	3,0745	62542,180	62991,090	0,205	100,00
0	1	3	29,336	3,0423	4771,911	4737,009	0,205	3,72
0	0	4	30,320	2,9457	82713,070	85584,340	0,205	30,68
2	0	0	32,888	2,7213	18811,957	17873,098	0,211	6,06
1	1	3	33,727	2,6556	9126,770	9268,994	0,211	11,31
2	0	1	33,780	2,6515	20260,037	19946,098	0,211	12,49
2	0	2	36,338	2,4705	19468,477	18031,791	0,211	10,60
0	2	0	37,363	2,4050	41383,490	44400,260	0,217	10,85
2	1	0	37,961	2,3685	83,439	248,701	0,217	0,04
2	1	1	38,750	2,3221	445,688	826,557	0,222	0,45
1	1	4	39,479	2,2808	1872,592	1816,433	0,222	1,77
2	0	3	40,289	2,2369	11696,373	11270,072	0,222	5,42
0	2	2	40,482	2,2266	11,838	9,352	0,222	0,01
1	2	0	40,997	2,1998	159,783	156,481	0,222	0,07
2	1	2	41,041	2,1976	2680,678	2614,997	0,222	2,39
1	2	1	41,738	2,1625	2128,240	1803,625	0,222	1,86
0	1	5	42,694	2,1162	3160,176	2088,818	0,222	1,32
1	2	2	43,900	2,0608	1333,453	591,691	0,234	1,06
2	1	3	44,643	2,0283	1093,658	1011,626	0,234	0,85
2	0	4	45,335	1,9989	13686,064	13833,321	0,234	5,21
1	1	5	45,979	1,9724	8279,335	8242,537	0,234	6,17
0	0	6	46,191	1,9638	1784,518	1605,119	0,234	0,33
1	2	3	47,327	1,9193	3687,993	3805,832	0,234	2,62
0	2	4	48,850	1,8630	49383,440	49132,250	0,246	16,76
2	1	4	49,333	1,8459	359,610	571,033	0,246	0,24
2	2	0	50,613	1,8021	8878,841	8060,665	0,246	2,85
2	0	5	51,242	1,7815	15747,471	15767,302	0,246	4,97
2	2	1	51,244	1,7814	17280,906	17308,318	0,246	10,89
1	2	4	51,832	1,7626	71,945	135,328	0,246	0,05
1	1	6	53,066	1,7245	31580,010	31500,402	0,258	18,95
2	2	2	53,104	1,7233	9707,231	9726,745	0,258	5,81
3	1	0	53,977	1,6975	42120,010	37632,680	0,258	12,28
3	1	1	54,580	1,6801	8273,027	7408,002	0,258	4,74
2	1	5	54,919	1,6706	437,904	449,343	0,258	0,25
2	2	3	56,109	1,6379	15981,738	15264,290	0,258	8,82
3	1	2	56,363	1,6311	93,925	96,658	0,258	0,05
1	2	5	57,245	1,6081	2337,378	2075,665	0,271	1,26
2	0	6	57,859	1,5925	10266,561	9360,235	0,271	2,72
0	1	7	58,006	1,5888	1291,953	1172,528	0,271	0,34
0	3	1	58,009	1,5887	5194,612	4705,175	0,271	1,37
3	1	3	59,257	1,5582	5898,615	5010,055	0,271	3,02
1	3	0	60,114	1,5380	56,439	61,396	0,271	0,01
2	2	4	60,146	1,5373	4705,803	5169,040	0,271	2,38
1	1	7	60,674	1,5251	5005,966	5725,380	0,284	2,50
1	3	1	60,677	1,5251	3517,895	4031,135	0,284	1,77
0	2	6	60,851	1,5211	691,055	895,342	0,284	0,17

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
2	1	6	61,268	1,5118	161,285	283,702	0,284	0,08
1	3	2	62,349	1,4881	17007,736	19438,072	0,284	8,20
0	3	3	62,522	1,4844	1603,196	1719,730	0,284	0,39
0	0	8	63,069	1,4729	24327,984	24720,785	0,284	2,90
3	1	4	63,170	1,4708	20339,279	21314,068	0,284	9,64
1	2	6	63,448	1,4650	203,758	218,610	0,284	0,10
3	2	0	64,263	1,4483	-0,469	0,242	0,284	0,00
3	2	1	64,806	1,4375	1894,798	2086,135	0,297	0,87
1	3	3	65,081	1,4321	6757,478	6628,688	0,297	3,07
2	0	7	65,110	1,4315	10736,271	10457,389	0,297	2,44
2	2	5	65,111	1,4315	8591,953	8365,299	0,297	3,92
3	2	2	66,419	1,4065	500,653	338,767	0,297	0,22
2	3	0	67,785	1,3814	290,536	160,024	0,311	0,06
3	1	5	68,012	1,3774	4854,860	3661,406	0,311	2,09
2	1	7	68,310	1,3721	518,626	483,039	0,311	0,22
2	3	1	68,313	1,3720	2513,891	2343,795	0,311	1,08
1	1	8	68,804	1,3634	348,689	500,813	0,311	0,15
1	3	4	68,807	1,3634	91,295	131,329	0,311	0,04
4	0	0	68,963	1,3607	1396,203	2100,561	0,311	0,15
3	2	3	69,065	1,3589	664,711	1037,147	0,311	0,29
4	0	1	69,487	1,3517	1201,616	1225,058	0,311	0,25
2	3	2	69,886	1,3449	31,221	22,677	0,311	0,01
1	2	7	70,373	1,3368	1463,045	1372,488	0,311	0,61
2	2	6	70,924	1,3278	5095,542	4540,584	0,311	2,11
4	0	2	71,048	1,3258	27347,150	23813,764	0,324	5,65
0	3	5	71,056	1,3256	3872,339	3367,097	0,324	0,80
4	1	0	72,081	1,3093	66,283	45,322	0,324	0,01
2	3	3	72,473	1,3032	2523,430	2036,397	0,324	1,02
4	1	1	72,595	1,3013	102,796	82,742	0,324	0,04
3	2	4	72,694	1,2997	21,346	16,949	0,324	0,01
2	0	8	72,983	1,2953	4668,733	4206,834	0,324	0,94
1	3	5	73,466	1,2880	3349,115	3160,667	0,324	1,35
4	0	3	73,618	1,2857	257,670	235,650	0,324	0,05
3	1	6	73,716	1,2842	333,963	288,545	0,324	0,13
4	1	2	74,128	1,2781	306,852	161,988	0,324	0,12
0	1	9	75,149	1,2633	152,305	98,215	0,338	0,03
0	2	8	75,656	1,2560	23454,379	22440,602	0,338	4,59
2	1	8	76,033	1,2508	43,475	46,107	0,338	0,02
2	3	4	76,035	1,2507	420,556	444,868	0,338	0,16
4	1	3	76,659	1,2421	88,052	80,845	0,338	0,04
4	0	4	77,161	1,2352	120,998	143,982	0,353	0,02
3	2	5	77,259	1,2339	616,159	770,719	0,353	0,24
1	1	9	77,511	1,2305	2483,155	3085,850	0,353	0,96
2	2	7	77,543	1,2301	3739,664	4617,777	0,353	1,46
1	2	8	78,014	1,2239	161,442	153,856	0,353	0,06
1	3	6	79,015	1,2109	8833,932	9533,040	0,353	3,38
0	4	0	79,672	1,2025	11503,554	10893,064	0,353	1,09
3	3	0	79,760	1,2014	7032,852	6623,967	0,353	1,34
4	1	4	80,159	1,1964	18,713	17,969	0,368	0,01
3	1	7	80,254	1,1952	2916,342	2812,533	0,368	1,10
3	3	1	80,257	1,1952	1709,618	1648,728	0,368	0,65
2	3	5	80,538	1,1918	1436,159	1444,667	0,368	0,54
4	2	0	81,153	1,1843	98,837	115,059	0,368	0,02
2	0	9	81,527	1,1798	6693,216	7871,709	0,368	1,26
4	0	5	81,647	1,1783	1008,896	1142,592	0,368	0,19
4	2	1	81,648	1,1783	333,576	378,194	0,368	0,13
0	0	10	81,652	1,1783	155,184	176,625	0,368	0,02
0	4	2	81,657	1,1782	1458,599	1647,779	0,368	0,27
3	3	2	81,745	1,1772	101,123	112,040	0,368	0,04
1	4	0	81,997	1,1742	43,907	48,789	0,368	0,01
1	4	1	82,491	1,1684	2849,468	2839,772	0,368	1,06
3	2	6	82,732	1,1656	187,303	183,159	0,368	0,07
4	2	2	83,131	1,1610	13072,119	12353,969	0,383	4,87
0	3	7	83,137	1,1610	1243,289	1175,106	0,383	0,23
1	4	2	83,971	1,1516	148,900	152,725	0,383	0,06
3	3	3	84,212	1,1489	2538,226	2665,413	0,383	0,94
2	1	9	84,488	1,1458	133,636	145,837	0,383	0,05
4	1	5	84,607	1,1445	594,174	612,450	0,383	0,22
2	2	8	84,981	1,1404	1871,547	1931,834	0,383	0,70
1	3	7	85,444	1,1354	1971,351	2322,555	0,383	0,74
4	2	3	85,591	1,1338	668,997	755,933	0,398	0,25
2	3	6	85,965	1,1299	41,403	44,919	0,398	0,02
1	2	9	86,424	1,1250	633,648	627,158	0,398	0,23
1	4	3	86,428	1,1250	1839,566	1819,121	0,398	0,68
1	1	10	86,914	1,1200	9732,767	9740,000	0,398	3,60
4	0	6	87,062	1,1184	11752,484	11554,666	0,398	2,18
0	4	4	87,563	1,1133	10018,577	9610,129	0,398	1,85

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
3	1	8	87,647	1,1125	8795,317	8577,236	0,398	3,25
3	3	4	87,650	1,1124	8120,181	7923,987	0,398	3,00

## A.5 Tabelle der Quadrate beobachteter ( $F_o^2$ ) und berechneter ( $F_c^2$ ) Strukturfaktoren für $\beta$ -Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
2	0	0	15,179	5,8372	316,597	371,669	0,215	0,48
1	1	0	19,868	4,4679	4170,471	3774,055	0,190	7,36
1	1	-1	24,962	3,5661	343,023	396,109	0,164	0,40
1	1	1	27,513	3,2408	101929,500	101854,270	0,168	100,00
3	1	0	29,450	3,0318	4781,266	4941,669	0,168	3,90
4	0	0	30,619	2,9186	87904,450	89203,580	0,168	33,56
3	1	-1	31,065	2,8777	83709,480	87720,950	0,168	62,61
2	0	-2	33,946	2,6397	75100,590	71142,000	0,173	25,34
0	0	2	34,408	2,6053	-1,428	64,173	0,173	0,00
3	1	1	37,104	2,4219	1254,758	1347,818	0,173	0,68
0	2	0	37,165	2,4181	51217,820	53280,670	0,173	13,39
1	1	-2	38,256	2,3515	2158,972	1553,671	0,173	1,13
4	0	-2	40,146	2,2451	6964,811	6180,722	0,179	1,62
2	2	0	40,353	2,2340	134,677	97,114	0,179	0,06
3	1	-2	40,980	2,2012	3261,798	2561,591	0,179	1,46
0	2	1	41,133	2,1934	5989,630	4615,559	0,179	2,59
2	0	2	41,337	2,1831	65124,910	63189,900	0,179	15,10
1	1	2	41,764	2,1617	1433,872	1554,167	0,179	0,66
2	2	-1	42,437	2,1290	-65,641	1,623	0,184	0,00
5	1	-1	42,531	2,1245	101,830	164,570	0,184	0,04
5	1	0	42,994	2,1027	2997,802	1395,380	0,184	1,18
2	2	1	45,680	1,9850	5236,458	4454,459	0,189	1,86
6	0	0	46,656	1,9458	-5,577	236,666	0,189	0,00
4	2	0	48,886	1,8620	65764,830	61007,540	0,189	20,22
5	1	-2	49,084	1,8550	866,595	940,045	0,194	0,27
4	2	-1	49,217	1,8503	1748,929	2320,887	0,194	0,54
5	1	1	50,319	1,8123	58462,310	62100,380	0,200	17,55
3	1	2	50,442	1,8082	1861,995	1821,236	0,200	0,57
6	0	-2	50,981	1,7903	64471,730	63794,220	0,200	9,34
2	2	-2	51,204	1,7830	69915,010	67879,140	0,200	20,39
0	2	2	51,536	1,7723	-2,417	151,187	0,200	0,00
4	0	2	52,629	1,7381	2499,725	221,998	0,200	0,35
1	1	-3	54,795	1,6743	67294,910	65697,010	0,205	18,25
4	2	1	54,936	1,6704	3875,169	4210,900	0,205	0,98
3	1	-3	55,537	1,6537	-0,341	13,752	0,211	0,00
4	2	-2	55,847	1,6453	1590,888	1451,959	0,211	0,39
2	2	2	56,781	1,6204	48908,450	52077,890	0,211	11,99
7	1	-1	56,799	1,6199	57682,310	61503,440	0,211	13,45
1	3	0	57,694	1,5969	5894,983	5407,043	0,211	1,33
7	1	0	58,505	1,5767	636,340	746,825	0,211	0,14
1	1	3	58,837	1,5686	-0,495	18,256	0,211	0,00
1	3	-1	59,963	1,5418	-6,188	13,387	0,222	0,00
6	2	-1	60,086	1,5389	1103,353	2821,639	0,222	0,24
5	1	-3	60,950	1,5191	43601,670	42837,590	0,222	9,47
7	1	-2	60,968	1,5187	2462,026	2389,844	0,222	0,51
6	2	0	61,093	1,5159	33,994	30,672	0,222	0,01
1	3	1	61,257	1,5123	49812,720	42268,530	0,222	10,24
3	3	0	62,304	1,4893	1739,983	2476,481	0,222	0,35
5	1	2	62,730	1,4802	396,809	444,951	0,222	0,08
3	3	-1	63,219	1,4699	40199,210	40200,770	0,222	7,81
8	0	0	63,734	1,4593	36788,340	33750,930	0,234	3,55
2	2	-3	64,681	1,4402	2052,599	2297,890	0,234	0,41
6	2	-2	64,748	1,4389	36976,680	40440,980	0,234	7,00
8	0	-2	64,843	1,4370	46,630	50,570	0,234	0,00
7	1	1	65,805	1,4183	-0,215	4,209	0,234	0,00
4	2	2	66,172	1,4113	20,012	28,254	0,234	0,00
0	2	3	66,206	1,4107	2382,802	3071,150	0,234	0,46
6	0	2	66,830	1,3990	56565,810	57182,740	0,234	5,27
3	3	1	66,949	1,3968	2677,528	2670,172	0,234	0,48
3	1	3	67,122	1,3936	36240,540	37603,640	0,234	6,94
4	2	-3	67,531	1,3862	3709,529	2801,585	0,234	0,67
6	2	1	67,626	1,3845	3335,727	2560,433	0,240	0,59
1	3	-2	67,712	1,3829	3479,827	2390,056	0,246	0,62
3	3	-2	69,577	1,3503	7053,384	3250,772	0,246	1,18

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
2	0	-4	69,860	1,3456	442,630	217,287	0,246	0,04
1	3	2	70,129	1,3410	6127,877	4054,313	0,246	1,03
7	1	-3	70,391	1,3367	34,604	11,096	0,246	0,01
5	3	-1	70,675	1,3320	14,809	3,685	0,246	0,00
5	3	0	71,007	1,3266	4995,614	4019,204	0,246	0,81
4	0	-4	71,426	1,3198	37076,670	35064,824	0,246	3,24
2	2	3	71,965	1,3113	1033,909	1547,938	0,258	0,18
0	0	4	72,515	1,3027	33518,844	33957,430	0,258	2,93
3	1	-4	73,179	1,2925	247,638	77,278	0,258	0,04
9	1	-1	73,226	1,2918	56,707	22,003	0,258	0,01
1	1	-4	73,719	1,2843	1975,530	1190,317	0,258	0,33
8	2	-1	74,064	1,2792	3578,481	1949,363	0,258	0,54
6	2	-3	74,511	1,2726	870,129	185,280	0,258	0,14
5	3	-2	75,583	1,2572	2788,228	3610,556	0,271	0,42
9	1	-2	75,759	1,2547	26,346	58,558	0,271	0,01
9	1	0	75,891	1,2529	256,322	385,162	0,271	0,04
8	2	0	76,139	1,2494	34978,266	33042,465	0,271	5,20
5	3	1	76,553	1,2437	24363,150	26272,342	0,271	3,65
3	3	2	76,650	1,2424	1478,894	1624,146	0,271	0,23
5	1	-4	76,775	1,2406	147,369	189,127	0,271	0,02
6	0	-4	77,110	1,2361	-12,109	285,450	0,271	0,00
8	2	-2	77,166	1,2353	-0,365	0,009	0,271	0,00
7	1	2	77,887	1,2257	1396,962	734,895	0,271	0,21
1	1	4	78,367	1,2194	162,886	215,319	0,271	0,03
6	2	2	79,019	1,2109	19942,525	20281,348	0,284	2,98
5	1	3	79,022	1,2109	31,058	31,489	0,284	0,00
0	4	0	79,168	1,2090	22231,898	18606,406	0,284	1,58
2	0	4	79,227	1,2083	1295,119	1014,870	0,284	0,10
1	3	-3	80,181	1,1963	17594,016	15507,132	0,284	2,60
3	3	-3	80,798	1,1887	102,112	167,553	0,284	0,02
2	4	0	81,193	1,1839	747,551	874,329	0,284	0,10
10	0	-2	81,316	1,1824	24346,234	25900,834	0,284	1,71
4	2	3	81,600	1,1790	164,611	136,315	0,284	0,03
0	4	1	81,708	1,1777	2644,736	2396,255	0,284	0,37
7	3	-1	81,858	1,1760	15711,254	14975,997	0,284	2,19
2	2	-4	81,874	1,1758	20,330	19,430	0,284	0,00
10	0	0	82,584	1,1675	752,916	874,847	0,297	0,05
2	4	-1	82,584	1,1675	6062,028	7039,533	0,297	0,83
8	2	1	83,272	1,1595	137,614	149,738	0,297	0,02
7	3	0	83,312	1,1591	1427,309	1477,873	0,297	0,20
9	1	-3	83,339	1,1588	21963,969	22256,154	0,297	3,07
4	2	-4	83,364	1,1585	21452,768	21419,254	0,297	3,13
9	1	1	83,597	1,1559	23727,627	22720,047	0,297	3,30
1	3	3	83,597	1,1559	3,666	3,379	0,297	0,00
8	0	2	83,668	1,1551	1,657	1,506	0,297	0,00
7	1	-4	84,347	1,1475	482,574	655,887	0,297	0,07
0	2	4	84,406	1,1468	18632,402	22981,934	0,297	2,76
2	4	1	84,853	1,1419	1894,436	3220,164	0,297	0,26
8	2	-3	85,280	1,1373	408,422	650,550	0,311	0,06
5	3	-3	85,433	1,1357	19439,039	22040,432	0,311	2,70
7	3	-2	85,449	1,1355	1229,600	1370,521	0,311	0,17
8	0	-4	86,676	1,1225	24679,645	29490,771	0,311	1,73
3	1	4	86,945	1,1197	773,440	739,316	0,311	0,11
5	3	2	87,006	1,1191	2644,149	2427,360	0,311	0,36
4	4	0	87,213	1,1170	23514,604	17410,939	0,311	3,11
4	4	-1	87,463	1,1144	4370,013	2618,646	0,311	0,58
6	2	-4	88,847	1,1006	249,264	99,143	0,324	0,03
2	4	-2	88,991	1,0992	24464,813	14033,250	0,324	3,24
0	4	2	89,250	1,0967	146,608	120,202	0,324	0,02
7	3	1	89,777	1,0916	7,837	63,428	0,324	0,00
4	0	4	89,786	1,0915	2650,035	18500,039	0,324	0,24

## A.6 Tabelle der Quadrate beobachteter ( $F_o^2$ ) und berechneter ( $F_c^2$ ) Strukturfaktoren für $\beta$ -BiF<sub>3</sub>

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
0	0	2	24,314	3,67217	22571,078	22399,902	0,317	40,71
1	0	0	25,287	3,53239	5818,543	5453,822	0,252	29,12
1	0	1	28,103	3,18333	12733,188	12908,939	0,252	100
1	0	2	35,322	2,54576	2528,712	2804,057	0,265	11,72
1	1	0	44,479	2,03943	26239,512	23986,951	0,246	39,26

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
1	0	3	45,114	2,01212	15110,86	15866,014	0,271	43,01
0	0	4	49,707	1,83608	17512,508	15249,563	0,284	6,71
1	1	2	51,291	1,78292	16011,255	15272,334	0,284	34,04
2	0	0	51,811	1,7662	4378,384	3756,187	0,258	4,6
2	0	1	53,4	1,71724	10442,644	9843,002	0,258	20,16
1	0	4	56,532	1,62915	2898,347	2520,078	0,284	4,91
2	0	2	57,985	1,59167	2377,809	2559,831	0,271	3,7
2	0	3	65,163	1,43234	9534,803	10672,744	0,284	11,81
1	1	4	68,832	1,36455	11056,411	11529,42	0,311	12,19
1	0	5	69,311	1,35628	8312,146	8207,656	0,297	9,08
2	1	0	70,569	1,33512	2731,75	2839,557	0,284	2,87
2	1	1	71,901	1,31359	8269,804	7816,693	0,297	16,88
2	0	4	74,577	1,27288	2240,546	2207,565	0,311	2,11
2	1	2	75,841	1,25476	2271,968	2214,425	0,311	4,16
0	0	6	78,093	1,22406	11373,26	11903,41	0,324	1,67
3	0	0	81,815	1,17746	12120,178	11160,688	0,311	5,05
2	1	3	82,266	1,17214	8084,391	7938,282	0,324	13,22
3	0	1	83,086	1,16262	0	0	0,324	0
1	0	6	83,616	1,15658	2753,833	2365,484	0,338	2,22
2	0	5	86,108	1,12935	6509,854	6635,027	0,338	4,95
3	0	2	86,884	1,12124	9224,686	9098,46	0,338	7
2	1	4	91,114	1,07982	1975,116	1899,211	0,368	2,85
3	0	3	93,19	1,06111	0	0	0,353	0
1	1	6	94,533	1,04953	8869,438	9102,53	0,383	6,32

## A.7 Tabelle der Quadrate beobachteter ( $F_o^2$ ) und berechneter ( $F_c^2$ ) Strukturfaktoren für $\gamma$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
1	1	0	14,674	6,01616	11197,923	10728,729	0,199	100
1	0	-1	20,097	4,40636	3016,348	3064,59	0,187	7,56
2	0	0	20,266	4,37005	13003,505	12021,672	0,187	32,2
0	2	0	21,372	4,14686	5967,292	6227,496	0,187	13,24
0	1	1	21,472	4,1277	9772,088	10344,276	0,187	43,34
1	0	1	22,255	3,98449	20530,648	20479,363	0,187	42,83
1	1	-1	22,796	3,89126	9185,678	8834,678	0,187	36,82
2	1	0	22,947	3,86619	1029,348	995,151	0,187	4,19
1	2	0	23,691	3,74654	1982,725	1771,341	0,187	7,56
1	1	1	24,731	3,59152	914,343	977,473	0,181	3,28
2	1	-1	28,097	3,16906	2337,081	2272,756	0,186	6,64
0	2	1	28,489	3,12643	7049,569	6904,155	0,186	19,22
1	2	-1	29,518	3,01985	7979,81	8070,631	0,186	20,68
2	2	0	29,636	3,00808	5802,896	5906,576	0,186	14,68
1	2	1	31,064	2,87315	8271,528	7987,274	0,19	19,98
2	1	1	31,248	2,85668	2523,674	2307,996	0,19	6,06
3	1	0	32,511	2,74871	2007,027	1499,51	0,19	4,43
2	2	-1	33,855	2,64271	11735,007	10592,021	0,19	25,19
1	3	0	33,946	2,63585	602,815	555,09	0,19	1,21
3	0	-1	34,045	2,62842	1004,879	882,405	0,19	1,07
3	1	-1	35,77	2,50561	15526,53	16566,156	0,195	29,48
2	2	1	36,561	2,45327	97,323	76,291	0,195	0,14
0	3	1	37,558	2,39048	719,385	751,209	0,195	1,17
3	2	0	37,666	2,38386	6638,254	6820,83	0,195	11,71
0	0	2	37,738	2,37947	135,689	139,466	0,195	0,12
3	0	1	38,024	2,36229	26399,543	28604,953	0,195	23,17
1	3	-1	38,369	2,34182	3106,141	3217,655	0,2	5,32
2	3	0	38,463	2,33632	10911,556	11532,397	0,2	18,81
0	1	2	39,324	2,2872	11487,265	12061,985	0,2	18,91
1	1	-2	39,496	2,27765	94,712	91,432	0,2	0,12
3	1	1	39,6	2,27193	1386,957	1233,926	0,2	2,44
1	3	1	39,61	2,27139	1976,12	1774,52	0,2	2,91
3	2	-1	40,566	2,22004	577,333	137,195	0,2	1,04
2	0	-2	40,891	2,20318	637,259	132,35	0,2	0,61
4	0	0	41,247	2,18502	2110,845	1890,564	0,195	1,93
1	1	2	41,889	2,15299	7,379	7,14	0,206	0,01
2	3	-1	41,904	2,15228	10,031	9,759	0,206	0,01
2	1	-2	42,378	2,12933	7094,934	6656,238	0,206	10,82
4	1	0	42,723	2,11293	3181,246	2357,765	0,206	4,71
0	4	0	43,579	2,07343	519,021	548,128	0,206	0,43
0	2	2	43,792	2,06385	1157,711	1005,045	0,206	1,76
1	2	-2	43,95	2,05682	865,554	834,012	0,206	1,22

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_1^2$	$F_2^2$	FWHM	i100
3	2	1	44,045	2,05261	4760,746	4812,271	0,206	7,05
2	3	1	44,19	2,04618	46,865	44,381	0,206	0,05
4	1	-1	44,805	2,01957	124,936	128,219	0,206	0,16
1	4	0	44,855	2,01744	5116,746	5425,361	0,206	7,16
3	3	0	45,139	2,00539	2927,828	3381,252	0,206	4,21
2	0	2	45,454	1,99224	4313,436	4381,918	0,211	3,22
1	2	2	46,155	1,96363	5681,643	4763,317	0,211	7,82
2	2	-2	46,607	1,94563	2849,309	2701,358	0,211	3,96
2	1	2	46,824	1,93714	330,189	341,24	0,212	0,39
4	2	0	46,928	1,93309	3233,177	3340,969	0,212	4,28
3	1	-2	47,568	1,90858	3950,062	3927,228	0,217	5,34
3	3	-1	47,666	1,90489	3883,492	3798,804	0,217	5,63
0	4	1	47,774	1,90085	401,895	414,638	0,217	0,54
1	4	-1	48,445	1,8761	11182,009	11098,288	0,217	14,64
2	4	0	48,523	1,87327	2698,522	2761,994	0,217	3,44
4	2	-1	48,869	1,86083	3747,96	3820,549	0,217	4,86
4	1	1	49,078	1,8534	2055,434	2247,264	0,217	2,55
1	4	1	49,479	1,8393	3927,323	3712,219	0,217	5,17
0	3	2	50,532	1,80345	27,566	46,385	0,222	0,04
1	3	-2	50,673	1,79876	84,082	105,249	0,222	0,09
3	3	1	50,759	1,79594	153,439	181,022	0,222	0,17
2	2	2	50,764	1,79576	3709,17	4415,142	0,222	4,54
2	4	-1	51,422	1,77432	331,672	320,224	0,222	0,43
3	2	-2	51,466	1,77293	4337,287	4341,391	0,222	5,27
1	3	2	52,663	1,73543	1045,42	1134,623	0,228	1,26
4	2	1	52,893	1,72844	6,939	8,544	0,228	0,01
2	3	-2	53,074	1,72297	1422,304	1472,752	0,228	1,61
4	0	-2	53,353	1,71464	3732,42	3557,899	0,234	2,23
4	3	0	53,366	1,71424	837,978	803,475	0,234	0,97
2	4	1	53,392	1,71345	4554,097	4413,381	0,234	5,22
5	1	0	53,494	1,71044	545,22	554,136	0,234	0,6
5	0	-1	53,571	1,70817	1230,291	1305,952	0,234	0,69
3	1	2	53,631	1,70641	6200,695	6807,554	0,234	7,37
3	4	0	54,219	1,68929	74,939	55,085	0,234	0,09
4	1	-2	54,574	1,67913	99,721	83,873	0,234	0,11
5	1	-1	54,789	1,67306	5357,052	5372,859	0,24	6,2
4	3	-1	55,14	1,66325	19,231	19,946	0,24	0,01
1	5	0	56,378	1,62965	3352,937	2071,925	0,234	3,88
3	4	-1	56,444	1,62789	50,849	33,406	0,234	0,06
2	3	2	56,887	1,61629	4637,732	2991,14	0,234	5,13
5	2	0	57,1	1,61076	1517,657	1193,444	0,234	1,68
3	2	2	57,231	1,60739	1786,741	1390,443	0,234	1,98
3	3	-2	57,536	1,59959	3070,526	2279,373	0,234	3,41
1	0	-3	57,732	1,59463	2329,588	1952,933	0,234	1,33
4	2	-2	58,136	1,58453	1537,398	1293,434	0,234	1,64
5	0	1	58,283	1,58087	1287,378	1255,887	0,234	0,7
5	2	-1	58,342	1,57942	1599,781	1620,101	0,234	1,74
4	3	1	58,863	1,56668	2014,78	1614,093	0,246	2,23
0	5	1	58,878	1,56632	5,948	5,238	0,246	0
1	1	-3	58,893	1,56595	1023,506	813,722	0,246	1,15
0	4	2	59,007	1,56321	816,008	644,14	0,246	0,88
1	4	-2	59,134	1,56015	144,478	119,005	0,246	0,15
3	4	1	59,211	1,55831	402,52	334,778	0,246	0,47
0	1	3	59,221	1,55807	940,906	797,041	0,246	1,01
5	1	1	59,438	1,55291	62,117	49,138	0,246	0,07
1	5	-1	59,46	1,55239	850,674	675,256	0,246	0,89
2	5	0	59,527	1,55079	430,152	331,401	0,246	0,45
1	5	1	60,362	1,53135	424,785	384,89	0,246	0,44
1	0	3	60,461	1,52906	1517,881	1485,231	0,246	0,8
2	1	-3	60,628	1,52526	1213,021	1128,023	0,246	1,21
4	0	2	60,797	1,52144	11963,055	10631,496	0,246	6,31
1	4	2	60,936	1,51829	0,579	0,555	0,258	0
2	4	-2	61,31	1,50992	6520,825	6215,661	0,258	6,87
4	4	0	61,576	1,50404	6870,819	7285,051	0,258	7,07
1	1	3	61,591	1,50372	4172,694	4442,809	0,258	4,15
4	1	2	61,922	1,49647	160,553	156,999	0,258	0,18
2	5	-1	62,071	1,49323	10010,578	9849,272	0,258	10,31
1	2	-3	62,297	1,48838	1803,337	1786,465	0,258	1,81
0	2	3	62,614	1,48161	6644,365	6195,908	0,258	6,88
5	3	0	62,81	1,47745	129,386	126,845	0,258	0,13
5	2	1	62,823	1,47717	5603,681	5503,146	0,258	5,76
3	3	2	62,933	1,47485	1193,856	1182,908	0,258	1,18
5	1	-2	63,031	1,4728	2455,725	2450,17	0,258	2,53
4	4	-1	63,202	1,46924	408,833	425,929	0,271	0,4
3	0	-3	63,223	1,46879	9908,565	10449,396	0,271	4,87
4	3	-2	63,789	1,45713	10086,332	10018,533	0,271	10,12
6	0	0	63,811	1,45668	769,189	763,484	0,271	0,37

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
2	5	1	63,824	1,45641	6,659	6,631	0,271	0
2	2	-3	63,976	1,45331	18,604	18,312	0,271	0,02
5	3	-1	63,984	1,45316	3168,609	3133,041	0,271	3,12
3	1	-3	64,325	1,44628	76,888	118,753	0,271	0,07
2	4	2	64,813	1,43657	2949,535	2859,594	0,271	2,81
3	5	0	64,566	1,44148	7,207	9,083	0,271	0,01
6	1	0	64,907	1,43472	6351,903	6103,575	0,271	6,15
1	2	3	64,911	1,43464	1320,646	1266,669	0,271	1,33
4	2	2	65,233	1,42834	2713,975	3252,334	0,271	2,7
3	4	-2	65,415	1,42481	129,592	171,693	0,284	0,14
6	1	-1	65,633	1,4206	1422,501	1448,028	0,284	1,34
2	1	3	65,874	1,41599	1993,689	2130,235	0,284	2
5	2	-2	66,311	1,40772	723,509	917,928	0,284	0,72
3	5	-1	66,576	1,40277	598,329	588,267	0,284	0,56
4	4	1	66,649	1,4014	2984,749	2722,049	0,284	2,91
3	2	-3	67,572	1,38451	1193,516	1532,061	0,284	1,12
0	6	0	67,695	1,38229	6620,053	7416,877	0,297	3,22
1	3	-3	67,749	1,38132	9015,915	9574,34	0,297	8,71
0	3	3	68,053	1,3759	1038,381	1032,416	0,297	0,98
6	2	0	68,14	1,37435	90,488	86,943	0,297	0,1
5	3	1	68,253	1,37234	7257,732	6673,917	0,297	7,08
1	6	0	68,654	1,36532	7141,123	7626,536	0,297	6,84
6	2	-1	68,849	1,36193	807,43	844,652	0,297	0,74
0	5	2	68,917	1,36074	612,72	623,424	0,297	0,56
1	5	-2	69,034	1,35872	6273,071	5702,74	0,297	5,84
2	2	3	69,084	1,35786	340,2	289,685	0,297	0,33
3	5	1	69,105	1,35751	5,912	4,807	0,297	0,01
2	3	-3	69,36	1,35315	2061,319	1641,598	0,297	2
4	1	-3	69,819	1,34537	187,947	177,156	0,311	0,17
1	3	3	70,258	1,33804	212,187	157,356	0,311	0,19
5	4	0	70,354	1,33645	32,352	25,616	0,311	0,04
3	4	2	70,47	1,33453	584,604	556,326	0,311	0,55
4	3	2	70,568	1,33292	4150,943	4038,853	0,311	3,89
6	1	1	70,681	1,33107	51,998	47,309	0,311	0,04
1	5	2	70,697	1,3308	3924,675	3461,648	0,311	3,66
3	0	3	70,859	1,32816	1327,345	1062,911	0,311	0,65
0	6	1	70,904	1,32742	61,689	51,95	0,311	0,05
2	5	-2	71,044	1,32516	2020,759	1698,869	0,311	1,94
4	4	-2	71,28	1,32135	621,951	596,944	0,311	0,57
4	5	0	71,291	1,32117	134,435	130,609	0,311	0,11
1	6	-1	71,432	1,31891	599,963	616,919	0,311	0,56
5	4	-1	71,465	1,31839	2653,212	2743,206	0,311	2,45
2	6	0	71,494	1,31793	135,839	140,642	0,311	0,12
5	1	2	71,502	1,31779	98,529	102,356	0,311	0,09
5	3	-2	71,607	1,31612	418,245	430,822	0,311	0,37
6	0	-2	71,727	1,31421	15324,526	14801,383	0,311	7,23
3	1	3	71,902	1,31145	6574,54	5524,675	0,311	6,11
1	6	1	72,254	1,30593	1414,062	1089,307	0,324	1,34
6	1	-2	72,765	1,29802	1227,479	1076,816	0,324	1,17
4	5	-1	72,805	1,2974	7647,611	6243,606	0,324	7,16
3	3	-3	72,826	1,29709	1104,703	865,128	0,324	1,04
4	2	-3	72,948	1,29521	38,321	26,162	0,324	0,03
6	3	0	73,375	1,28873	11,896	7,161	0,324	0,01
6	2	1	73,794	1,28244	6295,742	4824,801	0,324	5,92
2	6	-1	73,821	1,28205	85,914	62,43	0,324	0,09
6	3	-1	74,062	1,27847	1260,667	902,738	0,324	1,14
2	3	3	74,291	1,2751	391,001	341,901	0,338	0,37
2	5	2	74,316	1,27474	716,154	646,312	0,338	0,65
5	2	2	74,602	1,27055	846,176	900,805	0,338	0,78
3	2	3	74,995	1,26487	225,107	203,385	0,338	0,2
1	4	-3	75,053	1,26404	3634,18	3313,134	0,338	3,42
3	5	-2	74,882	1,2665	122,07	110,362	0,338	0,11
0	4	3	75,344	1,25988	120,554	135,365	0,338	0,12
2	6	1	75,44	1,25852	4953,731	5550,473	0,338	4,43
5	4	1	75,537	1,25715	4009,029	4263,911	0,338	3,68
6	2	-2	75,845	1,2528	1160,16	1284,771	0,338	1,04
5	0	-3	75,943	1,25143	3092,822	3549,125	0,338	1,38
4	5	1	76,047	1,24998	1103,92	1288,228	0,338	0,99
3	6	0	76,128	1,24885	467,904	559,429	0,338	0,44
7	0	-1	76,425	1,24475	1368,792	1725,327	0,353	0,58
2	4	-3	76,599	1,24234	762,659	895,198	0,353	0,64
5	1	-3	76,96	1,23742	1024,607	1033,799	0,353	0,95
7	1	0	77,163	1,23467	21,616	25,158	0,353	0,02
7	1	-1	77,439	1,23096	151,453	177,681	0,353	0,13
1	4	3	77,465	1,23062	2538,296	2945,031	0,353	2,3
4	4	2	77,764	1,22663	359,05	346,038	0,353	0,33
3	6	-1	78,007	1,22342	8,274	7,161	0,353	0,01

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
4	3	-3	78,054	1,2228	11,481	9,693	0,353	0,01

## A.8 Tabelle der Quadrate beobachteter ( $F_o^2$ ) und berechneter ( $F_c^2$ ) Strukturfaktoren für $\delta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
2	0	0	4,262	5,79761	1665,439	1710,049	0,023	26,21
1	1	0	5,671	4,35709	8,138	5,674	0,027	0,14
1	1	-1	7,074	3,49337	8818,989	8691,505	0,027	99,95
1	1	1	7,76	3,18484	9330,66	9068,47	0,036	87,66
3	1	0	8,278	2,98571	27,362	19,529	0,032	0,23
4	0	0	8,527	2,89881	14907,046	14466,537	0,032	57,82
3	1	-1	8,732	2,83069	13530,113	13184,536	0,032	100
0	0	2	9,586	2,57889	12154,38	11098,936	0,046	37,13
2	0	-2	9,473	2,60978	1987,87	1817,268	0,036	6,22
3	1	1	10,336	2,39227	4268,153	3405,437	0,046	22,35
1	1	-2	10,676	2,31626	49,04	121,03	0,041	0,24
0	2	0	10,519	2,35083	3895,708	3812,616	0,032	9,84
2	0	2	11,426	2,16472	15,041	22,759	0,057	0,03
4	0	-2	11,137	2,22066	36,712	8,962	0,036	0,08
2	2	0	11,353	2,17855	114,314	171,113	0,036	0,49
3	1	-2	11,404	2,16878	3,564	5,463	0,041	0,02
1	1	2	11,593	2,13355	7460,643	7877,313	0,051	30,86
0	2	1	11,563	2,13912	321,742	365,029	0,036	1,34
5	1	-1	11,789	2,09814	180,392	191,411	0,041	0,72
5	1	0	11,894	2,07981	6392,787	6646,519	0,041	25,08
2	2	-1	11,906	2,07772	5159,117	5386,866	0,036	20,2
2	2	1	12,735	1,94281	40,948	41,755	0,041	0,14
6	0	0	12,803	1,93254	6240,018	6161,269	0,041	10,51
5	1	-2	13,517	1,83088	295,331	280,022	0,046	0,89
4	2	0	13,554	1,82588	7982,286	7598,617	0,041	23,87
5	1	1	13,789	1,79494	849,314	884,923	0,051	2,45
3	1	2	13,836	1,78893	637,236	645,596	0,063	1,83
4	2	-1	13,652	1,81293	263,655	258,544	0,041	0,78
4	0	2	14,348	1,72531	7606,489	7506,302	0,069	10,1
6	0	-2	13,964	1,77262	5005,273	5277,882	0,046	7,03
2	2	-2	14,172	1,74668	347,431	394,688	0,046	0,95
0	2	2	14,249	1,73733	15428,291	15809,177	0,046	41,56
1	1	-3	14,98	1,6529	8427,649	8081,373	0,051	20,43
4	2	1	15,079	1,64214	15,714	15,36	0,051	0,04
3	1	-3	15,176	1,63171	8744,2	8701,272	0,046	20,63
4	2	-2	15,341	1,6143	16269,817	16285,989	0,046	37,52
2	2	2	15,553	1,59242	431,154	417,734	0,057	0,97
7	1	-1	15,447	1,6033	18655,43	18789,363	0,046	42,4
1	1	3	15,976	1,55052	5536,906	4683,745	0,063	11,72
7	1	0	15,854	1,56233	41,775	30,718	0,051	0,09
1	3	0	15,949	1,5531	938,413	784,248	0,046	1,99
7	1	-2	16,5	1,50154	123,592	129,805	0,051	0,24
6	2	-1	16,365	1,51382	280,444	242,837	0,051	0,56
6	2	0	16,597	1,49286	4839,518	4599,964	0,051	9,44
5	1	2	16,893	1,46684	194,834	179,796	0,076	0,37
1	3	-1	16,506	1,50102	2942,911	3124,128	0,046	5,81
5	1	-3	16,521	1,49964	7,437	7,705	0,051	0,01
1	3	1	16,815	1,47364	3812,434	3613,875	0,046	7,23
8	0	0	17,098	1,4494	5415,085	5191,908	0,051	4,96
3	3	0	17,063	1,45236	223,5	208,48	0,046	0,41
6	0	2	17,842	1,38944	11109,508	11241,059	0,076	9,28
7	1	1	17,624	1,40645	8862,737	9478,622	0,063	15,21
8	0	-2	17,406	1,4239	3463,434	3628,47	0,051	3,05
3	3	-1	17,29	1,43341	6322,147	6489,222	0,051	11,3
3	1	3	17,97	1,37962	7079,831	7192,454	0,083	11,65
2	2	-3	17,51	1,41552	165,074	176,784	0,051	0,29
6	2	-2	17,513	1,41535	4840,568	5188,756	0,051	8,42
4	2	2	17,823	1,39091	7881,708	7973,049	0,063	13,2
0	2	3	17,864	1,38774	1059,563	1062,332	0,063	1,77
6	2	1	18,156	1,3656	373,072	370,407	0,063	0,6
3	3	1	18,163	1,36509	17681,162	17475,689	0,051	28,43
4	2	-3	18,193	1,36285	181,392	179,979	0,051	0,29
1	3	-2	18,36	1,3505	269,008	386,712	0,051	0,42
2	0	-4	18,634	1,33083	67,606	111,569	0,063	0,05
7	1	-3	18,777	1,3208	7159,273	8035,312	0,057	10,71

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_1^2$	$F_2^2$	FWHM	i100
3	3	-2	18,798	1,31933	171,083	193,618	0,051	0,26
1	3	2	18,914	1,31128	93,195	117,594	0,057	0,14
2	2	3	19,197	1,29213	41,853	41,347	0,069	0,06
4	0	-4	19,008	1,30489	8303,134	8784,7	0,057	6,05
0	0	4	19,238	1,28944	10739,237	10096,265	0,076	7,62
5	3	-1	19,037	1,30293	325,734	338,832	0,057	0,47
5	3	0	19,102	1,2985	85,955	93,809	0,051	0,12
1	1	-4	19,548	1,26915	40,247	35,291	0,069	0,06
9	1	-1	19,381	1,27997	753	701,046	0,057	1,05
3	1	-4	19,435	1,27645	976,728	868,605	0,063	1,36
8	2	-1	19,662	1,26191	138,426	90,94	0,057	0,19
6	2	-3	19,807	1,25273	2945,774	2213,319	0,057	3,92
5	1	3	20,685	1,2001	225,682	246,788	0,09	0,27
7	1	2	20,416	1,21575	357,998	378,068	0,083	0,45
9	1	0	19,971	1,24255	42,989	36,605	0,057	0,06
9	1	-2	19,98	1,24202	1715,52	1447,901	0,057	2,24
1	1	4	20,58	1,20612	40,864	54,843	0,083	0,05
8	2	0	20,115	1,23375	2650,385	2683,177	0,057	3,41
3	3	2	20,382	1,21773	85,875	88,142	0,063	0,11
5	3	-2	20,165	1,23071	47,554	48,422	0,057	0,06
5	1	-4	20,257	1,2252	9,068	9,284	0,057	0,01
2	0	4	20,737	1,19713	573,745	599,212	0,09	0,35
6	2	2	20,754	1,19614	868,454	912,782	0,076	1,04
6	0	-4	20,307	1,22218	3735,139	3804,269	0,057	2,35
5	3	1	20,35	1,21962	94,42	96,805	0,057	0,12
8	2	-2	20,379	1,21791	2586,347	2655,523	0,063	3,24
4	2	3	21,335	1,16394	236,4	237,495	0,083	0,27
0	4	0	21,124	1,17541	4263,785	4560,524	0,051	2,46
8	0	2	21,645	1,14743	1747,831	1678,361	0,09	0,96
10	0	-2	21,181	1,17227	7033,451	7355,012	0,057	4,04
1	3	-3	21,185	1,17208	90,542	94,471	0,063	0,1
10	0	0	21,417	1,15952	1548,003	1492,22	0,063	0,87
2	2	-4	21,443	1,15813	1221,911	1211,027	0,069	1,37
3	3	-3	21,325	1,16446	6373,82	6423,64	0,063	7,21
9	1	1	21,655	1,14694	150,179	143,252	0,076	0,16
8	2	1	21,668	1,14622	1588,805	1516,736	0,069	1,74
9	1	-3	21,671	1,1461	613,666	584,707	0,063	0,67
0	2	4	21,973	1,13054	6554,205	6438,367	0,076	6,94
7	3	-1	21,521	1,15399	1794,041	1909,237	0,063	1,99
4	2	-4	21,771	1,14091	3156,92	3193,882	0,063	3,41
2	4	0	21,559	1,15198	501,546	536,926	0,057	0,55
3	1	4	22,411	1,10872	133,873	118,103	0,098	0,14
0	4	1	21,672	1,14603	1354,705	1287,037	0,057	1,48
1	3	3	21,908	1,13384	4307,898	4225,337	0,069	4,59
7	1	-4	21,912	1,13366	270,593	266,352	0,063	0,29
7	3	0	21,819	1,13843	852,267	826,807	0,063	0,92
2	4	-1	21,86	1,13629	1755,5	1668,59	0,057	1,88
8	2	-3	22,159	1,12116	66,693	71,051	0,063	0,07
7	3	-2	22,298	1,11426	680,271	626,018	0,063	0,7
5	3	-3	22,314	1,11348	325,473	293,607	0,063	0,33
8	0	-4	22,378	1,11033	6658,976	5952,472	0,063	3,38
4	0	4	22,964	1,08236	8184,123	7725,961	0,105	3,92
2	4	1	22,331	1,11263	36,647	32,679	0,057	0,04
5	3	2	22,594	1,09985	14,297	9,891	0,076	0,01
6	2	-4	22,92	1,08439	4108,089	3884,162	0,063	3,96
4	4	0	22,816	1,08927	6170,639	5608,403	0,057	6
2	2	4	23,304	1,06678	513,388	524,038	0,09	0,48
4	4	-1	22,875	1,08651	271,981	259,134	0,063	0,26
7	3	1	23,152	1,0737	6990,534	6892,293	0,069	6,58
3	3	3	23,419	1,06161	3228,257	3284,149	0,076	2,96
10	2	-1	23,309	1,06655	25,501	26,158	0,063	0,02
7	1	3	23,889	1,04101	7161,898	6778,188	0,105	6,28
2	4	-2	23,195	1,07173	686,363	681,632	0,063	0,64
0	4	2	23,242	1,06956	4860,932	4951,666	0,063	4,53
11	1	-1	23,472	1,05926	4538,398	4550,809	0,063	4,14
6	2	3	24,073	1,03317	0,076	0,074	0,098	0
9	1	2	24,216	1,02714	30,982	31,783	0,098	0,03
10	2	-2	23,703	1,04907	4357,499	4288,233	0,069	3,89
11	1	-2	23,753	1,04686	138,004	138,341	0,063	0,12
4	4	1	23,769	1,04617	505,921	509,848	0,063	0,45
8	2	2	24,121	1,03115	3709,744	3735,579	0,09	3,18
10	2	0	23,915	1,03991	8005,224	7620,844	0,069	7
4	4	-2	23,939	1,03886	5883,814	5600,318	0,063	5,13
3	1	-5	23,946	1,03857	5970,953	5677,429	0,076	5,21
1	1	-5	24,255	1,02554	1173,614	1252,298	0,09	0,99
5	1	4	24,872	1,00046	12,365	13,851	0,113	0,01
7	3	-3	24,051	1,0341	7531,585	7164,498	0,069	6,5

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
2	4	2	24,078	1,03296	390,374	374,977	0,063	0,34
11	1	0	24,182	1,02858	7,325	7,401	0,069	0,01
9	1	-4	24,238	1,02623	182,333	189,883	0,069	0,15
5	1	-5	24,41	1,01909	55,24	59,877	0,069	0,05
9	3	-1	24,531	1,01415	147,42	169,842	0,069	0,12
3	3	-4	24,574	1,0124	368,953	400,146	0,069	0,3
6	4	-1	24,62	1,01056	404,396	450,565	0,069	0,33
1	3	-4	24,665	1,00875	251,244	277,856	0,076	0,2
6	4	0	24,777	1,00425	1425,242	1599,411	0,063	1,15
8	2	-4	24,784	1,00398	444,652	499,855	0,069	0,36
1	1	5	25,311	0,9834	4219,339	4030,876	0,098	3,24
4	2	4	25,317	0,98316	3703,506	3546,043	0,105	2,84
6	0	4	25,741	0,96721	1105,406	1116,755	0,122	0,41
11	1	-3	24,996	0,99559	2341,446	2412,683	0,069	1,85
9	3	0	25,005	0,99524	3,289	3,389	0,069	0
9	3	-2	25,012	0,99496	76,025	78,673	0,069	0,06
10	0	-4	25,039	0,9939	4680,908	5023,343	0,069	1,84
10	2	-3	25,052	0,99338	41,539	45,737	0,076	0,03
10	0	2	25,639	0,97102	4777,386	4801,173	0,098	1,78
7	3	2	25,366	0,98131	449,576	427,561	0,083	0,34
12	0	-2	25,156	0,98934	7,654	10,089	0,069	0
10	2	1	25,453	0,97798	338,128	329,224	0,083	0,26
5	3	-4	25,236	0,98625	1,562	1,701	0,069	0
1	3	4	25,5	0,97622	418,512	417,624	0,083	0,32
5	3	3	25,585	0,97302	1070,121	1072,692	0,09	0,8
2	4	-3	25,409	0,97967	31,596	29,973	0,069	0,02
6	4	-2	25,41	0,97962	2055,742	1951,525	0,069	1,56
2	2	-5	25,72	0,96799	1,185	1,188	0,083	0
11	1	1	25,807	0,96478	3710,41	3774,187	0,083	2,72
7	1	-5	25,609	0,97213	5720,586	5720,935	0,069	4,27
4	4	2	25,629	0,9714	4710,672	4717,358	0,069	3,51
0	4	3	25,658	0,97032	359,281	362,319	0,069	0,27
12	0	0	25,767	0,96627	606,049	616,789	0,076	0,22
4	2	-5	25,794	0,96527	5,608	5,702	0,076	0
0	2	5	26,368	0,94461	1025,074	817,277	0,098	0,71
6	4	1	25,865	0,96266	168,291	168,386	0,069	0,12
4	4	-3	25,892	0,9617	203,401	200,597	0,069	0,15
9	3	1	26,385	0,94403	542,162	419,827	0,083	0,38
9	3	-3	26,398	0,94356	785,512	602,452	0,076	0,55
2	4	3	26,62	0,93585	22,145	22,263	0,076	0,02
1	5	0	26,579	0,93725	279,297	267,646	0,063	0,19
6	2	-5	26,584	0,93708	2,13	2,055	0,076	0
7	3	-4	26,598	0,93658	411,665	408,644	0,076	0,28

### A.9 Tabelle der Quadrate beobachteter ( $F_o^2$ ) und berechneter ( $F_c^2$ ) Strukturfaktoren für $K_6(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_5)$

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
1	0	1	5,049	7,3697	2156,197	1498,418	0,027	5,79
1	0	2	6,251	5,9535	-1,253	425,773	0,025	0,00
1	1	0	6,477	5,7459	-1,152	59,364	0,029	0,00
1	1	1	6,817	5,4590	308,093	60,745	0,026	0,43
1	1	2	7,750	4,8025	44798,940	43985,410	0,025	45,57
1	0	3	7,856	4,7379	413,485	252,347	0,029	0,46
0	0	4	8,511	4,3738	54402,420	41284,120	0,033	11,65
2	0	0	9,163	4,0629	44775,360	39719,130	0,037	16,26
1	1	3	9,096	4,0930	166,121	148,321	0,026	0,12
2	0	1	9,408	3,9576	280,817	547,746	0,037	0,20
1	0	4	9,668	3,8513	-0,150	0,029	0,033	0,00
2	0	2	10,106	3,6849	-21,418	713,371	0,037	0,00
2	1	0	10,248	3,6340	-48,780	921,056	0,037	0,00
2	1	1	10,467	3,5581	-13,862	73,951	0,037	0,00
1	1	4	10,701	3,4802	-18,341	265,713	0,030	0,00
2	1	2	11,099	3,3559	-4,898	29,547	0,035	0,00
2	0	3	11,173	3,3337	27,987	595,386	0,035	0,00
1	0	5	11,592	3,2138	4179,979	1422,250	0,035	2,07
2	1	3	12,080	3,0842	4450,077	226,373	0,030	3,99
1	1	5	12,468	2,9885	2143,540	1765,651	0,030	0,90
2	0	4	12,518	2,9768	238869,720	227126,770	0,035	100,00
2	2	0	12,972	2,8729	264907,310	266226,470	0,035	51,54
2	2	1	13,147	2,8350	25,181	24,555	0,035	0,01

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_0^2$	$F_1^2$	FWHM	i100
2	1	4	13,335	2,7951	5539,289	5304,173	0,032	4,14
1	0	6	13,582	2,7445	7548,361	3811,675	0,039	2,78
2	2	2	13,657	2,7295	126,019	24,360	0,035	0,05
3	0	1	13,927	2,6767	7969,273	6334,799	0,044	2,77
2	0	5	14,061	2,6513	3650,482	4838,814	0,035	1,21
1	1	6	14,339	2,6002	6458,077	6982,069	0,035	1,56
3	0	2	14,410	2,5874	18734,824	20608,742	0,041	6,13
3	1	0	14,511	2,5696	276,521	702,071	0,041	0,09
2	2	3	14,468	2,5772	755,291	928,032	0,035	0,23
3	1	1	14,667	2,5424	12,196	72,696	0,041	0,00
2	1	5	14,795	2,5206	-1,293	1,519	0,035	0,00
3	1	2	15,127	2,4655	10762,440	12984,821	0,041	4,97
3	0	3	15,182	2,4566	1562,485	1493,727	0,041	0,47
1	0	7	15,615	2,3889	3362,956	3764,306	0,041	0,92
2	2	4	15,534	2,4013	335,001	490,909	0,035	0,00
2	0	6	15,747	2,3689	42,874	201,900	0,037	0,01
3	1	3	15,865	2,3515	15,774	126,433	0,041	0,00
3	0	4	16,203	2,3028	-3,831	112,186	0,041	0,00
1	1	7	16,280	2,2919	1971,461	2156,455	0,037	0,48
2	1	6	16,407	2,2743	9992,567	10681,922	0,035	4,88
3	2	0	16,558	2,2537	5465,845	6039,420	0,041	1,30
3	2	1	16,696	2,2352	6811,775	7349,967	0,041	3,24
3	1	4	16,845	2,2156	375,437	627,814	0,039	0,18
2	2	5	16,808	2,2204	7,296	10,418	0,032	0,00
0	0	8	17,067	2,1869	282922,340	269503,060	0,044	15,47
3	2	2	17,102	2,1824	959,754	789,230	0,041	0,45
3	0	5	17,429	2,1419	454,280	333,336	0,041	0,09
2	0	7	17,537	2,1288	6141,623	3774,671	0,037	1,27
1	0	8	17,679	2,1118	1216,019	493,676	0,041	0,25
3	2	3	17,760	2,1022	2226,030	2192,277	0,039	0,96
3	1	5	18,029	2,0711	1722,889	1557,655	0,039	0,67
2	1	7	18,133	2,0593	79,514	63,460	0,037	0,03
4	0	0	18,384	2,0315	230142,450	209868,390	0,049	21,45
2	2	6	18,248	2,0465	883,279	683,163	0,034	0,17
1	1	8	18,271	2,0439	2677,106	2124,394	0,041	0,53
4	0	1	18,509	2,0179	1167,426	757,051	0,049	0,21
3	2	4	18,644	2,0034	8663,244	7174,232	0,039	3,18
4	0	2	18,878	1,9788	396,983	334,806	0,049	0,08
4	1	0	18,955	1,9708	700,089	611,223	0,049	0,13
3	0	6	18,823	1,9845	21,445	16,405	0,041	0,00
4	1	1	19,076	1,9584	3592,270	2463,471	0,049	1,26
4	1	2	19,434	1,9226	1472,060	1370,106	0,047	0,49
4	0	3	19,478	1,9184	3401,720	2770,896	0,047	0,56
3	1	6	19,381	1,9279	4406,729	4103,022	0,039	1,11
2	0	8	19,403	1,9257	20702,566	19367,566	0,041	3,06
3	3	0	19,510	1,9153	5701,978	3501,388	0,041	0,47
3	3	1	19,627	1,9039	147,803	168,232	0,041	0,03
3	2	5	19,724	1,8947	4235,657	4623,766	0,037	1,44
1	0	9	19,767	1,8906	905,124	932,407	0,041	0,15
2	2	7	19,819	1,8856	110,485	342,432	0,037	0,03
4	1	3	20,018	1,8671	630,136	1043,476	0,044	0,21
2	1	8	19,946	1,8738	2634,638	3182,169	0,039	0,85
3	3	2	19,976	1,8710	13107,688	14964,223	0,041	1,73
4	0	4	20,289	1,8424	6659,977	8934,761	0,044	0,76
1	1	9	20,301	1,8414	21,958	37,460	0,041	0,00
3	0	7	20,351	1,8368	544,244	1827,224	0,037	0,10
4	2	0	20,576	1,8170	12968,872	17127,414	0,044	1,57
4	2	1	20,688	1,8073	104,262	427,218	0,044	0,02
3	3	3	20,546	1,8197	730,506	1222,208	0,039	0,13
4	1	4	20,810	1,7968	2860,029	3676,458	0,044	0,86
4	2	2	21,020	1,7790	679,909	826,328	0,044	0,21
3	1	7	20,871	1,7916	358,121	513,071	0,037	0,11
3	2	6	20,971	1,7832	2747,493	3306,388	0,037	0,89
4	0	5	21,289	1,7568	743,659	836,925	0,044	0,09
3	3	4	21,318	1,7545	4155,950	4159,561	0,037	0,59
2	0	9	21,329	1,7535	671,671	649,550	0,039	0,09
4	2	3	21,563	1,7348	42,007	35,785	0,044	0,01
2	2	8	21,496	1,7401	119448,380	109219,380	0,037	15,78
4	1	5	21,786	1,7172	1431,163	1875,499	0,044	0,39
1	0	10	21,874	1,7103	5296,422	5160,323	0,044	0,71
2	1	9	21,826	1,7141	42,248	43,059	0,039	0,01
3	0	8	21,989	1,7015	1,081	0,709	0,039	0,00
4	2	4	22,302	1,6780	104036,820	100932,360	0,044	25,31
1	1	10	22,360	1,6737	28405,771	27915,828	0,044	3,11
3	3	5	22,273	1,6801	1484,739	1363,034	0,037	0,18
4	0	6	22,453	1,6668	931,077	741,030	0,044	0,12
3	2	7	22,359	1,6737	1796,111	1758,177	0,037	0,47

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
3	1	8	22,472	1,6654	1682,294	1378,726	0,039	0,43
4	1	6	22,926	1,6328	155,759	613,165	0,041	0,06
4	3	0	23,036	1,6252	3393,988	1898,557	0,044	0,39
5	0	1	23,136	1,6182	5035,637	4541,124	0,054	0,60
4	3	1	23,136	1,6182	204,895	186,010	0,044	0,06
2	0	10	23,302	1,6069	99,388	404,379	0,041	0,01
4	2	5	23,219	1,6125	2476,225	2621,542	0,041	0,56
2	2	9	23,256	1,6100	1999,695	2799,778	0,039	0,23
5	0	2	23,435	1,5978	1004,453	1399,562	0,054	0,13
4	3	2	23,435	1,5978	1007,198	1327,826	0,044	0,25
5	1	0	23,498	1,5936	65,730	481,016	0,054	0,01
3	3	6	23,391	1,6008	8326,569	8456,610	0,037	0,75
5	1	1	23,597	1,5870	79,753	541,772	0,054	0,01
5	1	2	23,891	1,5678	27288,936	27801,242	0,054	5,22
3	0	9	23,715	1,5793	990,161	1514,199	0,041	0,12
5	0	3	23,926	1,5655	4699,853	4847,882	0,054	0,53
4	0	7	23,758	1,5764	86,534	94,991	0,041	0,01
2	1	10	23,759	1,5764	2492,138	2896,619	0,041	0,60
1	0	11	23,999	1,5609	882,101	1066,814	0,047	0,10
3	2	8	23,865	1,5695	4141,374	4265,995	0,039	0,89
4	3	3	23,926	1,5655	2617,785	2635,221	0,041	0,58
3	1	9	24,165	1,5503	1427,855	2045,583	0,039	0,30
5	1	3	24,373	1,5373	60,205	492,970	0,051	0,00
4	1	7	24,208	1,5476	118,152	178,958	0,041	0,03
1	1	11	24,444	1,5328	-3,555	0,332	0,047	0,00
4	2	6	24,295	1,5421	539,017	1581,878	0,039	0,13
5	0	4	24,598	1,5234	375,133	304,502	0,051	0,04
4	3	4	24,598	1,5234	4185,218	3423,698	0,041	0,84
3	3	7	24,650	1,5202	1074,791	372,888	0,036	0,10
5	2	0	24,837	1,5089	572,784	353,275	0,051	0,06
5	2	1	24,931	1,5034	1162,826	1335,194	0,049	0,26
5	1	4	25,033	1,4973	119,247	100,832	0,049	0,03
4	0	8	25,186	1,4884	109365,070	104095,930	0,044	10,11
5	2	2	25,210	1,4870	1184,610	1118,655	0,049	0,26
2	2	10	25,085	1,4943	90,632	74,690	0,041	0,01
2	0	11	25,313	1,4810	149,199	111,114	0,044	0,02
5	0	5	25,437	1,4740	7390,445	8296,012	0,049	0,72
4	3	5	25,437	1,4740	413,835	475,903	0,041	0,08
3	2	9	25,471	1,4720	1249,248	1377,159	0,039	0,24
5	2	3	25,669	1,4608	4669,667	4189,685	0,049	0,88
4	2	7	25,512	1,4697	3367,412	3643,222	0,039	0,62
3	0	10	25,513	1,4696	12142,470	13198,846	0,044	1,20
0	0	12	25,721	1,4579	58716,410	55556,670	0,049	1,24
2	1	11	25,737	1,4570	665,151	624,722	0,044	0,13
4	1	8	25,612	1,4640	4056,297	3573,827	0,041	0,75
5	1	5	25,859	1,4503	2580,390	2386,659	0,049	0,45
3	1	10	25,934	1,4462	18063,908	16602,588	0,041	2,78
4	4	0	26,112	1,4365	103828,050	106534,840	0,044	4,41
1	0	12	26,139	1,4350	6,887	7,448	0,049	0,00
4	4	1	26,201	1,4317	1513,956	1639,845	0,044	0,12
3	3	8	26,031	1,4408	23,532	22,511	0,037	0,00
5	2	4	26,299	1,4264	493,541	415,929	0,049	0,09
5	0	6	26,428	1,4196	2052,123	2489,874	0,049	0,21
4	4	2	26,468	1,4175	135,479	146,757	0,044	0,01
1	1	12	26,550	1,4132	4371,272	4573,340	0,049	0,39
4	3	6	26,428	1,4196	180,357	212,828	0,039	0,03
4	0	9	26,717	1,4045	6055,836	4964,330	0,044	0,50
5	1	6	26,836	1,3984	21164,852	19111,678	0,049	3,08
4	4	3	26,907	1,3948	4055,507	3727,632	0,044	0,32
5	3	0	26,930	1,3936	5895,995	5364,738	0,049	0,49
2	2	11	26,972	1,3915	537,756	447,013	0,044	0,04
5	3	1	27,017	1,3892	1870,052	1608,684	0,049	0,28
4	2	8	26,852	1,3976	18120,877	16727,764	0,039	2,58
5	2	5	27,089	1,3856	1865,247	1377,006	0,049	0,31
4	1	9	27,121	1,3840	113,696	84,154	0,044	0,02
5	3	2	27,276	1,3762	24625,375	23368,830	0,049	3,49
3	2	10	27,160	1,3820	1351,102	1037,095	0,039	0,21
2	0	12	27,357	1,3723	91430,920	87008,980	0,046	6,95
3	0	11	27,372	1,3715	1118,636	1101,128	0,044	0,09
4	4	4	27,510	1,3648	14030,439	10965,585	0,044	0,93
6	0	0	27,726	1,3543	16404,684	15264,308	0,051	0,54
5	0	7	27,557	1,3625	1653,859	928,351	0,049	0,13
6	0	1	27,811	1,3503	1272,945	1443,186	0,051	0,09
3	3	9	27,519	1,3643	437,406	312,274	0,039	0,04
5	3	3	27,703	1,3554	1101,370	995,933	0,049	0,15
4	3	7	27,557	1,3625	794,242	435,537	0,039	0,13
2	1	12	27,752	1,3531	951,854	997,040	0,046	0,15

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_p^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
3	1	11	27,767	1,3524	498,440	544,254	0,044	0,07
6	0	2	28,063	1,3384	2407,526	2542,654	0,051	0,19
6	1	0	28,117	1,3359	7935,248	7765,487	0,051	0,59
5	1	7	27,950	1,3437	1982,328	2134,949	0,046	0,29
6	1	1	28,200	1,3320	469,740	633,533	0,051	0,07
5	2	6	28,026	1,3401	358,311	405,849	0,046	0,04
6	1	2	28,449	1,3206	-21,004	185,965	0,051	0,00
4	4	5	28,269	1,3288	55,119	57,738	0,044	0,00
6	0	3	28,480	1,3192	10,972	13,467	0,051	0,00
1	0	13	28,294	1,3277	631,787	638,493	0,041	0,05
5	3	4	28,291	1,3278	167,451	193,219	0,046	0,02
4	0	10	28,338	1,3257	4,516	120,435	0,044	0,00
4	2	9	28,300	1,3274	34,226	42,726	0,041	0,00
6	1	3	28,860	1,3022	916,575	799,080	0,051	0,13
1	1	13	28,677	1,3103	82,684	118,338	0,041	0,01
4	1	10	28,720	1,3084	2933,524	3080,164	0,044	0,43
5	0	8	28,809	1,3044	228,769	216,494	0,046	0,02
6	0	4	29,053	1,2937	61924,660	61098,160	0,051	4,06
2	2	12	28,907	1,3001	20512,838	18901,529	0,046	1,25
3	2	11	28,921	1,2995	56,599	52,315	0,044	0,01
4	3	8	28,809	1,3044	2467,486	2345,103	0,039	0,35
5	3	5	29,031	1,2947	200,275	205,771	0,046	0,03
6	2	0	29,259	1,2848	66082,050	67039,730	0,051	4,26
5	2	7	29,098	1,2918	2058,752	1959,870	0,046	0,30
6	2	1	29,339	1,2814	2346,987	2349,503	0,051	0,30
4	4	6	29,171	1,2886	6,676	6,773	0,041	0,00
5	1	8	29,186	1,2879	1795,575	1821,488	0,046	0,25
6	1	4	29,427	1,2776	10531,014	10258,654	0,051	1,40
3	3	10	29,098	1,2917	18806,109	18012,633	0,039	1,11
3	0	12	29,283	1,2838	37,824	35,889	0,046	0,00
6	2	2	29,580	1,2712	1970,874	2259,572	0,051	0,28
2	0	13	29,429	1,2775	1493,654	1442,982	0,041	0,10
6	0	5	29,775	1,2630	3619,909	3349,755	0,051	0,23
5	4	0	29,630	1,2691	525,017	535,336	0,041	0,03
3	1	12	29,654	1,2681	2346,517	2416,331	0,046	0,33
5	4	1	29,710	1,2657	3854,594	3676,677	0,041	0,52
6	2	3	29,977	1,2547	2946,995	2981,180	0,051	0,36
2	1	13	29,799	1,2620	276,249	275,973	0,041	0,04
4	2	10	29,841	1,2603	228,536	212,163	0,041	0,03
5	3	6	29,912	1,2574	15341,112	15659,909	0,046	1,69
6	1	5	30,141	1,2480	603,887	290,250	0,051	0,08
5	4	2	29,948	1,2559	167,292	185,943	0,041	0,03
4	0	11	30,035	1,2523	3482,513	3071,316	0,046	0,22
5	0	9	30,171	1,2468	2365,757	1198,613	0,041	0,15
4	4	7	30,206	1,2454	106,444	26,741	0,041	0,01
5	2	8	30,291	1,2420	348,336	243,157	0,041	0,04
6	2	4	30,524	1,2327	5499,512	6541,192	0,051	0,50
5	4	3	30,340	1,2400	3316,569	3027,643	0,041	0,43
4	3	9	30,171	1,2468	275,829	126,105	0,041	0,04
4	1	11	30,398	1,2377	939,807	732,584	0,046	0,12
6	0	6	30,637	1,2283	610,528	707,334	0,051	0,04
1	0	14	30,463	1,2351	4504,283	4298,777	0,046	0,29
5	1	9	30,532	1,2324	974,155	1239,818	0,041	0,12
3	2	12	30,744	1,2241	1391,393	1844,954	0,046	0,17
3	3	11	30,758	1,2236	592,617	965,627	0,041	0,05
6	1	6	30,994	1,2145	299,582	260,762	0,051	0,04
1	1	14	30,822	1,2211	9733,333	12157,609	0,046	0,46
6	3	0	31,077	1,2113	5307,424	5993,323	0,051	0,31
5	4	4	30,882	1,2188	276,265	380,379	0,041	0,03
2	2	13	30,884	1,2187	66,024	101,587	0,041	0,01
5	3	7	30,924	1,2172	227,296	245,235	0,036	0,03
6	3	1	31,153	1,2084	4403,850	4643,128	0,051	0,52
6	2	5	31,216	1,2061	570,690	647,662	0,046	0,06
6	3	2	31,381	1,1999	20,852	21,610	0,051	0,00
3	0	13	31,238	1,2052	627,463	672,956	0,041	0,04
4	4	8	31,361	1,2006	67143,140	64211,060	0,041	3,66
6	0	7	31,628	1,1907	2918,262	2839,100	0,046	0,16
4	2	11	31,465	1,1968	383,668	378,928	0,041	0,05
2	0	14	31,528	1,1944	229,225	268,829	0,046	0,01
6	3	3	31,757	1,1860	333,345	392,082	0,046	0,04
5	4	5	31,567	1,1930	3195,730	3703,792	0,041	0,38
3	1	13	31,589	1,1922	891,098	954,948	0,041	0,10
5	2	9	31,595	1,1920	315,525	338,058	0,041	0,04
5	0	10	31,629	1,1907	36,319	35,666	0,041	0,00
4	3	10	31,629	1,1907	2365,281	2252,364	0,041	0,29
6	1	7	31,975	1,1782	126,916	131,751	0,046	0,01
4	0	12	31,800	1,1845	17985,965	19187,361	0,041	0,86

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
6	2	6	32,043	1,1757	1707,693	1880,869	0,046	0,20
2	1	14	31,875	1,1817	3536,603	3643,950	0,046	0,40
5	1	10	31,976	1,1781	23240,709	23977,729	0,041	2,23
5	3	8	32,056	1,1752	3414,847	3749,416	0,036	0,39
6	3	4	32,278	1,1674	5713,789	6252,693	0,046	0,61
7	0	1	32,538	1,1583	1470,877	1798,055	0,063	0,09
4	1	12	32,145	1,1721	1228,395	1143,522	0,041	0,14
7	0	2	32,758	1,1508	701,372	779,221	0,063	0,05
7	1	0	32,804	1,1492	480,606	541,927	0,063	0,03
5	4	6	32,385	1,1636	765,568	926,623	0,041	0,10
1	0	15	32,648	1,1545	172,955	148,804	0,051	0,01
7	1	1	32,877	1,1467	1331,560	1480,118	0,063	0,12
3	3	12	32,487	1,1601	5641,783	6845,480	0,036	0,31
6	0	8	32,738	1,1514	13474,285	14894,353	0,046	0,58
3	2	13	32,620	1,1555	891,959	892,286	0,041	0,10
4	4	9	32,626	1,1553	5771,412	5523,333	0,036	0,30
1	1	15	32,985	1,1430	126,293	113,611	0,051	0,01
5	5	0	32,804	1,1492	1177,104	1336,375	0,046	0,03
6	1	8	33,075	1,1400	6893,226	7098,127	0,046	0,69
5	5	1	32,877	1,1467	1090,916	1232,633	0,046	0,05
7	1	2	33,094	1,1394	17214,428	16912,871	0,063	1,52
2	2	14	32,899	1,1459	4,282	5,422	0,046	0,00
7	0	3	33,120	1,1385	2128,069	1996,073	0,063	0,11
6	3	5	32,936	1,1447	855,799	930,302	0,046	0,09
6	2	7	32,996	1,1427	63,320	53,668	0,046	0,01
5	2	10	32,996	1,1427	2275,913	1995,789	0,041	0,26
5	5	2	33,094	1,1394	20122,656	19930,885	0,046	0,89
4	2	12	33,161	1,1371	55168,340	50535,990	0,041	5,20
5	0	11	33,174	1,1367	119,589	97,762	0,041	0,01
4	3	11	33,174	1,1367	2712,919	2269,056	0,036	0,27
3	0	14	33,234	1,1347	153,710	115,469	0,046	0,01
7	1	3	33,453	1,1275	1415,912	1493,672	0,057	0,13
6	4	0	33,472	1,1269	12063,809	12527,222	0,051	0,49
5	3	9	33,298	1,1326	4273,958	3771,807	0,041	0,41
5	4	7	33,330	1,1315	1284,354	1076,351	0,041	0,13
6	4	1	33,544	1,1245	1889,056	2172,098	0,051	0,17
7	0	4	33,622	1,1220	46,012	85,047	0,057	0,00
2	0	15	33,650	1,1211	302,149	532,112	0,051	0,01
5	5	3	33,453	1,1275	285,358	302,033	0,046	0,01
5	1	11	33,506	1,1257	145,023	156,157	0,041	0,01
6	4	2	33,757	1,1176	665,906	711,972	0,046	0,07
3	1	14	33,566	1,1238	6560,648	7365,149	0,046	0,49
7	2	0	33,802	1,1162	49,845	62,862	0,057	0,00
4	0	13	33,624	1,1219	26,580	37,043	0,041	0,00
7	2	1	33,873	1,1139	4600,186	4916,205	0,057	0,45
6	3	6	33,725	1,1187	496,150	548,794	0,046	0,05
7	1	4	33,950	1,1115	355,227	364,430	0,057	0,04
6	0	9	33,958	1,1112	282,499	283,485	0,046	0,01
2	1	15	33,979	1,1106	279,298	268,805	0,049	0,03
7	2	2	34,085	1,1072	4,803	4,167	0,057	0,00
6	4	3	34,110	1,1064	582,574	543,911	0,046	0,04
5	5	4	33,950	1,1115	5833,826	6019,327	0,046	0,28
4	1	13	33,952	1,1114	997,212	1022,903	0,041	0,10
4	4	10	33,990	1,1102	11,655	11,224	0,036	0,00
7	0	5	34,257	1,1018	525,938	357,842	0,057	0,03
6	2	8	34,066	1,1078	44488,210	45689,280	0,046	3,90
7	2	3	34,435	1,0963	1993,934	1679,690	0,057	0,20
3	3	13	34,278	1,1011	2599,655	1788,686	0,041	0,12
6	1	9	34,283	1,1010	889,310	610,918	0,046	0,08
0	0	16	34,526	1,0935	60769,360	50603,050	0,051	0,65
7	1	5	34,580	1,0918	614,772	572,709	0,057	0,05
5	4	8	34,391	1,0976	326,144	319,042	0,041	0,03
5	4	4	34,599	1,0912	32740,006	31063,100	0,046	2,73
6	2	11	34,487	1,0947	1641,955	1201,883	0,041	0,15
3	2	14	34,545	1,0929	3199,506	2723,071	0,046	0,31
5	5	5	34,580	1,0918	3204,806	3019,836	0,046	0,14
6	3	7	34,637	1,0901	1393,638	1254,930	0,046	0,13
5	3	10	34,638	1,0900	23427,943	21465,826	0,041	1,86
1	0	16	34,847	1,0837	322,450	234,037	0,051	0,01
7	2	4	34,920	1,0815	398,700	253,469	0,057	0,04
2	2	15	34,947	1,0807	1043,190	602,456	0,046	0,05
5	0	12	34,796	1,0852	325,440	260,343	0,041	0,01
4	3	12	34,796	1,0852	1767,695	1440,784	0,041	0,15
7	0	6	35,020	1,0785	8,273	0,120	0,057	0,00
4	2	13	34,922	1,0815	4358,677	2841,225	0,041	0,38
1	1	16	35,166	1,0742	6259,398	5225,316	0,051	0,28
3	0	15	35,265	1,0713	49,775	48,563	0,046	0,00

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
6	0	10	35,276	1,0709	424,025	406,696	0,046	0,02
5	1	12	35,115	1,0757	2007,679	1623,064	0,041	0,18
7	1	6	35,337	1,0691	12968,328	12540,838	0,057	0,95
7	3	0	35,411	1,0670	131,529	124,066	0,057	0,01
6	4	5	35,219	1,0726	3521,773	3384,571	0,046	0,29
6	2	9	35,245	1,0719	5144,102	5115,239	0,046	0,43
7	3	1	35,479	1,0650	691,830	617,126	0,057	0,05
7	2	5	35,535	1,0634	2980,920	2323,849	0,057	0,26
5	5	6	35,337	1,0691	14232,642	13830,720	0,041	0,52
3	1	15	35,580	1,0621	369,498	297,791	0,046	0,03
6	1	10	35,591	1,0618	1214,982	990,041	0,046	0,11
4	4	11	35,443	1,0660	4859,152	4391,891	0,036	0,20
7	3	2	35,682	1,0591	14309,072	14174,024	0,057	1,03
4	0	14	35,500	1,0644	46,237	39,018	0,046	0,00
5	4	9	35,560	1,0627	1594,129	1280,424	0,041	0,13
2	0	16	35,796	1,0559	21181,174	19980,209	0,051	0,77
6	3	8	35,664	1,0596	4573,201	4539,406	0,046	0,38
7	0	7	35,903	1,0528	1725,379	1735,023	0,057	0,08
4	1	14	35,813	1,0554	1091,635	1036,844	0,046	0,10
7	3	3	36,019	1,0496	310,366	287,931	0,057	0,02
2	1	16	36,107	1,0471	530,265	608,562	0,051	0,04
6	4	6	35,964	1,0511	709,978	561,360	0,046	0,06
7	1	7	36,214	1,0441	271,628	257,334	0,057	0,02
5	2	12	36,057	1,0485	340,806	306,573	0,041	0,03
5	3	11	36,069	1,0482	2137,550	1980,959	0,041	0,16
7	2	6	36,274	1,0424	-2,881	61,791	0,057	0,01
3	3	14	36,124	1,0466	7681,257	8749,363	0,041	0,24
6	5	0	36,346	1,0404	670,330	1099,894	0,051	0,03
6	5	1	36,413	1,0386	659,016	893,191	0,051	0,06
5	5	7	36,214	1,0441	2930,858	2604,289	0,041	0,11
7	3	4	36,485	1,0366	2370,308	2752,833	0,057	0,20
6	5	2	36,612	1,0331	37,355	62,717	0,051	0,00
6	0	11	36,685	1,0311	-11,148	173,383	0,046	0,00
4	3	13	36,487	1,0365	109,995	128,134	0,041	0,01
5	0	13	36,487	1,0365	426,123	494,446	0,046	0,02
3	2	15	36,512	1,0359	119,436	124,268	0,046	0,01
6	2	10	36,522	1,0356	922,635	930,367	0,046	0,08
7	0	8	36,900	1,0253	739,859	596,746	0,057	0,03
4	2	14	36,740	1,0297	48,454	120,747	0,046	0,00
6	5	3	36,941	1,0242	1656,788	1357,377	0,051	0,13
6	1	11	36,990	1,0229	1024,664	934,301	0,046	0,08
5	1	13	36,793	1,0282	1679,032	1882,983	0,046	0,13
6	3	9	36,798	1,0281	1050,583	1201,993	0,046	0,08
2	2	16	37,027	1,0219	31246,240	28405,955	0,051	1,08
6	4	7	36,828	1,0273	3315,759	3881,854	0,046	0,25
5	4	10	36,828	1,0273	36,131	41,645	0,041	0,00
8	0	0	37,261	1,0157	29629,594	28659,010	0,069	0,51
1	0	17	37,063	1,0210	94,512	82,617	0,057	0,00
7	3	5	37,078	1,0206	1798,581	1523,881	0,057	0,13
8	0	1	37,326	1,0140	1436,295	1437,968	0,069	0,05
7	2	7	37,132	1,0192	2027,267	1445,180	0,057	0,15
4	4	12	36,978	1,0232	16385,932	15299,200	0,041	0,53
7	1	8	37,203	1,0173	895,569	756,467	0,057	0,07
8	0	2	37,521	1,0090	2834,243	2500,898	0,069	0,11
3	0	16	37,329	1,0140	40,362	41,488	0,051	0,00
8	1	0	37,562	1,0079	2997,950	2821,018	0,069	0,11
1	1	17	37,365	1,0130	10,822	9,656	0,057	0,00
6	5	4	37,397	1,0122	1503,910	1518,850	0,051	0,11
8	1	1	37,627	1,0062	1062,271	951,741	0,069	0,08
5	5	8	37,203	1,0173	437,375	367,359	0,041	0,02
4	0	15	37,423	1,0115	58,277	47,471	0,046	0,00
7	4	0	37,562	1,0079	754,909	716,277	0,057	0,03
8	1	2	37,820	1,0013	38,007	36,940	0,069	0,00
8	0	3	37,843	1,0007	1855,706	1854,326	0,069	0,06
7	4	1	37,627	1,0062	1410,505	1245,194	0,057	0,11
3	1	16	37,630	1,0062	4839,446	4281,523	0,051	0,37
4	1	15	37,723	1,0037	319,872	232,461	0,046	0,02
5	3	12	37,581	1,0074	112,369	115,615	0,041	0,01
7	3	6	37,791	1,0020	11385,950	10590,488	0,057	0,70
7	4	2	37,820	1,0013	36,083	35,126	0,057	0,00
5	2	13	37,699	1,0044	336,505	265,621	0,046	0,02
8	1	3	38,140	0,9932	7,317	5,937	0,069	0,00
2	0	17	37,963	0,9976	147,450	114,901	0,057	0,00
6	5	5	37,978	0,9973	1317,872	900,710	0,051	0,09
7	0	9	38,002	0,9967	1160,813	795,304	0,057	0,04
6	4	8	37,803	1,0017	10356,759	10007,607	0,046	0,61
8	0	4	38,291	0,9894	3127,980	3564,464	0,069	0,07

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
6	2	11	37,891	0,9995	3380,952	3242,794	0,046	0,23
7	2	8	38,100	0,9942	758,507	568,296	0,057	0,05
7	4	3	38,140	0,9932	2282,093	1966,435	0,057	0,16
6	0	12	38,177	0,9923	33558,746	34201,215	0,051	1,08
3	3	15	38,021	0,9962	176,738	123,201	0,046	0,01
8	2	0	38,452	0,9854	7977,064	7649,597	0,069	0,22
6	3	10	38,031	0,9959	277,739	181,660	0,046	0,02
5	0	14	38,241	0,9907	1778,249	2115,146	0,046	0,07
2	1	17	38,259	0,9902	323,468	393,292	0,057	0,02
8	2	1	38,516	0,9839	1492,601	1586,407	0,069	0,09
7	1	9	38,297	0,9892	2336,310	2875,409	0,057	0,15
8	1	4	38,585	0,9822	3187,469	3630,326	0,069	0,21
5	4	11	38,188	0,9920	45,426	51,264	0,041	0,00
4	3	14	38,241	0,9907	565,538	656,934	0,046	0,04
6	1	12	38,471	0,9849	4881,634	4882,605	0,046	0,33
8	2	2	38,705	0,9792	1734,321	2112,744	0,069	0,13
5	5	9	38,297	0,9892	2,630	4,034	0,041	0,00
3	2	16	38,519	0,9838	966,390	1037,528	0,051	0,06
7	4	4	38,585	0,9822	806,509	916,238	0,057	0,05
7	3	7	38,620	0,9813	880,354	1037,866	0,057	0,05
8	0	5	38,860	0,9755	536,273	726,176	0,069	0,01
6	5	6	38,677	0,9799	155,171	180,349	0,046	0,01
5	1	14	38,535	0,9834	10280,518	11165,488	0,046	0,58
4	4	13	38,587	0,9821	15,856	16,478	0,041	0,00
8	2	3	39,019	0,9716	192,048	247,515	0,069	0,01
4	2	15	38,610	0,9815	1307,197	1530,832	0,046	0,09
8	1	5	39,150	0,9685	125,262	108,983	0,069	0,01
1	0	18	39,295	0,9651	1039,300	1006,547	0,063	0,03
6	4	9	38,883	0,9749	430,294	427,860	0,046	0,02
2	2	17	39,136	0,9689	1071,143	854,354	0,057	0,03
7	4	5	39,150	0,9685	878,775	773,727	0,057	0,06
7	2	9	39,174	0,9680	1866,132	1709,583	0,057	0,12
7	0	10	39,202	0,9673	1161,051	962,374	0,057	0,04
8	2	4	39,456	0,9613	18260,113	18123,795	0,069	1,04
8	0	6	39,546	0,9592	1991,127	1898,674	0,069	0,07
6	2	12	39,344	0,9639	10952,231	11257,543	0,046	0,58
5	3	13	39,169	0,9681	88,062	81,873	0,046	0,01
4	0	16	39,390	0,9628	26979,383	26040,680	0,051	0,79
3	0	17	39,425	0,9620	545,068	530,748	0,057	0,02
6	5	7	39,490	0,9605	865,682	914,768	0,046	0,06
7	1	10	39,490	0,9605	15725,800	16334,175	0,057	0,87
6	3	11	39,355	0,9637	463,529	472,501	0,046	0,03
7	3	8	39,557	0,9589	4,375	4,170	0,057	0,00
1	1	18	39,583	0,9583	12804,724	11903,729	0,057	0,34
5	2	14	39,407	0,9625	397,876	391,066	0,046	0,02
8	1	6	39,832	0,9526	96,227	77,477	0,069	0,01
6	6	0	39,613	0,9576	26890,943	25402,104	0,057	0,39
8	3	0	39,899	0,9511	3298,151	2881,008	0,069	0,10
6	6	1	39,675	0,9562	3272,949	3066,223	0,051	0,10
4	1	16	39,678	0,9562	1545,922	1436,905	0,051	0,10
5	5	10	39,490	0,9605	16052,033	16867,592	0,041	0,44
3	1	17	39,712	0,9554	1068,381	1025,850	0,057	0,06
8	3	1	39,960	0,9497	83,700	60,304	0,069	0,01
6	0	13	39,744	0,9546	3939,116	3481,598	0,051	0,12
8	2	5	40,011	0,9485	2533,147	1894,055	0,069	0,14
5	4	12	39,631	0,9572	409,638	394,816	0,041	0,02
7	4	6	39,832	0,9526	14,824	13,511	0,057	0,00
6	6	2	39,860	0,9520	1045,641	906,216	0,051	0,04
8	3	2	40,144	0,9455	197,324	197,876	0,069	0,01
3	3	16	39,963	0,9496	1513,142	1033,370	0,051	0,05
6	1	13	40,029	0,9481	319,052	223,494	0,051	0,02
5	0	15	40,052	0,9476	42,222	27,652	0,051	0,00
8	0	7	40,344	0,9410	66,350	56,786	0,069	0,00
2	0	18	40,153	0,9453	106,453	105,506	0,057	0,00
6	6	3	40,166	0,9450	4261,059	3967,644	0,051	0,12
7	5	0	40,183	0,9446	4497,182	4053,215	0,057	0,14
8	3	3	40,449	0,9387	1699,996	1445,282	0,069	0,10
7	5	1	40,244	0,9432	1453,525	1402,900	0,057	0,08
4	3	15	40,052	0,9476	253,137	165,191	0,046	0,02
6	4	10	40,062	0,9474	320,767	201,503	0,046	0,02
5	1	15	40,335	0,9412	1099,398	750,251	0,051	0,06
7	2	10	40,345	0,9410	130,670	100,465	0,057	0,01
8	1	7	40,625	0,9348	165,519	152,018	0,063	0,01
6	5	8	40,411	0,9395	1059,899	828,433	0,046	0,06
7	5	2	40,426	0,9392	15732,580	13161,394	0,057	0,82
2	1	18	40,435	0,9390	769,477	626,452	0,057	0,05
8	2	6	40,680	0,9335	1306,328	1171,410	0,063	0,08

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
4	4	14	40,263	0,9428	55,184	58,088	0,046	0,00
7	0	11	40,494	0,9377	1292,611	1155,682	0,057	0,04
4	2	16	40,529	0,9369	13992,604	13252,331	0,051	0,71
3	2	17	40,562	0,9362	332,992	307,952	0,051	0,02
6	6	4	40,592	0,9355	7111,445	6320,855	0,051	0,17
7	3	9	40,598	0,9354	501,675	438,189	0,051	0,03
7	4	7	40,625	0,9348	1057,123	969,950	0,057	0,07
8	3	4	40,872	0,9293	3866,652	3943,482	0,063	0,22
7	5	3	40,729	0,9325	1243,160	1073,583	0,057	0,06
6	3	12	40,764	0,9317	3626,463	3373,016	0,046	0,21
7	1	11	40,775	0,9315	1507,654	1449,235	0,057	0,08
6	2	13	40,874	0,9293	138,349	140,460	0,051	0,01
5	5	11	40,775	0,9315	12,791	12,549	0,046	0,00
8	0	8	41,249	0,9212	25773,881	20753,754	0,063	0,66
5	3	14	40,825	0,9304	9721,428	10200,379	0,046	0,46
6	6	5	41,134	0,9237	882,598	648,453	0,051	0,02
7	5	4	41,151	0,9233	151,281	118,522	0,057	0,01
5	2	15	41,175	0,9228	452,004	343,074	0,051	0,03
8	3	5	41,411	0,9178	987,720	841,884	0,063	0,06
8	2	7	41,460	0,9167	2724,834	2645,034	0,063	0,14
2	2	18	41,273	0,9207	44,695	37,776	0,057	0,00
8	1	8	41,525	0,9154	3865,602	3507,635	0,063	0,21
1	0	19	41,545	0,9150	1326,168	1236,661	0,063	0,04
5	4	13	41,152	0,9233	643,124	509,730	0,046	0,04
6	0	14	41,381	0,9184	29,416	23,046	0,051	0,00
4	0	17	41,398	0,9181	3045,143	2497,199	0,057	0,08
6	5	9	41,434	0,9173	469,046	423,079	0,046	0,03
7	4	8	41,525	0,9154	719,079	650,829	0,051	0,04
6	4	11	41,331	0,9195	24,059	19,415	0,046	0,00
3	0	18	41,550	0,9148	2058,175	1924,891	0,057	0,06
1	1	19	41,819	0,9092	0,039	0,002	0,063	0,00
7	2	11	41,607	0,9136	122,876	101,925	0,057	0,01
8	4	0	41,853	0,9085	20251,418	20323,787	0,063	0,49
6	1	14	41,656	0,9126	413,362	382,455	0,051	0,02
4	1	17	41,673	0,9123	394,871	359,534	0,057	0,02
7	5	5	41,687	0,9120	185,229	171,821	0,057	0,01
8	4	1	41,912	0,9073	1017,080	986,248	0,063	0,05
9	0	1	42,185	0,9017	1273,751	1163,613	0,083	0,03
7	3	10	41,736	0,9109	14722,168	14063,072	0,051	0,69
6	6	6	41,789	0,9098	634,235	616,698	0,051	0,02
3	1	18	41,824	0,9091	9817,501	9479,286	0,057	0,43
8	3	6	42,063	0,9042	405,081	290,965	0,063	0,02
8	4	2	42,089	0,9036	1294,932	952,973	0,063	0,07
7	0	12	41,871	0,9081	509,955	520,909	0,057	0,01
9	0	2	42,361	0,8981	315,963	325,007	0,076	0,01
5	0	16	41,915	0,9072	25,573	24,533	0,051	0,00
4	3	16	41,915	0,9072	1468,809	1418,984	0,051	0,08
9	1	0	42,398	0,8974	14,205	14,664	0,076	0,00
3	3	17	41,947	0,9066	5,548	5,486	0,051	0,00
9	1	1	42,457	0,8962	1718,875	1821,590	0,076	0,08
8	0	9	42,255	0,9003	2753,344	2949,112	0,063	0,07
8	2	8	42,346	0,8984	6523,698	6638,713	0,063	0,27
2	0	19	42,365	0,8980	0,371	0,408	0,063	0,00
7	1	12	42,144	0,9025	793,236	641,604	0,057	0,04
9	1	2	42,631	0,8927	16038,536	15222,676	0,076	0,73
8	4	3	42,382	0,8977	1477,908	1520,265	0,063	0,07
9	0	3	42,653	0,8922	2305,538	2224,242	0,076	0,06
5	1	16	42,188	0,9016	2629,981	2398,871	0,051	0,15
4	4	15	42,000	0,9055	50,435	38,260	0,046	0,00
6	3	13	42,251	0,9003	989,926	1099,598	0,046	0,05
8	1	9	42,526	0,8948	647,083	691,536	0,063	0,03
7	5	6	42,335	0,8986	8708,731	8758,071	0,057	0,38
5	5	12	42,144	0,9025	5963,149	4875,033	0,046	0,16
2	1	19	42,635	0,8926	448,360	418,203	0,063	0,02
9	1	3	42,922	0,8869	2416,065	1394,796	0,076	0,11
6	2	14	42,474	0,8958	234,691	263,290	0,051	0,01
4	2	17	42,491	0,8955	50,748	55,463	0,051	0,00
7	4	9	42,526	0,8948	541,465	589,276	0,051	0,03
5	3	15	42,544	0,8944	129,192	126,334	0,046	0,01
6	6	7	42,552	0,8943	87,290	85,175	0,051	0,00
6	5	10	42,553	0,8942	19,394	17,966	0,046	0,00
8	4	4	42,790	0,8895	5557,713	5085,135	0,063	0,22
8	3	7	42,822	0,8889	125,242	101,049	0,063	0,01
3	2	18	42,640	0,8925	522,813	492,961	0,057	0,03
6	4	12	42,686	0,8916	21058,092	22548,646	0,046	0,97
5	4	14	42,744	0,8904	490,186	417,402	0,046	0,03
7	2	12	42,955	0,8863	968,503	369,812	0,057	0,05

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
7	3	11	42,965	0,8861	575,040	180,334	0,051	0,03

### A.10 Tabelle der Quadrate beobachteter ( $F_o^2$ ) und berechneter ( $F_c^2$ ) Strukturfaktoren für $\text{H}_6\text{As}^{3+}_7\text{As}^{5+}_7\text{O}_{31}$

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
0	1	0	1,361	10,4318	1210,932	1295,281	0,007	13,8
1	1	0	2,359	6,0228	3671,346	3532,264	0,007	13,93
0	2	0	2,724	5,2159	0	172,741	0,007	0
0	1	1	3,296	4,31113	2232,15	2605,099	0,006	8,67
1	2	0	3,604	3,94285	3846,757	3014,167	0,006	6,24
2	1	0	3,604	3,94285	13284,993	10409,595	0,006	21,56
1	1	1	3,818	3,72205	10347,974	11304,209	0,006	29,92
0	2	1	4,054	3,5056	39008,56	32726,316	0,006	100
0	3	0	4,087	3,47727	1629,968	415,722	0,006	2,06
2	1	1	4,691	3,02975	25615,68	25514,492	0,006	48,98
1	2	1	4,691	3,02975	967,599	963,776	0,006	1,85
2	2	0	4,72	3,0114	51074,55	52733,53	0,008	48,24
3	1	0	4,912	2,89326	771,584	907,665	0,008	0,67
1	3	0	4,912	2,89326	3053,816	3592,417	0,008	2,66
0	3	1	5,072	2,80255	623,137	502,7	0,006	1,02
0	4	0	5,45	2,60795	26240,715	23107,785	0,008	18,55
2	2	1	5,594	2,54093	339,977	999,625	0,006	0,46
3	1	1	5,758	2,46875	1879,983	1949,017	0,006	2,38
1	3	1	5,758	2,46875	17085,83	17713,082	0,006	21,63
3	2	0	5,94	2,39322	3008,069	4210,888	0,008	1,79
2	3	0	5,94	2,39322	55,218	77,298	0,008	0,03
0	0	2	6,005	2,36717	74904,06	73575,94	0,006	14,52
0	1	2	6,158	2,30848	36,623	49,102	0,006	0,04
0	4	1	6,223	2,2843	35727,52	35152,96	0,008	38,67
1	4	0	6,245	2,27641	6184,343	5907,901	0,008	3,32
4	1	0	6,245	2,27641	9017,87	8614,777	0,008	4,85
1	1	2	6,453	2,20311	3190,469	3803,818	0,006	3,21
0	2	2	6,596	2,15556	891,72	1166,67	0,006	0,86
2	3	1	6,657	2,13584	5157,9	3885,391	0,008	4,87
3	2	1	6,657	2,13584	13565,379	10218,654	0,008	12,82
0	5	0	6,815	2,08636	283,188	226,445	0,008	0,13
4	1	1	6,93	2,05157	1382,779	819,874	0,008	1,2
1	4	1	6,93	2,05157	637,458	377,961	0,008	0,56
1	2	2	7,006	2,0295	1242,366	1445,34	0,006	1,06
2	1	2	7,006	2,0295	8270,967	9622,251	0,006	7,05
3	3	0	7,082	2,0076	298,208	823,202	0,008	0,12
2	4	0	7,213	1,97142	9205,623	11568,64	0,008	3,7
4	2	0	7,213	1,97142	11736,258	14748,862	0,008	4,71
0	3	2	7,267	1,95679	1310,462	1908,9	0,006	1,04
0	5	1	7,448	1,90919	1222,304	1351,307	0,008	0,92
1	5	0	7,59	1,87361	5258,227	5664,223	0,008	1,9
5	1	0	7,59	1,87361	308,708	332,544	0,008	0,11
2	2	2	7,641	1,86103	24343,273	22225,299	0,006	17,4
3	3	1	7,694	1,84829	948,072	1044,491	0,008	0,67
3	1	2	7,762	1,8321	3879,874	4723,924	0,006	2,69
1	3	2	7,762	1,8321	306,895	373,658	0,006	0,21
2	4	1	7,814	1,81994	3357,19	3300,599	0,008	2,29
4	2	1	7,814	1,81994	10826,178	10643,688	0,008	7,39
0	4	2	8,114	1,7528	13971,471	12845,166	0,006	8,84
5	1	1	8,163	1,74214	1327,8	1249,558	0,008	0,83
1	5	1	8,163	1,74214	9793,749	9216,644	0,008	6,12
0	6	0	8,18	1,73863	7394,12	7953,84	0,008	2,3
3	4	0	8,293	1,71498	11239,643	13217,424	0,008	3,4
4	3	0	8,293	1,71498	11117,317	13073,586	0,008	3,36
3	2	2	8,451	1,68298	30796,76	22051,836	0,008	17,94
2	3	2	8,451	1,68298	788,659	564,714	0,008	0,46
2	5	0	8,515	1,67042	505,104	270,946	0,008	0,14
5	2	0	8,515	1,67042	21602,043	11587,672	0,008	6,2
1	4	2	8,669	1,64081	7848,483	7170,168	0,008	4,34
4	1	2	8,669	1,64081	2265,931	2070,091	0,008	1,25
0	6	1	8,715	1,63206	13127,29	11351,845	0,008	7,18
3	4	1	8,821	1,61244	607,117	953,37	0,008	0,32
4	3	1	8,821	1,61244	673,841	1058,151	0,008	0,36
6	1	0	8,941	1,59083	5186,765	7312,638	0,008	1,35
1	6	0	8,941	1,59083	612,976	864,214	0,008	0,16

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
2	5	1	9,03	1,57525	20942,27	20731,805	0,008	10,66
5	2	1	9,03	1,57525	1833,649	1815,222	0,008	0,93
0	5	2	9,088	1,56519	608,104	799,89	0,008	0,31
0	1	3	9,117	1,56036	281,145	204,474	0,008	0,14
3	3	2	9,291	1,5311	2101,376	1731,719	0,008	1,01
1	1	3	9,319	1,52658	1900,464	1115,133	0,008	0,91
4	2	2	9,391	1,51487	16783,207	16442,375	0,008	7,89
2	4	2	9,391	1,51487	18340,748	17968,252	0,008	8,62
0	2	3	9,418	1,51049	16358,219	17283,082	0,008	7,64
6	1	1	9,434	1,50798	705,899	729,131	0,008	0,33
1	6	1	9,434	1,50798	2566,117	2650,573	0,008	1,19
4	4	0	9,448	1,5057	22250,006	20590,561	0,008	5,16
0	7	0	9,546	1,49026	39,145	50,455	0,008	0,01
5	3	0	9,546	1,49026	7020,121	9048,446	0,008	1,59
3	5	0	9,546	1,49026	5111,405	6588,234	0,008	1,16
1	5	2	9,684	1,46911	1678,451	2610,815	0,008	0,74
5	1	2	9,684	1,46911	847,837	1318,802	0,008	0,37
2	1	3	9,711	1,46512	10263,253	10267,303	0,008	4,5
1	2	3	9,711	1,46512	343,419	343,555	0,008	0,15
6	2	0	9,835	1,44663	3512,953	3067,376	0,011	0,75
2	6	0	9,835	1,44663	12147,636	10606,828	0,011	2,6
0	3	3	9,901	1,43704	411,774	317,003	0,008	0,17
4	4	1	9,916	1,43488	826,653	665,206	0,008	0,35
3	5	1	10,009	1,4215	274,776	242,171	0,008	0,11
5	3	1	10,009	1,4215	3562,596	3139,866	0,008	1,47
0	7	1	10,009	1,4215	897,256	790,789	0,008	0,37
0	6	2	10,154	1,40128	4601,959	4751,332	0,008	1,84
2	2	3	10,179	1,39781	331,497	331,733	0,008	0,13
4	3	2	10,246	1,3888	5749,477	5706,448	0,008	2,26
3	4	2	10,246	1,3888	6349,141	6301,623	0,008	2,5
1	3	3	10,271	1,38542	16902,492	18540,023	0,008	6,61
3	1	3	10,271	1,38542	2973,666	3261,761	0,008	1,16
6	2	1	10,285	1,38348	27485,781	26540,201	0,008	10,72
2	6	1	10,285	1,38348	34982,676	33779,242	0,008	13,65
7	1	0	10,298	1,38173	647,182	598,008	0,011	0,13
1	7	0	10,298	1,38173	20438,855	18885,85	0,011	3,98
2	5	2	10,426	1,36482	1002,171	1059,13	0,008	0,38
5	2	2	10,426	1,36482	12075,975	12762,173	0,008	4,58
0	4	3	10,54	1,35016	43586,03	44198,72	0,008	16,17
5	4	0	10,655	1,33565	2070,451	2768,276	0,011	0,38
4	5	0	10,655	1,33565	452,647	605,207	0,011	0,08
1	7	1	10,729	1,32639	6077,938	5607,708	0,011	2,17
7	1	1	10,729	1,32639	12879,523	11883,075	0,011	4,61
6	1	2	10,778	1,32037	8249,187	7300,087	0,008	2,92
1	6	2	10,778	1,32037	38,696	34,244	0,008	0,01
2	3	3	10,802	1,31746	1746,189	1895,012	0,008	0,62
3	2	3	10,802	1,31746	213,927	232,159	0,008	0,08
6	3	0	10,828	1,31428	448,21	494,374	0,011	0,08
3	6	0	10,828	1,31428	3853,669	4250,593	0,011	0,68
0	8	0	10,914	1,30397	13683,997	13079,529	0,011	2,36
1	4	3	10,974	1,29694	773,172	784,801	0,008	0,26
4	1	3	10,974	1,29694	952,553	966,874	0,008	0,33
5	4	1	11,072	1,28548	2134,403	2093,012	0,011	0,72
4	5	1	11,072	1,28548	4181,629	4100,535	0,011	1,4
7	2	0	11,168	1,27445	2356,076	1850,855	0,011	0,39
2	7	0	11,168	1,27445	11166,562	8772,075	0,011	1,84
4	4	2	11,203	1,27047	17431,285	14666,72	0,008	5,71
3	6	1	11,239	1,26639	1569,999	1501,611	0,011	0,51
6	3	1	11,239	1,26639	16850,664	16116,616	0,011	5,48
5	3	2	11,286	1,26115	6929,154	7652,051	0,008	2,23
0	7	2	11,286	1,26115	2578,53	2847,536	0,008	0,83
3	5	2	11,286	1,26115	4805,78	5307,155	0,008	1,55
0	5	3	11,309	1,25862	434,258	520,673	0,008	0,14
0	8	1	11,322	1,25716	1344,274	1396,305	0,011	0,43
3	3	3	11,473	1,24068	1510,189	2233,48	0,008	0,47
2	6	2	11,532	1,23438	5133,227	4940,054	0,008	1,58
6	2	2	11,532	1,23438	4451,234	4283,75	0,008	1,37
4	2	3	11,554	1,232	7858,885	8118,228	0,008	2,41
2	4	3	11,554	1,232	3455,126	3569,136	0,008	1,06
7	2	1	11,567	1,23064	1894,764	1867,684	0,011	0,58
2	7	1	11,567	1,23064	2279,904	2247,319	0,011	0,7
8	1	0	11,659	1,22095	0,059	0,055	0,011	0
1	8	0	11,659	1,22095	722,115	671,548	0,011	0,11
1	5	3	11,794	1,20701	5093,895	5242,768	0,008	1,5
5	1	3	11,794	1,20701	8,634	8,887	0,008	0
5	5	0	11,818	1,20456	910,655	818,988	0,011	0,13
6	4	0	11,897	1,19661	70,949	66,443	0,011	0,01

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
4	6	0	11,897	1,19661	36,219	33,919	0,011	0,01
7	1	2	11,93	1,19331	1029,582	916,725	0,008	0,3
1	7	2	11,93	1,19331	1640,957	1461,083	0,008	0,47
0	0	4	12,028	1,18358	44982,01	47418,64	0,008	2,12
1	8	1	12,042	1,18227	2010,918	2417,507	0,011	0,57
8	1	1	12,042	1,18227	1470,67	1768,025	0,011	0,41
0	1	4	12,106	1,17604	896,897	1072,5	0,008	0,25
7	3	0	12,13	1,17367	58,958	61,838	0,011	0,01
3	7	0	12,13	1,17367	9,519	9,984	0,011	0
0	6	3	12,184	1,16853	4178,516	4313,048	0,008	1,15
5	5	1	12,196	1,16737	9648,921	9967,605	0,011	2,65
4	5	2	12,239	1,16326	441,5	422,473	0,008	0,12
5	4	2	12,239	1,16326	1175,977	1125,293	0,008	0,32
1	1	4	12,259	1,16137	1784,758	1620,096	0,008	0,49
4	3	3	12,26	1,16127	484,241	441,542	0,008	0,13
3	4	3	12,26	1,16127	36,735	33,496	0,008	0,01
4	6	1	12,272	1,16013	4370,955	3901,615	0,011	1,19
6	4	1	12,272	1,16013	7157,067	6388,548	0,011	1,94
0	9	0	12,284	1,15909	1362,757	1191,572	0,011	0,18
0	2	4	12,335	1,15424	897,61	871,93	0,008	0,24
6	3	2	12,391	1,14906	67,325	74,419	0,011	0,02
3	6	2	12,391	1,14906	3443,953	3806,869	0,011	0,92
2	5	3	12,412	1,14714	6439,248	6258,001	0,008	1,71
5	2	3	12,412	1,14714	13,714	13,328	0,008	0
0	8	2	12,466	1,14215	6709,005	6899,478	0,011	1,76
7	3	1	12,499	1,13919	1219,343	1202,181	0,011	0,32
3	7	1	12,499	1,13919	946,909	933,586	0,011	0,25
2	8	0	12,51	1,1382	3735,309	3443,002	0,011	0,49
8	2	0	12,51	1,1382	11817,589	10892,771	0,011	1,54
1	2	4	12,561	1,13361	427,884	380,725	0,008	0,11
2	1	4	12,561	1,13361	5189,505	4617,539	0,008	1,34
0	9	1	12,648	1,12584	210,084	174,977	0,011	0,05
2	7	2	12,69	1,12215	5801,42	6317,167	0,011	1,47
7	2	2	12,69	1,12215	1883,673	2051,137	0,011	0,48
0	3	4	12,709	1,12046	531,883	544,897	0,008	0,13
1	6	3	12,71	1,12036	765,022	784,04	0,008	0,19
6	1	3	12,71	1,12036	1455,124	1491,301	0,008	0,37
2	8	1	12,868	1,10667	495,835	534,777	0,011	0,12
8	2	1	12,868	1,10667	28,25	30,469	0,011	0,01
2	2	4	12,928	1,10156	14104,825	15857,059	0,008	3,43
1	3	4	13	1,09547	104,481	109,448	0,008	0,03
3	1	4	13	1,09547	1222,167	1280,268	0,008	0,29
9	1	0	13,023	1,09355	3570,306	3012,566	0,011	0,43
1	9	0	13,023	1,09355	26075,66	22002,355	0,011	3,13
6	5	0	13,023	1,09355	10915,981	9210,77	0,011	1,31
5	6	0	13,023	1,09355	3183,665	2686,34	0,011	0,38
4	4	3	13,073	1,08939	248,089	239,236	0,008	0,06
8	1	2	13,125	1,08511	75,248	83,668	0,011	0,02
1	8	2	13,125	1,08511	1587,513	1765,155	0,011	0,37
3	5	3	13,144	1,0835	51,501	51,6	0,008	0,01
5	3	3	13,144	1,0835	4308,709	4316,964	0,008	1,01
0	7	3	13,144	1,0835	364,47	365,167	0,008	0,09
7	4	0	13,166	1,08173	4,015	3,784	0,011	0
4	7	0	13,166	1,08173	856,149	807,026	0,011	0,1
0	4	4	13,214	1,07778	4196,263	4188,765	0,008	0,98
5	5	2	13,266	1,07356	479,677	513,802	0,011	0,11
6	4	2	13,337	1,06792	780,376	660,238	0,011	0,18
4	6	2	13,337	1,06792	48,958	41,421	0,011	0,01
2	6	3	13,356	1,06638	17805,859	16988,801	0,008	4,05
6	2	3	13,356	1,06638	15011,903	14323,082	0,008	3,41
9	1	1	13,367	1,0655	2026,37	1994,603	0,011	0,46
6	5	1	13,367	1,0655	216,914	213,513	0,011	0,05
1	9	1	13,367	1,0655	488,729	481,066	0,011	0,11
5	6	1	13,367	1,0655	5236,142	5154,062	0,011	1,19
2	3	4	13,425	1,06093	274,899	240,871	0,008	0,06
3	2	4	13,425	1,06093	10274,089	9002,315	0,008	2,31
3	8	0	13,447	1,05919	4875,499	4867,297	0,011	0,55
8	3	0	13,447	1,05919	3496,74	3490,856	0,011	0,39
4	7	1	13,507	1,05455	15427,397	14695,88	0,011	3,43
7	4	1	13,507	1,05455	5,809	5,534	0,011	0
3	7	2	13,546	1,05152	151,89	162,245	0,011	0,03
7	3	2	13,546	1,05152	1476,513	1577,143	0,011	0,33
1	4	4	13,564	1,05012	3852,459	3686,441	0,008	0,85
4	1	4	13,564	1,05012	1210,654	1158,478	0,008	0,27
0	10	0	13,655	1,04318	3615,569	4087,049	0,011	0,39
0	9	2	13,683	1,04099	151,353	133,675	0,011	0,03
7	1	3	13,702	1,03957	5726,207	6010,457	0,008	1,23

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
1	7	3	13,702	1,03957	2876,838	3019,644	0,008	0,62
3	8	1	13,781	1,03364	456,791	431,016	0,011	0,1
8	3	1	13,781	1,03364	494,044	466,167	0,011	0,11
0	5	4	13,837	1,02947	118,526	128,876	0,008	0,03
9	2	0	13,859	1,02788	1594,396	1644,28	0,011	0,17
2	9	0	13,859	1,02788	414,27	427,232	0,011	0,04
8	2	2	13,887	1,02578	9517,665	9369,294	0,011	2
2	8	2	13,887	1,02578	4890,06	4813,819	0,011	1,03
3	3	4	13,972	1,01958	894,842	680,932	0,008	0,19
4	5	3	13,973	1,01952	2518,751	1910,972	0,008	0,52
5	4	3	13,973	1,01952	837,317	635,273	0,008	0,17
0	10	1	13,984	1,01874	1954,089	1481,152	0,011	0,4
2	4	4	14,039	1,01475	7968,284	7503,511	0,008	1,63
4	2	4	14,039	1,01475	7064,452	6652,422	0,008	1,45
6	3	3	14,107	1,00992	10165,115	9372,392	0,008	2,06
3	6	3	14,107	1,00992	128,041	118,055	0,008	0,03
0	8	3	14,173	1,00522	788,133	837,808	0,008	0,16
2	9	1	14,183	1,00447	164,204	171,892	0,011	0,03
9	2	1	14,183	1,00447	11586,905	12129,383	0,011	2,32
6	6	0	14,193	1,0038	17321,123	17191,148	0,011	1,73
5	1	4	14,238	1,00065	124,787	125,906	0,008	0,02
1	5	4	14,238	1,00065	1148,768	1159,07	0,008	0,23
5	7	0	14,259	0,99919	1237,144	1248,721	0,011	0,12
7	5	0	14,259	0,99919	2910,96	2938,203	0,011	0,29
5	6	2	14,352	0,99274	2008,729	2173,342	0,011	0,39
6	5	2	14,352	0,99274	5270,798	5702,737	0,011	1,03
9	1	2	14,352	0,99274	4543,731	4916,087	0,011	0,89
1	9	2	14,352	0,99274	17795,604	19253,945	0,011	3,48
2	7	3	14,37	0,9915	567,039	496,725	0,008	0,11
7	2	3	14,37	0,9915	429,726	376,439	0,008	0,08
1	10	0	14,39	0,99014	909,664	899,87	0,011	0,09
10	1	0	14,39	0,99014	1103,289	1091,412	0,011	0,11
8	4	0	14,455	0,98571	2331,745	2209,07	0,011	0,22
4	8	0	14,455	0,98571	0,014	0,013	0,011	0
4	7	2	14,482	0,98387	327,819	387,601	0,011	0,06
7	4	2	14,482	0,98387	353,328	417,763	0,011	0,07
6	6	1	14,51	0,98197	160,389	209,743	0,011	0,03
0	6	4	14,564	0,97839	3364,763	3128,459	0,008	0,64
7	5	1	14,575	0,97765	41,936	31,699	0,011	0,01
5	7	1	14,575	0,97765	2436,248	1841,553	0,011	0,46
3	4	4	14,628	0,97412	1976,721	1969,032	0,008	0,37
4	3	4	14,628	0,97412	4587,822	4569,971	0,008	0,86
10	1	1	14,703	0,96917	3478,17	4472,048	0,011	0,65
1	10	1	14,703	0,96917	129,995	167,141	0,011	0,02
3	8	2	14,739	0,96682	3759,674	3620,754	0,011	0,7
8	3	2	14,739	0,96682	5717,262	5506,008	0,011	1,06
5	2	4	14,756	0,96573	5647,856	5337,448	0,008	1,04
2	5	4	14,756	0,96573	912,712	862,548	0,008	0,17
8	1	3	14,757	0,96567	829,46	776,268	0,011	0,15
1	8	3	14,757	0,96567	773,584	723,977	0,011	0,14
4	8	1	14,767	0,96502	1474,605	1285,378	0,011	0,27
8	4	1	14,767	0,96502	3933,997	3429,177	0,011	0,73
3	9	0	14,776	0,96442	1666,171	1398,531	0,011	0,15
9	3	0	14,776	0,96442	1732,923	1454,556	0,011	0,16
5	5	3	14,883	0,9575	4689,075	5621,479	0,011	0,85
0	10	2	14,929	0,9546	2336,663	2314,714	0,011	0,42
4	6	3	14,946	0,9535	3919,606	3865,06	0,011	0,7
6	4	3	14,946	0,9535	3079,043	3036,22	0,011	0,55
6	1	4	15,008	0,94959	3973,175	4525,334	0,008	0,71
1	6	4	15,008	0,94959	58,004	66,065	0,008	0,01
0	11	0	15,028	0,94835	2367,59	1813,328	0,011	0,21
9	3	1	15,081	0,94501	3117,768	2928,793	0,011	0,55
3	9	1	15,081	0,94501	1866,15	1753,034	0,011	0,33
0	1	5	15,114	0,94299	357,704	369,855	0,008	0,06
9	2	2	15,116	0,94283	515,737	556,129	0,011	0,09
2	9	2	15,116	0,94283	747,875	806,448	0,011	0,13
7	3	3	15,133	0,94177	934,139	760,565	0,011	0,16
3	7	3	15,133	0,94177	976,126	794,752	0,011	0,17
10	2	0	15,214	0,9368	1299,11	1460,512	0,014	0,11
2	10	0	15,214	0,9368	4710,027	5295,206	0,014	0,41
1	1	5	15,237	0,93538	1340,73	1899,942	0,008	0,23
0	9	3	15,257	0,93418	433,379	598,443	0,011	0,07
0	2	5	15,299	0,93164	5963,698	6707,255	0,008	1,02
4	4	4	15,317	0,93051	5906,302	6082,611	0,008	1,01
0	11	1	15,328	0,92987	1919,384	1812,492	0,011	0,33
3	5	4	15,379	0,92683	2132,76	2362,147	0,008	0,36
0	7	4	15,379	0,92683	883,443	978,46	0,008	0,15

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
5	3	4	15,379	0,92683	2935,037	3250,71	0,008	0,5
7	6	0	15,398	0,92567	1745,373	2082,356	0,014	0,15
6	7	0	15,398	0,92567	2035,034	2427,935	0,014	0,17
6	6	2	15,424	0,92414	19397,865	18802,438	0,011	3,26
2	8	3	15,44	0,92315	67,252	65,897	0,011	0,01
8	2	3	15,44	0,92315	137,755	134,98	0,011	0,02
2	1	5	15,482	0,92069	4255,009	4162,191	0,008	0,71
1	2	5	15,482	0,92069	436,644	427,119	0,008	0,07
7	5	2	15,484	0,92054	7245,792	7152,659	0,011	1,21
5	7	2	15,484	0,92054	989,823	977,101	0,011	0,17
2	10	1	15,511	0,91898	9881,921	9322,707	0,011	1,64
10	2	1	15,511	0,91898	5189,985	4896,286	0,011	0,86
5	8	0	15,52	0,91847	30,562	27,21	0,014	0
8	5	0	15,52	0,91847	1322,087	1177,098	0,014	0,11
6	2	4	15,561	0,91605	2059,448	2182,974	0,008	0,34
2	6	4	15,561	0,91605	3779,845	4006,565	0,008	0,62
0	3	5	15,603	0,9136	264,823	345,662	0,008	0,04
10	1	2	15,605	0,91345	576,959	727,899	0,011	0,09
1	10	2	15,605	0,91345	353,646	446,165	0,011	0,06
4	8	2	15,665	0,90997	297,268	288,828	0,011	0,05
8	4	2	15,665	0,90997	1856,326	1803,621	0,011	0,3
7	6	1	15,691	0,90847	558,077	716,542	0,012	0,09
6	7	1	15,691	0,90847	748,615	961,177	0,012	0,12
11	1	0	15,76	0,90455	936,888	924,93	0,014	0,08
9	4	0	15,76	0,90455	5495,698	5425,55	0,014	0,44
1	11	0	15,76	0,90455	850,452	839,597	0,014	0,07
4	9	0	15,76	0,90455	856,673	845,739	0,014	0,07
2	2	5	15,782	0,90327	78,297	66,387	0,008	0,01
8	5	1	15,811	0,90166	266,662	240,074	0,014	0,04
5	8	1	15,811	0,90166	3547,254	3193,565	0,014	0,57
3	1	5	15,842	0,8999	1974,49	1951,534	0,008	0,31
1	3	5	15,842	0,8999	2730,511	2698,766	0,008	0,43
1	7	4	15,86	0,89889	1425,266	1373,071	0,008	0,23
7	1	4	15,86	0,89889	124,946	120,37	0,008	0,02
9	1	3	15,861	0,89884	2478,135	2382,485	0,011	0,39
1	9	3	15,861	0,89884	817,534	785,978	0,011	0,13
6	5	3	15,861	0,89884	66,495	63,929	0,011	0,01
5	6	3	15,861	0,89884	6173,74	5935,432	0,011	0,98
3	9	2	15,963	0,89314	282,773	259,489	0,011	0,04
9	3	2	15,963	0,89314	558,785	512,773	0,011	0,09
7	4	3	15,979	0,89224	745,794	806,544	0,011	0,12
4	7	3	15,979	0,89224	7182,205	7767,243	0,011	1,12
0	4	5	16,019	0,89002	13580,074	13351,854	0,008	2,11
11	1	1	16,047	0,88848	2064,367	1930,156	0,014	0,32
4	9	1	16,047	0,88848	195,609	182,892	0,014	0,03
9	4	1	16,047	0,88848	262,937	245,843	0,014	0,04
1	11	1	16,047	0,88848	1801,225	1684,119	0,014	0,28
4	5	4	16,095	0,88583	1021,898	920,267	0,008	0,16
5	4	4	16,095	0,88583	226,222	203,723	0,008	0,03
10	3	0	16,114	0,88481	4474,489	4184,966	0,014	0,34
3	10	0	16,114	0,88481	3446,204	3223,214	0,014	0,26
2	3	5	16,194	0,88046	323,168	392,325	0,008	0,05
3	2	5	16,194	0,88046	542,954	659,144	0,008	0,08
0	11	2	16,196	0,88033	3845,995	4530,298	0,011	0,58
3	6	4	16,212	0,87951	667,514	686,901	0,011	0,1
6	3	4	16,212	0,87951	352,213	362,442	0,011	0,05
3	8	3	16,212	0,87946	684,289	704,281	0,008	0,1
8	3	3	16,212	0,87946	1854,366	1908,541	0,008	0,28
0	8	4	16,27	0,8764	3607,801	3755,827	0,008	0,54
4	1	5	16,31	0,87425	324,36	317,293	0,008	0,05
1	4	5	16,31	0,87425	60,531	59,212	0,008	0,01
10	2	2	16,37	0,87107	763,49	760,071	0,011	0,11
2	10	2	16,37	0,87107	3397,275	3382,064	0,011	0,5
0	10	3	16,386	0,87024	669,298	690,778	0,011	0,1
10	3	1	16,395	0,86975	7632,718	7392,066	0,014	1,13
3	10	1	16,395	0,86975	8017,809	7765,028	0,014	1,18
0	12	0	16,403	0,86932	33,891	30,856	0,014	0
7	2	4	16,442	0,86727	885,46	954,042	0,008	0,13
2	7	4	16,442	0,86727	4802,224	5174,183	0,008	0,71
0	5	5	16,539	0,86223	257,388	264,904	0,008	0,04
6	7	2	16,541	0,8621	1665,705	1726,985	0,011	0,24
7	6	2	16,541	0,8621	975,827	1011,728	0,011	0,14
2	9	3	16,557	0,86129	948,629	873,798	0,011	0,14
9	2	3	16,557	0,86129	10512	9682,781	0,011	1,52
7	7	0	16,574	0,8604	245,711	241,63	0,014	0,02
2	11	0	16,574	0,8604	1315,837	1293,985	0,014	0,09
11	2	0	16,574	0,8604	279,869	275,222	0,014	0,02

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
6	8	0	16,631	0,85749	76,468	93,571	0,014	0,01
8	6	0	16,631	0,85749	34,034	41,646	0,014	0
3	3	5	16,652	0,8564	223,824	194,845	0,008	0,03
8	5	2	16,655	0,85627	1950,494	1830,341	0,011	0,28
5	8	2	16,655	0,85627	522,436	490,254	0,011	0,07
0	12	1	16,679	0,85502	4390,083	3841,399	0,014	0,63
4	2	5	16,709	0,85352	2232,52	2011,433	0,008	0,32
2	4	5	16,709	0,85352	1132,049	1019,942	0,008	0,16
8	1	4	16,782	0,84982	565,513	616,517	0,008	0,08
1	8	4	16,782	0,84982	531,961	579,94	0,008	0,07
9	5	0	16,8	0,84893	65,779	52,421	0,014	0
5	9	0	16,8	0,84893	3968,105	3162,296	0,014	0,28
6	6	3	16,839	0,84698	320,453	361,192	0,011	0,04
2	11	1	16,848	0,84653	926,249	1085,403	0,014	0,13
7	7	1	16,848	0,84653	50,237	58,868	0,014	0,01
11	2	1	16,848	0,84653	516,246	604,95	0,014	0,07
1	5	5	16,877	0,84508	1689,48	1449,923	0,008	0,23
5	1	5	16,877	0,84508	126,672	108,711	0,008	0,02
9	4	2	16,879	0,84496	2786,653	2541,515	0,011	0,39
4	9	2	16,879	0,84496	117,262	106,947	0,011	0,02
11	1	2	16,879	0,84496	1259,124	1148,36	0,011	0,17
1	11	2	16,879	0,84496	435,365	397,066	0,011	0,06
5	5	4	16,894	0,84424	218,701	240,142	0,01	0,03
7	5	3	16,895	0,8442	68,142	74,209	0,011	0,01
5	7	3	16,895	0,8442	2955,166	3218,283	0,011	0,41
6	8	1	16,903	0,84376	692,198	699,898	0,014	0,1
8	6	1	16,903	0,84376	1776,027	1795,784	0,014	0,25
4	6	4	16,949	0,84149	253,93	247,672	0,011	0,03
6	4	4	16,949	0,84149	171,117	166,9	0,011	0,02
10	1	3	17,006	0,83872	3187,324	2997,006	0,011	0,44
1	10	3	17,006	0,83872	62,706	58,962	0,011	0,01
4	8	3	17,061	0,83603	445,628	448,477	0,011	0,06
8	4	3	17,061	0,83603	1449,81	1459,077	0,011	0,2
5	9	1	17,07	0,8356	5188,526	5284,834	0,014	0,7
9	5	1	17,07	0,8356	2300,805	2343,512	0,014	0,31
4	10	0	17,078	0,83521	290,138	264,424	0,014	0,02
10	4	0	17,078	0,83521	3909,65	3563,147	0,014	0,26
3	7	4	17,115	0,83339	425,414	395,757	0,011	0,06
7	3	4	17,115	0,83339	268,206	249,509	0,011	0,04
1	12	0	17,133	0,83255	42,758	43,044	0,014	0
12	1	0	17,133	0,83255	2892,737	2912,094	0,014	0,19
0	6	5	17,154	0,83155	4248,693	4236,941	0,008	0,57
4	3	5	17,208	0,82892	54,66	48,255	0,008	0,01
3	4	5	17,208	0,82892	507,101	447,679	0,008	0,07
3	10	2	17,211	0,82881	1927,455	1861,368	0,014	0,26
10	3	2	17,211	0,82881	3512,013	3391,813	0,014	0,47
0	9	4	17,225	0,82812	76,442	63,176	0,011	0,01
2	5	5	17,318	0,82373	6834,021	6530,982	0,008	0,9
5	2	5	17,318	0,82373	797,409	762,05	0,008	0,1
9	3	3	17,335	0,82292	1954,29	2050,847	0,011	0,26
3	9	3	17,335	0,82292	1672,244	1754,868	0,011	0,22
4	10	1	17,343	0,82251	1238,066	1161,354	0,014	0,16
10	4	1	17,343	0,82251	47,887	44,919	0,014	0,01
2	8	4	17,388	0,82041	1959,527	1995,711	0,011	0,26
8	2	4	17,388	0,82041	5536,592	5638,829	0,011	0,72
1	12	1	17,398	0,81997	761,524	757,179	0,014	0,1
12	1	1	17,398	0,81997	325,839	323,98	0,014	0,04
11	3	0	17,46	0,81708	1086,024	1158,095	0,014	0,07
3	11	0	17,46	0,81708	1496,143	1595,429	0,014	0,1
0	12	2	17,482	0,81603	796,848	662,921	0,014	0,1
1	6	5	17,534	0,81365	427,667	528,975	0,008	0,05
6	1	5	17,534	0,81365	117,594	145,451	0,008	0,02
0	11	3	17,551	0,81286	1744,535	1663,365	0,011	0,22
11	2	2	17,643	0,80864	85,91	90,883	0,014	0,01
2	11	2	17,643	0,80864	1461,026	1545,587	0,014	0,18
7	7	2	17,643	0,80864	887,351	938,709	0,014	0,11
8	6	2	17,697	0,80622	328,215	350,26	0,014	0,04
6	8	2	17,697	0,80622	342,265	365,254	0,014	0,04
10	2	3	17,711	0,80556	2693,826	2372,828	0,011	0,34
2	10	3	17,711	0,80556	10281,072	9055,981	0,011	1,29
11	3	1	17,72	0,80518	278,351	240,954	0,014	0,03
3	11	1	17,72	0,80518	385,608	333,801	0,014	0,05
9	1	4	17,764	0,8032	1660,955	1605,272	0,011	0,21
5	6	4	17,764	0,8032	1824,051	1762,9	0,011	0,23
6	5	4	17,764	0,8032	4025,343	3890,397	0,011	0,5
1	9	4	17,764	0,8032	13777,515	13315,641	0,011	1,71
8	7	0	17,781	0,80245	4303,022	4585,375	0,014	0,27

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
7	8	0	17,781	0,80245	439,281	468,105	0,014	0,03
0	13	0	17,781	0,80245	751,344	800,645	0,014	0,05
4	4	5	17,801	0,80155	225,184	242,634	0,008	0,03
0	7	5	17,854	0,79919	72,626	68,124	0,008	0,01
5	3	5	17,854	0,79919	776,728	728,576	0,008	0,1
3	5	5	17,854	0,79919	122,993	115,368	0,008	0,02
5	9	2	17,856	0,79909	4596,911	4248,477	0,014	0,57
9	5	2	17,856	0,79909	201,268	186,013	0,014	0,02
4	7	4	17,87	0,79848	701,193	612,948	0,011	0,09
7	4	4	17,87	0,79848	158,306	138,383	0,011	0,02
6	7	3	17,87	0,79845	308,401	274,493	0,011	0,04
7	6	3	17,87	0,79845	1047,411	932,249	0,011	0,13
6	9	0	17,886	0,79774	1192,724	1251,429	0,014	0,07
9	6	0	17,886	0,79774	5955,571	6248,7	0,014	0,37
2	12	0	17,939	0,79542	1810,253	1982,246	0,014	0,11
12	2	0	17,939	0,79542	100,725	110,295	0,014	0,01
5	8	3	17,976	0,79381	2865,212	3061,69	0,011	0,35
8	5	3	17,976	0,79381	862,425	921,565	0,011	0,1
6	2	5	18,011	0,79225	7864,992	7681,015	0,008	0,95
2	6	5	18,011	0,79225	10691,538	10441,445	0,008	1,29
0	13	1	18,036	0,79116	1692,911	1557,736	0,014	0,2
8	7	1	18,036	0,79116	5012,085	4611,885	0,014	0,6
7	8	1	18,036	0,79116	3445,464	3170,352	0,014	0,41
3	8	4	18,08	0,78929	1870,089	2009,818	0,011	0,22
8	3	4	18,08	0,78929	3036,86	3263,767	0,011	0,36
0	0	6	18,085	0,78906	24086,953	26769,922	0,011	0,48
5	10	0	18,096	0,78857	2647,135	2780,99	0,014	0,16
10	5	0	18,096	0,78857	127,449	133,894	0,014	0,01
10	4	2	18,118	0,78762	2631,24	2701,663	0,014	0,31
4	10	2	18,118	0,78762	742,11	761,972	0,014	0,09
0	1	6	18,137	0,78681	616,148	534,03	0,011	0,07
6	9	1	18,141	0,78665	1450,613	1301,626	0,014	0,17
9	6	1	18,141	0,78665	40,139	36,016	0,014	0
1	12	2	18,17	0,78539	278,204	294,378	0,014	0,03
12	1	2	18,17	0,78539	3183,441	3368,506	0,014	0,38
4	9	3	18,184	0,78478	279,287	286,829	0,011	0,03
1	11	3	18,184	0,78478	13,234	13,591	0,011	0
9	4	3	18,184	0,78478	505,914	519,575	0,011	0,06
11	1	3	18,184	0,78478	990,89	1017,647	0,011	0,12
2	12	1	18,193	0,78442	199,797	195,122	0,014	0,02
12	2	1	18,193	0,78442	928,81	907,078	0,014	0,11

### A.11 Tabelle der Quadrate beobachteter ( $F_o^2$ ) und berechneter ( $F_c^2$ ) Strukturfaktoren für PdAs<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

h	k	l	$2\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
0	0	1	8,710	4,6646	900,867	819,124	0,127	7,89
1	0	0	9,738	4,1739	73,703	53,908	0,127	1,18
1	0	1	13,084	3,1105	4603,609	4528,286	0,122	100,00
1	1	0	16,915	2,4098	4598,662	4914,456	0,126	31,15
0	0	2	17,482	2,3323	3360,934	3283,467	0,126	7,13
1	1	1	19,059	2,1410	1151,732	1117,130	0,126	6,90
1	1	-1	19,059	2,1410	179,652	175,101	0,126	0,91
2	0	0	19,558	2,0870	341,842	327,804	0,126	1,65
1	0	2	20,053	2,0360	196,758	158,940	0,126	1,77
2	0	1	21,448	1,9050	2775,686	2732,797	0,126	24,44
1	1	-2	24,424	1,6759	5056,906	5094,680	0,126	18,04
1	1	2	24,424	1,6759	8224,754	8286,481	0,126	29,47
2	1	0	25,972	1,5776	140,824	66,551	0,126	0,83
2	0	2	26,353	1,5552	31,548	6,436	0,126	0,18
0	0	3	26,359	1,5549	100,351	10,969	0,126	0,11
2	1	1	27,446	1,4944	2611,225	2783,964	0,126	15,15
2	1	-1	27,446	1,4944	1566,786	1669,388	0,126	9,00
1	0	3	28,164	1,4571	2165,580	1960,206	0,126	12,04
3	0	0	29,526	1,3913	5676,939	6281,636	0,126	14,83
3	0	1	30,843	1,3333	253,607	229,284	0,135	1,45
2	1	-2	31,485	1,3067	94,917	88,032	0,135	0,38
2	1	2	31,485	1,3067	17,356	16,367	0,135	0,05
1	1	3	31,490	1,3065	55,645	48,690	0,135	0,18
1	1	-3	31,490	1,3065	801,442	723,169	0,135	2,08
2	0	3	33,040	1,2469	1943,033	1948,970	0,135	8,36

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
2	2	0	34,225	1,2049	2525,672	2519,237	0,135	5,19
3	0	2	34,522	1,1949	1997,046	1962,984	0,135	8,07
2	2	-1	35,386	1,1666	426,512	346,067	0,135	0,94
2	2	1	35,386	1,1666	5,777	4,202	0,135	0,02
0	0	4	35,400	1,1662	4572,535	3803,196	0,135	3,00
3	1	0	35,669	1,1576	4,481	3,245	0,135	0,01
3	1	-1	36,790	1,1236	1740,044	1922,399	0,135	6,33
3	1	1	36,790	1,1236	962,340	1061,786	0,135	3,45
1	0	4	36,804	1,1231	25,942	28,053	0,135	0,07
2	1	3	37,346	1,1074	1072,710	1138,480	0,135	3,78
2	1	-3	37,346	1,1074	1474,457	1565,531	0,135	5,23
2	2	2	38,685	1,0705	2240,871	2454,274	0,140	3,81
2	2	-2	38,685	1,0705	3205,725	3512,489	0,140	5,48
1	1	4	39,482	1,0497	1280,519	1344,871	0,140	2,10
1	1	-4	39,482	1,0497	2926,435	3075,214	0,140	4,85
4	0	0	39,728	1,0435	2,285	2,656	0,140	0,00
3	1	2	39,990	1,0369	124,661	139,460	0,140	0,35
3	1	-2	39,990	1,0369	37,910	41,827	0,140	0,09
3	0	3	39,994	1,0368	-0,687	0,241	0,140	0,02
4	0	1	40,753	1,0183	1292,330	1201,199	0,140	4,03
2	0	4	40,766	1,0180	59,531	56,339	0,140	0,16
3	2	0	43,466	0,9576	155,719	110,961	0,140	0,41
4	0	2	43,709	0,9525	78,233	77,655	0,140	0,19
2	2	3	43,713	0,9524	255,989	253,869	0,140	0,43
2	2	-3	43,713	0,9524	21,852	21,590	0,140	0,05
3	2	-1	44,421	0,9380	958,905	960,435	0,140	2,62
3	2	1	44,421	0,9380	768,622	769,842	0,140	2,09
2	1	4	44,433	0,9378	74,126	72,942	0,140	0,17
2	1	-4	44,433	0,9378	7,185	7,108	0,140	0,01
0	0	5	44,675	0,9329	267,495	314,081	0,140	0,14
3	1	-3	44,898	0,9285	597,337	613,520	0,140	1,59
3	1	3	44,898	0,9285	936,937	962,629	0,140	2,52
4	1	0	45,821	0,9108	1392,369	1420,844	0,140	3,69
1	0	5	45,840	0,9105	942,025	951,339	0,140	2,46
4	1	1	46,737	0,8939	132,638	120,201	0,149	0,42
4	1	-1	46,737	0,8939	0,621	0,180	0,149	0,01
3	0	4	46,749	0,8937	2214,929	2017,974	0,149	5,75
3	2	2	47,192	0,8858	7,355	5,812	0,149	0,01
3	2	-2	47,192	0,8858	0,953	0,673	0,149	0,00
1	1	-5	48,103	0,8700	6,743	0,532	0,149	0,01
1	1	5	48,103	0,8700	35,436	9,534	0,149	0,06
4	0	3	48,313	0,8665	769,114	647,125	0,149	1,86
2	0	5	49,205	0,8517	582,712	597,679	0,149	1,36
4	1	2	49,408	0,8484	1890,919	1920,380	0,149	4,53
4	1	-2	49,408	0,8484	1436,824	1459,123	0,149	3,43
2	2	4	50,067	0,8380	1712,415	1727,328	0,149	2,01
2	2	-4	50,067	0,8380	864,488	871,941	0,149	1,01
5	0	0	50,271	0,8348	157,904	148,459	0,149	0,17
5	0	1	51,127	0,8217	662,503	583,535	0,149	1,48
3	1	-4	51,137	0,8216	59,758	53,236	0,149	0,12
3	1	4	51,137	0,8216	0,409	0,325	0,149	0,00
3	2	3	51,556	0,8154	880,289	870,082	0,149	1,95
3	2	-3	51,556	0,8154	768,252	759,373	0,149	1,70
3	3	0	52,390	0,8033	1745,894	1635,796	0,158	1,93
2	1	-5	52,407	0,8030	638,969	596,847	0,158	1,38
2	1	5	52,407	0,8030	706,313	659,636	0,158	1,53
3	3	-1	53,221	0,7916	84,731	25,874	0,158	0,11
3	3	1	53,221	0,7916	136,893	45,003	0,158	0,17
4	2	0	53,427	0,7888	15,282	7,084	0,158	0,03
5	0	2	53,635	0,7860	0,971	0,077	0,158	0,01
4	1	3	53,639	0,7859	22,208	10,741	0,158	0,07
4	1	-3	53,639	0,7859	173,613	104,101	0,158	0,43
4	2	-1	54,247	0,7778	455,714	380,427	0,158	0,93
4	2	1	54,247	0,7778	1071,380	890,927	0,158	2,24
4	0	4	54,258	0,7776	16,489	14,425	0,158	0,03
0	0	6	54,271	0,7774	1379,694	1138,045	0,158	0,48
3	0	5	54,467	0,7749	176,275	130,299	0,158	0,43
1	0	6	55,284	0,7643	54,418	25,962	0,158	0,10
3	3	2	55,664	0,7595	1167,802	804,340	0,158	1,19
3	3	-2	55,664	0,7595	1101,458	758,851	0,158	1,12
5	1	0	56,459	0,7497	42,518	28,782	0,158	0,07
4	2	-2	56,660	0,7472	143,237	94,433	0,158	0,27
4	2	2	56,660	0,7472	29,214	20,412	0,158	0,05
5	1	1	57,250	0,7402	771,709	627,562	0,158	1,50
5	1	-1	57,250	0,7402	462,753	377,325	0,158	0,89
3	2	-4	57,260	0,7400	73,398	61,245	0,158	0,13
3	2	4	57,260	0,7400	37,944	32,042	0,158	0,06

h	k	l	2 $\theta$	d [Å]	$F_o^2$	$F_c^2$	FWHM	i100
1	1	6	57,273	0,7399	1732,920	1406,275	0,158	1,71
1	1	-6	57,273	0,7399	710,861	578,286	0,158	0,69
2	2	-5	57,462	0,7377	6,645	3,453	0,168	0,01
2	2	5	57,462	0,7377	1,811	0,662	0,168	0,00
5	0	3	57,648	0,7355	857,282	691,421	0,168	1,65
2	0	6	58,251	0,7285	44,032	26,084	0,168	0,07
3	1	5	58,438	0,7264	629,311	540,509	0,168	1,18
3	1	-5	58,438	0,7264	713,646	612,657	0,168	1,35
4	1	-4	59,206	0,7178	1114,100	1018,750	0,168	2,09
4	1	4	59,206	0,7178	635,883	581,876	0,168	1,19
5	1	-2	59,583	0,7137	37,824	38,095	0,168	0,06
5	1	2	59,583	0,7137	11,024	11,089	0,168	0,01
3	3	3	59,586	0,7137	0,519	0,552	0,168	0,00
3	3	-3	59,586	0,7137	0,037	0,078	0,168	0,00
4	2	3	60,540	0,7035	275,605	247,483	0,168	0,49
4	2	-3	60,540	0,7035	554,081	496,441	0,168	0,99
2	1	-6	61,126	0,6974	61,000	51,630	0,168	0,10
2	1	6	61,126	0,6974	7,861	6,961	0,168	0,01
6	0	0	61,292	0,6957	1123,816	987,884	0,168	1,01
4	0	5	61,308	0,6955	580,518	511,396	0,168	1,03
6	0	1	62,044	0,6880	21,615	12,572	0,168	0,06
4	3	0	62,231	0,6862	5,255	4,856	0,168	0,01
4	3	1	62,977	0,6789	285,352	290,704	0,179	0,48
4	3	-1	62,977	0,6789	524,792	534,815	0,179	0,90
5	0	4	62,986	0,6788	53,360	54,082	0,179	0,08
3	0	6	62,999	0,6787	715,169	722,859	0,179	1,24
5	1	-3	63,353	0,6753	448,951	449,070	0,179	0,76
5	1	3	63,353	0,6753	309,286	309,367	0,179	0,52
5	2	0	64,085	0,6684	694,254	629,330	0,179	1,18
3	2	5	64,101	0,6682	268,780	244,098	0,179	0,44
3	2	-5	64,101	0,6682	286,226	259,892	0,179	0,47
6	0	2	64,272	0,6666	532,421	524,243	0,179	0,90
0	0	7	64,299	0,6664	21,160	21,303	0,179	0,01
5	2	1	64,819	0,6616	0,750	1,069	0,179	0,01
5	2	-1	64,819	0,6616	20,657	24,057	0,179	0,05
3	3	-4	64,829	0,6615	707,399	785,175	0,179	0,59
3	3	4	64,829	0,6615	649,517	720,830	0,179	0,54
4	3	-2	65,186	0,6583	24,234	28,616	0,179	0,03
4	3	2	65,186	0,6583	59,225	71,229	0,179	0,08
1	0	7	65,214	0,6580	249,526	307,906	0,179	0,40
4	2	-4	65,739	0,6534	-0,025	0,000	0,179	0,00
4	2	4	65,739	0,6534	54,962	56,413	0,179	0,08
2	2	-6	65,751	0,6533	856,621	883,286	0,179	0,71
2	2	6	65,751	0,6533	379,404	391,068	0,179	0,31
4	1	5	65,926	0,6517	0,068	0,165	0,179	0,01
4	1	-5	65,926	0,6517	1,868	1,951	0,179	0,01
3	1	6	66,656	0,6454	62,316	54,590	0,179	0,09
3	1	-6	66,656	0,6454	3,402	3,143	0,179	0,00
5	2	2	66,996	0,6425	599,454	540,010	0,179	0,97
5	2	-2	66,996	0,6425	765,987	689,775	0,179	1,25
1	1	7	67,023	0,6423	50,965	44,018	0,179	0,05
1	1	-7	67,023	0,6423	13,023	10,743	0,179	0,02
6	1	0	67,711	0,6365	2,279	2,547	0,179	0,00
6	0	3	67,895	0,6350	0,057	0,319	0,189	0,00
2	0	7	67,919	0,6348	329,160	362,821	0,189	0,51
6	1	1	68,425	0,6307	167,294	168,763	0,189	0,25
6	1	-1	68,425	0,6307	504,382	508,964	0,189	0,79
5	1	-4	68,434	0,6306	6,621	6,678	0,189	0,01
5	1	4	68,434	0,6306	45,051	45,579	0,189	0,06
4	3	3	68,785	0,6278	317,952	292,875	0,189	0,49
4	3	-3	68,785	0,6278	187,809	173,233	0,189	0,28
4	0	6	69,333	0,6234	19,661	19,687	0,189	0,02
5	0	5	69,503	0,6221	155,025	143,387	0,189	0,23

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Bild der verwendeten Piston-Zylinder-Pressen für Drücke bis ca. 2,5 GPa und 1000 °C. . . . .	4
2.2	Bild der oberen, mittleren und unteren Matrize und den notwendigen Teilen für den Einbau der Probe. . . . .	4
2.3	Ausschnitt mit den notwendigen Teilen für den Einbau der Probe. . . . .	5
2.4	Bild der eingesetzten Belt-Pressen für Drücke bis 8 GPa und Temperaturen bis 1200 °C. . . . .	6
2.5	Belt-Modul mit mittlerer und oberer Matrize und weiteren notwendigen Teilen. . . . .	6
2.6	Schematischer Aufbau der Hochdruckzelle der BELT-Pressen. . . . .	6
2.7	Multianvil-Pressen, ausgestattet mit einem Walker-Modul für 32mm WC-Würfel; einsetzbar für Drücke bis zu 27 GPa und 2500 °C. . . . .	7
2.8	Anordnung der WC Würfel und der oktaedrischen Hochdruckzelle. . . . .	7
2.9	Schema des zusammengebauten Oktaeders. . . . .	8
2.10	Abbildung der verwendeten Typen von Diamantstempelzellen für die Versuche. . . . .	9
2.11	Abbildung einer für das kryogene Befüllen mit flüssigen Stickstoff vorbereiteten Diamantstempelzelle. . . . .	9
3.1	Darstellung des p-T Phasendiagramms von Selendioxyd, welches aus den experimentellen Daten erstellt werden konnte. Schwarz kennzeichnet $\alpha$ -SeO <sub>2</sub> , $\beta$ -SeO <sub>2</sub> ist Rot, $\gamma$ -SeO <sub>2</sub> ist Blau. Die Phasengrenze zwischen $\beta$ - und $\gamma$ -SeO <sub>2</sub> ist gestrichelt dargestellt. Der Tripelpunkt aus der Literatur ist in Grün eingezeichnet. . . . .	18
3.2	Plot der Rietveld-Verfeinerung für $\beta$ -SeO <sub>2</sub> bei T = 200 K ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) nach Hochdruckversuch bei 2 GPa und 570 °C. Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe <i>Pmc</i> 2 <sub>1</sub> (grüne Linie), die Reflexlagen von $\beta$ -SeO <sub>2</sub> , sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . .	19

3.3	Plot der Rietveld-Verfeinerung für $\gamma$ -SeO <sub>2</sub> bei T = 200 K ( $\lambda = 1,540598$ Å) nach Hochdruckexperiment bei 6 GPa und 820 °C. Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe $Pmc2_1$ (grüne Linie), die Reflexlagen von $\gamma$ -SeO <sub>2</sub> , sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . .	19
3.4	Abbildung der unendlichen Zickzack-Kette in $\alpha$ -SeO <sub>2</sub> mit den dazugehörigen Atomabständen. . . . .	22
3.5	Abbildung der unendlichen Zickzack-Kette in $\beta$ -SeO <sub>2</sub> mit den dazugehörigen Atomabständen. . . . .	22
3.6	Abbildung der ersten kristallographisch unabhängigen Se–O-Kette in $\gamma$ -SeO <sub>2</sub> mit den dazugehörigen Atomabständen. . . . .	22
3.7	Abbildung der zweiten kristallographisch unabhängigen Se–O-Kette in $\gamma$ -SeO <sub>2</sub> mit den dazugehörigen Atomabständen. . . . .	22
3.8	Abbildung von $\alpha$ -SeO <sub>2</sub> mit Blick entlang [001]. Die Selenatome sind in Blau und die Sauerstoffatome in Rot dargestellt. . . . .	25
3.9	Abbildung von $\beta$ -SeO <sub>2</sub> mit Blick entlang [100]. Die Selenatome sind in Blau und die Sauerstoffatome in Rot dargestellt. . . . .	25
3.10	Abbildung von $\gamma$ -SeO <sub>2</sub> mit Blick entlang [100]. Die Selenatome sind in Blau und die Sauerstoffatome in Rot dargestellt. . . . .	25
3.11	Darstellung der kombinierten Ramanspektren für die $\alpha$ - (schwarz), $\beta$ - (rot) und $\gamma$ -Phase (blau) des Selendioxides . . . . .	28
3.12	Phasendiagramm von Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei Drücken bis 19,5 GPa und Temperaturen bis 600 °C. . .	31
3.13	Darstellung der Koordination der vier kristallographisch unabhängigen Antimonatome und der Sb–O Atomabstände. . . . .	33
3.14	Darstellung der Sb <sub>3</sub> O <sub>3</sub> -Ringe, deren Verknüpfung und der sich daraus bildenden unendlichen Ketten in $\gamma$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	33
3.15	Blick auf die Struktur von $\gamma$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> entlang [100]. Man erkennt die tetragonale Stabpackung der unendlichen Ketten. . . . .	34
3.16	Blick auf die Struktur von $\gamma$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> entlang [010]. . . . .	34
3.17	Abbildung der Struktur von $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> entlang [001]. Deutlich erkennbar ist die hexagonale Stabpackung der Ketten. . . . .	36

3.18	Darstellung der „in situ“ Pulverdiffraktogramme bei Druckerhöhung und Druckentlastung während des Diamantstempelzellenexperiments mit $\text{Sb}_2\text{O}_4$ bei Raumtemperatur. Die Pfeile in der Ausschnittsvergrößerung zeigen die ersten Spuren von $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ . . . . .	40
3.19	Diagramm mit der Entwicklung der Zellkonstanten und des Volumens von $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ im untersuchten Druckbereich. Die aus den Druck- und Volumendaten berechnete isotherme Zustandsfunktion (Birch-Murnaghan) von $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ist als gestrichelt Linie dargestellt. . . . .	42
3.20	Diagramm mit der Entwicklung der Zellkonstanten und des Volumens von $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ im untersuchten Druckbereich. Die aus den Druck- und Volumendaten berechnete isotherme Zustandsfunktion (Birch-Murnaghan) von $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ist als gestrichelt Linie dargestellt. . . . .	42
3.21	Phasendiagramm von $\text{Sb}_2\text{O}_4$ aus den Daten der Experimente in der Hochdruckpresse bis $p = 6$ GPa und unterschiedlichen Temperaturen. . . . .	43
3.22	Phasendiagramm von $\text{Sb}_2\text{O}_4$ aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei einem Druck von $p = 6$ GPa und verschiedenen Temperaturen und Haltezeiten. . . . .	43
3.23	Plot der Rietveld-Verfeinerung für $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe $Pna2_1$ (grüne Linie), die Reflexlagen von $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ , sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . .	44
3.24	Plot der Rietveld-Verfeinerung für $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) nach dem Hochdruckversuch bei 6 GPa und $375 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe $C2/c$ (grüne Linie), die Reflexlagen von $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ , sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . .	44
3.25	Blick auf die Kristallstruktur von $\alpha\text{-Sb}_2\text{O}_4$ entlang $[010]$ und $[100]$ . . . .	47
3.26	Blick auf die Kristallstruktur von $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4$ entlang $[010]$ und $[001]$ . . . .	47
3.27	Heizguinieraufnahme von $\text{Sb}_2\text{O}_4$ im Temperaturbereich $20 \text{ }^\circ\text{C} - 800 \text{ }^\circ\text{C} - 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Im gesamten Temperaturbereich ist keine Phasenumwandlung erkennbar. . . . .	49
3.28	Darstellung des p-T Phasendiagramms von $\text{BiF}_3$ aus den Daten der Experimente in den Hochdruckpressen bei Drücken bis 20 GPa und Temperaturen bis $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . . . . .	51

- 3.29 Pulverdiffraktogramme des Hochdruckexperiments bei  $p = 2$  GPa und  $T = 500$  °C. Das obere Pulverdiffraktogramm zeigt die Mischung aus  $\alpha$ - (Rot) und  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> (Blau) nach dem Hochdruckversuch. Das untere Pulverdiffraktogramm zeigt die gleiche Probe nach dem Erhitzen auf 350 °C, man erkennt nur noch die Reflexe des  $\alpha$ -BiF<sub>3</sub> (Rot). . . . . 52
- 3.30 Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $\alpha$ - und  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> ( $\lambda = 1,5406$  Å). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (grüne Linie), die Reflexlagen von  $\alpha$ - (Rot) und  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> (Schwarz), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . . 52
- 3.31 Koordination um das Bi-Atom und Darstellung der kürzesten Bi–F Abstände in  $\beta$ -BiF<sub>3</sub>. . . . . 54
- 3.32 Abbildung der gesamten Koordination für das Bi-Atom in  $\beta$ -BiF<sub>3</sub>. . . . . 54
- 3.33 Blick auf die Kristallstruktur von  $\beta$ -BiF<sub>3</sub> entlang [010] (oberes Bild) und [001] (unteres Bild). . . . . 55
- 3.34 Blick auf die Kristallstruktur von  $\alpha$ -BiF<sub>3</sub> entlang [010] und [001]. . . . . 56
- 3.35 Darstellung der in situ Pulverdiffraktogramme bei Druckerhöhung während des Diamantstempelzellenexperiments mit  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei Raumtemperatur. . . . . 60
- 3.36 Diagramm mit der Entwicklung der Zellkonstanten und des Volumens von  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im untersuchten Druckbereich. Die aus den Druck- und Volumendaten berechnete isotherme Zustandsfunktion (Birch-Murnaghan) von  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist als gestrichelt Linie dargestellt. . . . . 61
- 3.37 Darstellung des p-T Phasendiagramms von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, welches aus den experimentellen Daten mit den Hochdruckpressen erstellt werden konnte. . . . . 61
- 3.38 Heizguinieraufnahme von einer bisher noch nicht aufgeklärten Hochdruckmodifikation von  $\alpha$ -As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Temperaturbereich 20 °C - 350 °C - 20 °C. Man erkennt eine vollständige Phasenumwandlung der Hochdruckmodifikation in die  $\gamma$ -Phase von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die im Temperaturbereich  $T \approx 205$  °C - 255 °C stabil ist. Danach erfolgt eine weitere vollständige Umwandlung in die Hochtemperatur ( $\beta$ )- und Raumtemperatur ( $\alpha$ )-Phase von As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. . . . . 63

3.39	Plot der Rietveld-Verfeinerung für $\gamma$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> aus den Daten der Heizguiniermessung im Temperaturbereich T = 205 °C - 255 °C ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung (grüne Linie), die Reflexlagen von $\gamma$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Schwarz) und HT-As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Rot), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . .	63
3.40	Darstellung des AsO <sub>6</sub> Oktaeders und AsO <sub>4</sub> Tetraeders in $\gamma$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mit Angabe der Bindungslängen in pm. . . . .	65
3.41	Abbildung der Struktur von $\gamma$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mit Blick entlang [001]. Arsen ist in Grau und Sauerstoff in Rot dargestellt. . . . .	66
3.42	Abbildung der Struktur von $\gamma$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mit Blick entlang [100]. Arsen ist in Grau und Sauerstoff in Rot dargestellt. . . . .	66
3.43	Darstellung des p-T Phasendiagramms von V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> aus den Daten der Hochdruckexperimente. Die Schmelzkurve ist als rote gestrichelte Linie dargestellt. . . . .	69
3.44	Plot der Rietveld-Verfeinerung für $\delta$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> aus den Pulverdaten der Synchrotronmessung ( $\lambda = 0,43085 \text{ \AA}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung (grüne Linie), die Reflexlagen von $\delta$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Schwarz) und Pt (Rot), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . .	70
3.45	Abbildung der Kristallstruktur von $\delta$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> entlang [001]. . . . .	73
3.46	Abbildung der Kristallstruktur von $\delta$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> entlang [010]. . . . .	73
3.47	Darstellung der Kristallstruktur von $\delta$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> um Ähnlichkeit mit der Rutilstruktur aufzuzeigen. . . . .	73
3.48	Darstellung der Ramanspektren von $\alpha$ - (schwarz), $\beta$ - (grün) und $\delta$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (rot). Es ist deutlich erkennbar, dass die Ramanspektren der drei unterschiedlichen Modifikationen große Ähnlichkeiten aufweisen. . . . .	74
3.49	Abbildung der berechneten Kurven (Energie gegen das Volumen) für die experimentell beobachteten vier Modifikationen ( $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ und $\delta$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) und für drei andere vielversprechende neu vorhergesagten Strukturkandidaten. . . . .	75

- 3.50 Darstellung des p-T Phasendiagramms von  $V_2O_5$  aus den Daten der Hochdruckexperimente (große Symbole), der theoretischen Berechnungen und der Literatur (kleine Symbole). Die Phasengrenzen sind gepunktete und die Schmelzkurve ist als gestrichelte rote Linie dargestellt. . . . . 76
- 3.51 Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$  bei  $T = 25\text{ °C}$  ( $\lambda = 0,64895\text{ Å}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $P4_12_12$  (grüne Linie), die Reflexlagen von  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$ , sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . . 79
- 3.52 Koordinationsumgebung der beiden Selenatome  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$ . . . . . 81
- 3.53 Blick auf die Kristallstruktur von  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$  entlang  $[010]$ . Die  $Se^{6+}$  mit trigonal bipyramidaler Koordination ist in Blau und  $Se^{6+}$  mit tetraedrischer Koordination ist in Grün dargestellt. Die Kaliumatome sind hellgelb gezeichnet. . . . . 83
- 3.54 Koordinationsumgebung der drei kristallographisch unabhängigen Kalium Atome in  $K_6(SeO_4)(SeO_5)$ . . . . . 84
- 3.55 Heizguinieraufnahme von  $H_6As_{14}O_{31}$  im Temperaturbereich  $20\text{ °C} - 350\text{ °C} - 20\text{ °C}$ . Die Phasenumwandlung von  $H_6As_{14}O_{31}$  zu  $As_2O_5$  erfolgt bei  $\approx 170\text{ °C}$ . . . . . 85
- 3.56 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $H_6As_{14}O_{31}$  entlang der  $c$ -Achse mit den trigonalen Kanälen nach der Rietveldanpassung ohne die Wasserstoffatome. Die Karte der nachfolgenden Berechnung der Differenzelektronendichte ist überlagert und zeigt deutlich die Positionen der Wasserstoffatome in zwei unterschiedlichen Höhen innerhalb der Kanäle. . . . . 86
- 3.57 Plot der Rietveld-Verfeinerung für  $H_6As_{14}O_{31}$  bei  $T = 25\text{ °C}$  ( $\lambda = 0,24804\text{ Å}$ ) nach Hochdruckversuch bei 6 GPa und  $580\text{ °C}$ . Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe  $P6_3$  (grüne Linie), die Reflexlagen von  $H_6As_{14}O_{31}$  (Schwarz) und  $As_2O_5$  (Rot), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . . 87
- 3.58 Blick auf die Kristallstruktur von  $H_6As_{14}O_{31}$  entlang  $[001]$ . Die Arsenatome sind in Grau, die Sauerstoffatome in Rot und die Wasserstoffatome in Hellblau dargestellt. . . . . 90
- 3.59 Darstellung der Koordinationspolyeder der drei kristallographisch unabhängigen Arsenatome. . . . . 91

3.60	Darstellung der aus Wasserstoffatomen aufgebauten Oktaeder in den Kanälen und der Struktur von $H_6As_{14}O_{31}$ . . . . .	91
3.61	Blick auf die Kristallstruktur von $As_3O_5OH^{160}$ entlang der <i>b</i> -Achse. Arsen ist in Grau und Sauerstoff in Rot dargestellt. . . . .	92
3.62	Plot der Rietveld-Verfeinerung für $PdAs_2O_6$ bei $T = 25\text{ °C}$ ( $\lambda = 0,7093\text{ Å}$ ). Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung in Raumgruppe <i>P-31m</i> (grüne Linie), die Reflexlagen von $PdAs_2O_6$ (Schwarz) und PdO (Rot), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . .	95
3.63	Blick auf die Kristallstruktur von $PdAs_2O_6$ entlang [001] (oberes Bild) und [010] (unteres Bild). Palladium ist in Violett, Arsen in Hellgrau und Sauerstoff in Rot dargestellt. . . . .	96
3.64	Abbildung des Ramanspektrums für $PdAs_2O_6$ . . . . .	98
3.65	Messung der magnetischen Suszeptibilität von $PdAs_2O_6$ bei einem Feld von 1 Tesla. Auftragung von $1/\chi_{mol}$ [mol/emu] (volle Kreise) und $\chi \cdot T$ [emu·K/mol] (offene Kreise) gegen $T$ [K] . . . . .	99
3.66	Plot der Rietveld-Verfeinerung des Neutronenpulverdiffraktogrammes für $PdAs_2O_6$ bei $T = 5\text{ K}$ . Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung (grüne Linie), die Reflexlagen von $PdAs_2O_6$ (Schwarz), der magnetischen Phase (Orange) und PdO (Blau), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . .	101
3.67	Plot der Rietveld-Verfeinerung des Neutronenpulverdiffraktogrammes für $PdAs_2O_6$ bei $T = 200\text{ K}$ . Aufgetragen sind das beobachtete Profil (rote Kreuze), das Profil der besten Rietveld-Verfeinerung (grüne Linie), die Reflexlagen von $PdAs_2O_6$ (Schwarz) und PdO (Blau), sowie die Differenzkurve (unten) zwischen beobachtetem und berechnetem Profil. . . . .	101
3.68	Darstellung der magnetischen Struktur von $PdAs_2O_6$ aus den Daten der Neutronenbeugung bei 5K entlang [001]. Die blauen Pfeile gegen die Orientierung der magnetischen Momente an. Palladium ist in Violett, Arsen in Hellgrau und Sauerstoff in Rot dargestellt. . . . .	102
3.69	Darstellung der magnetischen Struktur von $PdAs_2O_6$ aus den Daten der Neutronenbeugung bei 5K entlang [010]. Die blauen Pfeile gegen die Orientierung der magnetischen Momente an. Palladium ist in Violett, Arsen in Hellgrau und Sauerstoff in Rot dargestellt. . . . .	103

## Tabellenverzeichnis

3.1	Kristallographische und analytische Daten und Daten für die beiden neuen Phasen $\beta$ - und $\gamma$ -SeO <sub>2</sub> (Standardabweichung in Klammern) . . . . .	20
3.2	Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter für $\beta$ -SeO <sub>2</sub> und $\gamma$ -SeO <sub>2</sub> (Standardabweichung in Klammern) . . . . .	21
3.3	Übersicht über die Bindungslängen in der Literatur erwähnten und den beiden neuen Phasen von Selendioxid (Standardabweichung in Klammern)	23
3.4	Übersicht über die Winkel in der Literatur erwähnten und den beiden neuen Phasen von Selendioxid (Standardabweichung in Klammern) . . . . .	24
3.5	Übersicht über die Motive der gegenseitigen Zuordnung [pm], der effektiven Koordinationszahl (ECoN) und der mittleren effektiven Ionenradien (MEFIR) in pm für alle Modifikationen des Selendioxides . . . . .	26
3.6	Übersicht über den Madelunganteil der Gitterenergie für die verschiedenen SeO <sub>2</sub> -Modifikationen . . . . .	27
3.7	Übersicht über die Raman-Daten der verschiedenen SeO <sub>2</sub> -Modifikationen im Vergleich mit Referenzwerten für $\alpha$ -SeO <sub>2</sub> aus der Literatur <sup>56</sup> . . . . .	29
3.8	Ausgewählte kristallographische Daten und die Ergebnisse der Strukturverfeinerung von $\gamma$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern). . . . .	32
3.9	Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für $\gamma$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern). . . . .	35
3.10	Übersicht über die Atomabstände (pm) und Winkel (°) in $\gamma$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern) . . . . .	35
3.11	Berechnung der Valenzsummen für $\gamma$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mit und ohne Berücksichtigung der van der Waals-Radien). . . . .	36
3.12	Übersicht über die Motive der gegenseitigen Zuordnung, der effektiven Koordinationszahl (ECoN) und der mittleren effektiven Ionenradien (MEFIR) [pm] für die verschiedenen Modifikationen von Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	37
3.13	Vergleich der MAPLE-Werte für $\gamma$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>58</sup> und $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <sup>59</sup> . . . . .	38
3.14	Kristallographische Daten und Güte der Rietveld-Anpassung für $\alpha$ - und $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	45
3.15	Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für $\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	46

3.16	Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	46
3.17	Vergleich der Atomabstände [pm] aus der Rietveld-Anpassung für $\alpha$ - und $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	46
3.18	Vergleich der Winkel [°] aus der Rietveld-Anpassung für $\alpha$ - und $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	48
3.19	Vergleich der MAPLE-Werte für $\alpha$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> und $\beta$ -Sb <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	48
3.20	Ausgewählte kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung von $\beta$ -BiF <sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern). . . . .	53
3.21	Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für $\beta$ -BiF <sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern). . . . .	53
3.22	Übersicht über die Atomabstände (pm) und Winkel (°) in $\beta$ -BiF <sub>3</sub> (Standardabweichung in Klammern) . . . . .	54
3.23	Übersicht über die Motive der gegenseitigen Zuordnung, der effektiven Koordinationszahl (ECoN) und der mittleren effektiven Ionenradien (ME-FIR) [pm] für $\alpha$ <sup>84</sup> - und $\beta$ -BiF <sub>3</sub> . . . . .	57
3.24	Vergleich der MAPLE-Werte für $\alpha$ -BiF <sub>3</sub> <sup>84</sup> und $\beta$ -BiF <sub>3</sub> . . . . .	57
3.25	Kristallographische und analytische Daten von $\gamma$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern). . . . .	62
3.26	Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für $\gamma$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern). . . . .	64
3.27	Übersicht über die Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $\gamma$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern) . . . . .	64
3.28	Vergleich der MAPLE-Werte für $\gamma$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , $\alpha$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>90,91</sup> und $\beta$ -As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . <sup>93</sup> . . . . .	67
3.29	Kristallographische und analytische Daten von $\delta$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern). . . . .	71
3.30	Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für $\delta$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern). . . . .	72
3.31	Übersicht über die Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $\delta$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Standardabweichung in Klammern) . . . . .	72
3.32	Kristallographische und analytische Daten von K <sub>6</sub> (SeO <sub>4</sub> )(SeO <sub>5</sub> ) (Standardabweichung in Klammern). . . . .	80

3.33	Atompositionen und isotrope thermische Auslenkungsparameter für $K_6(SeO_4)(SeO_5)$ (Standardabweichung in Klammern). . . . .	81
3.34	Übersicht über ausgewählte Bindungslängen (in pm) und -winkel (in °) in Hexakaliumpentaoxotetraselenat(VI) (Standardabweichung in Klammern).	82
3.35	MAPLE-Tabelle für $K_6(SeO_4)(SeO_5)$ . . . . .	82
3.36	Kristallographische und analytische Daten von $H_6As^{III}_7As^V_7O_{31}$ (Standardabweichung in Klammern). . . . .	88
3.37	Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für $H_6As_{14}O_{31}$ (Standardabweichung in Klammern). . . . .	88
3.38	Übersicht über die Bindungslängen (pm) und -winkel (°) in $H_6As_{14}O_{31}$ (Standardabweichung in Klammern) . . . . .	89
3.39	Kristallographische und analytische Daten von $PdAs_2O_6$ (Standardabweichung in Klammern) . . . . .	97
3.40	Atompositionen und isotrope Temperaturfaktoren für $PdAs_2O_6$ (Standardabweichung in Klammern) . . . . .	97
3.41	Übersicht über die Atomabstände (pm) und Winkel (°) in Palladium(II)metaarsenat (Standardabweichung in Klammern) . . . . .	98
3.42	Ramandaten von $PdAs_2O_6$ im Vergleich mit den Daten von $CaAs_2O_6$ und $PbAs_2O_6$ <sup>173</sup> . . . . .	99
3.43	Kristallographische Daten von $PdAs_2O_6$ aus den Daten der Neutronenmessung (Standardabweichung in Klammern). . . . .	100

## Publikationen

- D. Orosel, O. Leynaud, P. Balog, M. Jansen, „*Pressure–temperature phase diagram of  $\text{SeO}_2$ . Characterization of new phases*“, J. Solid State Chem. **2004**, 177, 1631
- D. Orosel, P. Balog, H. Liu, J. Qian, M. Jansen, „ *$\text{Sb}_2\text{O}_4$  at high pressures and high temperatures*“, J. Solid State Chem. **2005**, 178, 74
- D. Orosel, M. Jansen, „ *$\text{PdAs}_2\text{O}_6$ , das erste paramagnetische Palladiumoxid*“, Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, 632, 1131
- P. Balog, D. Orosel, Z. Cancarevic, C. Schön, M. Jansen, „ *$\text{V}_2\text{O}_5$  phase diagram revisited at high pressures and high temperatures*“, J. Alloys Comp. **2006**, angenommen
- D. Orosel, R. Dinnebier, M. Jansen, „*High Pressure Synthesis and Structure Determination of  $\text{K}_6(\text{SeO}_4)(\text{SeO}_5)$ , the First Potassium Oxoselenate(VI)*“, Inorg. Chem. **2006**, angenommen
- D. Orosel, R. Dinnebier, P. Balog, M. Jansen, „*The Crystal Structure of a New Mixed Valence Arsenic(III,V)oxoacid  $\text{H}_6\text{As}^{3+}_7\text{As}^{5+}_7\text{O}_{31}$* “, Z. Kristallogr. **2006**, eingereicht



# Lebenslauf

Name	Denis Orosel
Geburtstag	26. Oktober 1970
Geburtsort	Nürnberg
Familienstand	verheiratet
Schulbildung	
1977 - 1981	Grundschule Uhlandstrasse in Nürnberg
1981 - 1991	Hans-Sachs-Gymnasium in Nürnberg
Hochschulstudium	
1991 – 1994	Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen
1995 – 2001	Studium der Mineralogie an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen
Nov. 1997	Vordiplom Mineralogie
Nov. 2001	Diplom in Mineralogie Diplomarbeit mit dem Thema: <i>Untersuchung der Phasenbeziehungen im Al-reichen Teil der Systeme <math>\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}</math> und <math>\text{EuO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}</math></i>
Promotion	
Juni 2002 - Dez. 2006	Anfertigung der Dissertation am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. M. Jansen Thema: <i>Untersuchung von Druckumwandlungen an Oxiden und Fluoriden und Synthese neuer Verbindungen</i>



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

Denis Orosel

