

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften

**Synthese und Charakterisierung von
Doppelsalzen mit Clustern der Tetrelemente**

Herta Slavik

April 2017

Technische Universität München



TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien

**Synthese und Charakterisierung von Doppelsalzen mit Clustern
der Tetrelemente**

Herta Slavik

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

Vorsitzende: Prof. Dr. Corinna Hess

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr. Thomas F. Fässler
2. Prof. Dr. Tom Nilges

Die Dissertation wurde am 23.02.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 11.04.2017 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Dezember 2011 und Februar 2017 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie mit Schwerpunkt Neue Materialien der Technischen Universität München unter wissenschaftlicher Anleitung durch Prof. Dr. Thomas F. Fässler angefertigt.

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

München, den

*Fang nie an aufzuhören,
hör nie auf anzufangen.*

MARCUS TULLIUS CICERO

Mein DANK gebührt

meinem Doktorvater PROF. DR. THOMAS F. FÄSSLER für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante und herausfordernde Themenstellung und seine wissenschaftliche Betreuung, die stets von großem Vertrauen, Interesse und Wohlwollen begleitet war.

meinem Betreuer DR. VIKTOR HLUKHYY für seine kompetente und äußerst lehrreiche Betreuung, stete Diskussionbereitschaft, sowie für wertvolle Anregungen, Vorschläge und hilfreiche Korrekturen nicht nur zur vorliegenden Arbeit.

MANUELA DONAUBAUER für ihre schnelle und zuverlässige Hilfe bei Organisations- und Verwaltungsangelegenheiten.

INGRID WERNER, DR. ANDREA HOFFMANN und DR. MICHAEL ZEILINGER für die zahlreichen Analysen und Messungen und insbesondere MARIA MÜLLER für die zusätzlichen Fernleihen einiger benötigter Artikel.

SEBASTIAN SCHWAMMINGER (AK Prof. Sonja Berensmeier, Maschinenwesen) für die Hilfestellung und Beantwortung der Fragen rund ums Messen meiner zahlreichen Raman-Proben.

meinen Arbeitskollegen DR. PRASHANTH MENEZES, DR. WILHELM KLEIN, DR. LISA SIGGELKOW, DR. SASKIA STEGMAIER, DR. TOBIAS KÖCHNER, DR. MARKUS WAIBEL, DR. LEI ZHANG, DR. CHRISTIAN BENDA, DR. HAIYAN HE, DR. MICHAEL ZEILINGER, DR. VOLODYMYR BARAN, DR. IRYNA KURYLYSHYN, DR. ANDREA HOFFMANN, DR. ALEXANDER HENZE, DR. LORENZO TOFFOLETTI, DR. MANUEL BENTLOHNER, INGRID WERNER, LAURA JANTKE, LAVINIA SCHERF, KERSTIN MAYER, CHRISTINA FISCHER, SEBASTIAN GEIER, FELIX GEITNER, HENRIK EICKHOFF, MICHAEL GIEBEL, SABINE FRISCHHUT, MARINA BOYKO, BENEDIKT WITZEL, LORENZ SCHIEGERL, JASMIN DUMS, THOMAS BRAUN und insbesondere CARINA DRESSEL und THOMAS HENNEBERGER

für ihre Hilfsbereitschaft, die gute Zusammenarbeit, diverse Unternehmungen und eine schöne gemeinsame Zeit.

den Gruppen um PROF. TOM NILGES und PROF. FLORIAN KRAUS für das gute Arbeitsklima, deren Hilfsbereitschaft und Teamgeist.

meiner FAMILIE und meinen FREUNDEN für ihre Unterstützung und ihren Rückhalt.

Abstract

In this thesis the general goals were the synthesis and investigation of double salts containing homoatomic tetrel element clusters $[E_4]$ or $[E_9]$ ($E = \text{Si, Ge, Sn}$) and isolated MO_4 -groups, with M being a transition metal (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re) or a non-metal (P, S) and alkali metals ($A = \text{K, Rb, Cs}$).

The new compounds of type $A_{8+x}[E_9]_2[MO_4]$ have been obtained by solid state reactions of the respective Zintl phases with either alkali oxometallates or alkali metals, HgO or GeO_2 (as mere oxygen provider) additional Ge in the case GeO_2 used and MO_3 or M_2O_5 oxides or by solid state reactions of alkali metals, Ge and either GeO_2 and M_2O_5 or alkali oxometallates at high temperatures. They were characterized by powder and single crystal X-ray diffraction analyses, energy dispersive X-ray spectroscopy, as well as Raman spectroscopy and differential thermal analysis which was also used to optimize the synthesis of the new compounds.

The binary Zintl phases K_4Ge_4 , Rb_4Ge_4 , A_4Ge_9 and A_4Sn_9 ($A = \text{K, Rb, Cs}$), $K_{12}Si_{17}$ as well as $K_{12}Ge_{17}$ used in the synthesis of the new double salts, were prepared via solid state reactions starting from the elements at high temperatures. They were characterized by powder X-ray diffraction analysis, differential thermal analysis and by Raman spectroscopy. During the synthesis and analysis of the K_4Sn_9 phase a new polymorph was found. The packing of the clusters in this new modification is similar to those in Cs_4Ge_9 .

The structures of the compounds $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$, $A_{10}[Ge_9]_2[CrO_4]$, $A_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]$, $A_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) and $A_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ ($A = \text{Rb, Cs}$) were established through iso-structural relationships, with other published members of this family, $Cs_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$, $Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ and $A_{10+x}[Ge_9]_2[W_{1-x}Nb_xO_4]$, by means of powder diffractograms and unit cell determination of single crystals. All compounds contain two crystallographically independent $[Ge_9]$ clusters per one discrete MO_4 tetrahedra separated by alkali metal atoms. The anion packing is according to a hierarchical atom-to-cluster replacement of the Al_2Cu prototype: the $[Ge_9]$ clusters occupy the positions of the Al atoms, the MO_4 tetrahedra the positions of the Cu atoms and the K, Rb or Cs cations are situated in the resulting tetrahedral voids. The structure of $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ has been solved using single crystal X-ray diffraction method and is discussed in detail. $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ is isomorphic to recently published $Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$. All compounds have further been characterized by Raman spectroscopy.

The vanadate, niobates, tantalates, molybdates as well as phosphates show the characteristic Raman frequencies expected for the $[Ge_9]$ clusters as well as for the MO_4 tetrahedra.

The efforts to synthesize double salts with tin or silicon containing $[E_9]$ -clusters and oxometallate anions or double salts with larger oxometallate anions were unsuccessful.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Doppelsalze, die sowohl $[E_4]$ - oder $[E_9]$ -Zintl-Cluster ($E = \text{Si, Ge, Sn}$), isolierte MO_4 -Tetraeder, wobei M ein Übergangsmetall (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re) oder ein Nichtmetall (P, S) ist, und Alkalimetallkationen ($A = \text{K, Rb, Cs}$) enthalten, synthetisiert und untersucht.

Die neuen Verbindungen des Typs $A_{8+x}[E_9]_2[\text{MO}_4]$ wurden durch Festkörpersynthesen der entsprechenden Zintl-Phasen mit entweder Alkalimetalloxometallaten oder Alkalimetallen, HgO oder GeO_2 (als Sauerstofflieferanten), zusätzlichem Ge bei Einwaage von GeO_2 , und der Oxide MO_3 oder $M_2\text{O}_5$ oder durch Festkörpersynthesen von Alkalimetallen, Ge und entweder GeO_2 und $M_2\text{O}_5$ oder Alkalimetalloxometallen bei hohen Temperaturen erhalten. Sie wurden mittels Röntgen-Pulver- und Röntgen-Einkristalldiffraktometrie, energie-dispersiver Röntgen-Analyse, Raman-Spektroskopie sowie Differenz-Thermoanalysen, die zur Optimierung der Synthesen verwendet wurden, charakterisiert.

Die binären Zintl-Phasen K_4Ge_4 , Rb_4Ge_4 , $A_4\text{Ge}_9$ und $A_4\text{Sn}_9$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$), $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ sowie $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$, die zur Synthese der neuen Doppelsalze herangezogen wurden, sind durch Festkörpersynthesen aus den Elementen bei hohen Temperaturen hergestellt worden. Charakterisiert wurden sie mittel Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Differenz-Thermoanalyse und Raman-Spektroskopie. Während der Synthese und Charakterisierung der Zintl-Phase K_4Sn_9 wurde eine Modifikation gefunden, in der die Cluster ähnlich zu Cs_4Ge_9 angeordnet sind.

Die Strukturen der Verbindungen $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$, $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$, $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$, $A_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$, $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) und $A_{10+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ ($A = \text{Rb, Cs}$) wurden mittels Röntgen-Pulverdiffraktogrammen und Bestimmung der Zellparameter von Einkristallen durch Strukturbeziehungen mit bereits publizierten Verbindungen dieser Familie, $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$, $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ und $A_{10+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4]$, nachgewiesen. Alle Verbindungen enthalten zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Ge}_9]$ -Cluster pro MO_4 -Tetraeder, die durch die Alkalimetallkationen getrennt voneinander vorliegen. Die Anordnung der Anionen zeigt eine hierarchische Strukturbeziehung zum Al_2Cu -Strukturtyp, die sich durch einen Austausch der Atome von Al_2Cu durch die Cluster der Doppelsalze zeigen lässt: die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster besetzen dabei die Positionen der Al-Atome, die MO_4 -Tetraeder die Positionen der

Cu-Atome und die K-, Rb-, oder Cs-Kationen befinden sich in den durch diese Anordnung resultierenden Tetraeder-Lücken. Die Struktur von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ wurde mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie gelöst und wird detailliert diskutiert. $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ ist isomorph zur kürzlich veröffentlichten Verbindung $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$. Alle Verbindungen wurden zudem mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die Vanadat-, Niobat-, Tantalat-, Molybdat- und Phosphat-Doppelsalze zeigen die charakteristischen Raman-Schwingungsfrequenzen wie sie für die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster als auch die jeweiligen MO_4 -Tetraeder zu erwarten sind.

Die Bemühungen zur Synthese von Doppelsalze mit Zinn- oder Silizium-haltigen $[\text{E}_9]$ -Clustern und Oxometallat-Anionen als auch Synthesen zu Doppelsalzen mit größeren Oxometallat-Anionen waren nicht erfolgreich.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis.....	v
Abbildungsverzeichnis	ix
Tabellenverzeichnis.....	xxxiii
1 Einleitung.....	1
2 Kenntnisstand.....	3
2.1 <i>Binäre Zintl-Phasen der Tetrelemente: $A_{12}E_{17}$, A_4E_9 und A_4E_4 ($A = K, Rb, Cs$; $E = Si, Ge, Sn$)</i>	<i>7</i>
2.2 <i>Doppelsalze.....</i>	<i>15</i>
2.2.1 <i>Doppelsalze mit Tetrelid- bzw. Trielid- und Tetrelat-Anionen</i>	<i>15</i>
2.2.2 <i>Doppelsalze mit $[Ge_9]$-Clustern</i>	<i>19</i>
2.3 <i>Hierarchische Strukturbeziehung in Strukturen mit Tetrel-Polyanionen.....</i>	<i>26</i>
2.4 <i>Oxo-Metallat-Verbindungen.....</i>	<i>34</i>
2.4.1 <i>Alkalimetalloxometallate A_xMO_4 der schwereren Alkalimetalle K, Rb, Cs</i>	<i>34</i>
2.4.2 <i>Polyoxometallate</i>	<i>39</i>
3 Motivation und Zielsetzung	45
4 Ergebnisse.....	47
4.1 <i>Charakterisierung der synthetisierten Edukte</i>	<i>48</i>
4.1.1 <i>Charakterisierung von A_4Ge_4 ($A = K, Rb$)</i>	<i>48</i>
4.1.2 <i>Charakterisierung von A_4Ge_9 ($A = K, Rb, Cs$)</i>	<i>53</i>
4.1.3 <i>Charakterisierung von A_4Sn_9 ($A = K, Rb, Cs$).....</i>	<i>57</i>
4.1.4 <i>Charakterisierung der neuen Modifikation von K_4Sn_9, α-K_4Sn_9.....</i>	<i>65</i>
4.1.5 <i>Charakterisierung von $K_{12}Si_{17}$.....</i>	<i>68</i>

4.1.6	Charakterisierung von $K_{12}Ge_{17}$	70
4.2	<i>Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse zur Synthese der Doppelsalze</i> <i>$K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[MO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Nb, Ta$), $A_{11}[Ge_4]_2[VO_4]$ ($A = K,$</i> <i>Rb)</i>	74
4.2.1	Synthese.....	74
4.2.2	Röntgenographische Charakterisierung	76
4.2.3	EDX-Analyse.....	85
4.2.4	Kristallstrukturbeschreibung von $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$	85
4.2.5	Raman-spektroskopische Untersuchung	96
4.2.6	Profilanpassung von $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$	102
4.2.7	Bestimmung der Zellparameter.....	102
4.2.8	Abschließende Betrachtung.....	105
4.3	<i>Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse zur Synthese der Doppelsalze</i> <i>$A_{10}[Ge_9]_2[MO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Cr, Mo$), $A_{10}[Ge_4]_2[WO_4]$ ($A = K, Rb$)</i>	106
4.3.1	Synthese.....	106
4.3.2	Röntgenographische Charakterisierung	108
4.3.3	DTA-Analyse der Reaktionen von $2Rb_4Ge_9$ mit Rb_2MoO_4	120
4.3.4	EDX-Analyse.....	123
4.3.5	Raman-spektroskopische Untersuchung	123
4.3.6	Bestimmung der Zellparameter.....	130
4.3.7	Abschließende Betrachtung.....	132
4.4	<i>Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse zur Synthese der Doppelsalze</i> <i>$K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$, $Cs_9[Ge_9]_2[MnO_4]$, $A_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$)</i>	133
4.4.1	Synthese.....	133
4.4.2	Röntgenographische Charakterisierung	134
4.4.3	DTA-Analyse der Reaktion von $2K_4Ge_9$ mit $KReO_4$	140
4.4.4	EDX-Analyse.....	142
4.4.5	Raman-spektroskopische Untersuchung	142
4.4.6	Bestimmung der Zellparameter.....	146
4.4.7	Abschließende Betrachtung.....	148

<i>4.5 Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse zur Synthese der Doppelsalze</i> <i>$A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)</i>	149
4.5.1 Synthese	149
4.5.2 Röntgenographische Charakterisierung	150
4.5.3 DTA-Analysen der Reaktionen von $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit K_3PO_4 und $2\text{A}_4\text{Ge}_9$ mit A_2SO_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)	161
4.5.4 EDX-Analyse	167
4.5.5 Raman-spektroskopische Untersuchung	167
4.5.6 Profilanpassung von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$	174
4.5.7 Bestimmung der Zellparameter	176
4.5.8 Abschließende Betrachtung	177
<i>4.6 Vergleich und Diskussion der Zellparameter der $\text{A}_{8+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$- Doppelsalze</i>	179
<i>4.7 Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse der Doppelsalz-Synthesen mit Clustern der Tetrele Silizium und Zinn</i>	181
4.7.1 Synthese	181
4.7.2 Röntgenographische Charakterisierung	183
4.7.3 DTA-Analyse der Reaktionen von $2\text{K}_4\text{Sn}_9$ mit K_2WO_4 und K_3VO_4	183
4.7.4 Abschließende Betrachtung und Ausblick	187
<i>4.8 Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse zu den Umsetzungen des Polyoxometallates $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ mit den binären Zintl-Phasen K_4E_9 ($\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$)</i>	188
5 Experimenteller Teil	199
5.1 <i>Arbeitsmethoden</i>	199
5.1.1 Arbeiten unter Schutzgas	199
5.1.2 Ampullen-Präparation	199
5.1.3 Synthesen in Rohr- und Muffelöfen	200
5.1.4 Verwendete Chemikalien	201
5.2 <i>Analytik</i>	203
5.2.1 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie	203
5.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie	204

5.2.3	Schwingungsspektroskopie.....	205
5.2.3.1	Raman-Spektroskopie (R).....	206
5.2.3.2	Infrarotspektroskopie (IR)	207
5.2.3.3	Schwingungsanalysen der Cluster in den Edukten A_4E_9 , A_4E_4 und $A_3PW_{12}O_{40}$	208
5.2.3.4	Schwingungsanalyse von isolierten MO_4 -Gruppen.....	209
5.2.4	Differenz-Thermoanalyse (DTA)	211
5.2.5	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX).....	212
5.2.6	Elementaranalyse (EA).....	213
5.3	<i>Synthese</i>	214
5.3.1	Darstellung und Charakterisierung der eingesetzten Zintl-Phasen	214
5.3.2	Versuchsbeschreibungen zur Synthese der Doppelsalze.....	216
5.3.3	Darstellung und Charakterisierung der Polyoxometallate $K_3PW_{12}O_{40}$ und $Cs_3PW_{12}O_{40}$	219
5.3.4	Umsetzungen des Polyoxometallates $K_3PW_{12}O_{40}$ mit den binären Zintl-Phasen K_4Ge_9 und K_4Sn_9	228
6	Zusammenfassung und Ausblick	231
7	Literaturverzeichnis	237
8	Anhang	247
	Publikationsliste	321

Abkürzungsverzeichnis

18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxa-cyclooctadecan
[2,2]Krypt	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]hexacosan
[2,2,2]Krypt	1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-diazacyclo-octadecan
2θ	Beugungswinkel
a	erste Dimension einer Elementarzelle
A	Alkalimetall
A, B, E, F	Symmetrierassen
$\ddot{A}q$	Äquivalente
asym.	asymmetrisch
@	mit Übergangsmetallen gefüllte Tetrelelementcluster
At. %	Atomprozent
b	zweite Dimension einer Elementarzelle
b	breit (Raman)
bcc	body centered cubic, kubisch innenzentrierte Packung
bct	body centered tetragonal, tetragonal innenzentrierte Packung
B	weiteres Alkalimetall zusätzlich zu A
α, β, γ	Winkel einer Elementarzelle
c	dritte Dimension einer Elementarzelle
$C_n, C_{nv}, C_{nh}, D_n, D_{nd}, D_{nh}, S_n, T_d$	Punktgruppen (Schönflies Symbole, $n = 1, 2, 3, 4$ oder 6)
CCD	Charge Coupled Device
cif	crystallographic information file
CoAd	Co Additionen, Anzahl zusammenaddierter Messungen
cod	1,5-Cyclooctadienyl
cSt	$\text{mm}^2/\text{s} \cong \text{cSt}$, Einheit der kinematischen Viskosität
d	Diagonalen der viereckigen Grundfläche eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas

DMF	Dimethylformamid
DS	Doppelsalz
DTA	differential thermal analysis (Differenz-Thermoanalyse)
<i>E</i>	Element der Gruppe 14 (ohne Kohlenstoff)
EA	Elementaranalyse
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse, energy dispersive X-ray spectroscopy
<i>en</i>	Ethylendiamin
<i>et al.</i>	und andere
exo	exotherm
EZ	Elementarzelle
F	Strukturfaktor
Fa.	Firma
<i>fcc</i>	face centered cubic, kubisch flächenzentrierte Packung
ff	Seitenzahlen fortfolgende
GOOF	goodness of fit, Anpassungsgüte
<i>hcp</i>	hexagonal close packing, hexagonal dichteste Packung
HT	Hochtemperatur
ICDD	International Center for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infrarot
K	Kelvin
KT	Korundtiegel
KZ	Koordinationszahl
L-PSD	linear position sensitive device
λ	Wellenlänge
m	mittel (Raman, IR)
<i>M</i>	Übergangsmetall
MeCN	Acetonitril
n	Anzahl Ecken bzw. Gerüstatome eines Polyeders
N	Anzahl Valenzelektronen
NS	Normschliff

OL	Oktaeder-Lücke
POM	Polyoxometallat
ppm	parts per million
r	Radius
R	a) Raman b) residual factor
R_p, R_{wp}, R_{Bragg}	reliability factors of Rietveld refinement
RS	Reaktionsschema
RT	Raumtemperatur
s	stark (Raman)
S.	Seite
sh	Schulter (Raman, IR)
sym.	symmetrisch
THF	Tetrahydrofuran
TL	Tetraeder-Lücke
TP	Temperaturprogramm
U	Auslenkungsparameter
upm	Umdrehungen pro Minute
v	sehr (Raman)
V	Volumen
Vol%	Volumenprozent
w	schwach (Raman, IR)
XRD	x-ray diffraction (Röntgenbeugung)
x,y,z	Atomkoordinaten
Z	Formeleinheit pro Elementarzelle

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1. Beispiele homoatomarer Cluster der Tetrelemente, mit Symmetrie und Strukturzuordnung.....	4
Abbildung 2-2. Erweiterte Elementarzelle von K_4Ge_4 dargestellt als hierarchische Variante von Cr_3Si , mit Ge_4^{4-} -Tetraedern in blau.	10
Abbildung 2-3. Erweiterte Elementarzelle von Cs_4Ge_9 , durch in blau hervorgehobenen $[Ge_9]^{4-}$ -Polyanionen wird die hierarchische Variante zu Cr_3Si verdeutlicht.....	11
Abbildung 2-4. a) Erweiterte Elementarzelle von $K_{12}Si_{17}$ mit den $[Si_9]^{4-}$ - (blau) und $[Si_4]^{4-}$ - Clusteranionen (rot) und der Stapelabfolge der Kagomé-Netze der $[Si_4]$ -Cluster (A , B , A' , B'), b) Kagomé-Netz der $[Si_4]$ -Cluster einer Schicht (A) und c) dreikantige Netze aus $[Si_9]$ -Clustern zwischen diesen Schichten. Die K-Atome sind in b und c nicht dargestellt.	13
Abbildung 2-5. a) Erweiterte Elementarzelle von $Rb_{12}[Sn_4]_2[GeO_4]$. b) Schicht A aus ineinandergreifenden Sn_4 - und GeO_4 -Tetraeder. c) Stannid-Schicht B . Sn_4 -Tetraeder sind in blau und GeO_4 -Tetraeder in rot dargestellt. In b und c sind die Rb-Atome und in c auch die Ge- und O-Atome nicht dargestellt.....	17
Abbildung 2-6. a) Erweiterte Elementarzelle von $Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ (150K) entlang der kristallographischen a -Achse mit der Schichtabfolge ACBCA . b) Schicht der VO_4 -Tetraeder (C), c) Schicht A und d) Schicht B der $[Ge_9]$ -Cluster. Die VO_4 -Tetraeder sind in rot gezeigt und die $[Ge_9]$ -Cluster in blau und grün. Die Cs-Atome sind in b , c und d nicht dargestellt.	21
Abbildung 2-7. Projektion von a) $Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ entlang der kristallographischen a -Achse zeigt die Strukturbeziehung mit Al_2Cu . Die VO_4 -Tetraeder sind in rot gezeigt und die $[Ge_9]$ -Cluster in blau und grün. Die Ge-Atome sind in blau, die O-Atome in rot und die Cs-Atome in grau dargestellt. b) Struktur von Al_2Cu entlang der kristallographischen c -Achse. Die Al-Atome sind in blau und grün und die Cu-Atome in rot dargestellt. c) VO_4 -Tetraeder umgeben von acht $[Ge_9]$ -Cluster. d) $[Ge_9]$ -Cluster mit vier nächsten VO_4 -Tetraedern. Die Cs-Atome sind c und d nicht dargestellt.	23
Abbildung 2-8. Die Cluster, Ge_9 und MO_4 , der Doppelsalze $A_{8+x}[Ge_9]_2[MO_4]$. Gezeigt sind die Ge- und O-Atome mit ihren van der Waals Radien.	24

Abbildung 2-9. Aufteilung einer Oktaeder-Lücke in vier Tetraeder-Lücken. Als Beispiel dient eine Oktaeder-Lücke in W (kubisch innenzentrierte Packung). a) Seitenansicht, b) Schrägansicht und c) Draufsicht auf den Oktaeder. Einer der vier verzerrt tetraedrischen Raumbereiche ist in gelb dargestellt.	27
Abbildung 2-10. Oktaeder-Lücke in der a) kubisch dichtesten (<i>fcc</i> , Cu-Typ) und b) kubisch innenzentrierten (<i>bcc</i> , W-Typ) Kugelpackung mit in blau markierter Seitenlänge <i>a</i> und halber Diagonalen <i>d</i> der EZ. Die Cu- und W-Atome sind in grau dargestellt.	34
Abbildung 2-11. Erweiterte Elementarzelle von K_3VO_4 . Die VO_4 -Tetraeder sind in rot dargestellt.	35
Abbildung 2-12. Erweiterte Elementarzellen von a) β - K_2SO_4 und b) α - K_2SO_4 . Die SO_4 -Tetraeder sind in rot dargestellt.	36
Abbildung 2-13. Erweiterte Elementarzelle von K_2MoO_4 . Die MoO_4 -Tetraeder sind in rot dargestellt.	37
Abbildung 2-14. Struktur eines Keggin-Clusters aus MO_6 -Oktaedern (türkis) und einem XO_4 -Tetraeder (rot) im Zentrum.	41
Abbildung 2-15. Erweiterte Elementarzelle von $K_3PW_{12}O_{40}$. Die WO_6 -Oktaeder sind in grün und die PO_4 -Tetraeder in rot abgebildet.	42
Abbildung 4-1. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von a) K_4Ge_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) und b) Rb_4Ge_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Den berechneten Diffraktogrammen liegen Datensätze von Einkristallen zugrunde.	49
Abbildung 4-2. Raman-Spektren von a) K_4Ge_4 (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und b) Rb_4Ge_4 (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 400 cm^{-1}	51
Abbildung 4-3. Thermogramme der Edukte a) K_4Ge_4 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$) und b) Rb_4Ge_4 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.	52
Abbildung 4-4. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von a) K_4Ge_9 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt), b) Rb_4Ge_9 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$,	

30 Sek/Schritt) und c) Cs ₄ Ge ₉ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Den berechneten Diffraktogrammen von K ₄ Ge ₉ und Cs ₄ Ge ₉ liegen Datensätze von Einkristallen zugrunde. Das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Rb ₄ Ge ₉ wurde mit bekannten Zellparametern als Model von K ₄ Ge ₉ erstellt. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.	54
Abbildung 4-5. Raman-Spektren von a) K ₄ Ge ₉ (785 nm, 50x, 50x1000 µm, 1 mW, 60 - 1500 cm ⁻¹ , 20 s, 5 CoAd), b) Rb ₄ Ge ₉ (785 nm, 50x, 50x1000 µm, 1 mW, 60 - 1500 cm ⁻¹ , 20 s, 5 CoAd) und c) Cs ₄ Ge ₉ (785 nm, 50x, 50x1000 µm, 1 mW, 60 - 1500 cm ⁻¹ , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 400 cm ⁻¹ .	56
Abbildung 4-6. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von a) α-K ₄ Sn ₉ , b) Rb ₄ Sn ₉ und c) Cs ₄ Sn ₉ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von α-K ₄ Sn ₉ wurde mit bekannten Zellparametern ($a = b = c = 15,789(9) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$) als Model von Cs ₄ Ge ₉ erstellt (siehe Kapitel 4.1.4 , S. 65). Die berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Rb ₄ Sn ₉ und Cs ₄ Sn ₉ wurden ebenfalls als Model von Cs ₄ Ge ₉ erstellt. Die mit einem "•" markierten Reflexe entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient. Die Linien in grün zeigen das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Sn.	59
Abbildung 4-7. Raman-Spektren von a) K ₄ Sn ₉ (785 nm, 50x, 50x1000 µm, 1 mW, 60 - 1500 cm ⁻¹ , 100 s, 20 CoAd), b) Rb ₄ Sn ₉ (785 nm, 50x, 50x1000 µm, 1 mW, 60 - 1500 cm ⁻¹ , 20 s, 5 CoAd) und c) Cs ₄ Sn ₉ (785 nm, 50x, 50x1000 µm, 1 mW, 60 - 1500 cm ⁻¹ , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 400 cm ⁻¹ .	61
Abbildung 4-8. Thermogramme der Edukte a) K ₄ Sn ₉ (Rate: 10 °C/min), b) Rb ₄ Sn ₉ (Rate: 10 °C/min) und c) Cs ₄ Sn ₉ (Rate: 10 °C/min). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.	63
Abbildung 4-9. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von a) K ₄ Sn ₉ , b) Rb ₄ Sn ₉ und c) Cs ₄ Sn ₉ nach den DTA-Messungen im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Dem berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramm von β-K ₄ Sn ₉ liegt der Datensatz eines Einkristalls zugrunde. Die berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Rb ₄ Sn ₉ und Cs ₄ Sn ₉ wurden ebenfalls als Model von Cs ₄ Ge ₉ erstellt. Die mit einem "•" markierten Reflexe	

entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient. Die Linien in grün zeigen das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Sn.....	64
Abbildung 4-10. Die Projektion von a) β -K ₄ Sn ₉ entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse zeigt die hexagonal dichteste Packung der [Sn ₉]-Cluster (eine Schicht), mit eingezeichneten Abständen und Angabe der Längen zwischen deren Zentren. Die [Sn ₉]-Cluster sind in blau dargestellt. b) hexagonal dichteste Packung (<i>hcp</i> , Mg-Typ, eine Schicht) entlang der kristallographischen <i>c</i> -Achse.....	65
Abbildung 4-11. Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramme von a) β -K ₄ Sn ₉ nach der DTA-Messung bis 900 °C und b) α -K ₄ Sn ₉ nach der Synthese bei 550 °C im Bereich von $2\theta = 5 - 40^\circ$	66
Abbildung 4-12. Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramme von a) Cs ₄ Ge ₉ und b) α -K ₄ Sn ₉ nach der Synthese bis 550 °C im Bereich von $2\theta = 5 - 40^\circ$	66
Abbildung 4-13. a) Hexagonal dichteste Packung von Mg und b) Anordnung der Atome in Cr ₃ Si. Zur Übersichtlichkeit ist in der hexagonal dichtesten Packung (Mg-Typ) nur eine Ebene abgebildet.....	67
Abbildung 4-14. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramm von K ₁₂ Si ₁₇ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 0,4°, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 65^\circ$. Dem berechneten Diffraktogramm von K ₁₂ Si ₁₇ liegt der Datensatz eines Einkristalls zugrunde.....	68
Abbildung 4-15. Raman-Spektrum von K ₁₂ Si ₁₇ (785 nm, 50x, 50x1000 μ m, 0,1 mW, 60 - 1500 cm ⁻¹ , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 700 cm ⁻¹ . In rot sind die Wellenzahlen der Banden des [Si ₄]-Clusters und in blau die des [Si ₉]-Clusters abgebildet.....	70
Abbildung 4-16. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramm von K ₁₂ Ge ₁₇ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 0,4°, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm wurde mit bekannten Zellparametern als Model von K ₁₂ Si ₁₇ erstellt.....	71
Abbildung 4-17. Raman-Spektrum von K ₁₂ Ge ₁₇ (785 nm, 50x, 50x1000 μ m, 1 mW, 60 - 1500 cm ⁻¹ , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 400 cm ⁻¹ . In rot sind die Wellenzahlen der Banden des [Ge ₄]-Clusters und in blau die des [Ge ₉]-Clusters abgebildet.....	72
Abbildung 4-18. Thermogramm des Eduktes K ₁₂ Ge ₁₇ (Rate: 10 °C/min). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und	

- die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.....73
- Abbildung 4-19.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (L-PSD, $2\theta = 5 - 75^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 45 Sek/Schritt) und **c)** berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt.78
- Abbildung 4-20.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Nb (braun) in **b**.....79
- Abbildung 4-21.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Rb_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $Rb_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $Rb_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Nb (braun) in **b**.....80
- Abbildung 4-22.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Cs_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $Cs_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Nb (braun) in **b**. Der mit einem "*" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.81
- Abbildung 4-23.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt. ...82
- Abbildung 4-24.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Rb_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $Rb_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $Rb_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a** gezeigt.....83

- Abbildung 4-25.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessenes und **c)** berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Dem berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ liegt der Datensatz eines Einkristalls (Messung bei 130 K) zugrunde. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (Einkristalldaten, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt. Der mit einem "*" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient. 84
- Abbildung 4-26.** **a)** Erweiterte Elementarzelle von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (130 K) entlang der kristallographischen a -Achse mit abwechselnden Schichten der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster (**A** und **B**) und der TaO_4 -Tetraeder (**C**), **b)** Schicht der TaO_4 -Tetraeder (**C**), **c)** Schicht **A** und **d)** Schicht **B** der Cluster. Die Schwingungsellipsoide der Cs- und Ge-Atome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt. Die Cs-Atome sind in **b**, **c** und **d** nicht dargestellt. 88
- Abbildung 4-27.** Die Projektion von **a)** $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ entlang der kristallographischen a -Achse zeigt die Strukturbeziehung zu Al_2Cu . Die TaO_4 -Tetraeder sind in rot gezeigt, die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster in blau und grün und die Cs-Kationen in grau. **b)** Struktur von Al_2Cu entlang der kristallographischen c -Achse. Die Al-Atome sind in blau und grün und die Cu-Atome in rot dargestellt. **c)** TaO_4 -Tetraeder umgeben von acht $[\text{Ge}_9]$ -Cluster. **d)** $[\text{Ge}_9]$ -Cluster mit vier nächsten TaO_4 -Tetraedern. Die Schwingungsellipsoide Ge-Atome sind in **c** und **d** mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt. Die Cs-Atome sind in **c** und **d** nicht dargestellt. 90
- Abbildung 4-28.** **a)** und **b)** Die Koordination der $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Cluster (**A** und **B**) durch die nächstliegenden Cs^+ -Kationen (bis zu 4 Å); **c)** die Koordination der $[\text{TaO}_4]^{3-}$ -Anionen durch Cs^+ -Kationen; **d)** Blick entlang der a -Achse zeigt die Koordination der TaO_4 -Tetraeder miteinander, einmal über zwei und einmal über vier Cs^+ -Kationen. Die Nummerierung ist für einen Tetraeder mit seinen nächsten Cs^+ -Nachbarn (O – Cs bis zu 4 Å) gezeigt. Die Schwingungsellipsoide der Atome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt. Die Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome wurden isotrop verfeinert. 94
- Abbildung 4-29.** Raman-Spektrum von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 10 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von 700 - 900 cm^{-1} 98

- Abbildung 4-30.** Raman-Spektren von **a)** $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd), **b)** $Rb_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 100 s, 20 CoAd) und **c)** $Cs_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 100 s, 20 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 700 - 900 cm^{-1} 100
- Abbildung 4-31.** Raman-Spektren von **a)** $K_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 2,5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd), **b)** $Rb_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 100 s, 20 CoAd) und **c)** $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 2,5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 700 - 900 cm^{-1} 101
- Abbildung 4-32.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm (L-PSD Detektor, $2\theta = 5 - 75^\circ$, Schrittweite 0,1°, 45 Sek/Schritt) und Profilanpassung von $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ ($R_p = 20,4$, $R_{wp} = 19,4$, $R_{Bragg} = 6,26$, Le Bail Methode) im Bereich von $2\theta = 5 - 40^\circ$ 102
- Abbildung 4-33.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{10}[Ge_9]_2[CrO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{10}[Ge_9]_2[CrO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (grün) in **b**. 110
- Abbildung 4-34.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Rb_{10}[Ge_9]_2[CrO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $Rb_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $Rb_{10}[Ge_9]_2[CrO_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a** gezeigt. 111
- Abbildung 4-35.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Cs_{10}[Ge_9]_2[CrO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $Cs_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $Cs_{10}[Ge_9]_2[CrO_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt. Der mit einem "*" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient. 112
- Abbildung 4-36.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in **b**. 113

- Abbildung 4-37.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in **b**..... 114
- Abbildung 4-38.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in **b**. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient. 115
- Abbildung 4-39.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in **b**. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient. 116
- Abbildung 4-40.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in **b**. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient..... 117
- Abbildung 4-41.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 10 - 18^\circ$), **b)** Gemessene (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite $0,5^\circ$, 30 Sek/Schritt) Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von K_4Ge_4 mit K_2WO_4 und **c)** berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ (Einkristallmessung 150 K) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ (Einkristalldaten, rot) und K_4Ge_4 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und die Strichdiffraktogramme von K_2WO_4 (braun) und W (grün) in **b**..... 118

- Abbildung 4-42.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2 \text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ mit K_2WO_4 und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ (Einkristallmessung, 150 K) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ (Einkristalldaten, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (grün) in **b**. 119
- Abbildung 4-43.** Thermogramm der Reaktion von $2 \text{Rb}_4\text{Ge}_9$ mit Rb_2MoO_4 (Rate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten..... 120
- Abbildung 4-44.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessenes Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2 \text{Rb}_4\text{Ge}_9$ mit Rb_2MoO_4 nach der DTA-Messung und **c)** berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in **b**..... 122
- Abbildung 4-45.** Raman-Spektren von **a)** $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu\text{m}$, 10 mW, $60 - 1500 \text{cm}^{-1}$, 30 s, 5 CoAd), **b)** $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu\text{m}$, 1 mW, $60 - 1500 \text{cm}^{-1}$, 20 s, 5 CoAd) und **c)** $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu\text{m}$, 1 mW, $60 - 1500 \text{cm}^{-1}$, 20 s, 5 CoAd) im Bereich von $60 - 1000 \text{cm}^{-1}$. Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von $800 - 1000 \text{cm}^{-1}$ 127
- Abbildung 4-46.** Raman-Spektren von **a)** $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu\text{m}$, 1 mW, $60 - 1500 \text{cm}^{-1}$, 30 s, 5 CoAd), **b)** $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu\text{m}$, 1 mW, $60 - 1500 \text{cm}^{-1}$, 60 s, 5 CoAd) und **c)** $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu\text{m}$, 2,5 mW, $60 - 1500 \text{cm}^{-1}$, 30 s, 5 CoAd) im Bereich von $60 - 1000 \text{cm}^{-1}$. Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von $800 - 1000 \text{cm}^{-1}$ 128
- Abbildung 4-47.** Raman-Spektren von **a)** $\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu\text{m}$, 1 mW, $60 - 1500 \text{cm}^{-1}$, 30 s, 5 CoAd) und **b)** $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu\text{m}$, 1 mW, $60 - 1500 \text{cm}^{-1}$, 20 s, 5 CoAd) im Bereich von $60 - 1000 \text{cm}^{-1}$. Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von $800 - 1000 \text{cm}^{-1}$ 129

- Abbildung 4-48.** Raman-Spektrum von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ (Reaktion von $2K_{12}Ge_{17}$ mit K_2WO_4 , 785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 2,5 mW, $60 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, 20 s, 5 CoAd) im Bereich von $60 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von $800 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ 130
- Abbildung 4-49. a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm zur Synthese von " $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ " in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und Strichdiffraktogramme von MnO (braun), K_8Ge_{46} (orange) und Ge (grün) in **b**. 136
- Abbildung 4-50. a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und Strichdiffraktogramme von Re_3Ge_7 (braun) und Ge (grün) in **b**. 137
- Abbildung 4-51. a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Rb_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $Rb_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $Rb_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a** gezeigt und Strichdiffraktogramme von Re_3Ge_7 (braun) und Ge (grün) in **b**. 138
- Abbildung 4-52. a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Cs_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $Cs_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $Cs_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und Strichdiffraktogramme von Re_3Ge_7 (braun) und Ge (grün) in **b**. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient. 139
- Abbildung 4-53.** Thermogramm der Reaktion von $2K_4Ge_9$ mit $KReO_4$ (Rate: $10^\circ C/min$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten. 140
- Abbildung 4-54. a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2K_4Ge_9$ mit $KReO_4$ nach der DTA-Messung und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$ in Anlehnung

- an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$.
 Strichdiffraktogramme von $K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und Strichdiffraktogramme von Re_3Ge_7 (braun) und Ge (grün) in **b**..... 141
- Abbildung 4-55.** Raman-Spektrum von $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (aus der Synthese zu $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 0,1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 60 s, 10 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von 700 - 900 cm^{-1} 144
- Abbildung 4-56.** Raman-Spektren von **a)** $K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 0,1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 60 s, 10 CoAd), **b)** $Rb_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 0,25 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} und **c)** $Cs_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 12,5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1100 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 850 - 1050 cm^{-1} 145
- Abbildung 4-57.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von K_3PO_4 (braun) in **b**..... 153
- Abbildung 4-58.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Rb_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $Rb_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $Rb_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Rb_3PO_4 (braun) in **b**..... 154
- Abbildung 4-59.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Cs_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $Cs_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Cs_3PO_4 (braun) in **b**. Der mit einem "*" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient. 155
- Abbildung 4-60.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Rb_8K_3[Ge_9]_2[PO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von

Rb ₁₀ [Ge ₉] ₂ [WO ₄] im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von Rb ₈ K ₃ [Ge ₉] ₂ [PO ₄] (Model, rot) und Rb ₄ Ge ₉ (Model, blau) sind in a gezeigt und das Strichdiffraktogramm von K ₃ PO ₄ (braun) in b	156
Abbildung 4-61. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Cs ₈ K ₃ [Ge ₉] ₂ [PO ₄] in Anlehnung an das Strukturmodell von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [VO ₄] im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von Cs ₈ K ₃ [Ge ₉] ₂ [PO ₄] (Model, rot) und Cs ₄ Ge ₉ (Einkristalldaten, blau) sind in a gezeigt und das Strichdiffraktogramm von K ₃ PO ₄ (braun) in b . Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.	157
Abbildung 4-62. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von K ₁₀ [Ge ₉] ₂ [SO ₄] in Anlehnung an das Strukturmodell von K ₁₀ [Ge ₉] ₂ [WO ₄] im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von K ₁₀ [Ge ₉] ₂ [SO ₄] (Model, rot) und K ₄ Ge ₉ (Einkristalldaten, blau) sind in a gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in b	158
Abbildung 4-63. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Rb ₁₀ [Ge ₉] ₂ [SO ₄] in Anlehnung an das Strukturmodell von Rb ₁₀ [Ge ₉] ₂ [WO ₄] im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von Rb ₁₀ [Ge ₉] ₂ [SO ₄] (Model, rot) und Rb ₄ Ge ₉ (Model, blau) sind in a gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in b	159
Abbildung 4-64. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Cs ₁₀ [Ge ₉] ₂ [SO ₄] in Anlehnung an das Strukturmodell von Cs ₁₀ [Ge ₉] ₂ [WO ₄] im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von Cs ₁₀ [Ge ₉] ₂ [SO ₄] (Model, rot) und Cs ₄ Ge ₉ (Einkristalldaten, blau) sind in a gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in b . Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.....	160
Abbildung 4-65. Thermogramme der Reaktionen von a) 2K ₄ Ge ₉ mit K ₂ SO ₄ (Rate: 10 °C/min), b) 2Rb ₄ Ge ₉ mit Rb ₂ SO ₄ (Rate: 10 °C/min) und c) 2Cs ₄ Ge ₉ mit Cs ₂ SO ₄ (Rate: 10 °C/min Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.	163
Abbildung 4-66. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von 2 K ₄ Ge ₉ mit K ₂ SO ₄ nach der DTA-Messung	

- und **c**) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$.
Strichdiffraktogramme von $K_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in **b**..... 164
- Abbildung 4-67. a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2Rb_4Ge_9$ mit Rb_2SO_4 nach der DTA-Messung und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Rb_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $Rb_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $Rb_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in **b**. 165
- Abbildung 4-68. a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2Cs_4Ge_9$ mit Cs_2SO_4 nach der DTA-Messung und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $Cs_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $Cs_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $Cs_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in **b**. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient..... 166
- Abbildung 4-69.** Raman-Spektren von **a)** $K_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und **b)** $Rb_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 10 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd) und **c)** $Cs_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} 169
- Abbildung 4-70.** Raman-Spektren von **a)** $Rb_8K_3[Ge_9]_2[PO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd) und **b)** $Cs_8K_3[Ge_9]_2[PO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} 170
- Abbildung 4-71.** Raman-Spektrum von $K_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ nach der DTA-Messung (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von 500 - 1000 cm^{-1} 171
- Abbildung 4-72.** Raman-Spektren von **a)** $K_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd), **b)** $Rb_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 3500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und **c)** $Cs_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ (785 nm, 50x,

50x1000 μm , 1 mW, 60 - 3500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 500 - 1000 cm^{-1}	173
Abbildung 4-73. Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Mythen1K Detektor, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 45 Sek/Schritt) und Profilanpassung von a) $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ ($R_p =$ $16,9$, $R_{\text{wp}} = 18,0$, $R_{\text{Bragg}} = 0,238$, Le Bail Methode) und b) $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ ($R_p = 12,7$, $R_{\text{wp}} = 9,74$, $R_{\text{Bragg}} = 0,491$, Le Bail Methode) im Bereich von $2\theta = 5 - 50^\circ$	175
Abbildung 4-74. Thermogramme der Reaktionen von a) $2\text{K}_4\text{Sn}_9$ mit K_3VO_4 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$) und b) $2\text{K}_4\text{Sn}_9$ mit K_2WO_4 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.....	184
Abbildung 4-75. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung aus $2\text{K}_4\text{Sn}_9$ mit K_3VO_4 nach der DTA-Messung (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,5^\circ$, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_4Sn_9 (blau) und K_8Sn_{25} (als Model von $\text{K}_{7,4}\text{Sn}_{25}$ mit bekannten Zellparametern, pink). Die mit einem "•" markierten Reflexe entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.	186
Abbildung 4-76. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung aus $2\text{K}_4\text{Sn}_9$ mit K_2WO_4 nach der DTA-Messung (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,5^\circ$, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_4Sn_9 (blau), $\text{K}_{7,4}\text{Sn}_{25}$ (pink), W (braun) und Sn (grün). Die mit einem "•" markierten Reflexe entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.....	186
Abbildung 4-77. Lichtmikroskopische Aufnahme der Tablette nach der Reaktion von K_4Ge_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ bei 550°C in einer Nb-Ampulle.....	189
Abbildung 4-78. Thermogramm der Reaktion von K_4Ge_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebene Temperatur entspricht dem Onset-Wert.....	190
Abbildung 4-79. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von K_4Ge_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ nach der DTA-Messung im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ (orange) und Ge (grün).....	190

- Abbildung 4-80.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ in Quarzampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Die Reflexe markiert mit \downarrow gehören zu einer unbekannt Phase. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $K_3PW_{12}O_{40}$ (blau), $K_{0,26}WO_3$ (orange) und Ge (grün). 191
- Abbildung 4-81.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von K_4Ge_9 mit $2K_3PW_{12}O_{40}$ bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ in Quarzampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Die Reflexe markiert mit \downarrow gehören zu einer unbekannt Phase. Zum Vergleich dienen die Strichdiffraktogramme von $K_3PW_{12}O_{40}$ (blau) und Ge (grün). 192
- Abbildung 4-82.** Thermogramm vom Produktgemisch der Reaktion von K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Rate: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebene Temperatur entspricht dem Onset-Wert..... 193
- Abbildung 4-83.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm vom Produktgemisch der Reaktion von K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ in Quarzampullen nach der DTA-Messung im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen die Strichdiffraktogramme von $K_{0,26}WO_3$ (orange), Ge (grün) und W (braun). 193
- Abbildung 4-84.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm von K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ in der zweiten Umsetzung bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Nb-Ampulle im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen die Strichdiffraktogramme von $K_{0,26}WO_3$ (orange) und Ge (grün). 194
- Abbildung 4-85.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $4K_4Ge_9$ mit $K_3PW_{12}O_{40}$ bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ im Bereich von $2\theta = 10 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen die Strichdiffraktogramme von K_2WO_4 (blau), Ge (grün) und W(braun). Die Reflexe markiert mit $|$ gehören zu nicht zuzuordnenden Phasen. 195
- Abbildung 4-86.** Thermogramm der Reaktion von K_4Sn_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ (Rate: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten..... 196
- Abbildung 4-87.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von K_4Sn_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ nach der DTA-Messung im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen die Strichdiffratogramme von $K_{0,26}WO_3$ (orange) und Sn (grün). 196
- Abbildung 5-1.** Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von **a)** $K_3PW_{12}O_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite

0,4°, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$ und b) $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ im Bereich von $2\theta = 5 - 75^\circ$. Dem berechneten Diffraktogramm von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ liegt der Datensatz eines Einkristalls zugrunde. Die Reflex-Positionen für $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ wurden der ICDD-Datenbank entnommen (PDF: 00-050-1857).	220
Abbildung 5-2. Raman- (unten, 785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 10 CoAd) und IR-Spektrum (oben, 4000 - 400 cm^{-1}) von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ im Bereich von 60 - 1200 cm^{-1}	222
Abbildung 5-3. Raman- (unten, 785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 10 CoAd) und IR-Spektrum (oben, 4000 - 400 cm^{-1}) von $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ im Bereich von 60 - 1200 cm^{-1}	222
Abbildung 5-4. Thermogramme der Edukte a) $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Rate: 10 °C/min) und b) $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Rate: 10 °C/min). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten	225
Abbildung 5-5. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von a) $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und b) $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 0,4°, 30 Sek/Schritt) nach der DTA-Messung im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{1,4}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ (violett, a), $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$ (orange, a), $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (blau, b) $\text{Cs}_{0,29}\text{WO}_3$ (orange, b) und W (grün, b).	226
Abbildung 5-6. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ a) bei 500 °C, b) bei 700 °C und c) bei 1000 °C im Bereich von $2\theta = 5 - 75^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (blau, a und b), $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$ (orange, b und c), $\text{K}_{1,012}\text{P}_2\text{W}_6\text{O}_{22}$ (violett, c) und WO_2 (olivgrün, c).	227
Abbildung 8-1. Schematische Zeichnung von Temperaturprogrammen (TP) zur Synthese der DS.	252
Abbildung 8-2. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung von 2 Rb_4Ge_9 mit Rb_2MoO_4 vor der DTA-Messung (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1°, 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von Rb_4Ge_9 (blau) und Rb_2MoO_4 (braun). (Kapitel 4.3.3 , S. 120)	257
Abbildung 8-3. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung von 2 K_4Ge_9 mit KReO_4 vor der DTA-Messung (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1°, 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_4Ge_9 (blau) und KReO_4 (braun). (Kapitel 4.4.3 , S. 140)	257

- Abbildung 8-4.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung von $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit K_3PO_4 vor der DTA-Messung (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_4Ge_9 (blau) und K_3PO_4 (braun). (**Kapitel 4.5.3**, S. 161)258
- Abbildung 8-5.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischungen **a)** $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit K_2SO_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt), **b)** $2\text{Rb}_4\text{Ge}_9$ mit Rb_2SO_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,5^\circ$, 10 Sek/Schritt) und **c)** $2\text{Cs}_4\text{Ge}_9$ mit Cs_2SO_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) vor den DTA-Messungen im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von A_4Ge_9 (blau) und A_2SO_4 (braun). Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient. (**Kapitel 4.5.3**, S. 161)259
- Abbildung 8-6.** Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von **a)** K_4Ge_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) und **b)** Rb_4Ge_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) nach den DTA-Messungen im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Den berechneten Diffraktogrammen liegen Datensätze von Einkristallen zugrunde. (**Kapitel 4.1.1**, S. 48)260
- Abbildung 8-7.** Thermogramme der Edukte **a)** K_4Ge_9 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$), **b)** Rb_4Ge_9 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$) und **c)** Cs_4Ge_9 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.261
- Abbildung 8-8.** Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von **a)** K_4Ge_9 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt), **b)** Rb_4Ge_9 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) und **c)** Cs_4Ge_9 nach den DTA-Messungen im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Den berechneten Diffraktogrammen von K_4Ge_9 und Cs_4Ge_9 liegen Datensätze von Einkristallen zugrunde. Das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Rb_4Ge_9 wurde mit bekannten Zellparametern als Model von K_4Ge_9 erstellt. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.262
- Abbildung 8-9.** Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30

Sek/Schritt) nach der DTA-Messung im Bereich von $2\theta = 5 - 65^\circ$. Das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm wurde mit bekannten Zellparametern als Model von $K_{12}Si_{17}$ erstellt.....	263
Abbildung 8-10. Thermogramm der Reaktion von $2 K_4Ge_9$ mit K_3PO_4 (Rate: $10^\circ C/min$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.....	263
Abbildung 8-11. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2 K_4Ge_9$ mit K_3PO_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) nach der DTA-Messung und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a gezeigt und das Strichdiffraktogramm von K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) und K_3PO_4 (braun) in b	264
Abbildung 8-12. Raman-Spektren von a) K_3VO_4 (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - $1500 cm^{-1}$, 20 s, 5 CoAd) und b) Cs_3VO_4 (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - $1500 cm^{-1}$, 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - $1000 cm^{-1}$. (Kapitel 4.2.5 , S. 96).....	268
Abbildung 8-13. Raman-Spektren von a) K_2CrO_4 (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - $1500 cm^{-1}$, 20 s, 5 CoAd), b) Rb_2CrO_4 (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - $1500 cm^{-1}$, 20 s, 5 CoAd) und c) Cs_2CrO_4 im Bereich von 60 - $1000 cm^{-1}$ (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - $1500 cm^{-1}$, 20 s, 5 CoAd). (Kapitel 4.3.5 , S. 123). In Übereinstimmung mit Literaturwerten (A_2CrO_4 -Einkristalle ($A = K, Rb, Cs$)). (vgl. Tabelle 8-6 , S. 265).....	269
Abbildung 8-14. Raman-Spektren von a) K_2MoO_4 (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - $1500 cm^{-1}$, 20 s, 5 CoAd) und b) Rb_2MoO_4 (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - $1500 cm^{-1}$, 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - $1000 cm^{-1}$. (Kapitel 4.3.5 , S. 123). 270	270
Abbildung 8-15. Raman-Spektren von a) K_2WO_4 (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - $1500 cm^{-1}$, 20 s, 5 CoAd), b) Rb_2WO_4 (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - $1500 cm^{-1}$, 20 s, 5 CoAd) und c) Cs_2WO_4 im Bereich von 60 - $1050 cm^{-1}$ (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 1 mW, 60 - $1500 cm^{-1}$, 20 s, 5 CoAd). (Kapitel 4.3.5 , S. 123).....	271

- Abbildung 8-16.** Raman-Spektrum von KReO_4 (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . In Übereinstimmung mit Literaturwerten (KReO_4 , Pulver). (**Kapitel 4.4.5**, S. 142).....272
- Abbildung 8-17.** Raman-Spektrum von K_3PO_4 (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 10 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1100 cm^{-1} . In Übereinstimmung mit Literaturwerten. (**Kapitel 4.5.5**, S. 167).....272
- Abbildung 8-18.** Raman-Spektren von **a)** K_2SO_4 (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd), **b)** Rb_2SO_4 (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und **c)** Cs_2SO_4 im Bereich von 60 - 1200 cm^{-1} (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd). K_2SO_4 in Übereinstimmung mit Literaturwerten (K_2SO_4 -Einkristalle). (**Kapitel 4.5.5**, S. 167).....273
- Abbildung 8-19.** Raman-Spektrum von Na_2SO_3 (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 10 s, 10 CoAd) im Bereich von 60 - 1100 cm^{-1} . (**Kapitel 4.5.5**, S. 167). 274
- Abbildung 8-20.** Raman-Spektren von **a)** $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd), **b)** $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und **c)** $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 10 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} . (**Kapitel 4.3.5**, S. 123). 266, 268, 267 cm^{-1} : amorphes Ge (270 cm^{-1}).275
- Abbildung 8-21.** Raman-Spektrum von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (zerbrochene Kap.) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 10 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . (**Kapitel 4.3.5**, S. 123).....276
- Abbildung 8-22.** Raman-Spektrum von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 12,5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . (**Kapitel 4.3.5**, S. 123).....276
- Abbildung 8-23.** Raman-Spektrum von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 2,5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} . (**Kapitel 4.3.5**, S. 123). 266 cm^{-1} : amorphes Ge (270 cm^{-1}).277
- Abbildung 8-24.** Raman-Spektrum von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ (aus der Synthese zu $\text{K}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$, Messung am Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 0,1 mW, 60 -

1500 cm ⁻¹ , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm ⁻¹ . Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von 700 - 900 cm ⁻¹ . (Kapitel 4.4.5 , S. 142).....	277
Abbildung 8-25. Raman-Spektren von a) K ₉ [Ge ₉] ₂ [ReO ₄] (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 0,1 mW, 60 - 1500 cm ⁻¹ , 90 s, 2 CoAd) und b) Rb ₈ K[Ge ₉] ₂ [ReO ₄] (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 0,25 mW, 60 - 1500 cm ⁻¹ , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1050 cm ⁻¹ . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 850 - 1050 cm ⁻¹ . (Kapitel 4.4.5 , S. 142). 264, 268 cm ⁻¹ : amorphes Ge (270 cm ⁻¹).....	278
Abbildung 8-26. Raman-Spektrum von Rb ₁₀ [Ge ₉] ₂ [SO ₄] (zerbrochene Kap.) (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 1 mW, 60 - 3500 cm ⁻¹ , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1200 cm ⁻¹ . (Kapitel 4.5.5 , S. 167).....	279
Abbildung 8-27. Raman-Spektren leerer Kapillaren (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 0,1 mW, 60 - 1500 cm ⁻¹ , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1100 cm ⁻¹ . (Kapitel 4.5.5 , S. 167).....	280
Abbildung 8-28. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene (nach dem ersten Programm-Durchlauf im Ofen, Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von K ₁₁ [Ge ₉] ₂ [NbO ₄] in Anlehnung an das Strukturmodell von K ₁₀ [Ge ₉] ₂ [WO ₄] im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von K ₁₁ [Ge ₉] ₂ [NbO ₄] (Model, rot) und K ₄ Ge ₉ (Einkristalldaten, blau) sind in a gezeigt.	281
Abbildung 8-29. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene (nach dem ersten Programm-Durchlauf im Ofen, Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Rb ₁₁ [Ge ₉] ₂ [NbO ₄] in Anlehnung an das Strukturmodell von Rb ₁₀ [Ge ₉] ₂ [WO ₄] im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von Rb ₁₁ [Ge ₉] ₂ [NbO ₄] (Model, rot) und Rb ₄ Ge ₉ (Model, blau) sind in a gezeigt.	282
Abbildung 8-30. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene (nach dem ersten Programm-Durchlauf im Ofen, Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [NbO ₄] in Anlehnung an das Strukturmodell von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [VO ₄] im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [NbO ₄] (Model, rot) und Cs ₄ Ge ₉ (Einkristalldaten, blau) sind in a gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge ₂ Nb (braun) in b . Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.	283

- Abbildung 8-31.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Reaktion von 2 K_4Ge_9 mit KTaO_3 mit einer Reaktionszeit von **a)** 12 h (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und **b)** 24 h (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 65^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_4Ge_9 (blau), KTaO_3 (braun) und Ge (grün).....284
- Abbildung 8-32.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (nach dem ersten TP, Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt. Der mit einem "*" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.....285
- Abbildung 8-33.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm zur Synthese von $\text{K}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$ aus K, K_4Ge_9 , HgO und MnO_2 im Verhältnis 1:1:2:1 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dient das Strichdiffraktogramm von $\text{K}_8\text{Hg}_{3,19}\text{Ge}_{42,81}$ (rot).....286
- Abbildung 8-34.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm zur Synthese von $\text{Cs}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$ aus Cs, Cs_4Ge_9 , HgO und MnO_2 im Verhältnis 1:1:2:1 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen die Strichdiffraktogramme von Ge (grün), Mn (braun) und zum von $\text{Rb}_8\text{Hg}_{3,03}\text{Ge}_{42,97}$ (rot).....286
- Abbildung 8-35.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm zur Synthese von $\text{Cs}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$ aus Cs, Ge, GeO_2 und MnO im Verhältnis 4,5:8:2:1 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von Cs_4Ge_9 (blau), MnO (braun) und Ge (grün). Der mit einem "*" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.287
- Abbildung 8-36.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (nach dem ersten Programm-Durchlauf im Ofen, nach sechs Wochen, Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von K_3PO_4 (braun) in **b**.288

- Abbildung 8-37.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (Synthese aus Rb, Ge, GeO_2 und P_2O_5 im Einwaage-Verhältnis 44:69:3:2) und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt. 289
- Abbildung 8-38.** **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (Synthese aus Cs, Ge, GeO_2 und P_2O_5 im Einwaage-Verhältnis 28:33:3:2) und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Cs_3PO_4 (braun) in **b**. Die mit einem "*" markierten Reflexe entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient..... 290
- Abbildung 8-39.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Reaktionen von **a)** K_4Ge_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, **b)** $2 \text{K}_4\text{Ge}_9$ mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und **c)** K_4Ge_9 mit $2 \text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ bei 700°C in Nb-Ampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 90^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_2WO_4 (blau), $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ (orange), $\text{K}_{0,37}\text{WO}_3$ (rosa), Ge (grün) und W (braun). 291
- Abbildung 8-40.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Reaktionen von **a)** K_4Ge_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 15 Sek/Schritt), **b)** $2 \text{K}_4\text{Ge}_9$ mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 15 Sek/Schritt) und **c)** K_4Ge_9 mit $2 \text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 15 Sek/Schritt) bei 550°C in Nb-Ampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ (orange), $\text{K}_{0,37}\text{WO}_3$ (rosa), $\text{K}_{0,475}\text{WO}_3$ (violett), Ge (grün) und W (braun). Die mit einem "*" markierten Reflexe entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient. 292
- Abbildung 8-41.** Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2 \text{K}_4\text{Ge}_9$ mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ bei 400°C in Quarzampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (blau) und Ge (grün). 293
- Abbildung 8-42.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Reaktionen von **a)** K_4Sn_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt), **b)** $2 \text{K}_4\text{Sn}_9$ mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und **c)** K_4Sn_9

mit 2 $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) bei 500°C in Nb-Ampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (blau), $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$ (orange) und Sn (grün). ...	294
Abbildung 8-43. Reziproke Gitter der Verbindung $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ bei a) 160 K und b) 250 K.....	299
Abbildung 8-44. Ausschnitt eines Beugungsbildes der Messung eines Einkristalls von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ bei einer Messtemperatur von 130 K.....	320

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1. Übersicht über die Anionen-Packung der strukturell bekannten Verbindungen der Zusammensetzungen A_4E_4 , A_4E_9 und $A_{12}E_{17}$ ($A = K, Rb, Cs$) der Tetrelemente Silicium, Germanium und Zinn.	9
Tabelle 2-2. Übersicht über einige Doppelsalze, deren Edukte, jeweiligen Clusteranionen und Randverbindungen.	16
Tabelle 2-3. Übersicht über die synthetisierten und charakterisierten Doppelsalze mit $[Ge_9]$ -Clustern und Übergangsmetalloxiden, deren Edukte und Randverbindungen. .	20
Tabelle 2-4. Übersicht über hierarchische Strukturbeziehungen in Strukturen mit Tetrel-Polyanionen (A_4E_9 , A_4E_4 , $A_{12}E_{17}$ Phasen ($A = K, Rb, Cs$; $E = Si, Ge, Sn$), Tetrelid-Oxometallat-Doppelsalze) und Angabe über die Positionen der Kationen in diesen. .	28
Tabelle 2-5. Übersicht über einige Oxo-Verbindungen und deren Strukturtyp.	35
Tabelle 4-1. Gemessene Schwingungsfrequenzen (links) und Literaturwerte (rechts) von K_4Ge_4 und Rb_4Ge_4 , deren Zuordnung und Schwingungstyp. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter).....	50
Tabelle 4-2. Gemessene Schwingungsfrequenzen (links) und Literaturwerte (rechts) von K_4Ge_9 , Rb_4Ge_9 und Cs_4Ge_9 . (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit)	55
Tabelle 4-3. Gemessene Schwingungsfrequenzen (links) und Literaturwerte (rechts) von K_4Sn_9 , Rb_4Sn_9 und Cs_4Sn_9 . (s = stark, w = schwach, sh = Schulter)	60
Tabelle 4-4. Gemessene Schwingungsfrequenzen (links) und Literaturwerte (rechts) von $K_{12}Si_{17}$, deren Zuordnung und Schwingungstyp. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter).....	69
Tabelle 4-5. Gemessene Schwingungsfrequenzen (links) und Literaturwerte (rechts) von $K_{12}Ge_{17}$, deren Zuordnung und Schwingungstyp. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter).....	72
Tabelle 4-6. Kristalldaten und Details zur Strukturverfeinerung von $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$).	86
Tabelle 4-7. Ge-Ge-Abstände innerhalb der $[Ge_9]$ -Cluster in $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ bei 130 K.	91

Tabelle 4-8. Geometrische Parameter der Cluster A und B (Einteilung in vier Gruppen (I, II, III, IV), Quotient der Diagonalen, Diederwinkel und Abbildung der Cluster).	92
Tabelle 4-9. Abstände und Winkel im TaO_4^{3-} -Anion und Abstände der O-Atome zu den koordinierenden Cs-Atomen in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ bei 130 K.	95
Tabelle 4-10. Gemessene Schwingungsfrequenzen von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$, $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) und deren Zuordnung. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter)	97
Tabelle 4-11. Übersicht über die Zellparameter der DS $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ und $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{Nb, Ta}$) (Einkristalle, 130 K), $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ (Profilanpassung, Kapitel 4.2.6 , S. 102) und $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (Einkristallstrukturlösung, Kapitel 4.2.4 , S. 85) und die Volumina der korrespondierenden Zusammensetzung aus Einkristall- und Pulverdaten.	103
Tabelle 4-12. Gemessene Schwingungsfrequenzen von $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$, $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ und deren Zuordnung. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter)	124
Tabelle 4-13. Übersicht über die Zellparameter der DS $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{Cr, Mo}$) (Einkristalle, 130 K) und die Volumina der korrespondierenden Zusammensetzung aus Einkristall- und Pulverdaten.	131
Tabelle 4-14. Gemessene Schwingungsfrequenzen von $A_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) und $\text{K}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$ und deren Zuordnung. (s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter).....	143
Tabelle 4-15. Übersicht über die Zellparameter der DS $A_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) (Einkristalle, 130 K) und die Volumina der korrespondierenden Zusammensetzung aus Einkristall- und Pulverdaten.....	147
Tabelle 4-16. Gemessene Schwingungsfrequenzen von $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) und deren Zuordnung. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter)	168
Tabelle 4-17. Übersicht über die Zellparameter der DS $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) (Einkristalle, 130 K), der DS $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Profilanpassung, siehe Kapitel 4.5.6 , S. 174) und die Volumina der korrespondierenden Zusammensetzung aus Einkristall- und Pulverdaten.	176

Tabelle 4-18. Übersicht über die Zellparameter der $A_{8+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ -Doppelsalze ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Re}, \text{P}, \text{S}$) (130 K) und die Volumina der korrespondierenden Zusammensetzung aus Einkristall- und Pulverdaten.	180
Tabelle 5-1. In der vorliegenden Arbeit verwendete Chemikalien.	202
Tabelle 5-2. Übersicht über Raman-Schwingungsfrequenzen (Literaturwerte) von MO_4 -Gruppen mit T_d -Punktsymmetrie und deren Zuordnung. Werte in cm^{-1}	211
Tabelle 5-3. Einwaagen zur Synthese der hergestellten und eingesetzten binären Zintl-Phasen. ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; E = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).....	214
Tabelle 5-4. Übersicht über die Ofenprogramme zur Synthese der Zintl-Phasen. ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; E = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).....	215
Tabelle 5-5. Einwaagen zu den DTA-Messungen der Zintl-Phasen und den Messbereich der durchgeführten Messungen. ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; E = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$).....	216
Tabelle 5-6. Übersicht über die durchgeführten DTA-Messungen einiger Mischungen zur Synthese der Doppelsalze mit Verweis auf die Thermogramme.	218
Tabelle 5-7. Gemessene Raman- und IR-Schwingungsfrequenzen von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, sowie Literaturwerte der IR-Schwingungsfrequenzen von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (rechte Spalte), deren Zuordnung und Schwingungstyp. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr).....	221
Tabelle 5-8. Experimentelle und theoretisch erwartete Werte der Elementaranalyse (EA) von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in %.	224
Tabelle 5-9. Übersicht über die verwendeten Ofenprogramme der durchgeführten Umsetzungen von K_4E_9 ($E = \text{Ge}, \text{Sn}$) mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	228
Tabelle 5-10. Übersicht über die Einwaagen und jeweils gewählten Ofenprogramme der Umsetzungen von K_4E_9 ($E = \text{Ge}, \text{Sn}$) mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	229
Tabelle 8-1. Übersicht der Zellparameter einiger Verbindungen der Zusammensetzungen A_4E_4 , A_4E_9 und $A_{12}E_{17}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) der Tetrelemente Silicium, Germanium, Zinn.	247
Tabelle 8-2. Übersicht über die Zellparameter, Raumgruppen, Messarten und Messtemperaturen der Randverbindungen der durchgeführten Doppelsalz-Synthesen.	249
Tabelle 8-3. M - O -Bindungslängen und durchschnittliche M - O -Bindungslängen (\emptyset) in den MO_4 -Tetraedern der $A_x\text{MO}_4$ -Verbindungen ($A_3\text{VO}_4$, $A_2\text{WO}_4$, $A_2\text{MoO}_4$, $A_2\text{CrO}_4$, $A_3\text{PO}_4$, $A_2\text{SO}_4$, $A\text{MnO}_4$, $A\text{ReO}_4$) bei RT.	251

Tabelle 8-4. Übersicht über einige Temperaturprogramme (TP) zur Synthese der Doppelsalze.	252
Tabelle 8-5. Übersicht über eingesetzte Edukte, deren Einwaage-Verhältnis, Einwaage und gewähltes Temperaturprogramm (TP) ($A = K, Rb, Cs$; $E = Ge, M = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, P$ oder S).....	253
Tabelle 8-6. Übersicht über die internen Schwingungen einiger Beispiele mit den entsprechenden MO_4 -Gruppen. ($s =$ stark, $m =$ mittel, $w =$ schwach, $b =$ breit, $v =$ sehr, $sh =$ Schulter)	265
Tabelle 8-7. Auswahlregeln einiger Lage-Symmetrien.	266
Tabelle 8-8. Übersicht über die Ergebnisse der Raman-Messungen eingesetzter Edukte. ($s =$ stark, $m =$ mittel, $w =$ schwach, $b =$ breit, $v =$ sehr, $sh =$ Schulter)	267
Tabelle 8-9. Ergebnisse der standardfreien EDX-Analyse von Kristallen der Verbindungen $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ und $A_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$). Anteil in At.%. In Klammer ist der Vertrauensbereich angeben. Theorie: 11 A , 18 Ge, 1 M . (Kapitel 4.2.3 , S. 85).....	295
Tabelle 8-10. Ergebnisse der standardfreien EDX-Analyse von Kristallen der Verbindungen $A_{10}[Ge_9]_2[CrO_4]$ und $A_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$), $Cs_8K_2[Ge_9]_2[MoO_4]$, $Cs_8Rb_2[Ge_9]_2[MoO_4]$ und $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$. Anteil in At.%. In Klammer ist der Vertrauensbereich angeben. Theorie: 10 A , 18 Ge, 1 M . (Kapitel 4.3.4 , S. 123)	296
Tabelle 8-11. Ergebnisse der standardfreien EDX-Analyse von Kristallen der Verbindungen $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ und $A_9[Ge_9]_2[ReO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$). Anteil in At.%. In Klammer ist der Vertrauensbereich angeben. Theorie: 9 A , 18 Ge, 1 M . (Kapitel 4.4.4 , S. 142)	297
Tabelle 8-12. Ergebnisse der standardfreien EDX-Analyse von Kristallen der Verbindungen $A_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ und $A_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$). Anteil in At.%. In Klammer ist der Vertrauensbereich angeben. Theorie: 11 A oder 10 A , 18 Ge, 1 M . (Kapitel 4.5.4 , S. 167).....	298
Tabelle 8-13. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (130 K).....	300
Tabelle 8-14. Anisotrope Auslenkungsparameter für $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (130 K).	301
Tabelle 8-15. Interatomare Abstände von $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (130 K).	302

Tabelle 8-16. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (160 K).	304
Tabelle 8-17. Anisotrope Auslenkungsparameter für Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (160 K).....	305
Tabelle 8-18. Interatomare Abstände von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (160 K).....	306
Tabelle 8-19. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (190 K).	308
Tabelle 8-20. Anisotrope Auslenkungsparameter für Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (190 K).....	309
Tabelle 8-21. Interatomare Abstände von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (190 K).....	310
Tabelle 8-22. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (220 K).	312
Tabelle 8-23. Anisotrope Auslenkungsparameter für Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (220 K).....	313
Tabelle 8-24. Interatomare Abstände von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (220 K).....	314
Tabelle 8-25. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (250 K).	316
Tabelle 8-26. Anisotrope Auslenkungsparameter für Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (250 K).....	317
Tabelle 8-27. Interatomare Abstände von Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (250 K).....	318

1 Einleitung

Unter Doppelsalzen sind Salze mit mehreren Kationen oder Anionen zu verstehen. Im Allgemeinen werden sie aus Lösungen und Schmelzen erhalten. Oft werden sie mit Verbindungen gebildet, die mit gleicher Struktur, auftreten, z.B. $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ^[1] aus CaCO_3 und MgCO_3 . Aber auch $\text{KAl}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ aus K_2SO_4 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ^[2], $\text{FeF}_3 \cdot \text{FeF}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[3] oder $\text{AlF}_3 \cdot \text{ZnF}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[3] sind bekannt. Doppelsalze sind ein Spezialfall von Mischkristallen mit wohldefinierter Zusammensetzung. Mischkristalle weisen in der Regel eine Phasenbreite, statistische Verteilung auf. Doppelsalze kristallisieren in einem gemeinsamen regelmäßigen Kristallgitter mit eigener Kristallstruktur und stellen somit eine einheitliche Verbindung dar. Ihre physikalische Eigenschaften setzen sich aus den einzelnen Salzen aus denen sie gebildet werden zusammen.^[1-2]

In Zintl-Phasen lassen sich die Bindungszustände zwischen Metall- und Ionenbindung einordnen. Sie besitzen zwischen Kationen und Anionen starke ionische Bindungsanteile, durch die sie sich als Ionen formulieren lassen, sowie kovalente innerhalb der ionischen Teilgitter. Sie sind metallisch glänzend, mäßig leitend bis halbleitend, spröde und besitzen teils hohe Schmelzpunkte, oberhalb ihrer metallischen Komponenten. Die Strukturen ihrer Teilgitter lassen sich mittels der (8-N)-Regel beschreiben.^[1, 4-8]

Neben verschiedenen anderen Gruppen, wie den Hume-Rothery- oder Laves-Phasen gehören Zintl-Phasen zu den intermetallischen Verbindungen, einer der umfangreichsten Gruppen der Anorganischen Chemie. Diese Verbindungen folgen unterschiedlichen Regeln der Anordnung der Atome. Sei es die Valenzelektronenkonzentration (Verhältnis Anzahl der Valenzelektronen zur Gesamtzahl der Atome), das Verhältnis der Atomradien zueinander oder die Größe der einzelnen Baueinheiten.^[2]

Benannt nach ihrem Entdecker Eduard Zintl setzen sich Zintl-Phasen aus Alkali- oder Erdalkalimetallen mit Metallen bzw. Halbmetallen der Gruppe drei oder vier des PSE zusammen. Zwischen diesen Gruppen verläuft die Zintl-Linie, diese trennt die salzartig aufgebauten Verbindungen zwischen Alkali- bzw. Erdalkalimetallen mit rechts der Linie liegenden Elementen, von den legierungsartigen Zintl-Phasen die zwischen Elementen links dieser Linie und der Gruppe drei und vier gebildet werden, ab.^[4-7] Bei ihnen findet

ein vollständiger Elektronenübertrag vom elektropositiven auf den elektronegativen Partner statt. Beschreiben lässt sich die Bindungssituation mit dem Zintl-Klemm-Busmann-Konzept.^[4-5] Die elektronegativen Elemente bilden eine polyanionische Teilstruktur, welche nach der (8-N)-Regel (N = Anzahl der Valenzelektronen^[1]) verstanden werden kann und der Struktur eines ungeladenen Elements gleicher Elektronenkonfiguration entspricht. Ein bekanntes Beispiel für Zintl-Phasen ist die Verbindung NaTl, in dieser bildet Tl⁻ ein dreidimensionales Netzwerk aus, in dessen Lücken sich die Natriumionen befinden. Durch die Bindigkeit des Thalliums von vier, entsprechend der (8-N)-Regel, stimmt die Valenzelektronenkonfiguration mit der von Kohlenstoff überein. Somit resultiert der Aufbau eines kubischen Diamantgitters.^[2]

Die polyanionischen Strukturen in Zintl-Phasen sind variationsreich. So existieren isolierte Anionen Si⁴⁻ in Ca₂Si^[9] wie in Ar, Se₂²⁻-Hanteln in Na₂Se₂^[10] wie in Cl₂, As-Ketten wie in polymerem Schwefel, Selen oder Tellur in LiAs^[11], Schichten in CaSi₂ analog zu den gewellten Sechsringschichten in grauem Arsen, ein dreidimensionales Netzwerk wie in NaTl^[12] oder auch Cluster wie in Cs₄Ge₉^[13-14]. Nach der (8-N)-Regel ergibt sich die jeweilige Bindungszahl in den einzelnen Strukturen, so folgt aus dieser Regel für die anionische Teilstruktur in LiAs mit $8 - 6 (\text{As}^-, 5+1) = 2$ eine Bindigkeit von zwei für jedes As.^[1, 4-5]

Es existieren auch Zintl-Phasen bei denen eine Zerlegung in Ionen nicht zu ganzzahligen Formalladungen führt. Diese besitzen dann mehrere unterschiedliche anionische Baueinheiten, mit jeweils den nächstliegenden ganzzahligen Formalladungen für diese Einheiten.^[1, 4-5] So besitzt Li₇Si₂ sowohl isolierte Si-Atome (Si⁴⁻) als auch Si₂-Hanteln (Si₂⁶⁻).^[4-5, 15]

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch unternommen klassische Salze mit salzartigen Zintl-Phasen zu kombinieren. Dies hatte zum Ziel neue Eigenschaften zwischen den reinen ionischen Salzen (Isolatoren) und salzartigen Zintl-Phasen (Halbleitern) zu erhalten bzw. um den Salzcharakter bei Zintl-Phasen zu erhöhen.

2 Kenntnisstand

Der Gruppe 14 im PSE, die Gruppe der Tetrele (C, Si, Ge, Sn und Pb), ist diejenige mit der größten Änderung zwischen den einzelnen Elementen. Sie zeigt eine starke Zunahme des Metallcharakters von oben nach unten.^[1] Das schwerste Homologe Pb verhält sich wie ein typisches Metall, das leichteste Element der Gruppe C ist je nach Modifikation metallisch leitend oder ein Isolator. Die Elemente Si und Ge sowie α -Sn weisen Halbleitereigenschaften auf, während β -Sn metallischen Charakter hat wie Pb.^[16]

Die Elemente Si, Ge, Sn und Pb bilden entsprechend ihrer Stellung im PSE, rechts der Zintl-Linie liegend, mit den Alkalimetallen binäre salzartige Zintl-Phasen mit isolierten polyanionischen Strukturen aus. Neben isolierten Anionen und zwei- sowie dreidimensionalen Gerüsten bilden die Elemente auch polyanionische Cluster aus. Unter dem Begriff Cluster verstehen sich Verbindungen mit mehreren, mindestens jedoch drei miteinander verknüpften gleichen oder verschiedenen Elementatomen, von denen jedes wenigstens mit zwei weiteren dieser verknüpft sein muss.^[17-18] Bei elektronenpräzisen Clustern entspricht die Anzahl der bindenden Elektronenpaare der Anzahl der Kanten der Cluster.^[19]

Aus materialchemischer Sicht sind sowohl Silizium, als eines der wichtigsten Halbleitermaterialien in Solarzellen^[1], als auch Germanium als Halbleiter^[1] in Zintl-Clustern als Baueinheiten zur Synthese von halbleitenden und nanostrukturierten Materialien, von großem Interesse.^[20-22] Durch ihre einfache Herstellung, ihre enorme chemische Reaktivität, ihre Fähigkeit sich als Ausgangsverbindung für zahlreiche Synthesen zu eignen, durch oxidative Kupplung miteinander zu Dimeren $[\text{Ge}-\text{Ge}]^{6-}$ ^[23], Trimeren $[\text{Ge}_3]^{6-}$ ^[24], Tetrameren $[\text{Ge}_4]^{8-}$ ^[25] und sogar Polymeren $(^{1}_{\infty}[\text{Ge}_9]^{2-})$ ^[26-27] über direkte Ge-Ge-Verbindungen verbunden zu werden, eignen sich diese Zintl-Verbindungen gut für Anwendungen mit definierten Clustergrößen als auch zum Einbau gewünschter Eigenschaften.^[20-22] Durch den Einbau von Übergangsmetallen in die Cluster, und der Bildung intermetalloider Cluster, werden deren elektrische Eigenschaften verändert.^[21-22]

Bisher sind von den homoatomaren Clusteranionen der Tetrelelemente (Strukturen und Symmetrie, vgl. **Abbildung 2-1**) folgende, mit Angabe von Verbindungen in denen diese

zu finden sind, strukturell charakterisiert worden: $[E_4]^{4-}$ (in den A_4E_4 Festkörperphasen ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$; $E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$)^[28-37]), $[E_5]^{2-}$ ($[\text{Si}_5]^{2-}$ in $[\text{Rb}^+([\text{2,2,2}]\text{Krypt})]_2[\text{Si}_5]^{2-}(\text{NH}_3)_4$ ^[38], $[\text{Ge}_5]^{2-}$ in $[\text{K}^+([\text{2,2,2}]\text{Krypt})]_2[\text{Ge}_5]^{2-}(\text{THF})$ ^[39], $[\text{Sn}_5]^{2-}$ in $\text{K}_{70}\text{Sn}_{103}$ ^[40], $[\text{Pb}_5]^{2-}$ in $[\text{Na}^+([\text{2,2,2}]\text{Krypt})]_2[\text{Pb}_5]^{2-}$ ^[41]), $[E_9]^{x-}$ mit $x = 2, 3$ oder 4 ($[\text{Si}_9]^{2-}$ in $[\text{K}^+(\text{18-Krone-6})]_2[\text{Si}_9]^{2-}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ ^[42], $[\text{Ge}_9]^{2-}$ in $[\text{K}^+([\text{2,2,2}]\text{Krypt})]_6[\text{Ge}_9]^{2-}[\text{Ge}_9]^{4-}(\text{en})_{2,5}$ ^[43], $[\text{Si}_9]^{3-}$ in $[\text{K}^+([\text{2,2,2}]\text{Krypt})]_3[\text{Si}_9]^{3-}(\text{NH}_3)_8$ ^[38], $[\text{Ge}_9]^{3-}$ in $[\text{K}^+([\text{2,2,2}]\text{Krypt})]_3[\text{Ge}_9]^{3-}(\text{PPh}_3)$ ^[44], $[\text{Sn}_9]^{3-}$ in $[\text{K}^+([\text{2,2,2}]\text{Krypt})]_3[\text{Sn}_9]^{3-}(\text{en})_{0,5}$ ^[45-46], $[\text{Pb}_9]^{3-}$ in $[\text{K}^+([\text{2,2,2}]\text{Krypt})]_3[\text{Pb}_9]^{3-}$ ^[47], $[\text{Si}_9]^{4-}$ in $A_{12}\text{Si}_{17}$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$)^[48-49], $[\text{Ge}_9]^{4-}$ in $A_4\text{Ge}_9$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$)^[13-14, 50], $[\text{Sn}_9]^{4-}$ in K_4Sn_9 ^[51], $[\text{Pb}_9]^{4-}$ in $A_4\text{Pb}_9$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$)^[52]), und $[E_{10}]^{2-}$ ($[\text{Ge}_{10}]^{2-}$ in $[\text{K}^+([\text{2,2,2}]\text{Krypt})]_2[\text{Ge}_{10}]^{2-}$ ^[53], $[\text{Pb}_{10}]^{2-}$ in $[\text{K}^+([\text{2,2,2}]\text{Krypt})]_2[\text{Pb}_{10}]^{2-}$ ^[54-55]).^[21-22]

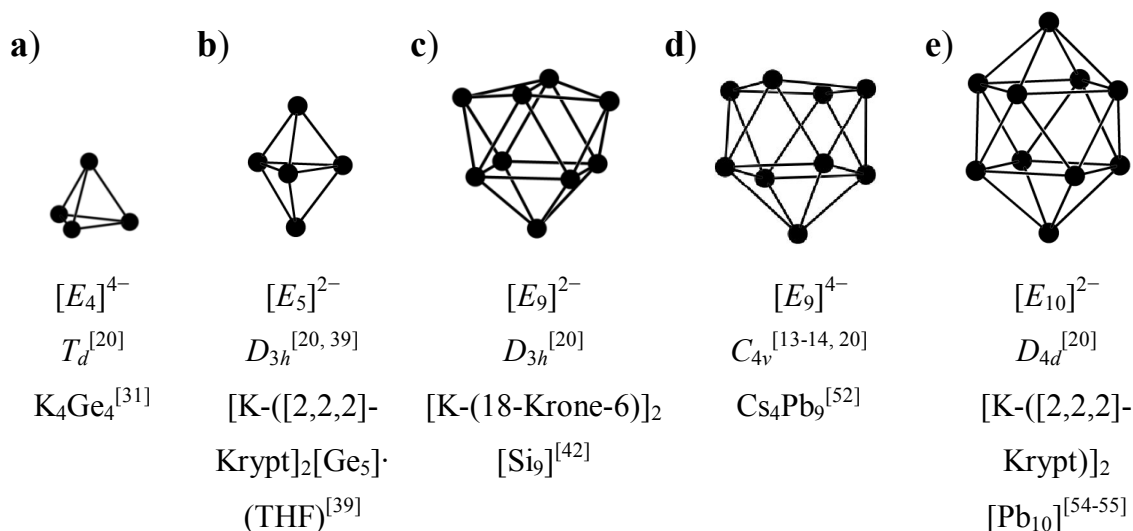


Abbildung 2-1. Beispiele homoatomarer Cluster der Tetrelemente, mit Symmetrie und Strukturzuordnung.

Auch Cluster mit sechs oder zwölf Atomen wurden erhalten, durch organometallische Synthesen, mit Übergangsmetall-substituierten Resten wie in $[\text{((CO)}_5\text{Cr)}_6\text{Ge}_6]^{2-}$ ^[56-57], als endohedral gefüllte Cluster, z. B. $[\text{Ni}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ^[58] und $[\text{Pd}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ^[58] sowie $[\text{Ir}@\text{Sn}_{12}]^{3-}$ ^[59] durch Reaktion von K_4Pb_9 mit $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ oder $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ in Ethylendiamin bzw. Toluol sowie von K_4Sn_9 mit $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ in Ethylendiamin, oder durch Gasphasenexperimente nachgewiesen.^[20-22, 60-61] Von den mit Übergangsmetallen gefüllten Cluster-Verbindungen wurden auch Cluster mit mehreren Atomen, mit 17 oder auch 18 synthetisiert.^[21-22]

Beschreiben lässt sich die Bindungssituation in den Clustern der Tetrele mit den Wade-Mingos Regeln, die ursprünglich für die Beschreibung in elektronenarmen Boranen $(\text{B-H})_n^{m-}$ entwickelt wurden. Diese Regeln lassen sich auf andere Hauptgruppenelementcluster mit deltaedrischen Strukturen übertragen, wie sie in den polyanionischen

Clustern der Tetrele vorkommen.^[1, 21-22] In Boranen wird von den drei Valenzelektronen eines für die Bildung der B-H-Bindungen verwendet und die anderen beiden für die Bildung des Clusters.^[2] Nach diesen Regeln besitzt ein Polyeder mit n Ecken bzw. Gerüstatomen und einer ganzzahligen Ladung von m , gleich $(2n + m)$ Gerüsteelektronen. Mit $m = 2$ entspricht der Cluster einer closo Verbindung. Die Struktur eines nido-Clusters lässt sich aus der Struktur eines closo-Clusters mit einer fehlenden Polyederecke ableiten und besitzt dann $(2n + 4)$ Gerüsteelektronenpaare.^[1, 6-7] Die Ausweitung der Regel auf Tetrelelementcluster lässt sich verwirklichen da die B-H-Einheiten der Borane isovalenzelektronisch durch Tetrelatome ersetzt werden können. Von den vier Valenzelektronen jeden Atoms werden zwei für die Gerüstbedingung verwendet und die anderen zwei bilden statt einer exo-B-H-Bindung ein freies nach außen gerichtetes Elektronenpaar, dass nicht am Aufbau des Gerüsts beteiligt ist.^[21-22] Ein zweifach negativ geladener $[E_n]$ -Cluster besitzt $(2n + 2)$ Gerüsteelektronen, die Ladung ist dabei unabhängig von der Größe, und es handelt sich demzufolge um einen closo-Cluster und bei $[E_n]^{4-}$ handelt es sich um einen nido-Cluster mit $(2n + 4)$ Gerüsteelektronen.^[16] Am Beispiel eines zweifach negativ geladenen $[\text{Sn}_5]^{2-}$ -Clusters, z.B. in $\text{K}_{70}\text{Sn}_{103}$ ^[40] oder auch $[\text{Na}([2,2,2]\text{Krypt})]_2[\text{Sn}_5]^{[41]}$ zu finden, sei die Anwendung der (8-N)-Regel und die der Wade-Mingos Regeln erläutert. Bestehend aus fünf Sn-Atomen mit einer zweifach negativen Gesamtladung des Clusters bilden die Atome nach der (8-N)-Regel mit einer Ladung von jeweils $-0,4$ je 3,6 Bindungen ($8 - 4,4$ Valenzelektronen = 3,6) und damit eine Struktur mit dreifach (zwei) und vierfach (drei) gebundenen Sn-Atomen aus, die somit einer trigonalen Bipyramide entspricht. Dem Cluster stehen nun 22 Valenzelektronen (4,4 Valenzelektronen pro Sn) zur Verfügung, die nach Abzug von zwei freien Elektronenpaaren (4 Elektronen, der zwei nur dreifach gebundenen Sn-Atome), in neun Bindungen bzw. 18 Elektronen zwischen den Atomen resultieren, wie sie in einer trigonalen Bipyramide vorliegt. Mit einer zweifach negativen Ladung ($m = 2$) entspricht der $[\text{Sn}_5]^{2-}$ -Cluster gemäß den Wade'schen Regeln einem closo-Cluster mit einer Gerüsteelektronenzahl von 12 ($2n + m = 2 \times 5 + 2 = 12$).^[21-22] Die neunatomigen Clusteranionen $[E_9]^{x-}$ mit $x = 2, 3$, oder 4 können in mehreren Strukturen auftreten. Bei den Grenzfällen (**Abbildung 2-1 c** und **d**) der Strukturen handelt es sich um das dreifach überkappede trigonale Prisma mit D_{3h} -Symmetrie, repräsentativ für einen $[E_9]^{2-}$ closo-Cluster mit $2n + 2 = 20$ Gerüsteelektronen, und das einfach überkappede quadratische Antiprisma mit C_{4v} -Symmetrie, repräsentativ für einen $[E_9]^{4-}$ nido-Cluster mit $2n + 4 = 22$ Gerüsteelektronen.^[13-14, 20] Die aus Röntgenstrukturanalysen bestimmten

Strukturen liegen oft zwischen diesen beiden Extremfällen und können mittels gewisser geometrischer Parameter diskutiert und zugeordnet werden. Die Cluster entsprechen mit einer vierfach negativen Ladung einem nido-Cluster bei dem nach den Wade'schen Regeln eine Ecke fehlt, durch Fehlen dieser Ecke kommt somit dessen Struktur zustande. Bei den zweifach negativ geladenen Clustern liegt ein closo-Cluster vor in der alle Ecken vorhanden sind, demzufolge ein dreifach überdachtes trigonales Prisma.^[6-7] In Festkörperverbindungen herrscht in $[E_9]^{4-}$ -Clusteranionen hauptsächlich die C_{4v} -Symmetrie vor. Dabei kann es allerdings auch zu leichten Abweichungen kommen.^[62] In Festkörperphasen wie $Rb_{12}Si_{17}$ und K_4Pb_9 treten $[E_9]^{4-}$ -Clusteranionen in zwei unterschiedlichen Symmetrien auf.^[6-7] Insbesondere K_4Pb_9 enthält $[Pb_9]$ -Cluster mit C_{4v} - und D_{3h} -Symmetrie.^[63] Aber auch Symmetrien die zwischen diesen beiden liegen wurden bereits im Festkörper beobachtet.^[20] Wichtige Indikatoren für das Vorliegen der jeweiligen Struktur sind das Verhältnis von Höhe (h) zur Grundkante (e) des Prismas, die Diederwinkel (α_D) und das Verhältnis der beiden Diagonalen (d_1, d_2) der Vierecksfläche.^[6-7, 16] Diederwinkel beschreiben den Winkel zwischen zwei Hälften der offenen Grundfläche. Bei einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma mit idealer C_{4v} -Symmetrie sollte das Verhältnis der beiden Diagonalen (d_1/d_2) der quadratischen Grundfläche gleich eins und die Fläche planar ($\alpha_D = 0^\circ$) sein. Bei einem idealen trigonalen Prisma dagegen, ergibt sich ein Verhältnis von Prismenhöhe zu Grundkante von eins und die Diederwinkel wären alle gleich groß.^[6-7, 45] Anhand von quantenchemischen Rechnungen zeigt sich, dass die die D_{3h} -Konfiguration nur geringfügig ungünstiger ist.^[19, 62] Die $[E_9]^{3-}$ -Clusteranionen lassen sich nicht mit den Wade'schen Regeln beschreiben. Sie besitzen ($2n + 3 = 21$) Gerüstelektronen, sind demzufolge paramagnetisch und besitzen eine Struktur zwischen denen der $[E_9]^{4-}$ - und den $[E_9]^{2-}$ -Clusteranionen, vorzugsweise mit C_{2v} -Symmetrie.^[16, 45, 64]

Die meisten Cluster wurden aus Lösungen auskristallisiert und charakterisiert. Die Synthese vieler Verbindungen in Lösungen gelang aber auch erst durch Zusatz von Komplexbildner, wie Kronenethern (18-Krone-6: 1,4,7,10,13,16-Hexaoxa-cyclooctadecan) oder Kryptanden ([2,2,2]Krypt: 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]-hexacosan oder [2,2]Krypt: 1,7,10,16-Tetraoxa-4,13-diazacyclo-octadecan). Diese umschließen das Kationen und bilden dadurch größere Gegenionen aus.^[6-7] Aus Festkörperverbindungen sind weniger Verbindungen bekannt, zu diesen gehören Verbindungen der Zusammensetzungen A_4E_4 , A_4E_9 und $A_{12}E_{17}$ ($A = Na, K, Rb, Cs, E = Si, Ge, Sn, Pb$).

Auch Kohlenstoff, das leichteste Homologe der Gruppe bildet Cluster aus, Fullerene mit 60 oder mehr C-Atomen. Das bekannteste das C_{60} -Molekül besitzt ikosaedrische Symmetrie und ist aus Sechs- und Fünfecken aufgebaut. Das starre kovalente Gerüst der Fullerene lässt sich mit Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen und einem konjugierten π -System beschreiben.^[2, 60-61, 65] Es sind eine große Anzahl an C_n -Molekülen und C_n -Anionen bereits nachgewiesen, aber nur wenige strukturell charakterisiert worden. Durch die Regel, dass die Fünfecke durch die Sechsecke isoliert voneinander vorliegen sollten sind nur definierte Größen isolierter homoatomarer Cluster zugänglich.^[2, 60-61] Fullerene (Kohlenstoff-Verbindungen) zeigen ein ähnliches Verhalten zu den binären Zintl-Phasen. Sie bilden ähnlich der Zintl-Phasen mit Alkalimetallen binäre Verbindungen aus. Solche sind die A_3C_{60} -Verbindungen ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$) bzw. einer Mischung der Alkalimetalle^[66], die A_4C_{60} ^[67-68], oder die A_6C_{60} ($A = \text{K, Rb, Cs}$).^[69] Zudem können sie in Übergangsmetall-komplexen als Liganden fungieren ($[\text{K}([\text{18}]\text{kronen-6})]_3\text{-}[\eta^6, \eta^6\text{-}C_{60}](\eta^3\text{-}C_6H_5CH_3)_2$)^[70-71], über eine [2+2]-Cycloaddition zu eindimensionalen Ketten polymerisiert werden (Bildung der AC_{60} -Verbindungen: RbC_{60} und KC_{60}),^[72] zu Dimeren verknüpfen ($(C_{60})_2$)^[73], oder auch mit Metallen gefüllt werden ($\text{La}@C_{82}$)^[74].^[60-61]

2.1 Binäre Zintl-Phasen der Tetrelelemente: $A_{12}E_{17}$, A_4E_9 und A_4E_4 ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $E = \text{Si, Ge, Sn}$)

Die binären Zintl-Phasen A_4E_4 , A_4E_9 und $A_{12}E_{17}$ enthalten entweder $[E_4]$ -, $[E_9]$ -Cluster oder beide im Verhältnis von 2:1. $A_{12}E_{17}$ kann entsprechend der Zusammensetzung der enthaltenen Cluster als $(A_4[E_4])_2(A_4[E_9])_1$ formuliert werden.^[16] Die Strukturen dieser Phasen können als isolierte Cluster beschrieben werden, die durch die Alkalimetallkationen getrennt voneinander vorliegen. Die Kationen befinden sich oberhalb von Dreiecks- bzw. Vierecksflächen oder sind Kanten bzw. Ecken überbrückend.^[13-14]

In vielen Festkörper-Verbindungen sind die Clusteranionen, die zunächst aus Lösungen erhalten wurden, fehlgeordnet, die Kristalle liegen als Zwillinge vor, die Einheitszellen sind sehr groß oder die Qualität der Kristalle unzureichend.^[49-50] Daher sind von einigen Verbindungen ($K_{12}Ge_{17}$, Rb_4Ge_9 , $Cs_{12}Sn_{17}$) nur die Zellparameter, die aus Pulverdaten oder Einkristalldaten ermittelt wurden, jedoch nicht die genauen Atompositionen bekannt (vgl. Übersicht über die Zellparameter bei RT literaturbekannter Zintl-Phasen A_4E_4 , A_4E_9 und

$A_{12}E_{17}$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $E = \text{Si, Ge, Sn}$), **Anhang, Tabelle 8.1**, S. 247).^[49] Sie sind dabei isostrukturell mit einer charakterisierten Verbindung der selben Zusammensetzung aber mit anderem Alkalimetall. So ist $\text{Cs}_{12}\text{Sn}_{17}$ isostrukturell zu $\text{Rb}_{12}\text{Sn}_{17}$ ^[49], Rb_4Ge_9 zu Cs_4Ge_9 ^[13-14] und $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ zu $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$. Für $\text{Cs}_{12}\text{Si}_{17}$ und $\text{Rb}_{12}\text{Ge}_{17}$ konnten die Zellparameter mittels Einkristalldaten bestimmt werden, jedoch war eine Strukturlösung dieser nicht möglich.^[49] Strukturell beschrieben wurde $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ 1997 zum ersten Mal von *von Schnering et al.*^[75] Es gibt keine Festkörper-Phasen ausschließlich mit $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Clusteranionen ($A_4\text{Si}_9$), diese sind nur in Kombination mit den $[\text{Si}_4]^{4-}$ -Clusteranionen in den $A_{12}\text{Si}_{17}$ -Phasen bekannt. Spektroskopisch sind die $A_4\text{Si}_9$ -Phasen ($A = \text{Rb, Cs}$), als Zwischenprodukte bei der Zersetzung der Monosilizide zu beobachten.^[76-77] Neben den $A_4\text{Si}_9$ -Phasen ist auch das Stannid " Cs_4Sn_9 "^[75], bisher nur Raman-spektroskopisch untersucht worden. Die großen $[E_9]$ -Cluster besitzen im Vergleich mit den $[E_4]$ -Clustern, von denen alle A_4E_4 -Verbindungen ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$; $E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) strukturell charakterisiert sind, im Verhältnis zu ihrer Größe eine geringere Ladung, die gleichbleibende Anzahl an Kationen ist dann nicht immer ausreichend um den Cluster zu stabilisieren und diesen von den anderen umliegenden Clustern abzuschirmen. Es wurde zunächst auch vermutet, dass sich die Clusteranionen erst in Lösung bilden und in den eingesetzten binären Festkörperphasen gar nicht vorliegen.^[48] Die erste anhand von Pulveraufnahmen strukturell beschriebene binäre Zintl-Phase aus einer Festkörpersynthese zwischen den Alkalimetallen und den Tetrelen war das 1953 publizierte NaPb . Die erste A_4E_9 Zintl-Phase, Cs_4Ge_9 , wurde erst 1997 von *Sevov* strukturell charakterisiert.^[13-14]

Betrachtet man die $[E_4]$ - und $[E_9]$ -Cluster dieser Zintl-Phasen als einzelne Einheit und ignoriert zunächst die Alkalimetallkationen, so zeigen die Cluster verschiedene Strukturtypen der Anordnung (Übersicht der Anionen-Packungen strukturell bekannter Zintl-Phasen, **Tabelle 2-1**).

Tabelle 2-1. Übersicht über die Anionen-Packung der strukturell bekannten Verbindungen der Zusammensetzungen A_4E_4 , A_4E_9 und $A_{12}E_{17}$ ($A = K, Rb, Cs$) der Tetrelemente Silicium, Germanium und Zinn.

	K	Rb	Cs
	Anionen-Packung		
A_4Si_4	$Cr_3Si^{[29, 49]}$	$Cr_3Si^{[29, 49]}$	$Cr_3Si^{[29, 49]}$
A_4Ge_4	$Cr_3Si^{[31]}$	$Cr_3Si^{[31]}$	$Cr_3Si^{[31]}$
A_4Sn_4	$bcc^{[33, 35]}$	$bcc^{[34-35]}$	$bcc^{[34-35]}$
A_4Ge_9	$Cr_3Si^{[50]}$	$Cr_3Si^{[13-14, 50]}$	$Cr_3Si^{[13-14, 50]}$
A_4Sn_9	$hcp^{[49, 51]}$	$Cr_3Si^{[78]}$	—
$A_{12}Si_{17}$	$MgZn_2^{[49]}$	$MgZn_2^{[48-49]}$	6 (3.6.3.6)-Kagomé-Netze ^[49]
$A_{12}Ge_{17}$	$MgZn_2^{[79]}$	12 (3.6.3.6)-Kagomé-Netze ^[49, 79]	$MgZn_2^{[49, 79]}$
$A_{12}Sn_{17}$	$MgZn_2^{[49]}$	$MgCu_2^{[49]}$	$MgCu_2^{[49]}$

Diese Verbindungen werden aus den Elementen bei nahezu stöchiometrischen Zusammensetzungen bei hohen Temperaturen (700 - 1000 °C) in Metallampullen synthetisiert. Bei der Synthese in Stahlautoklaven, die ebenfalls zum Einsatz kommen, wird ein Überschuss an Alkalimetall benötigt.^[49] In fast allen Fällen werden die Cluster so durch Reduktion der Elemente Si, Ge, Sn und Pb mit den Alkalimetallen gebildet.

Bei den A_4E_4 -Phasen ist nicht nur die Bezeichnung A_4E_4 gebräuchlich, die den polyanionischen Aufbau aus Tetraedern verdeutlicht, sondern auch die Summenformel AE , die die stöchiometrische Zusammensetzung wiedergibt. Sie enthalten isolierte E_4^{4-} -Tetraeder (**Abbildung 2-1 a**), diese sind isostrukturell zur P_4 -Einheit von weißen Phosphor.^[20]

Die A_4Si_4 und A_4Ge_4 -Verbindungen ($A = K, Rb, Cs$) kristallisieren in der kubischen Raumgruppe $P\bar{4}3n$ (Nr. 218) und enthalten zwei kristallographisch unabhängige Cluster **A** und **B**. In einer Elementarzelle bilden die Tetrelementatome acht isolierte Tetraeder, welche je von 16 Alkalimetallatomen umgeben sind. Je vier Kationen befinden sich über je einer Fläche eines E_4^{4-} -Tetraeders. Über μ_1 -M-Si exo-Bindungen sind diese Kationen weiter verknüpft. In den Si und Ge enthaltenden A_4E_4 -Phasen kann die Packung der Tetraeder-Anionen als hierarchische Variante von Cr_3Si betrachtet werden (vgl. **Abbildung 2-2**, erweiterte Elementarzelle von K_4Ge_4). Die Cluster **A** besetzen die Cr-Position und die Cluster **B** die Si-Positionen während die Kationen sich in 2/3 der Tetraeder-Lücken befinden.^[29, 31]

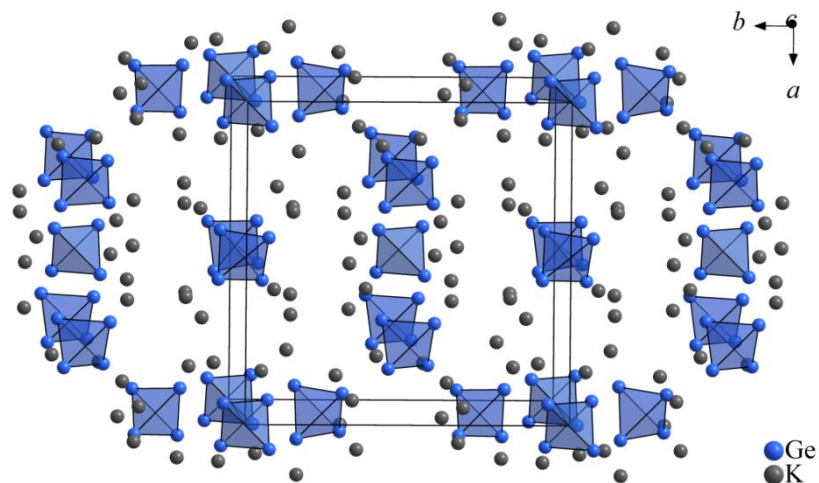


Abbildung 2-2. Erweiterte Elementarzelle von K_4Ge_4 ^[31] dargestellt als hierarchische Variante von Cr_3Si , mit Ge_4^{4+} -Tetraedern in blau.

Die A_4Sn_4 -Verbindungen als Strukturvarianten des NaPb-Typs kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ (Nr. 142) und zeigen eine *bcc*-Packung (body-centered cubic = kubisch innenzentriert) der Sn_4^{4-} -Anionen mit den Kationen in $2/3$ der Tetraederlücken.^[35] In diesen sind die Sn_4^{4-} -Anionen über μ^3 -M1 und μ^2 -M2 überbrückende Kationen verknüpft.^[33-34, 80]

In den A_4Ge_4 und A_4Si_4 Phasen mit einem KGe-Strukturtyp, sind die Tetraeder weiter voneinander entfernt als in den A_4Sn_4 -Verbindungen die isotyp zu NaPb sind. In K_4Sn_4 ^[33] liegt der kürzeste Abstand zwischen zwei Tetraedern, Eckatom zu Eckatom, bei $4,33 \text{ \AA}$, in K_4Ge_4 ^[31] bei $5,22 \text{ \AA}$ und in K_4Si_4 ^[29] bei $5,21 \text{ \AA}$. Der Abstand und die damit verbundene Wechselwirkung zwischen den Tetraedern bestimmt hier somit welcher Strukturtyp vorliegt.^[80]

K_4Ge_9 kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R3c$ (Nr. 161) und enthält zwei kristallographisch unabhängige Cluster **A** und **B** im Verhältnis 3:1. Cluster **A** zeigt nur eine leichte Abweichung von der Form eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas mit C_{4v} -Symmetrie. Cluster **B** ist fehlgeordnet durch drei verschiedene Orientierungsvarianten mit einer Besetzung von jeweils einem Drittel hinsichtlich der bestehenden dreizähligen Achse. In diesen drei verschiedenen Orientierungen behalten vier von neun Ge-Atomen des $[\text{Ge}_9]$ -Clusters ihre Position bei, durch die Lage auf der dreizähligen Achse und auf Positionen die durch diese Achse zur Deckung kommen. Die anderen fünf Positionen ändern bedingt durch diese Achse ihre Position.^[50]

Cs_4Ge_9 (**Abbildung 2-3**) und dazu isostrukturell Rb_4Ge_9 kristallisieren in der nicht-zentrosymmetrischen tetragonalen Raumgruppe $P4_1$ (Nr. 76) und enthalten vier kristallographisch

unabhängige $[\text{Ge}_9]$ -Cluster **A, B, C, D**. Bei allen vier Clustern handelt es sich um einfach überkappte quadratische Antiprismen mit vergleichbaren Dimensionen.^[13-14]

In den $A_4\text{Ge}_9$ Phasen lässt sich die Packung der Cluster als Strukturvariante von Cr_3Si betrachten. Die Cr und Si Positionen werden von den $[\text{Ge}_9]$ -Clustern besetzt $[(A_4E_9)_3(A_4E_9)_1]$ ^[16], während die Kationen 2/3 der vorhandenen Tetraeder-Lücken dieser Strukturvariante besetzen.^[49-50]

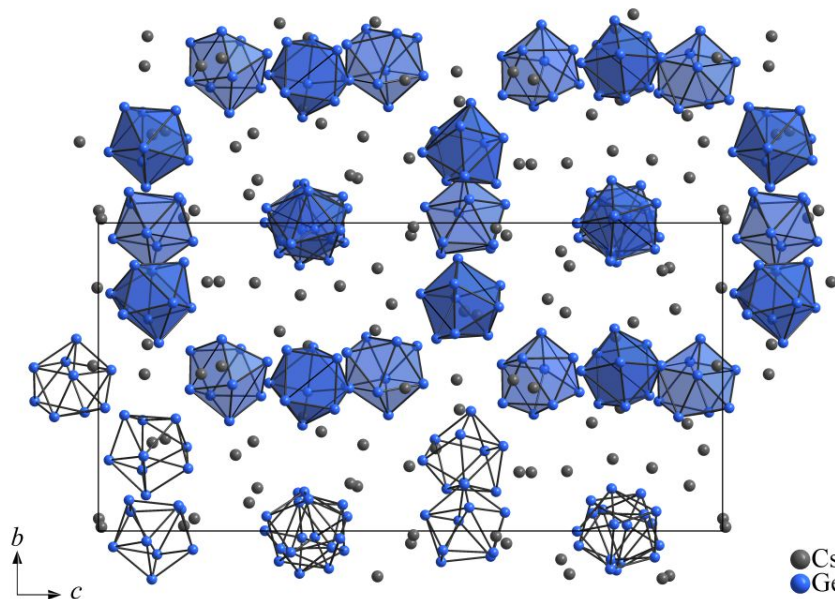


Abbildung 2-3. Erweiterte Elementarzelle von Cs_4Ge_9 ^[13-14], durch in blau hervorgehobenen $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Polyanionen wird die hierarchische Variante zu Cr_3Si verdeutlicht.

Das einzig röntgenographisch charakterisierte Stannid ist K_4Sn_9 , welches in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) kristallisiert.^[51] Die Anionen-Packung von K_4Sn_9 unterscheidet sich von $A_4\text{Ge}_9$. Die $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Clusteranionen sind hier annähernd hexagonal dicht gepackt und die Kationen befinden sich in 2/3 der Tetraeder-Lücken.^[49, 51] Die bisher unveröffentlichten Ergebnisse zu Rb_4Sn_9 zeigen eine Packung der Cluster wie sie in den $A_4\text{Ge}_9$ -Phasen vorhanden ist mit den Kationen in 2/3 der Tetraeder-Lücken.^[78]

Die $A_{12}E_{17}$ -Phasen ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $E = \text{Si, Ge, Sn}$) setzen sich aus neun- und vieratomigen Clustern im Verhältnis 2:1, $A_{12}[E_4]_2[E_9]_1$, zusammen. Die Phasen $A_{12}\text{Si}_{17}$ ($A = \text{K, Rb}$) und $\text{K}_{12}\text{Sn}_{17}$ kristallisieren monoklin im Raumgruppentyp $P2_1/c$ (Nr. 14),^[49] die Phasen $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ ^[79] und $\text{Rb}_{12}\text{Sn}_{17}$ ^[49] monoklin ($P2_1$, Nr. 4) bzw. orthorhombisch ($P2_12_12_1$, Nr. 19). Sie können als hierarchische Strukturvarianten der hexagonalen (MgZn_2) oder kubischen (MgCu_2) Laves-Phasen aufgefasst werden.^[49, 79] Die MgZn_2 und MgCu_2 Laves-Phasen bestehen aus Schichten von Kagomé-Netzen (3.6.3.6-Netzen, Dreiecken und Sechsecken

der Zn- oder Cu-Atome) und zwischen diesen Schichten befindlichen dreikantigen Netzen aus Magnesium.^[81] In den $A_{12}E_{17}$ -Phasen sind die Magnesiumatome durch $[E_9]$ -Cluster und die Zink- bzw. Kupferatome durch $[E_4]$ -Cluster ausgetauscht. Die Zintl-Phasen können durch Kagomé-Netze der $[E_4]$ -Cluster (vgl. **Abbildung 2-4**) mit einer Abfolge von **A-B** (MgZn₂-Strukturtyp) und **A-B-C** (MgCu₂-Strukturtyp) beschrieben werden.^[49, 79] Die Alkalimetalle besetzen 12 der 17 Tetraeder-Lücken der pseudo hexagonalen Packung.^[82] Die Phasen Rb₁₂Ge₁₇ und Cs₁₂Si₁₇ zeigen ungewöhnlich lange kristallographische *c*-Achsen, ein hexagonales Kristallsystem welches ebenfalls wie bei den anderen $A_{12}E_{17}$ -Verbindungen auf Kagomé-Netze von M_4 -Tetraedern hindeutet. Eine Fehlordnung in der Abfolge der Kagomé-Netze führt aber zu mehreren Schichten dieser von sechs und 12 (**Tabelle 2-1** und **Anhang, Tabelle 8-1**, S. 247), die durch Verschmieren der Punkte in den Beugungsbildern bemerkbar wird und die Strukturlösung bisher unmöglich macht. Zugeordnet wurden Cs₁₂Si₁₇ und Rb₁₂Ge₁₇ den $A_{12}E_{17}$ -Phasen voranging durch deren Ergebnisse aus den Raman-Messungen.^[49]

Die Verbindung K₁₂Si₁₇ enthält acht kristallographisch unabhängige Clusteranionen $[\text{Si}_4]^{4-}$ mit nahezu tetraedrischer Symmetrie, die einer **A, B, A', B'** Schichtabfolge (**Abbildung 2-4**) folgen, und vier kristallographisch unabhängige $[\text{Si}_9]^{4-}$ -Clusteranionen mit annähernd idealer C_{4v} -Symmetrie.^[49]

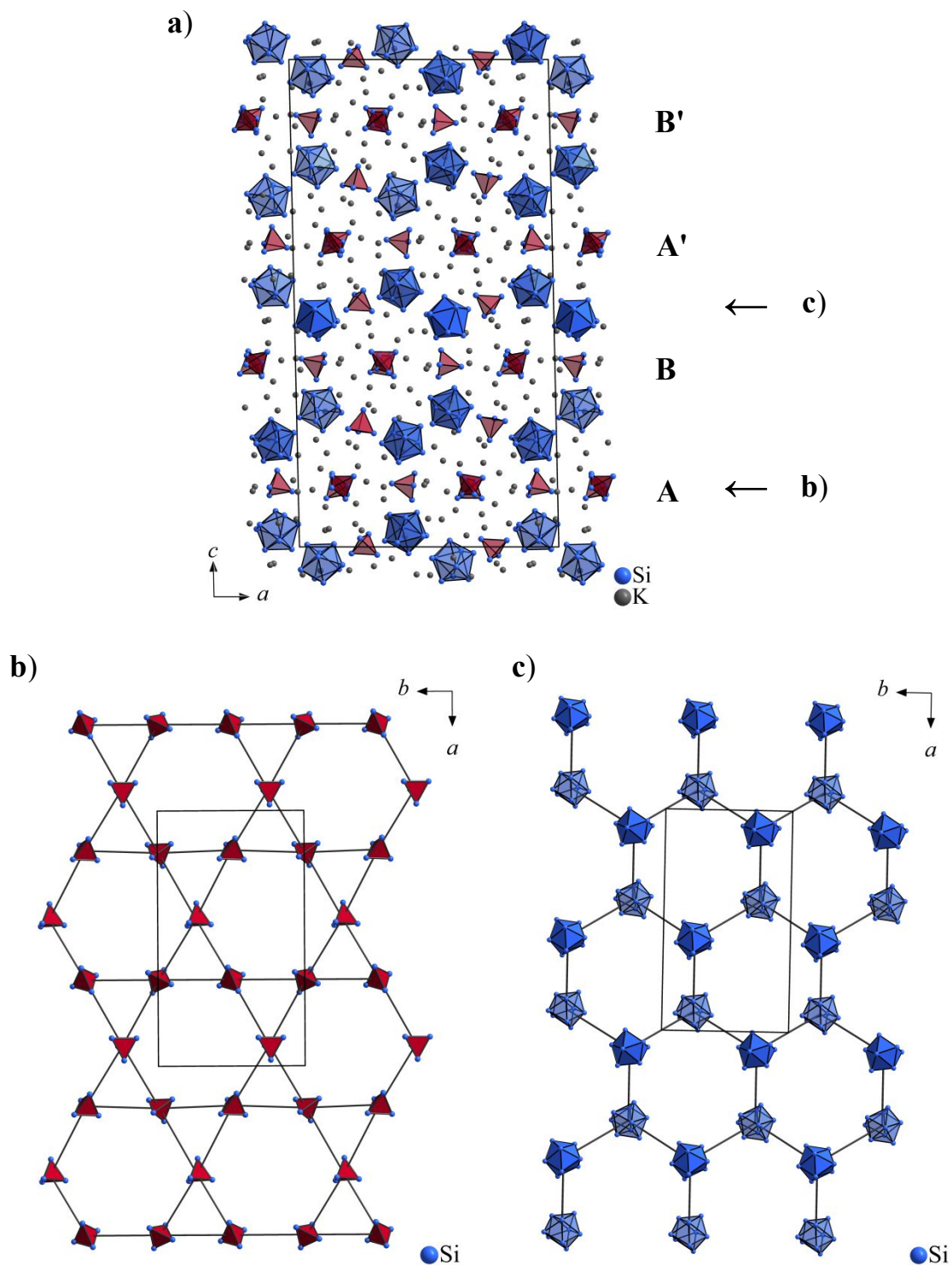


Abbildung 2-4. **a)** Erweiterte Elementarzelle von $K_{12}Si_{17}$ ^[48] mit den $[Si_9]^{4-}$ - (blau) und $[Si_4]^{4-}$ -Clusteranionen (rot) und der Stapelabfolge der Kagomé-Netze der $[Si_4]$ -Cluster (**A**, **B**, **A'**, **B'**), **b)** Kagomé-Netz der $[Si_4]$ -Cluster einer Schicht (**A**) und **c)** dreikantige Netze aus $[Si_9]$ -Clustern zwischen diesen Schichten. Die K-Atome sind in **b** und **c** nicht dargestellt.

In $K_{12}Si_{17}$ besitzen alle $[Si_9]$ -Cluster eine ideale C_{4v} -Symmetrie.^[49] Während in $Rb_{12}Si_{17}$ die vier kristallographisch unabhängigen $[Si_9]$ -Cluster **A**, **B**, **C**, **D**, eine Zwischenform

zwischen einem einfach überdachten quadratischen Antiprisma und einem gestreckten - dreifach überdachten trigonalen Prisma zeigen.^[48]

Das Stannid $\text{Rb}_{12}\text{Sn}_{17}$ besitzt zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Sn}_4]$ -Cluster sowie in zwei Orientierungen fehlgeordnete $[\text{Sn}_9]$ -Cluster, **A** und **B**. Eine statistische Verteilung mehrerer Atome führt zu sich aufspaltenden Lagen. $\text{K}_{12}\text{Sn}_{17}$ besitzt zwei Modifikationen, α und β . α - $\text{K}_{12}\text{Sn}_{17}$ zeigt eine Strukturvariante von MgZn_2 und β - $\text{K}_{12}\text{Sn}_{17}$ eine von MgCu_2 .^[49]

Nicht nur von den höheren Alkalimetallen, sondern auch mit Natrium $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ ^[82], Na_4Si_4 ^[28], Na_4Ge_4 ^[30], Na_4Sn_4 ^[32]) und dem Tetrelement Blei (Na_4Pb_4 ^[35], K_4Pb_4 ^[36], Rb_4Pb_4 ^[37], Cs_4Pb_4 ^[37], K_4Pb_9 ^[49, 63], Rb_4Pb_9 ^[49], Cs_4Pb_9 ^[52]) sind derartige Verbindungen literaturbekannt. Na_4Sn_4 kristallisiert wie die $A_4\text{Sn}_4$ -Verbindungen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) der höheren Alkalimetalle in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ (Nr. 142) als Strukturvariante des NaPb-Typs.^[32] Na_4Si_4 ^[28] und Na_4Ge_4 ^[30] mit ebenfalls isolierten E_4 -Tetraedern ($E = \text{Si}, \text{Ge}$) und Abständen von über 4,4 Å vom Eckatom eines Tetraeders zu dem eines anderen, kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $C2/c$ (Nr. 15) und $P2_1/c$ (Nr. 14), nicht isotyp zu den kubisch kristallisierenden $A_4\text{Si}_4$ und $A_4\text{Ge}_4$ -Verbindungen der höheren Alkalimetalle.^[83] Die $A_4\text{Pb}_4$ -Verbindungen ($A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) kristallisieren wie die $A_4\text{Sn}_4$ -Verbindungen im NaPb-Typ in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/acd$ (Nr. 142).^[35-37, 83] K_4Pb_9 und Rb_4Pb_9 , die zueinander isostrukturell sind, und Cs_4Pb_9 kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/m$ (Nr. 11) ($\text{K}_4\text{Pb}_9, \text{Rb}_4\text{Pb}_9$) und $P2_1/n$ (Nr. 14) (Cs_4Pb_9) mit einer annähernd hexagonalen Anordnung der $[\text{Pb}_9]$ -Cluster (vgl. K_4Sn_9).^[49, 52, 63] Die Verbindungen mit Natrium und/oder Blei wurden in der vorliegenden Arbeit nicht weitergehend betrachtet, sie wurden nicht synthetisiert, systematisch analysiert oder für Synthesen eingesetzt.

Im Festkörper sind die $[E_9]$ - und $[E_4]$ -Cluster der Zintl-Phasen nicht nur alleine oder in Kombination in den A_4E_9 , A_4E_4 und den $A_{12}E_{17}$ -Phasen zu finden. Sie sind auch in den $A_{52}E_{82}$ -Phasen ($A = \text{K}, \text{Cs}$), in Kombination mit $[\text{Sn}_5]$ -Clustern in der Verbindung $\text{K}_{70}\text{Sn}_{103}$ ^[40], den ternären A_7BE_8 -Phasen (Rb_7NaGe_8 , K_7NaGe_8 ^[84-85] oder $\text{K}_7\text{Li}(\text{Si}_4)_4$ ^[86-87]) und A_3BE_4 -Phasen (K_3LiSi_4 ^[86-87] oder $\text{Cs}_2\text{Na}_2\text{Ge}_4$ ^[88]) als auch als endohedral gefüllte Cluster ($[\text{Co}@\text{Sn}_9]$ ^{5-[89]}) oder auch in Kombination mit Oxometallaten zu finden.

Viele weitere Verbindungen und Möglichkeiten diese Cluster zu Modifizieren sowie der Reaktionen die sie eingehen sind literaturbekannt. Die aufgezählten Beispiele sollen nur einen Überblick an Festkörperverbindungen aufzeigen. Eine Möglichkeit, die in dieser Arbeit genauer betrachtet wird, ist die Kombination dieser Zintl-Phasen mit anderen

Salzen, Alkalimetalloxometallaten, oder mit größeren Cluster der Metallate, den Polyoxometallaten, zu Doppelsalzen.

2.2 Doppelsalze

Als Doppelsalze bezeichnet werden Salze die mehr als eine Kationen- oder Anionen-Spezies enthalten. Die Alaune, Verbindungen der Formel $M(I)M(III)(SO_4)_2$, sind beispielhaft für Doppelsalze mit mehreren Kationen, einem einwertigen (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ , NH_4^+) und einem dreiwertigen Kation (Al^{3+} , Sc^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}).^[2] Kaliumnatriumtartrat $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ oder auch das Mineral Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ sind als weitere Beispiele mit zwei Kationen zu nennen.^[1] Doppelsalze mit zwei Anionen sind z. B. die Kalium-Doppelsalze $K_3[WOS_3]Cl$ oder $K_6[WOS_3]_2(S_2O_3)$ mit dem gemischten Trisulfidowolframatanion, WOS_3^{2-} , und Cl^- oder $S_2O_3^{2-}$.^[90]

2.2.1 Doppelsalze mit Tetrelid- bzw. Trielid- und Tetrelat-Anionen

Neben den oben genannten Doppelsalzen können auch salzartige Zintl-Phasen mit anderen Salzen zu Doppelsalzen kombiniert werden, z. B. in Kombination mit Erdalkalimetallhalogeniden (Ba_3SiBr_2 , Sr_3SiI_2 oder auch Ba_3Ge_4S)^[91], mit Oxiden und Hydroxiden in $K_{19}Pb_8O_4(OH)_3$ ^[36] oder mit Tetrelaten in $Cs_{12}[Sn_4]_2[GeO_4]$ ^[92]. Die Zintl-Anionen sind in diesen Verbindungen als isolierte Anionen, Ketten oder auch Cluster enthalten. Die ersten Ergebnisse zur Synthese von Doppelsalzen mit Clustern der Tetrele sind die Tetrelid-Tetrelat-Doppelsalze (vgl. obere Abschnitt **Tabelle 2-2**), die Anfang des neuen Jahrtausends veröffentlicht wurden. Auch Doppelsalze mit größeren Cluster-Anionen sind bekannt (vgl. untere Abschnitt **Tabelle 2-2**). Die nachfolgende **Tabelle 2-2** gibt eine Übersicht über diese DS, ihre Alkalimetallkationen, Tetrelid- bzw. Trielid- und Oxometallat-Anionen, deren Raumgruppen, Edukte und Randverbindungen. Unter Randverbindungen sind die einzelne Salze, Verbindungen, aus denen das Doppelsalz aufgebaut ist, zu verstehen.

Tabelle 2-2. Übersicht über einige Doppelsalze, deren Edukte, jeweiligen Clusteranionen und Randverbindungen.

Doppelsalz	Raumgruppe	Edukte	Clusteranionen	Randverbindungen
Rb ₁₄ [Si ₄][Si ₆ O ₁₇] ^[93-94]	<i>P2₁/c</i> (Nr. 13)	Rb, Si, SiO ₂	[Si ₄] ⁴⁻	Rb ₄ Si ₄ , Rb ₁₀ Si ₆ O ₁₇
Cs ₁₀ [Si ₄][Si ₃ O ₉] ^[93-94]	<i>P2₁/c</i> (Nr. 13)	Cs, Si, SiO ₂	[Si ₄] ⁴⁻	Cs ₄ Si ₄ , Cs ₆ Si ₃ O ₉
Rb ₁₄ [Ge ₄][Si ₆ O ₁₇] ^[93-94]	<i>P2₁/c</i> (Nr. 13)	Rb, Ge, SiO ₂	[Ge ₄] ⁴⁻	Rb ₄ Ge ₄ , Rb ₁₀ Si ₆ O ₁₇
Rb ₁₂ [Sn ₄] ₂ [GeO ₄] ^[92]	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	Rb, RbO ₂ , Sn, GeO ₂	[Sn ₄] ⁴⁻	Rb ₄ Sn ₄ , Rb ₄ GeO ₄
Cs ₁₂ [Sn ₄] ₂ [GeO ₄] ^[92]	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	Cs, GeO ₂ , Sn	[Sn ₄] ⁴⁻	Cs ₄ Sn ₄ , "Cs ₄ GeO ₄ "
Cs ₂₀ [Sn ₄] ₂ [SiO ₄] ₃ ^[92]	<i>Cc</i> (Nr. 9)	Cs, CsO ₂ , Sn, SiO ₂	[Sn ₄] ⁴⁻	Cs ₄ Sn ₄ , "Cs ₄ SiO ₄ "
Oxid-Doppelsalz Rb _{23,6} [Sn ₄][SnO ₃] _{3,4} [O] ₃ ^[95]	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	Rb, SnO ₂ , SnO bzw. Rb, SnO ₂	[Sn ₄] ⁴⁻	Rb ₄ Sn ₄ , Rb ₄ SnO ₃ , Rb ₂ O
Oxid-Doppelsalz Cs _{23,6} [Sn ₄][SnO ₃] _{3,4} [O] ₃ ^[95]	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	Cs, SnO ₂	[Sn ₄] ⁴⁻	Cs ₄ Sn ₄ , Cs ₄ SnO ₃ , Cs ₂ O
Peroxid-Oxid-Doppelsalz Cs ₄₈ [Sn ₄] ₄ [SnO ₃] ₄ [O] ₇ [O ₂] ^[95]	<i>P2₁/c</i> (Nr. 13)	Cs, Sn, SnO, SnO ₂	[Sn ₄] ⁴⁻	Cs ₄ Sn ₄ , Cs ₄ SnO ₃ , Cs ₂ O, Cs ₂ O ₂
Cs ₂₂ [In ₆][SiO ₄] ₄ ^[96]	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	Cs, Cs ₂ O, In, SiO ₂	[In ₆] ⁶⁻	Cs ₆ In ₆ , "Cs ₄ SiO ₄ "
Cs ₁₀ [Tl ₆][SiO ₄] ^[97]	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	Cs, Cs ₂ O, Tl, SiO ₂	[Tl ₆] ⁶⁻	Cs ₆ Tl ₆ , "Cs ₄ SiO ₄ "
Cs ₁₀ [Tl ₆][GeO ₄] ^[97]	<i>P2₁/c</i> (Nr. 14)	Cs, Cs ₂ O, Tl, GeO ₂	[Tl ₆] ⁶⁻	Cs ₆ Tl ₆ , "Cs ₄ GeO ₄ "
Cs ₁₀ [Tl ₆][SnO ₃] ^[97]	<i>Pnma</i> (Nr. 62)	Cs, Cs ₂ O, Tl, Sn	[Tl ₆] ⁶⁻	Cs ₆ Tl ₆ , Cs ₄ SnO ₃

Die aufgelisteten Doppelsalze (DS) wurden überwiegend aus den Elementen oder Oxiden bei Temperaturen um 350 - 700 °C, in Korundtieglern^[92] oder Silberschiffchen^[92] teilweise in Stahlautoklaven^[93-95] oder in Nb-^[92-94] bzw. Ta-Ampullen^[96-97] synthetisiert. Die Erstgenannten besitzen zum weißen Phosphor isostere und isostrukturelle [E₄]⁴⁻-Zintl-Anionen und kristallisieren in monoklinen Raumgruppen.^[92-95]

Bei den ersten Doppelsalzsynthesen mit Si und SiO₂ sind die Cyclotrisilikatanionen Si₃O₉⁶⁻ und Si₆O₁₇¹⁰⁻ entstanden. Si₆O₁₇¹⁰⁻ besteht aus zwei Si₃O₉⁶⁻-Cyclosilikaten, die über ein O-Atom miteinander verknüpft sind.^[93-94] Die Randverbindung Rb₁₀Si₆O₁₇ wurde erst 2006 von Hoffmann *et al.* strukturell beschrieben.^[98] "Cs₄GeO₄" und "Cs₄SiO₄" sind bisher noch nicht bekannt.

Bei den Tetrelid-Tetrelaten bildet das jeweils schwere Homologe die Struktur des Tetrelids aus und das leichtere Tetrel bildet das Oxotetrelat-Ion. In einigen von ihnen liegen die selben Tetrele in zwei verschiedenen Oxidationsstufen vor, mit zum Teil hohen

Differenzen von fünf in $\text{Cs}_{10}[\text{Si}_4][\text{Si}_3\text{O}_9]$ oder auch $\text{Rb}_{14}[\text{Si}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ ($\text{Si}(-1)$ in Si_4^{4-} und $\text{Si}(+4)$ in den Oxosilikat-Ionen)^[93-94] bzw. von drei in den Stannid-Stannaten ($\text{Sn}(-1)$ in Sn_4^{4-} und $\text{Sn}(+2)$ in SnO_3^{4-})^[95]. Das Verhältnis von Tetrelid zu Tetrelat liegt in den genannten Doppelsalzen bei 1:1, 2:1 oder auch 1:3,4.

Die Koordination und Struktur der Anionen ähnelt sehr denen der entsprechenden Randverbindungen, den Zintl-Phasen auf der einen und den Oxometallaten auf der anderen Seite. Es handelt sich dabei um Verwachsungsstrukturen aus wechselnden Schichten von Zintl-Anionen (Tetrelide) und Oxometallat-Ionen (Tetrelate).

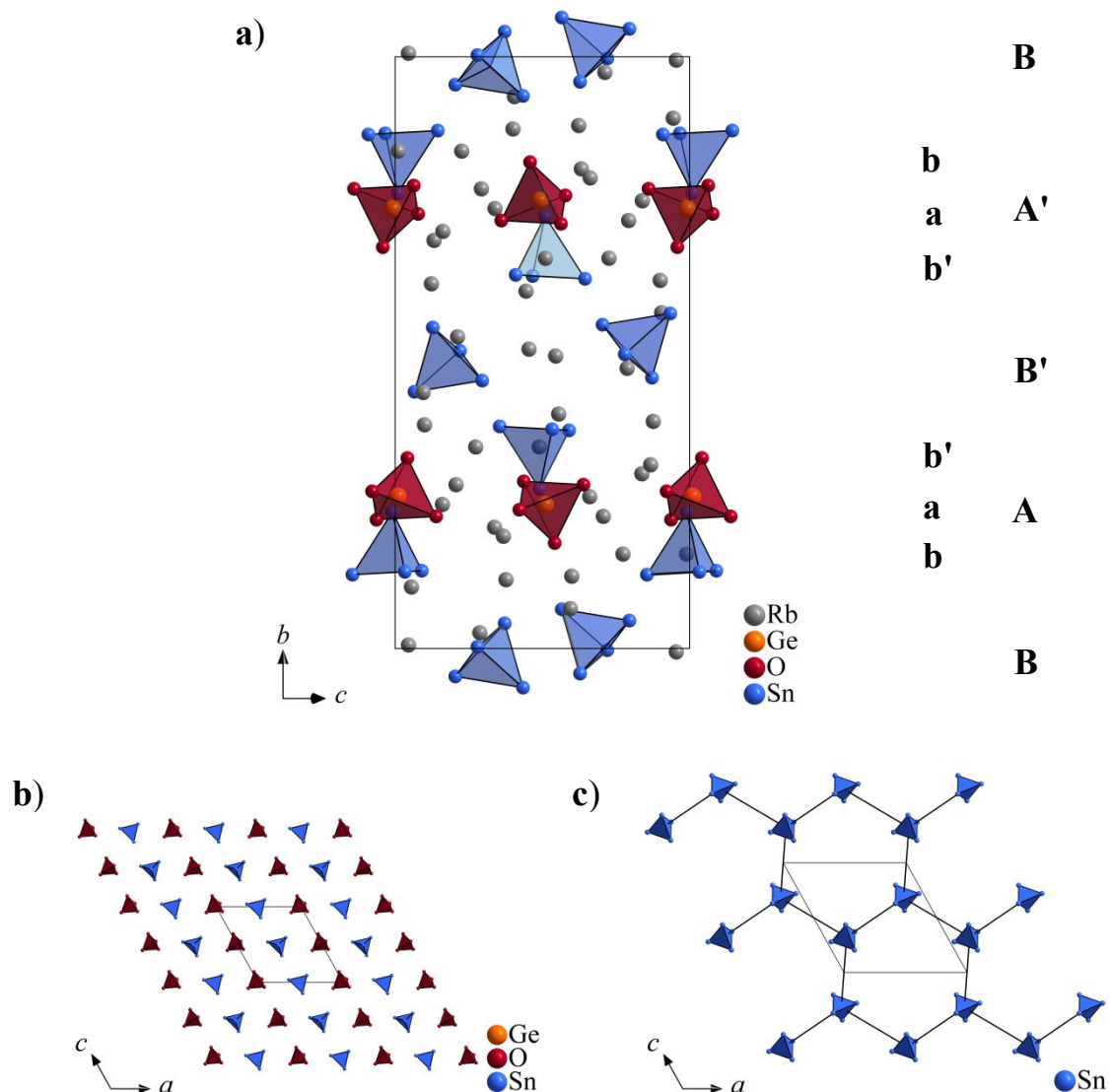


Abbildung 2-5. a) Erweiterte Elementarzelle von $\text{Rb}_{12}[\text{Sn}_4]_2[\text{GeO}_4]^{[92]}$. b) Schicht A aus ineinandergreifenden Sn_4 - und GeO_4 -Tetraeder, c) Stannid-Schicht B. Sn_4 -Tetraeder sind in blau und GeO_4 -Tetraeder in rot dargestellt. In b) und c) sind die Rb-Atome und in c) auch die Ge- und O-Atome nicht dargestellt.

$\text{Rb}_{12}[\text{Sn}_4]_2[\text{GeO}_4]$ besteht aus Sn_4^- - und GeO_4 -Tetraeder, die eine pseudohexagonale Packung zeigen. Beschreiben lässt sich die Struktur (**Abbildung 5-2 a**) am besten durch Zerlegung in zwei Schichten **A** (**Abbildung 2-5 b**) und **B** (**Abbildung 2-5 c**) mit einer Schichtabfolge von **ABA'B'** entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die **B**-Schichten sind reine Stannid-Schichten, während die **A**-Schichten aus ineinandergreifenden Teilschichten von Sn_4^- (**b** und **b'**) und GeO_4 -Tetraedern (**a**) bestehen. In den **b** und **b'** Schichten sind die Tetraeder jeweils hin zu den **B** oder **B'** Schichten orientiert und liegen oberhalb oder unterhalb der Maschen der in den **B**-Schichten ausgebildeten 6^3 -Netze. $\text{Cs}_{12}[\text{Sn}_4]_2[\text{GeO}_4]$ zeigt ebenfalls diese Packung und Schichtabfolge.^[92]

$\text{Cs}_{20}[\text{Sn}_4]_2[\text{SiO}_4]_3$ besteht aus zwei gemischten Schichten **A** und **A'**, in denen jeweils Ketten aus Sn_4^- -Tetraeder und SiO_4^- -Tetraedern in der Diagonalen zur *ac*-Ebene verlaufen. Die Schichten selbst sind so angeordnet, dass sich abwechselnd die verschiedenen Ketten aus Sn_4^- - und SiO_4^- -Tetraedern übereinander befinden.^[92]

In $\text{Rb}_{14}[\text{Si}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$, $\text{Cs}_{10}[\text{Si}_4][\text{Si}_3\text{O}_9]$ und $\text{Rb}_{14}[\text{Ge}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ bilden die beiden Anionen Si_4^{4-} bzw. Ge_4^{4-} (**A** oder **A'**) und $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ bzw. $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$ (**B** oder **B'**) abwechselnde Schichten mit der Reihenfolge **ABA'B'** aus.^[93-94]

Es existieren auch Tetrelid-Tetralat-Doppelsalze mit weiteren als nur den Tetrelid- und Tetrelat-Anionen. Die Verbindungen $A_{23,6}[\text{Sn}_4][\text{SnO}_3]_{3,4}[\text{O}]_3$ (*A* = Rb, Cs) und $\text{Cs}_{48}[\text{Sn}_4]_4[\text{SnO}_3]_4[\text{O}]_7[\text{O}_2]$ enthalten zusätzlich zu den Zintl-Anionen $[\text{Sn}_4]^{4-}$ und den SnO_3^{4-} -Anionen, Oxid- (O^{2-}) und Peroxid- (O_2^{2-}) Anionen. $\text{Cs}_{48}[\text{Sn}_4]_4[\text{SnO}_3]_4[\text{O}]_7[\text{O}_2]$ lässt sich ebenfalls in zwei Schichten aufteilen, die eine enthält SnO_3^{4-} - und O^{2-} -Anionen und die Zweite zusätzlich zu den Anionen der ersten Schicht auch Sn_4^{4-} - und O_2^{2-} -Anionen. $\text{Rb}_{23,6}[\text{Sn}_4][\text{SnO}_3]_{3,4}[\text{O}]_3$ und $\text{Cs}_{23,6}[\text{Sn}_4][\text{SnO}_3]_{3,4}[\text{O}]_3$ bestehen aus drei Schichten **A**, **B** und **C**, in denen sich **C** aus weiteren Unterschichten **C2**, **C1** und **C2'** zusammensetzt. **C1** enthält zwei kristallographisch unabhängige SnO_3^{4-} -Anionen, während die **C2** und **C2'**-Schicht die diese umgeben aus Sn_4^{4-} - und O_2^{2-} -Anionen bestehen. Schicht **A** enthält SnO_3^{4-} -Anionen und Kationen und Schicht **B** nur Kationen die zum Ladungsausgleich dienen.^[95]

Doppelsalze, $\text{Cs}_{22}[\text{In}_6][\text{SiO}_4]_4$ ^[96], $\text{Cs}_{10}[\text{Tl}_6][\text{SiO}_4]$, $\text{Cs}_{10}[\text{Tl}_6][\text{GeO}_4]$ und $\text{Cs}_{10}[\text{Tl}_6][\text{SnO}_3]$ ^[97], mit größeren, den oktaedrisch gebauten $[\text{In}_6]$ - bzw. $[\text{Tl}_6]$ -Clustern sind neben den größtenteils mit den $[E_4]$ -Cluster genannten DS ebenfalls in **Tabelle 2-2** aufgelistet (vgl. untere Abschnitt). Deren Randverbindungen Cs_6Tl_6 und Oxosilikate, -germanate oder -

stannate ("Cs₄GeO₄", "Cs₄SiO₄" oder Cs₄SnO₃) bzw. Cs₆In₆ und "Cs₄SiO₄" sind.^[96-97] "Cs₄SiO₄" und "Cs₄GeO₄" sind bisher nicht bekannt.

Keine der in **Tabelle 2-2** genannten Doppelsalze mit den Zintl-Clusteranionen [E₄]⁴⁻ (E = Si, Ge, Sn) und den größeren Trielclusteranionen ([In₆]⁶⁻ bzw. [Tl₆]⁶⁻) besitzt als Gegenanion Kalium. Dies könnte an der Größe von K⁺ liegen, die nicht ausreicht um die Anionen räumlich genügend zu stabilisieren.

Auf der Suche nach noch größeren Clustern als den Oktaedern bieten sich die neunatomigen [E₉]-Cluster der A₄E₉ Zintl-Phasen an. So entstanden Doppelsalze mit [Ge₉]-Clustern.^[99-101]

2.2.2 Doppelsalze mit [Ge₉]-Clustern

Anlehnend an die Arbeiten über Tetrelid-Tetrelate wurde versucht [E₉]-Cluster und Übergangsmetalloxide in die Doppelsalze einzuführen. So gelang die Synthese von Doppelsalze mit den in Zintl-Phasen vorkommenden [Ge₉]-Clustern und Oxometallaten (MO₄). Bisher wurden die Germanid-Oxometallat-Doppelsalze, Cs₁₁[Ge₉]₂[VO₄], Cs₁₀[Ge₉]₂[WO₄], und A_{10+x}[Ge₉]₂[W_{1-x}Nb_xO₄] (A = K, Rb; x = 0, 0,35) synthetisiert und strukturell charakterisiert. Die Übergangsmetalle sind in diesen Verbindungen tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben.^[99-101]

Alle bisher literaturbekannten Doppelsalze mit [Ge₉]-Cluster und Oxometallatanion kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P₂/c (Nr. 14) mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Randverbindungen und Edukte dieser sind in nachfolgender **Tabelle 2-3** angegeben.^[99-101]

Tabelle 2-3. Übersicht über die synthetisierten und charakterisierten Doppelsalze mit [Ge₉]-Clustern und Übergangsmetalloxiden, deren Edukte und Randverbindungen.

Doppelsalz	Edukte	Randverbindungen
K ₁₀ [Ge ₉] ₂ [WO ₄] ^[100]	K, Ge, WO ₃ , HgO bzw. K, K ₂ WO ₄ , Ge	K ₄ Ge ₉ , K ₂ WO ₄
Rb ₁₀ [Ge ₉] ₂ [WO ₄] ^[100]	Rb, Ge, WO ₃ , HgO	Rb ₄ Ge ₉ , Rb ₂ WO ₄
Cs ₁₀ [Ge ₉] ₂ [WO ₄] ^[101]	Cs ₄ Ge ₉ , Cs ₂ WO ₄ bzw. Cs ₄ Ge ₉ , WO ₃ , HgO, Cs	Cs ₄ Ge ₉ , Cs ₂ WO ₄
Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [VO ₄] ^[101]	Cs ₄ Ge ₉ , Cs ₃ VO ₄ bzw. Cs ₄ Ge ₉ , V ₂ O ₅ , HgO, Cs	Cs ₄ Ge ₉ , Cs ₃ VO ₄
K _{10,35} [Ge ₉] ₂ [W _{0,65} Nb _{0,35} O ₄] ^[100]	K, Ge, WO ₃ , HgO, Nb bzw. K, K ₂ WO ₄ , Ge, Nb	K ₄ Ge ₉ , K ₂ WO ₄ , K ₃ NbO ₄
Rb _{10,35} [Ge ₉] ₂ [W _{0,65} Nb _{0,35} O ₄] ^[100]	Rb, Ge, WO ₃ , HgO, Nb	Rb ₄ Ge ₉ , Rb ₂ WO ₄ , "Rb ₃ NbO ₄ "

Diese DS wurden bei hohen Temperaturen synthetisiert, ausgehend von unterschiedlichen Zusammensetzungen (vgl. **Tabelle 2-3**) in Nb-Ampullen, teilweise in Korundtiegel (KT), nachdem Reaktionen mit dem Ampullenmaterial zu beobachten waren und zu gemischten Verbindungen mit den Oxometallaten von Wolfram und Niob führten.^[100-101]

Alle in **Tabelle 2-3** genannten Doppelsalze setzen sich im Verhältnis Zintl-Cluster zu Oxometallatanion von 2:1 zusammen, und enthalten zwei kristallographisch unabhängige [Ge₉]-Cluster **A** und **B**. Die Cluster (**A** (blau) und **B** (grün)) und Tetraeder **C** (rot) folgen in kristallographischer *a*-Richtung einer Schichtabfolge von **ACBCA** (**Abbildung 2-6**).

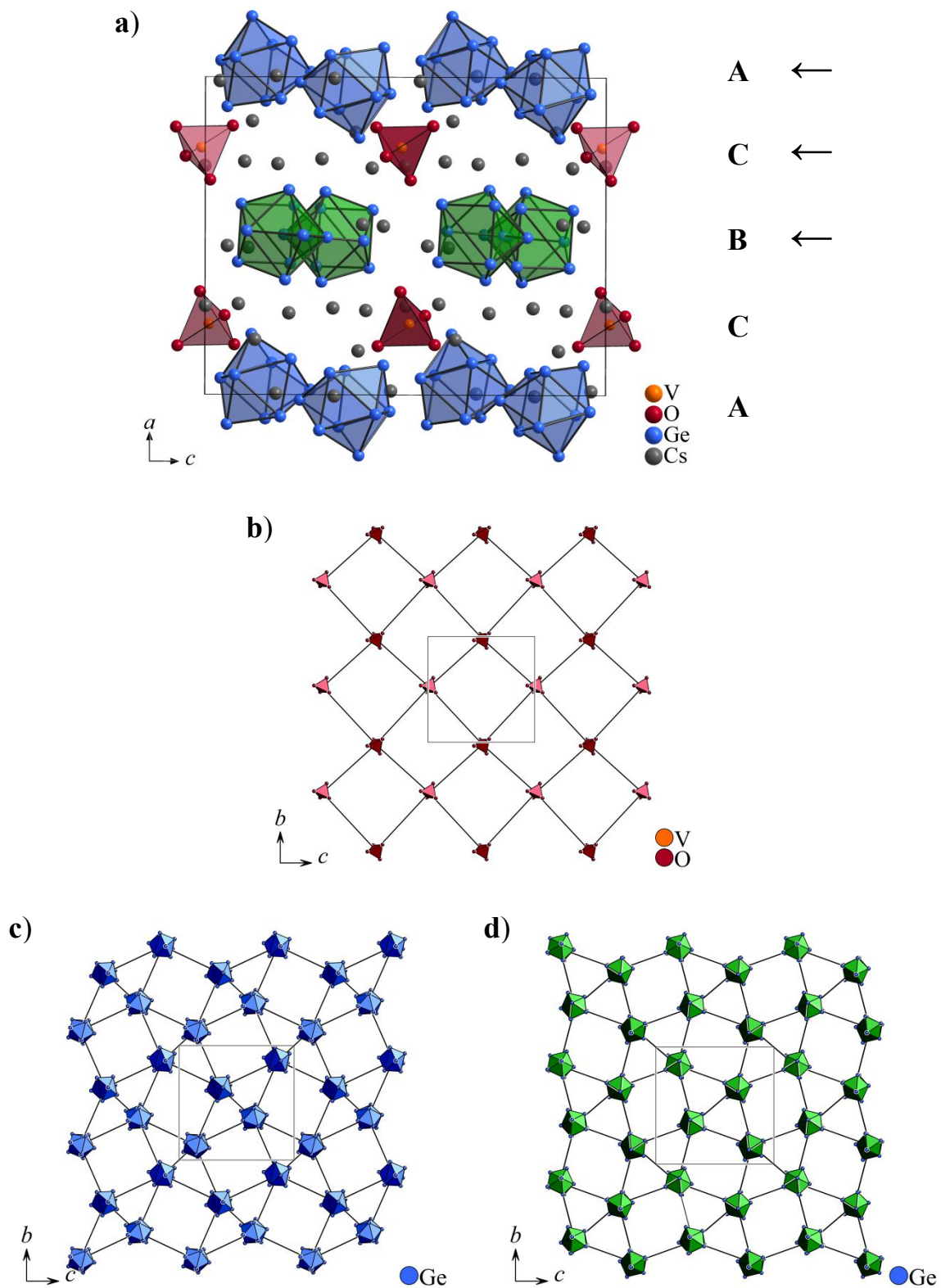


Abbildung 2-6. a) Erweiterte Elementarzelle von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]^{[101]}$ (150K) entlang der kristallographischen a -Achse mit der Schichtabfolge ACBCA. b) Schicht der VO_4 -Tetraeder (C), c) Schicht A und d) Schicht B der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster. Die VO_4 -Tetraeder sind in rot gezeigt und die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster in blau und grün. Die Cs-Atome sind in b, c und d nicht dargestellt.

Die Schichten der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster (**A** und **B**) bilden ein fast planares 3^2344 -Netz und die Schicht der MO_4 -Tetraeder, die die Schichten der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster voneinander abtrennt, ein planares 4^4 -Netz (vgl. **Abbildung 2-6 b, c, d**). Die Übergangsmetalle W(+6), V(+5) und Nb(+5) liegen bei diesen Verbindungen in ihren höchsten Oxidationsstufen vor. Die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster und Oxometallat-Anionen werden räumlich durch die dazwischen liegenden Alkalimetallkationen voneinander getrennt.^[100-101]

Die $[\text{Ge}_9]$ -haltigen Doppelsalze zeigen strukturelle Eigenschaften der Randverbindungen aus denen sie sich zusammensetzen, den Zintl-Phasen und Oxometallaten. Es sind von den in **Tabelle 2-3** genannten Randverbindungen bisher nicht alle strukturell charakterisiert. Für die Verbindung Rb_3NbO_4 sind bisher nur die Zellparameter aus Pulverdaten (**Anhang, Tabelle 8-2**, S.249) publiziert. Die Abstände innerhalb der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster entsprechen denen der Randverbindungen A_4Ge_9 und auch die Abstände zwischen Übergangsmetall und Sauerstoff denen in den Oxometallaten.^[100-101]

Eine Charakterisierung mittels Raman-Spektroskopie zeigt die Gerüstschwingungen der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster bei ca. 220 cm^{-1}) und die Streckschwingungen der Übergangsmetalloxyd-Tetraeder bei Werten von $800 - 1000\text{ cm}^{-1}$ ($[\text{WO}_4]^{2-}$: $311 - 328$ und $916 - 923\text{ cm}^{-1}$ ^[100-101], $[\text{NbO}_4]^{3-}$: 807 cm^{-1} ^[100]).^[100-101]

In den bekannten Verbindungen kann die Packung der Cluster über hierarchische Strukturbeziehungen auf den Al_2Cu -Typ ($I4/mcm$, Nr. 140)^[102] zurückgeführt werden. Die Kristallstruktur von Al_2Cu lässt sich als graphitähnliche Netzstruktur der Al-Atome beschreiben, in dessen tetragonal-antiprismatischen Lücken die Cu-Atome sitzen.^[103] Jedes Cu-Atom ist dabei von acht Al-Atomen umgeben und jedes Al-Atom besitzt vier nächste Cu-Atome.^[102] Betrachtet man die Cluster (Tetraeder und einfach überkappte quadratische Antiprismen) als Atome so entspricht die Struktur der von Al_2Cu : Die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster **A** (blau) und **B** (grün) (**Abbildung 2-6**) besetzen dabei die Positionen der Al-Atome, die MO_4 -Cluster (rot) die Positionen der Cu-Atome. Die Alkalimetallkationen sitzen in den durch diese Anordnung resultierenden Tetraeder-Lücken und jeder MO_4 -Tetraeder ist von acht $[\text{Ge}_9]$ -Cluster in zwei Ebenen sowie jeder $[\text{Ge}_9]$ -Cluster von vier nächsten MO_4 -Tetraedern umgeben (vgl. **Abbildung 2-7 c** und **d**). Eine Projektion der DS entlang der kristallographischen a -Achse zeigt diese Relation (Projektion von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, **Abbildung 2-7 a** und **b**).^[100-101] In **Abbildung 2-7** sind die Cluster und die Al-Atome in Al_2Cu unterschiedlich gefärbt, in blau und grün, da diese Atome in

unterschiedlichen Ebenen sitzen, einmal oberhalb der der rot gefärbten Cu-Atome bzw. MO_4 -Tetraeder und einmal unterhalb, gekennzeichnet ist dies auch durch unterschiedliche Breiten der eingezeichneten Bindungen.

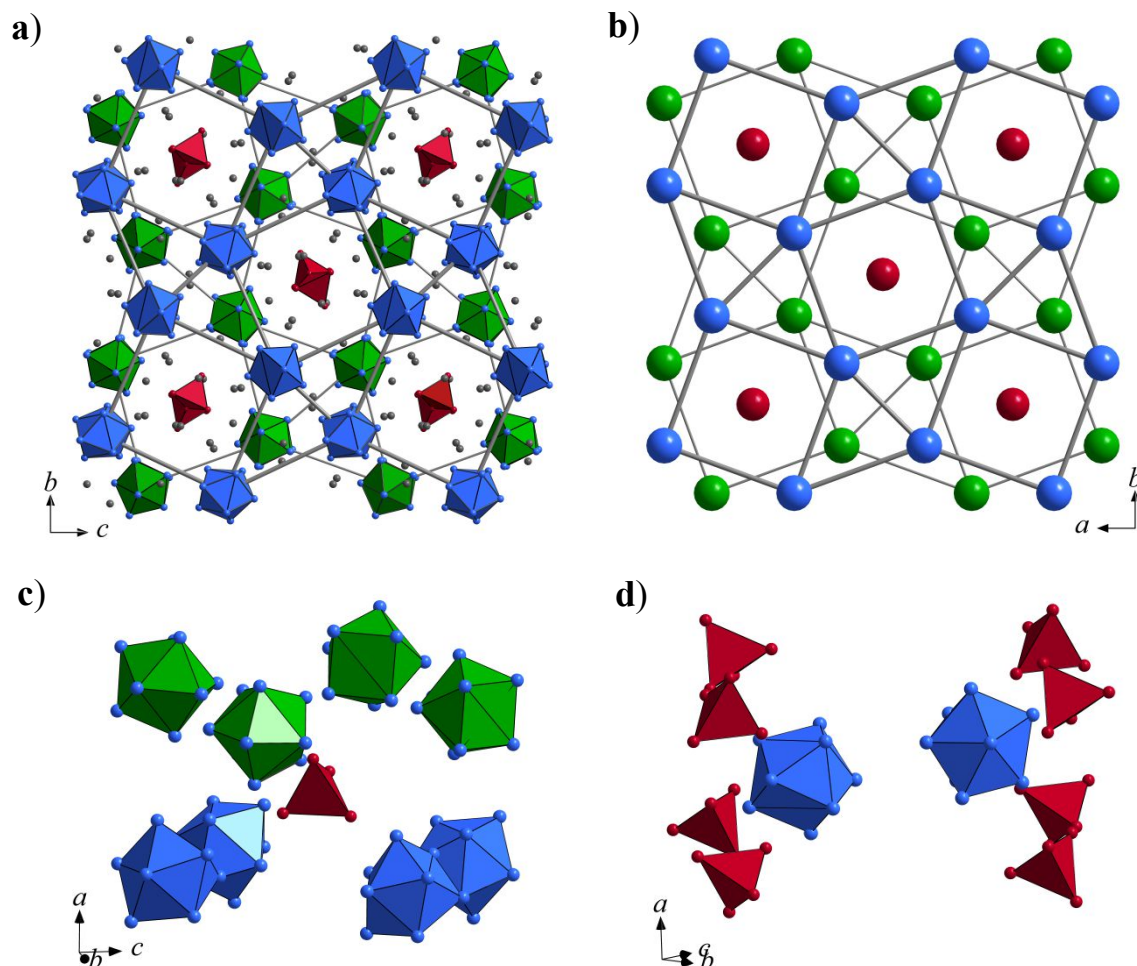


Abbildung 2-7. Projektion von **a)** $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]^{[101]}$ entlang der kristallographischen a -Achse zeigt die Strukturbeziehung mit Al_2Cu . Die VO_4 -Tetraeder sind in rot gezeigt und die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster in blau und grün. Die Ge-Atome sind in blau, die O-Atome in rot und die Cs-Atome in grau dargestellt. **b)** Struktur von $\text{Al}_2\text{Cu}^{[103]}$ entlang der kristallographischen c -Achse. Die Al-Atome sind in blau und grün und die Cu-Atome in rot dargestellt. **c)** VO_4 -Tetraeder umgeben von acht $[\text{Ge}_9]$ -Cluster. **d)** $[\text{Ge}_9]$ -Cluster mit vier nächsten VO_4 -Tetraedern. Die Cs-Atome sind **c** und **d** nicht dargestellt.

Durch elf in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ vorhandene Cs^+ -Kationen, sind die Tetraeder-Lücken entsprechend einer Al_2Cu vorliegenden Packung der Anionen noch nicht komplett besetzt. Sie bieten Platz für insgesamt 17 Kationen. Demzufolge könnten auch Übergangsmetalle mit einer höheren maximalen Oxidationszahl für entsprechende Synthesen in Frage kommen.^[101]

Betrachtet man die in der Struktur nebeneinander vorliegenden unterschiedlich großen Cluster: ein einfach überkapptes quadratisches Antiprisma und ein Tetraeder, als

kugelförmige Strukturen (**Abbildung 2-8**), so lässt sich der Platz, den sie einnehmen über den Radius ermittelt.

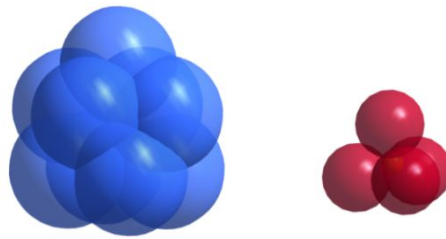


Abbildung 2-8. Die Cluster, Ge_9 und MO_4 , der Doppelsalze $A_{8+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$. Gezeigt sind die Ge- und O-Atome mit ihren van der Waals Radien.

Dazu werden der Abstand von W zu O, V zu O oder Nb zu O bzw. von der Mitte des $[\text{Ge}_9]$ -Clusters nach außen und der entsprechende van der Waals-Radius r_w der O- ($1,52 \text{ \AA}^{[104]}$) bzw. Ge-Atome ($2,11 \text{ \AA}^{[105]}$) zusammenaddiert. Der längste W-O-Abstand im WO_4 -Tetraeder von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ (150 K) beträgt $1,78 \text{ \AA}^{[100]}$, damit ergibt sich für den Radius ein Wert von $r = 1,78 \text{ \AA} + 1,52 \text{ \AA} = 3,30 \text{ \AA}$. Der Radius eines $[\text{Ge}_9]$ -Clusters ergibt sich durch den längsten Abstand vom Zentrum zum Ge-Atom über der quadratischen Grundfläche ($2,38 \text{ \AA}$ in $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[100]}$) und dem van der Waals Radius von Ge ($2,11 \text{ \AA}$) zu einem Wert von $4,49 \text{ \AA}$. Aus den so ermittelten Radien ergibt sich ein Verhältnis $r([\text{Ge}_9]\text{-Cluster}, 4,49 \text{ \AA})$ zu $r(\text{WO}_4\text{-Tetraeder}, 3,30 \text{ \AA})$ von 1,36. Ein Vergleich der Metallatomradien in Al_2Cu ergibt ein Verhältnis von $r(\text{Al}: 1,432 \text{ \AA}^{[1]})$ zu $r(\text{Cu}: 1,278 \text{ \AA}^{[1]})$ von 1,12. Demzufolge liegt das Verhältnis von $[\text{Ge}_9]$ -Cluster zu WO_4 -Tetraeder mit 1,36 über dem Verhältnis der Metallradien in Al_2Cu (1,12). Im Doppelsalz $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]^{[101]}$ (150 K) mit einem längsten V-O-Abstand von $1,73 \text{ \AA}$ ergibt sich für den VO_4 -Tetraeder ein Radius von $3,25 \text{ \AA}$ und für den $[\text{Ge}_9]$ -Cluster mit einem längsten Abstand vom Zentrum zu einem Ge-Atom von $2,40 \text{ \AA}$ ein Radius von $4,51 \text{ \AA}$. Für das Verhältnis von $r([\text{Ge}_9]\text{-Cluster})$ zu $r(\text{VO}_4\text{-Tetraeder})$ wird ein Wert von 1,38 erhalten. Dieser liegt ebenfalls über dem von Al_2Cu (1,12). Für die Doppelsalze $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[100]}$ und $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[101]}$ sollten sich ähnliche Werte für das Verhältnis von $[\text{Ge}_9]$ -Cluster zu WO_4 -Tetraeder wie in $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ ergeben. Auch wenn die Größe der einzelnen Strukturbausteine der DS nicht ganz in Übereinstimmung mit denen von Al_2Cu zu bringen sind, so zeigt deren Strukturbetrachtung (vgl. **Abbildung 2-7**), dass es sich um dem Al_2Cu -Strukturtyp entsprechende Verbindungen mit einer pseudo tetragonal innenzentrierten Einheitszelle handelt und eine gewisse Abweichung innerhalb der Größen der einzelnen Bausteine nicht zu einer Änderung davon führt.

Die Werte der Volumen der Doppelsalze sollten sich entsprechend dem 2:1 Verhältnis der [Ge₉]-Cluster zu den MO₄-Tetraedern aus zwei Teilen Zintl-Phase und einem Teil Alkalimetalloxometallat A_xMO₄ ergeben. Ein Vergleich des Volumens von K₁₀[Ge₉]₂[WO₄]^[100] (V = 3825,2 Å³, Z = 4) aus den Daten eines Einkristalls bei RT mit der Summe der Volumen der Einzelkomponenten, V(K₁₀[Ge₉]₂[WO₄]) = 8x V(K₄Ge₉)/Z + 4x V(K₂WO₄)/Z = 3772,6 Å³, zeigt ein größeres Volumen des Doppelsalzes. Die Zellparameter von K₄Ge₉ wurden aus einer Einkristallmessung bei 293 K^[50] bestimmt (**Anhang, Tabelle 8-1**, S. 247) und die Zellparameter von K₂WO₄^[106] bei RT mittels Rietveld-Analyse aus Röntgen-Pulverdiffraktogrammen.

Diese Tatsache, dass Doppelsalze ein größeres Volumen als die Volumina ihrer Randverbindungen zusammen gezählt, zeigen, wurde bereits von anderen Autoren festgehalten. So berichtete z.B. *V. Hlukhyi*^[100], dass V(K₁₀[Ge₉]₂[WO₄]) > 8x V(K₄Ge₉)/Z + 4x V(K₂WO₄)/Z oder V(Rb₁₀[Ge₉]₂[WO₄]) > 8x V(Rb₄Ge₉)/Z + 4x V(Rb₂WO₄)/Z und V(Rb₁₄[Si₆O₁₇][Ge₄]) > 4x V(Rb₁₀Si₆O₁₇)/Z + 4x V(Rb₄Ge₄)/Z.^[100] Auch *C. Hoch*^[49] berichtete für A₁₂E₁₇-Phasen, die auch als Doppelsalze aufgefasst werden können, von einer Abweichung von ein paar wenigen Prozent, jedoch ohne konkrete Angaben.

Eine weitere synthetisierte Verbindung Rb₁₀[Ge₉]₂[WO₄]^[100] weist ebenso ein größeres Volumen des Doppelsalzes im Vergleich mit der Summe der Volumina aus den Randverbindungen (V(Rb₁₀[Ge₉]₂[WO₄]) = 4128,8 Å³ > 8x V(Rb₄Ge₉)/Z + 4x V(Rb₂WO₄)/Z = 4109,38 Å³) auf. Bei den Doppelsalzen K₁₀[Ge₉]₂[WO₄] und Rb₁₀[Ge₉]₂[WO₄] wurden Zunahmen der Volumen der Doppelsalze im Vergleich mit der Summe der Einzelkomponenten um 1,4 und 0,5 % beobachtet.

Die Interpretation der Ergebnisse der Volumenbetrachtung des Doppelsalzes Cs₁₀[Ge₉]₂[WO₄] mit dem Volumen aus der Summe der Einzelkomponenten (V(Cs₁₀[Ge₉]₂[WO₄]) = 4368,74 Å³ > 8x V(Cs₄Ge₉)/Z + 4x V(Cs₂WO₄)/Z = 4429,7 Å³) gestaltet sich schwieriger aufgrund der unterschiedlichen Messtemperaturen.

So wurde Cs₄Ge₉^[13-14] bei 173 K gemessen und daraus die Zellparameter bestimmt und auch das Doppelsalz Cs₁₀[Ge₉]₂[WO₄]^[101] (150 K) bei niedrigeren Temperaturen, wohingegen die Werte der Zellparameter von Cs₂WO₄^[107] aus Pulvermessungen bei 25 °C stammen. Im Anhang sind die Zellparameter der Zintl-Phasen (**Tabelle 8-1**, S. 247) und die Zellparameter der eingesetzten Salzverbindungen (A_xMO₄) (**Tabelle 8-2**, S. 242) sowie die Art der Messung (Einkristall oder Pulver) und die jeweilige Messtemperatur, falls angegeben, aufgelistet.

Auch die oben beschriebenen $A_{12}E_{17}$ -Phasen können als Doppelsalze aufgefasst werden. Sie enthalten die beiden Cluster-Anionen $[E_9]^{4-}$ und $[E_4]^{4-}$ im Verhältnis 1:2 und lassen sich entsprechend ihrer Zusammensetzung als Doppelsalze, $A_4[E_9](A_4[E_4])_2$, formulieren (Beschreibung der Kristallstruktur von $K_{12}Si_{17}$, siehe **Abbildung 2-4**).^[49] Betrachtet man das Volumen der $A_{12}E_{17}$ -Zintl-Phasen^[49], im Vergleich mit den bekannten Phasen aus denen sie sich zusammensetzen, so ergibt sich für $K_{12}Ge_{17}$ ($V(K_{12}Ge_{17}) = 7502 \text{ \AA}^3 > 16x V(K_4Ge_4)/Z + 8x V(K_4Ge_9)/Z = 4178,6 \text{ \AA}^3 + 3258,5 \text{ \AA}^3 = 7437,1 \text{ \AA}^3$) und $K_{12}Sn_{17}$ ($V(K_{12}Sn_{17}) = 18292 \text{ \AA}^3 > 32x V(K_4Sn_4)/Z + 16x V(K_4Sn_9)/Z = 9709,8 \text{ \AA}^3 + 7812,8 \text{ \AA}^3 = 17522,6 \text{ \AA}^3$) eine Volumenzunahme von 0,9% ($K_{12}Ge_{17}$) bzw. 4,9% ($K_{12}Sn_{17}$) des Doppelsalzes im Vergleich mit der Summe der Randverbindungen. Die Zellparameter von K_4Sn_4 ^[33] und K_4Ge_4 ^[31] wurden aus Pulverdaten bei 295 K bzw. 296 K erhalten, die von K_4Sn_9 ^[49, 51] und K_4Ge_9 ^[50] aus Einkristallmessungen bei 293 K bestimmt, für die von $K_{12}Sn_{17}$ ^[48-49] sind weder Angaben zur Art der Messung noch zur Temperatur angegeben und für $K_{12}Ge_{17}$ ^[79] nur die Art der Messung (**Anhang, Tabelle 8-1**, S. 247). Auch wenn $K_{12}Ge_{17}$ und $K_{12}Sn_{17}$ nicht bei Raumtemperatur sondern einer niedrigeren Temperatur gemessen wurden, wäre das Volumen nach wie vor größer als die Summe, durch die Zunahme des Volumens mit steigender Temperatur.

2.3 Hierarchische Strukturbeziehung in Strukturen mit Tetrel-Polyanionen

Die Packung der Cluster in den binären Zintl-Phasen lässt sich von dichtesten Packungen in Metallen und einfachen intermetallischen Phasen ableiten.

Vorrangig betrachtet werden hier die Cluster-Packungen der A_4E_9 , A_4E_4 , $A_{12}E_{17}$ Zintl-Phasen ($A = K, Rb, Cs$; $E = Si, Ge, Sn$) und der $A_{8+x}[Ge_9]_2[MO_4]$ -Doppelsalze ($M = W, V$). Eine Übersicht über die verschiedenen Anionen-Packungen deren hierarchische Strukturbeziehungen und die Positionen der Kationen in den Packungsvarianten dieser Verbindungen zeigt **Tabelle 2-4**. Da sich die Cluster der betrachteten Verbindungen und die Atome der jeweiligen Strukturvarianten in mehreren Ebenen befinden, ist dies durch unterschiedliche Bindungsstrichstärken und unterschiedliche Farben der Cluster (vgl. Abbildungen in **Tabelle 2-4**) gekennzeichnet. Die Positionen der $[E_9]$ -Cluster sind in blau und grün, durch voneinander abweichende Positionen bzw. Schichten, die der $[E_4]$ -Cluster und der MO_4 -Tetraeder sind in rot dargestellt.

In den Zintl-Phasen $A_4\text{Ge}_9$ ^[50], $A_4\text{Ge}_4$ ^[31] und $A_4\text{Si}_4$ ^[49] ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) sowie in Rb_4Sn_9 ^[78] lässt sich die Packung der Cluster als Strukturvariante von Cr_3Si betrachten. Die Cr und Si Positionen werden von den Clustern besetzt, während die Kationen 2/3 der vorhandenen Tetraeder-Lücken (TL) besetzen.^[49-50] In K_4Sn_9 sind die Sn_9^{4-} -Anionen annähernd hexagonal dicht gepackt (*hcp* = hexagonal dichteste Packung) und die Kationen befinden sich in 2/3 der TL.^[49, 51] Die $A_4\text{Sn}_4$ -Verbindungen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) als Strukturvarianten des NaPb-Typs zeigen eine *bcc*-Packung (kubisch innenzentrierte Packung) der Sn_4^{4-} -Anionen mit den Kationen in 2/3 der TL.^[35] Die $A_{12}E_{17}$ -Phasen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $E = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) können als hierarchische Varianten der hexagonalen (MgZn_2) oder kubischen (MgCu_2) Laves-Phasen aufgefasst werden, in denen entsprechend ihrer Zusammensetzung aus den vier- und neunatomigen Clustern im Verhältnis 2:1, die $[E_9]$ -Cluster die Positionen der Magnesiumatome und die $[E_4]$ -Cluster die Positionen der Zink- bzw. Kupferatome einnehmen.^[49, 79] Die Alkalimetalle befinden sich in 12 der 17 TL.^[82] Die Packung der Cluster in den $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ - und $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ -Doppelsalzen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) lässt sich von Al_2Cu herleiten, in denen die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster die Position der Al-Atome und die MO_4 -Tetraeder die Positionen der Cu-Atome einnehmen. Die Alkalimetalle befinden sich in 10 oder 11, je nach Anzahl, in den durch die Anordnung resultierenden 17 TL.^[100-101]

In jeder Kugelpackung mit N Teilchen sind N Oktaeder-Lücken (OL) und zwei N TL enthalten.^[2] In den A_4E_9 -Verbindungen und auch A_4E_4 -Verbindungen sind dies pro Cluster vier Kationen die in den vorhandenen Lücken unterzubringen sind. Eine OL lässt sich nun auch auf vier verzerrt tetraedrische Raumbereiche unterteilen (**Abbildung 2-9**).

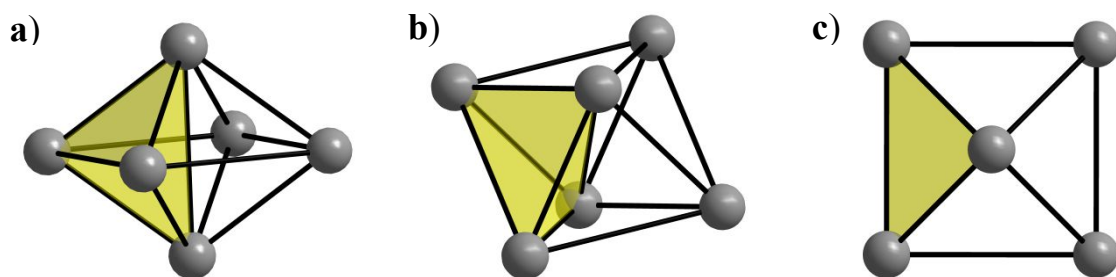
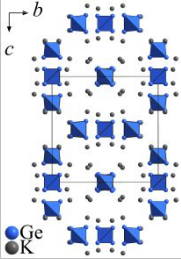
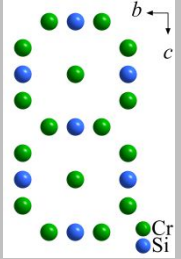
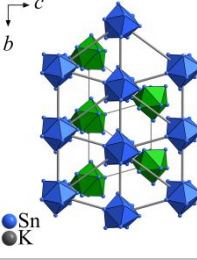
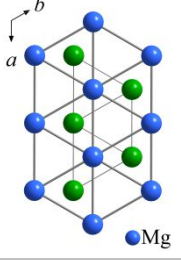
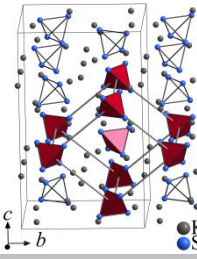
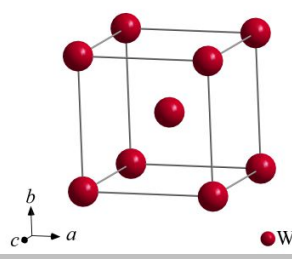
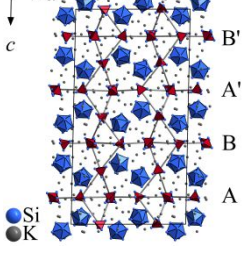
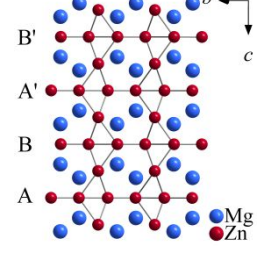
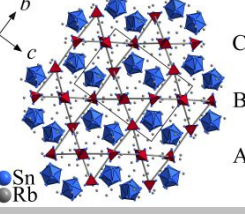
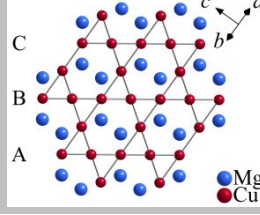
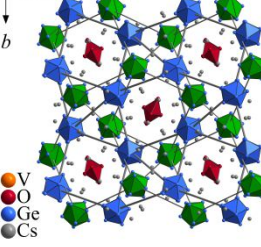
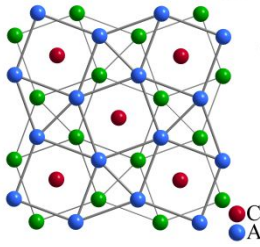


Abbildung 2-9. Aufteilung einer Oktaeder-Lücke in vier Tetraeder-Lücken. Als Beispiel dient eine Oktaeder-Lücke in W^{108} (kubisch innenzentrierte Packung). **a)** Seitenansicht, **b)** Schrägansicht und **c)** Draufsicht auf den Oktaeder. Einer der vier verzerrt tetraedrischen Raumbereiche ist in gelb dargestellt.

Demzufolge sind in diesen Verbindungen sechs TL pro Cluster vorhanden. Durch große Anionen können diese Raumbereiche mit mehr als einem Kation besetzt werden. Von den sechs Resultierenden sind in den A_4E_9 - und A_4E_4 -Verbindungen vier, 2/3 aller TL besetzt.

Tabelle 2-4. Übersicht über hierarchische Strukturbeziehungen in Strukturen mit Tetrel-Polyanionen (A_4E_9 , A_4E_4 , $A_{12}E_{17}$ Phasen ($A = K, Rb, Cs$; $E = Si, Ge, Sn$), Tetrelid-Oxometallat-Doppelsalze) und Angabe über die Positionen der Kationen in diesen.

Zintl-Phasen, DS	Kationen	Anionen	Strukturen mit Tetrel-Polyanionen	hierarchische Strukturen
$K_4Si_4, Rb_4Si_4,$ $Cs_4Si_4, K_4Ge_4,$ $Rb_4Ge_4, Cs_4Ge_4,$ $K_4Ge_9, Rb_4Ge_9,$ Cs_4Ge_9, Rb_4Sn_9 (Abbildung 2-2, Abbildung 2-3)	2/3 TL	$Cr_3Si^{[109]}$		
K_4Sn_9	2/3 TL	$hcp^{[110]}$ (Mg-Typ)		
$K_4Sn_4, Rb_4Sn_4,$ Cs_4Sn_4	2/3 TL	$bcc^{[108]}$ (W-Typ)		
$K_{12}Si_{17}, Rb_{12}Si_{17},$ $Cs_{12}Si_{17}$ $K_{12}Ge_{17}, Rb_{12}Ge_{17},$ $Cs_{12}Ge_{17}$ $\alpha-K_{12}Sn_{17}$ (Abbildung 2-4)	12/17 TL	$MgZn_2^{[111]}$		
$Rb_{12}Sn_{17}, Cs_{12}Sn_{17},$ $\beta-K_{12}Sn_{17}$	12/17 TL	$MgCu_2^{[111]}$		
$Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4],$ $Rb_{10}[Ge_9]_2[WO_4],$ $Cs_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ (Abbildung 2-7)	11/17 TL oder 10/17 TL	$Al_2Cu^{[103]}$		

Zur genaueren Betrachtung der verschiedenen Packungen werden in den jeweiligen Strukturvarianten Cr_3Si , MgCu_2 , MgZn_2 und Al_2Cu nicht nur die charakteristischen Strukturmerkmale sondern auch die Atomradien mit den Radien der einzelnen Cluster der Zintl-Phasen und der Doppelsalze miteinander verglichen. Betrachtet man die Cluster als Kugeln, lässt sich der Platz den sie einnehmen mittels Radius ermittelt. Dazu wird der Abstand vom Zentrum zum weites entfernten E -Atom innerhalb der $[E_4]$ - oder $[E_9]$ -Cluster ermittelt und mit dem entsprechenden van der Waals-Radius zusammen addiert. Die van der Waals Radien r_w der Si-, Ge-, Sn- und O-Atome betragen $2,10 \text{ \AA}^{[1, 105]}$, $2,11 \text{ \AA}^{[105]}$, $2,17 \text{ \AA}^{[105]}$ und $1,52 \text{ \AA}^{[104]}$.

Die Zintl-Phasen $A_4\text{Ge}_9$, $A_4\text{Ge}_4$, $A_4\text{Si}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und Rb_4Sn_9 zeigen eine hierarchische Strukturbeziehung zu $\text{Cr}_3\text{Si}^{[49-50]}$, die zu den A15-Verbindungen der Zusammensetzung A_3B gehört. In diesen Verbindungen besitzen die B-Atome (Si-Atome in Cr_3Si) eine kubisch innenzentrierte Anordnung und die A-Atome (Cr-Atome in Cr_3Si) befinden sich jeweils paarweise auf den Flächen einer kubischen Zelle. In den A15-Verbindungen ist der Wert aus $(\sqrt{5}/4)a$ gleich dem A-B-Abstand.^[112] Für $\text{Cr}_3\text{Si}^{[109]}$ berechnet ergibt sich mit $a = 4,56 \text{ \AA}$ der Cr-Si-Abstand zu $2,55 \text{ \AA}$ der in Übereinstimmung mit dem vorliegenden ist. Zudem liegt der Quotient von r_A durch r_B zwischen Werten von $0,906$ und $1,176$.^[112]

In diesen Zintl-Phasen müssten dann nach obiger Formel die Abstände zwischen den Clustern auf der Position der B-Atome und den nächsten Clustern auf Position A für z. B. $\text{Cs}_4\text{Ge}_9^{[13-14]}$ mit $a = 15,507 \text{ \AA}$ bei ungefähr $8,67 \text{ \AA}$ und für $\text{K}_4\text{Ge}_4^{[31]}$ mit $a = 12,784 \text{ \AA}$ bei $7,15 \text{ \AA}$ liegen. Vom Zentrum der Ge_4 -Tetraeder in K_4Ge_4 ergibt sich für Tetraeder auf Position B zu Tetraedern auf Position A ein Abstand von $7,15 \text{ \AA}$, der exakt mit dem berechneten übereinstimmt. Vom Zentrum der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster in $\text{Cs}_4\text{Ge}_9^{[13-14]}$ ergibt sich von Clustern auf Position B zu Clustern auf Position A ein Abstand zwischen $8,49$ und $8,99 \text{ \AA}$ bedingt durch die Form der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster als einfach überkappte quadratische Antiprismen und deren unterschiedliche Orientierung. Diese liegen aber nicht sehr weit entfernt vom berechneten Wert $((\sqrt{5}/4)a$ (mit $a = 15,507 \text{ \AA}$) $= 8,67 \text{ \AA}$). Der Quotient aus r_A durch r_B sollte zudem in den A_4E_4 und A_4E_9 -Verbindungen im Bereich zwischen $0,906$ und $1,176$ liegen, da es sich sowohl bei den A als auch B-Komponenten um die $[E_4]$ - oder $[E_9]$ -Cluster handelt weicht der Quotient aus $r(E_4)$ zu $r(E_4)$ bzw. $r(E_9)$ zu $r(E_9)$ nicht von 1 ab.

Der Abstand vom Zentrum zum weites entfernten Ge-Atom innerhalb der $[\text{Ge}_4]$ - oder $[\text{Ge}_9]$ -Cluster in $\text{K}_4\text{Ge}_4^{[31]}$ (Zentrum des Clusters – Ge: $1,57 \text{ \AA}$) und $\text{K}_4\text{Ge}_9^{[50]}$ (Zentrum des

Clusters – Ge: 2,37 Å) ergibt zusammenaddiert mit dem van der Waals Radius vom Ge-Atom ($r_w = 2,11 \text{ Å}$)^[105], Radien-Werte von $r(\text{Ge}_4) = 3,68 \text{ Å}$ und $r(\text{Ge}_9) = 4,48 \text{ Å}$. Damit sind die kürzesten Abstände zwischen den Clustern kleiner als der doppelte Radius.

Die Zintl-Phase, K_4Sn_9 ^[51], mit annähernd hexagonal dicht gepackten $[\text{Sn}_9]$ -Clustern, besitzt wie eine *hcp*-Packung^[2] eine ABAB-Schichtabfolge mit Abständen vom Zentrum eines Clusters zum Zentrum des nächsten Clusters von 8,35, 8,57 und 10,21 Å innerhalb der Schichten (A-A, B-B) und 8,94, 9,14, 10,9 und 13,43 Å zwischen den Schichten (A-B). Die bedingt durch die Symmetrie der $[\text{Sn}_9]$ -Cluster als einfach überkappte quadratische Antiprismen von den innerhalb und zwischen den Schichten gleichbleibenden Abständen einer *hcp*-Packung (vgl. Werte in Mg ^[110]: 3,21 Å (A-A, B-B), 3,20 Å (A-B)) abweichen. In K_4Sn_9 mit einem Abstand (2,77 Å) vom Zentrum eines $[\text{Sn}_9]$ -Clusters zum weitesten entfernten Sn-Atom im Cluster ergibt mit dem van der Waals-Radius (2,17 Å) zusammen addiert einen Radius von $r(\text{Sn}_9) = 4,94 \text{ Å}$. Der doppelte Radius (9,88 Å) ist damit größer als der kürzeste Abstand (8,35 Å) zwischen zwei $[\text{Sn}_9]$ -Clustern.

Die $A_4\text{Sn}_4$ -Verbindungen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) als Strukturvarianten des NaPb-Typs zeigen eine kubisch raumzentrierte Packung der $[\text{Sn}_4]^{4-}$ -Clusteranionen. Jeder $[\text{Sn}_4]$ -Cluster hat dabei acht nächste und sechs übernächste $[\text{Sn}_4]$ -Cluster als Nachbarn.^[2] Mit einem Radius von 3,98 Å und einem kleinsten Abstand der Cluster, Zentrum zu Zentrum, von 7,37 Å, ist der doppelte Radius größer als dieser Abstand.

Die $A_{12}E_{17}$ -Phasen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $E = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) lassen sich als hierarchische Strukturvarianten der hexagonalen, MgZn_2 -, und kubischen, MgCu_2 -Laves-Phase auffassen.^[49, 79] Ein wichtiges Merkmal für die Bildung von Laves-Phasen, Verbindungen der Zusammensetzung AB_2 , ist eine nicht allzu große Abweichung von einem Verhältnis der Atomradien beider Komponenten von 1,22.^[2, 113] Die A-B-Abstände sind zueinander identisch, ebenso die A-A als auch B-B-Abstände. Der Abstand zwischen A und B ist jedoch größer als die Hälfte der zusammenaddierten Abstände zwischen A-A und B-B und die B-B-Abstände sind kürzer als im dazugehörigen Metall. Eine ähnliche Gleichmäßigkeit der Abstände zwischen den A-Atomen gibt es nicht. Diese Struktureigenschaften zeigen, dass die B-Komponente in den Laves-Phasen somit die Struktur dominiert. Dies lässt sich auch bei der hexagonalen MgZn_2 und der kubischen MgCu_2 -Verbindung erkennen.^[113] Atome in elementarem Zn sind hexagonal dicht gepackt mit einem kürzesten Zn-Zn-Abstand von 2,66 Å^[110] und in elementarem Cu kubisch dicht gepackt mit kürzestem Cu-

Cu-Abstand von $2,55 \text{ \AA}^{[114]}$. Durch diese Abstände in den Metallen lässt sich vermutlich erklären wieso sich die Anionen in den $A_{12}\text{Si}_{17}$ und $A_{12}\text{Ge}_{17}$ Zintl-Phasen wie die Atome in MgZn_2 anordnen und die $A_{12}\text{Sn}_{17}$ Zintl-Phasen wie die Atome in MgCu_2 . In den $A_4\text{Ge}_4$ und $A_4\text{Si}_4$ -Phasen sind die Tetraeder weiter voneinander entfernt als in den $A_4\text{Sn}_4$ -Phasen. In diesen wird bereits durch den Abstand bestimmt welcher Strukturtyp vorliegt, somit dürfte auch hier dieser Abstand entscheidend sein.^[80]

Für die Verhältnisse der Radien der einzelnen Atome in den Laves-Phasen MgZn_2 und MgCu_2 wurden die Metallatomradien von Mg ($1,599 \text{ \AA}^{[1]}$), Zn ($1,335 \text{ \AA}^{[1]}$) und Cu ($1,278 \text{ \AA}^{[1]}$) verwendet. Hier ergibt sich in MgZn_2 ein Wert von $r(\text{Mg})$ zu $r(\text{Zn})$ von 1,20 und in MgCu_2 von $r(\text{Mg})$ zu $r(\text{Cu})$ von 1,25. Wird nun auch der jeweilige Radius der einzelnen Cluster ($[E_9]$ und $[E_4]$) zueinander verglichen zeigt sich am Beispiel von $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}^{[49]}$ ein Verhältnis von $r([\text{Si}_9]\text{-Cluster}) = 4,35 \text{ \AA}$ zu $r(\text{Si}_4\text{-Tetraeder}) = 3,61 \text{ \AA}$ von 1,21. Der Wert von $[E_9]$ zu $[E_4]$ stimmt somit mit dem Wert von 1,22 für ein optimales Verhältnis der Atomradien beider Komponenten in Laves-Phasen überein.

Doppelsalze des Typs $A_{8+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ zeigen eine hierarchische Strukturbeziehung zu Al_2Cu . Der Al_2Cu - oder C16-Strukturtyp zeichnet sich dadurch aus, dass das Verhältnis der Zellparameter c/a im Bereich von 0,74 bis 0,89 liegt, eine ideale Zusammensetzung von AB_2 ($A = \text{Cu}$, $B = \text{Al}$) besitzt und tetragonal raumzentriert mit vier Atomen pro Elementarzelle kristallisiert. Jedes A-Atom ist von acht B-Atomen und jedes B-Atom von vier nächsten A-Atomen umgeben. Die Abstände zwischen den A- und B-Atomen sind fast immer kürzer als die Summe der Metallatomradien beider Atomsorten ($d(\text{A-B}) < r(\text{A}) + r(\text{B})$). Die B-B-Abstände zeigen ungefähr die Werte des doppelten Metallatomradius ($d(\text{B-B}) \approx r(\text{B}) + r(\text{B})$) und die A-A-Abstände sind immer größer als der doppelte Metallatomradius ($d(\text{A-A}) > r(\text{A}) + r(\text{A})$).^[102] Für $\text{Al}_2\text{Cu}^{[103]}$ ergibt sich ein Verhältnis von $c/a = 4,874 \text{ \AA} / 6,064 \text{ \AA}$ von 0,80. Die kürzesten Al-Al, Al-Cu und Cu-Cu-Abstände in Al_2Cu betragen $2,72 \text{ \AA}$ (Al-Al), $2,59 \text{ \AA}$ (Al-Cu) und $2,44 \text{ \AA}$ (Cu-Cu).^[103] Mit den Metallatomradien $r(\text{Al}) = 1,432 \text{ \AA}^{[1]}$ und $r(\text{Cu}) = 1,278 \text{ \AA}^{[1]}$ ist der Abstand zwischen den A-A-Atomen geringer als der doppelte Metallatomradius von Cu ($2,56 \text{ \AA}$) und der Abstand zwischen den A- und B-Atomen kürzer als die Summe der Metallatomradien von Al und Cu ($2,71 \text{ \AA}$). Im Doppelsalz $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[100]}$, in der die $[\text{MO}_4]$ -Cluster die Positionen der Cu-Atome (A) und die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster die Position der Al-Atome (B) (vgl. **Kapitel 2.2.2**, S. 19) besetzen, sind die kürzesten W-W-Abstände mit $6,98 \text{ \AA}$ größer als der doppelte Radius der WO_4 -Tetraeder ($r(\text{WO}_4) = 3,30 \text{ \AA}$), was für eine Struktur mit C16-

Strukturtyp so auch zu erwarten ist. Die Abstände von der Mitte eines [Ge₉]-Clusters zur Mitte des nächsten [Ge₉]-Clusters (Cluster A zu Cluster B) mit 7,70 Å aber kleiner als der berechnete doppelte Radius eines [Ge₉]-Clusters ($r(\text{Ge}_9) = 4,48 \text{ \AA}$). Hier weicht dieser Abstand etwas von den anderen kleinsten Abständen zwischen den Clustern ab, die bei Werten zwischen 8,33 und 8,98 Å liegen. Mit Betrachtung dieser Werte entspräche der Abstand zwischen den Clustern in etwa dem des doppelten Radius ($d(\text{B-B}) \approx r(\text{B}) + r(\text{B})$). Im Doppelsalz Cs₁₁[Ge₉]₂[VO₄]^[101] hingegen sind die kürzesten V-V-Abstände mit 6,35 Å kleiner als der berechnete doppelte Radius des VO₄-Tetraeders ($r(\text{VO}_4) = 3,25 \text{ \AA}$) und die Abstände von der Mitte eines [Ge₉]-Clusters zur Mitte des nächstliegenden [Ge₉]-Clusters (Cluster A zu Cluster A) mit 6,89 Å deutlich kleiner als der doppelte Radius ($r(\text{Ge}_9) = 4,48 \text{ \AA}$). Aber auch hier ist zu beachten, dass die kürzesten Abstände zwischen den Cluster bei Werten zwischen 8,48 und 9,72 Å liegen und damit in etwa dem doppelten Radius entsprechen. Die kürzesten Abstände zwischen den unterschiedlichen Cluster liegen mit 6,16 Å in K₁₀[Ge₉]₂[WO₄]^[100] und mit 7,40 Å in Cs₁₁[Ge₉]₂[VO₄]^[101] unterhalb der Summe der Radien ($d(\text{A-B}) < r(\text{A}) + r(\text{B})$). Zu berücksichtigen sind bei den Abständen, die die [Ge₉]-Cluster miteinschließen, dass diese sich unterschiedlich orientieren und sich dadurch unterschiedliche Abstände ergeben. Durch ihre hierarchische Strukturbeziehung mit dem Al₂Cu-Strukturtyp^[102] ($a = 6,064 \text{ \AA}$, $c = 4,874 \text{ \AA}$) zeigen auch die Doppelsalze^[100-101] (Cs₁₁[Ge₉]₂[VO₄], A₁₀[Ge₉]₂[WO₄] ($A = \text{K, Rb, Cs}$)), in denen jeder MO₄-Tetraeder von acht [Ge₉]-Cluster in zwei Ebenen umgeben ist und jeder [Ge₉]-Cluster vier nächste MO₄-Tetraeder hat (vgl. **Abbildung 2-7**), mit pseudo tetragonalen innenzentrierten Einheitszellen $a = c^*$ und $b, c = a^*$ für das Verhältnis von c/a bzw. a^*/c^* Werte im Bereich von 0,74 bis 0,89 (Cs₁₁[Ge₉]₂[VO₄]: 0,79; K₁₀[Ge₉]₂[WO₄]: 0,80; Rb₁₀[Ge₉]₂[WO₄]: 0,80; Cs₁₀[Ge₉]₂[WO₄]: 0,81). Werte die in Übereinstimmung mit dem von Al₂Cu (0,80) und in Übereinstimmung mit Werten für einen C16-Strukturtyp sind.

Für einige Zintl-Phasen mit nur einem Clustertyp wurden zusätzlich die Radien ermittelt, um einen Eindruck zu bekommen welchen Raum diese einnehmen. Ein Vergleich der kürzesten Abstände zwischen den Cluster (Mitte zur Mitte) zeigen sich für K₄Ge₄^[31] (6,39 Å), K₄Sn₄^[33] (7,37 Å), K₄Ge₉^[50] (7,42 Å) und K₄Sn₉^[51] (8,35 Å), dass diese kleiner als der doppelte Radius ($r(\text{K}_4\text{Ge}_4) = 3,68 \text{ \AA}$; $r(\text{K}_4\text{Sn}_4) = 3,98 \text{ \AA}$; $r(\text{K}_4\text{Ge}_9) = 4,48 \text{ \AA}$; $r(\text{K}_4\text{Sn}_9) = 4,94 \text{ \AA}$) sind.

Die A₄Pb₄-Verbindungen^[36-37, 80] ($A = \text{Na, K, Rb, Cs}$) gehören wie die A₄Sn₄-Verbindungen ($A = \text{K, Rb, Cs}$) zum NaPb-Typ^[80] mit einer bcc-Packung der Pb₄⁴⁻-Anionen^[49], den

Kationen in $2/3$ der Tetraeder-Lücken und ebenfalls kleineren Abständen zwischen den Clustern als in den $A_4\text{Ge}_4$ und $A_4\text{Si}_4$ -Phasen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Der kürzeste Pb-Pb-Abstand, Eckatom zu Eckatom, zwischen den Cluster liegt in K_4Pb_4 bei $4,15 \text{ \AA}$ ^[80]. In den Plumbiden K_4Pb_9 , Rb_4Pb_9 und Cs_4Pb_9 sind die Cluster wie in K_4Sn_9 annähernd hexagonal angeordnet.^[49] Die kürzesten Abstände zwischen den Clustern liegen für K_4Pb_9 bei $3,67 \text{ \AA}$ ^[63] und für Cs_4Pb_9 bei $3,77 \text{ \AA}$ ^[52]. Jedoch sind in K_4Pb_9 ^[63] zwei unterschiedliche Geometrien der Cluster vorzufinden, das einfach überkappte quadratische Antiprisma und das gestreckte dreifach überkappte trigonale Prisma.

In den Alkalimetallfulleriden ($C = \text{Element der Gruppe 14}$) liegen andere Packungsanordnungen der Fulleride vor als in den Zintl-Phasen. Die $A_3\text{C}_{60}$ ^[65], $A_4\text{C}_{60}$ ^[67] und $A_6\text{C}_{60}$ Alkalimetallfulleride zeigen eine kubisch flächenzentrierte (*fcc*), tetragonal innen-zentrierte (*bct*) oder kubisch innenzentrierte (*bcc*) Packung der C_{60}^{x-} -Anionen.^[68-69] Kristallines C_{60} besitzt eine kubisch-dichteste Packung der C_{60} -Moleküle.^[65, 115-116] Die Kationen befinden sich in den $A_3\text{C}_{60}$ -Verbindungen in Tetraeder- und Oktaeder-Lücken^[65] in den $A_4\text{C}_{60}$ in $2/3$ der Tetraeder-Lücken^[68] und in den $A_6\text{C}_{60}$ -Verbindungen sind alle Tetraeder-Lücken besetzt^[68]. Bei den gemischten $A_3\text{C}_{60}$ -Verbindungen (z. B. $\text{KRb}_2\text{C}_{60}$, $\text{CsK}_2\text{C}_{60}$, $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$) befindet sich das größere der Kationen in den Oktaeder- und das kleinere in den Tetraeder-Lücken.^[66, 69]

Durch die Reaktion von C_{60} mit Alkalimetallen zu $A_3\text{C}_{60}$ ändert sich die Packung nicht. Erst mit mehr Alkalimetall ändert sich die Packung von kubisch flächenzentriert (C_{60} , $A_3\text{C}_{60}$) über tetragonal raumzentriert ($A_4\text{C}_{60}$) zu kubisch raumzentriert ($A_6\text{C}_{60}$). Umso mehr die Struktur der Oktaeder der vorhandenen Oktaeder-Lücken gestaucht ist, umso vollständiger sind die vier Tetraeder-Lücken, in die der Oktaeder sich aufteilen lässt, besetzt. Durch ein Verhältnis der Seitenlänge a (Dimension der Elementarzelle) zur halben Diagonalen d , mit einem Wert nahe eins, resultieren regelmäßiger tetraedrisch gebaute Tetraeder. Das Verhältnis von a zu d in *fcc*^[114] (Cu-Typ) hat mit $3,615 \text{ \AA} / 2,556 \text{ \AA}$ einen Wert von 1,41 und besitzt damit stark verzerrte tetraedrische Lücken. In *bcc*^[108] (W-Typ) beträgt das Verhältnis von a zu d mit $3,165 \text{ \AA} / 2,741 \text{ \AA} = 1,15$ (**Abbildung 2-10**). Umso weniger verzerrt die Tetraeder-Lücken sind umso vollständiger lassen sie sich besetzen. Ein Fall mit deutlich gestauchten Oktaeder-Lücken und der vollständigen Besetzung aller Tetraeder-Lücken ist in den Alkalimetallfulleriden $A_6\text{C}_{60}$ vorzufinden.^[68]

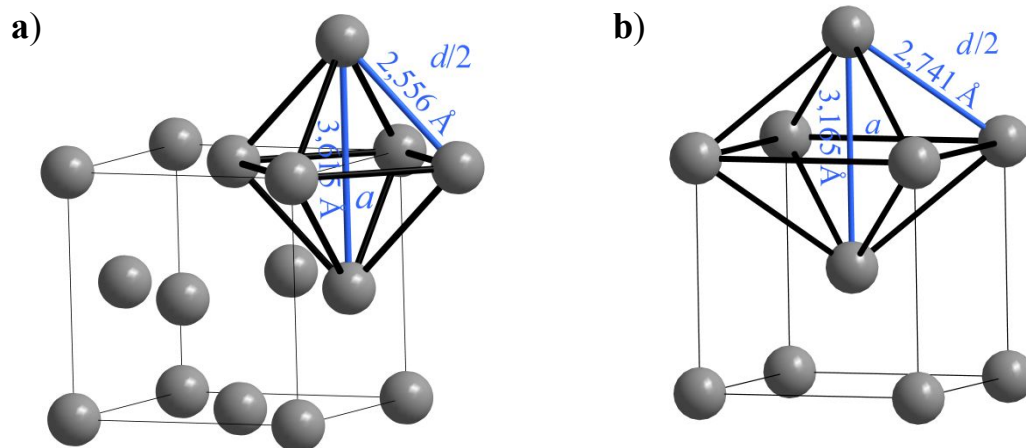


Abbildung 2-10. Oktaeder-Lücke in der **a)** kubisch dichtesten (*fcc*, Cu-Typ)^[114] und **b)** kubisch innenzentrierten (*bcc*, W-Typ)^[108] Kugelpackung mit in blau markierter Seitenlänge a und halber Diagonalen d der EZ. Die Cu- und W-Atome sind in grau dargestellt.

2.4 Oxo-Metallat-Verbindungen

2.4.1 Alkalimetalloxometallate A_xMO_4 der schwereren Alkalimetalle K, Rb, Cs

In Salzen können als Anionen auch Oxometallate der Übergangsmetalle oder Oxo-Anionen der Nichtmetalle auftreten. Bekannte A_xMO_4 -Verbindungen der höheren Alkalimetalle Kalium, Rubidium und Cäsium enthalten isolierte, tetraedrisch gebaute MO_4^{x-} -Anionen (**Abbildung 2-11** bis **Abbildung 2-13**).^[1-2]

Die Raumgruppen und Zellparameter der RT-Phasen der in dieser Arbeit verwendeten Salze bzw. gewählten Randverbindungen sind im **Anhang** in **Tabelle 8-2** (S. 249) zu finden. Eine Übersicht über die Strukturtypen einiger Oxo-Verbindungen zeigt **Tabelle 2-5**.

Tabelle 2-5. Übersicht über einige Oxo-Verbindungen und deren Strukturtyp.

	Alkalimetalloxometallate A_xMO_4 ($A = K, Rb, Cs; M = V, Cr, Mo, W, Mn, Re, P, S$)	Strukturtyp
A_3MO_4	$K_3VO_4^{[117]}$	K_3VO_4 (Abbildung 2-11)
A_2MO_4	$K_3PO_4^{[118]}, Rb_3PO_4^{[119]}, Cs_3PO_4^{[119]}$ $K_2SO_4^{[120]}, Rb_2SO_4^{[121]}, Cs_2SO_4^{[121]}$ $K_2CrO_4^{[122]}, Rb_2CrO_4^{[123]}, Cs_2CrO_4^{[123]}$ $Cs_2MoO_4^{[124]}, Cs_2WO_4^{[107]}$	K_3NO_4 β - K_2SO_4 (Abbildung 2-12 a)
	$K_2MoO_4^{[125]}, Rb_2MoO_4^{[107]}$ $K_2WO_4^{[126]}, Rb_2WO_4^{[127]}$	K_2MoO_4 (Abbildung 2-13)
AMO_4	$KMnO_4^{[128]}, RbMnO_4^{[128]}, CsMnO_4^{[128]}$ $RbReO_4^{[129]}, KReO_4^{[130]}$ $CsReO_4^{[131]}$	$BaSO_4$ $CaWO_4$ $CsIO_4^{[132]}$

Für A_3MO_4 -Verbindungen ($A = K, Rb, Cs$), in denen M ein Metall oder Nichtmetall ist und die isolierte MO_4^{3-} -Gruppen enthalten, sind Vandate(+5), Arsenate(+5), Manganate(+5) und Phosphate(+5) bekannt.^[1, 117-119, 133]

Kaliumorthovanadat, K_3VO_4 , kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}2m$ (Nr. 121) mit einer kubisch innenzentrierten (bcc) Anordnung der VO_4^{3-} -Anionen (vgl. **Abbildung 2-11**)^[117].

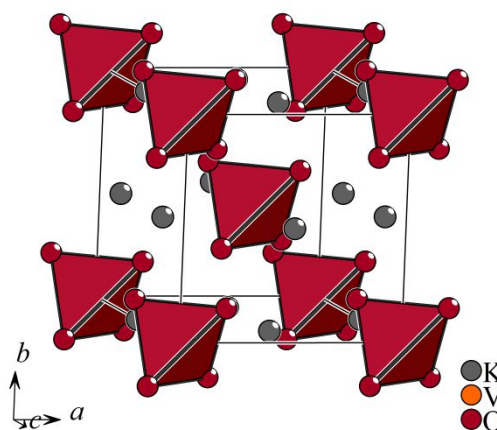


Abbildung 2-11. Erweiterte Elementarzelle von $K_3VO_4^{[117]}$. Die VO_4 -Tetraeder sind in rot dargestellt.

Die Alkalimetallphosphate K_3PO_4 , Rb_3PO_4 und Cs_3PO_4 kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) im $K_3NO_4^{[134]}$ -Strukturtyp. Sie zeigen ihrem Strukturtyp entsprechend, eine annähernd kubisch flächenzentrierte Anordnung der PO_4^{3-} -Anionen. Entlang der kristallographischen c -Achse lässt sich die Struktur aus Blöcken von

AO_6 -Oktaedern und PO_4 -Tetraedern mit dazwischen liegenden Schichten aus Kalium beschreiben.^[118-119]

Viele bekannte Niobat- ($LiNbO_3$ ^[135], $BiNbO_4$ ^[136], $SbNbO_4$ ^[137]) und Tantalat-Verbindungen ($MTaO_4$ ($M = La - Nd, Sm - Lu$))^[138] enthalten über Ecken oder Kanten miteinander verknüpfte Oktaeder. Verbindungen in denen Tantal und Niob tetraedrisch von Sauerstoff umgeben sind, sind selten. Isolierte NbO_4 -Tetraeder sind in einigen Seltenerdniobaten zu finden, z.B. $LaNbO_4$, $SmNbO_4$, $YbNbO_4$ und $YNbO_4$.^[139] Isolierte aber verzerrte TaO_4 -Tetraeder sind in $YTaO_4$ ^[140] und $GdTaO_4$ ^[141] mit Fergusonit-Struktur enthalten. Laut *Meyer et al.*^[142] sollen die Verbindungen A_3NbO_4 und A_3TaO_4 ($A = K, Rb, Cs$) deren Zellparameter mittels Pulveraufnahmen bestimmt wurden, Kristallstrukturlösungen aber bisher nicht bekannt sind, mit großen $M-M$ -Abständen kristallisieren und dadurch mit isolierten MO_4 -Gruppen vorliegen.

Eine große Anzahl an A_2MO_4 -Verbindungen sind isostrukturell zu $\beta-K_2SO_4$ (**Abbildung 2-12 a**) und kristallisieren bei RT wie $\beta-K_2SO_4$ ^[120] ($Z = 4$, $a = 5,770 \text{ \AA}$, $b = 10,071 \text{ \AA}$, $c = 7,478 \text{ \AA}$) in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62).

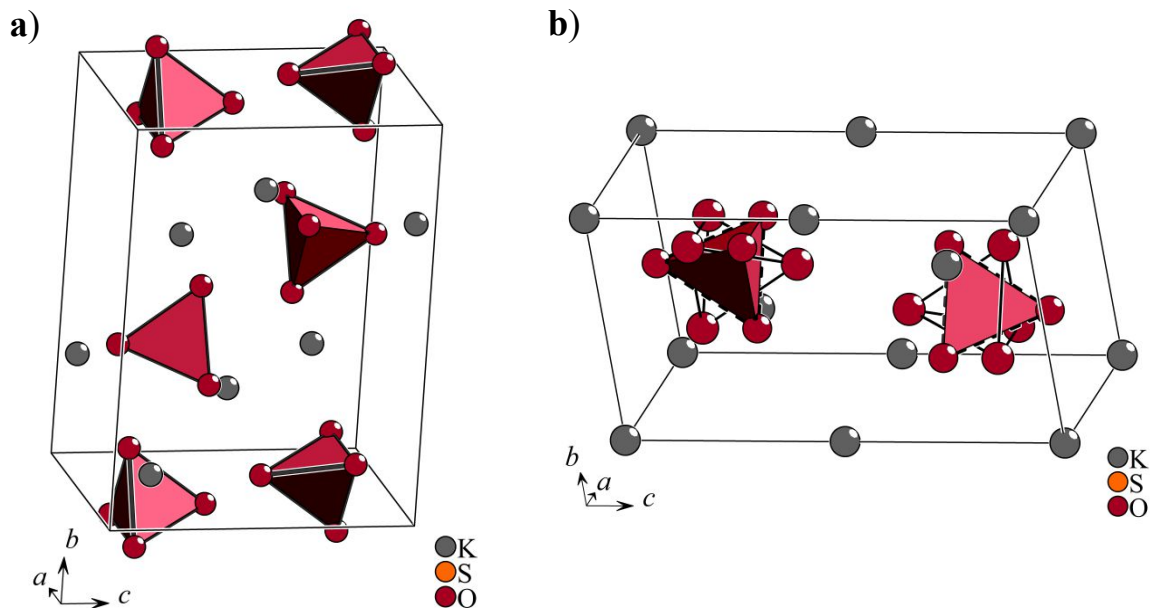


Abbildung 2-12. Erweiterte Elementarzellen von a) $\beta-K_2SO_4$ ^[120] und b) $\alpha-K_2SO_4$ ^[143]. Die SO_4 -Tetraeder sind in rot dargestellt.

Zu diesen Verbindungen zählen unter anderen die Sulfate und Chromate von Kalium, Rubidium und Cäsium, Cs_2MoO_4 und Cs_2WO_4 .^[120-121, 123, 144] Die SO_4^{2-} -Anionen in $\beta-K_2SO_4$ sind von 11 Kationen umgeben, besitzen eine kristallographisch bedingte Spiegelebene m . Entlang der kristallographischen c -Achse lässt sich eine abwechselnde

Ausrichtung der SO_4^{2-} -Anionen nach oben und unten erkennen.^[143] Bei 587 °C wechselt $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ in die Hochtemperaturphase (HT) $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$,^[121] die in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Nr. 194) mit $a = b = 5,947 \text{ \AA}$, $c = 8,375 \text{ \AA}$ und $Z = 2$ kristallisiert.^[143]

Neben einer RT-Phase, die isostrukturell mit der von $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ ist, besitzen viele der $A_2\text{MO}_4$ -Verbindungen, K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , K_2CrO_4 , K_2MoO_4 , K_2WO_4 , Rb_2MoO_4 , Rb_2WO_4 , Cs_2MoO_4 und Cs_2WO_4 eine HT-Form die isomorph mit $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ (**Abbildung 2-12 b**) ist.^[144-146]

Die SO_4^{2-} -Anionen in $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ sind fehlgeordnet. Durch eine statistische Verteilung mehrerer O-Atome resultieren äquivalente SO_4 -Tetraeder mit zwei unterschiedlichen Orientierungen. Ein S-Atom ist von acht O-Atomen umgeben und sitzt im Zentrum dieser Tetraeder. Entlang der kristallographischen c -Achse zeigen die Spitzen benachbarter Tetraeder einmal nach oben und einmal nach unten. In **Abbildung 2-12 b** sind die durch Fehlordnung resultierenden äquivalenten SO_4 -Tetraeder durch unterschiedliche Breiten und Fragmentierung der eingezeichneten Bindungen gekennzeichnet.^[143]

K_2MoO_4 , K_2WO_4 , Rb_2MoO_4 und Rb_2WO_4 kristallisieren bei RT im monoklinen $\beta\text{-K}_2\text{MoO}_4$ -Typ (**Abbildung 2-13**).^[125-126, 145]

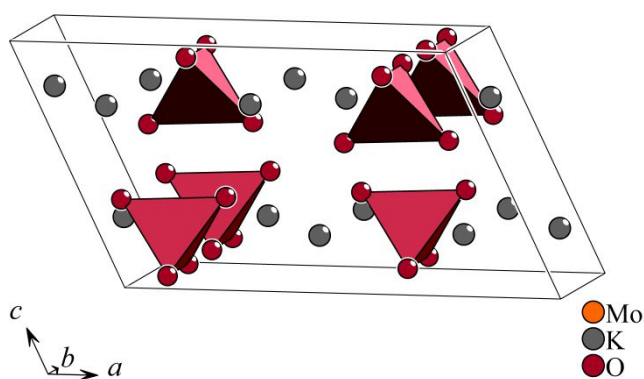


Abbildung 2-13. Erweiterte Elementarzelle von K_2MoO_4 ^[125]. Die MoO_4 -Tetraeder sind in rot dargestellt.

K_2MoO_4 kristallisiert bei RT in der monoklinen Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12). Entlang der kristallographischen c -Achse zeigen die MoO_4 -Tetraeder eine wiederkehrende Schichtabfolge mit gleicher Orientierung der nahezu regelmäßig gebauten Tetraeder einer Schicht.^[125]

$A_2\text{MO}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$; $M = \text{Mo}, \text{W}$) zeigen erst bei höheren Temperaturen eine Phasenumwandlung zum $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ - und weiter zum $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ (Rb_2MoO_4 und Rb_2WO_4) bzw. über eine inkommensurable Zwischenphase (K_2MoO_4 und K_2WO_4).^[144-145]

Durch das Verhältnis des Ionenradius von A zum Mittelwert der M -O-Bindungslänge lässt sich einschätzen, ob eine Phasenumwandlung vom β - K_2SO_4 -Typ zum α - K_2SO_4 -Typ statt findet (Bsp. A_2SO_4 , A_2CrO_4 ($A = K, Rb, Cs$) und Cs_2MoO_4) oder ob eine weitere inkommensurable Zwischenphase zwischen β - K_2MoO_4 und α - K_2SO_4 (Bsp. K_2WO_4 und K_2MoO_4)^[145] vorliegt. Liegt das Verhältnis zwischen 1,30 und 0,93 findet die Phasenumwandlung direkt von β - K_2SO_4 zu α - K_2SO_4 statt. Mit einem Wert des Verhältnisses unterhalb von 0,93 entsteht die inkommensurable Zwischenphase.^[127]

Für AMO_4 -Verbindungen ($A = K, Rb, Cs$), in denen M ein Metallatom ist, sind die Permanganate, Pertechnetate, Perrhenate und Perruthenate bekannt.^[128] Die Permanganate $AMnO_4$ ($A = K, Rb, Cs$) kristallisieren im Baryt-Typ ($BaSO_4$) in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62), in diesen ist Mangan tetraedrisch von Sauerstoff umgeben und die Alkalimetalle besitzen eine Koordinationszahl (KZ) von 12.^[128] $RbReO_4$ und $KReO_4$ kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ (Nr. 88) im Scheelit-Typ ($CaWO_4$).^[129-130, 147] $CsReO_4$, β - $CsReO_4$ ^[131], kristallisiert bei RT in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) im $CsIO_4$ -Strukturtyp und wechselt zwischen 135 und 182 °C^[147] reversibel in die HT-Phase α - $CsReO_4$ ^[147], die in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/amd$ (Nr. 141) kristallisiert. Die Kristallstrukturen von α - $CsReO_4$, β - $CsReO_4$ und $RbReO_4$ unterscheiden sich nur in der Orientierung der ReO_4 -Tetraeder und der KZ der Alkalimetallkationen: 12 in $I4_1/amd$, 10 in $Pnma$ und 8 in $I4_1/a$.^[147]

Die Schmelzpunkte der Alkalimetalloxometallate A_xMO_4 ($A = K, Rb, Cs$; $M = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, P, S$) mit den Übergangsmetallen und Nichtmetallen in ihren höchsten Oxidationsstufen reichen von 550 °C ($KReO_4$) über 919 °C (K_2MoO_4), 956 °C (Cs_2MoO_4), 975 °C (K_2CrO_4), 1010 °C (Cs_2SO_4), 1023 °C (K_2WO_4), 1050 °C (Rb_2SO_4), 1069 °C (K_2SO_4) bis hin zu Temperaturen von 1340 °C (K_3PO_4).^[126, 148-155] Die Verbindungen werden durch Reaktion aus den Elementen^[156], durch Reaktion von Oxiden miteinander (z. B. Cs_2O und MoO_3 ^[156], KO_2 und P_4O_{10} ^[157], AO_2 und V_2O_5 ^[142] ($A = K, Rb, Cs$)), von Oxiden mit Laugen (z. B. $CsOH$ mit MoO_3 ^[156]), von Oxiden im Überschuss Alkalimetall^[158] oder mit Alkalimetallcarbonaten (z. B. K_2CO_3 mit Nb_2O_5 ^[159]), durch Neutralisieren der entsprechenden Säuren mit Alkalimetallcarbonaten (z. B. Neutralisation von $HReO_4$ mit Rb_2CO_3 ^[129] oder Cs_2CO_3 ^[131]) oder auch durch Austauschreaktionen (z. B. $RbMnO_4$ oder $CsMnO_4$ aus $KMnO_4$ mit $CsCl$ oder $RbBr$ ^[128]), hergestellt.

Die Anwendungen der jeweiligen A_xMO_4 -Salze bzw. der MO_4 -Metallatgruppen in verschiedensten Verbindungen oder deren Oxide erstrecken sich vom Gebiet der Optik^[135],

¹⁶⁰⁻¹⁶⁶, über die Katalyse^[167-169], hin zu Pigmenten^[1], Zusatzstoffen in Wasch- und Lebensmitteln^[1], als Düngemittel^[1-2, 170], als Korrosionsschutzmittel^[1], als Oxidationsmittel^[2], zur Abwasservorbehandlung^[1], bildgebenden Verfahren in der Medizin^[171] und vielen weiteren Bereichen. Einige halbleitende Übergangsmetalloxide eignen sich durch ihre optischen Eigenschaften insbesondere als Modulatoren, Sensoren, Laser-Materialien, in der Optoelektronik, der Schnittstelle zwischen Halbleiterelektronik und Optik, und für photorefraktive Anwendungen.^[160-163, 165] Perrhenat als auch Niob enthaltende Verbindungen eignen sich für Anwendungen in der Katalyse.^[167-169] Der Zusatz von Nioboxid erhöht dabei die Aktivität und verlängert die Lebensdauer bekannter Katalysatoren.^[168-169] Die Verbindung Yttrium-Niob-Tantalat wird in der medizinischen Röntgenographie benutzt, aufgrund der Emission von blauem Licht, dass auf die Gegenwart von TaO₄ und NbO₄-Gruppen zurückzuführen ist.^[171] Chromat als Chromgelb (PbCrO₄) und Bleichromat, -molybdat und -sulfat als Gemisch in Molybdatorange oder Molybdatrot (Pb(Cr,Mo,S)O₄) eignen sich wegen ihrer ausgezeichneten Farbtöne, ihrem hohen Deckvermögen, ihrer Lichtechtheit, sowie Wetterbeständigkeit als Pigmente in Lacken und Kunststoffen.^[1]

2.4.2 Polyoxometallate

Bei den so genannten POM-Verbindungen (Polyoxometallate) handelt es sich um anionische Metall-Sauerstoff-Cluster der frühen Übergangsmetalle, welche sich in zwei Gruppen einteilen lassen.^[172] Die Heteropolyanionen lassen sich durch die Formel $[X_nM_pO_q]^{z-}$ mit $n < p$ beschreiben, wobei es sich bei dem Heteroatom X um ein Metall aus den verschiedensten Gruppen innerhalb des PSEs und bei M um ein Übergangsmetall handelt. Isopolyanionen dagegen enthalten nur Übergangsmetalle und lassen sich durch die allgemeine Formel $[M_pO_q]^{z-}$ beschreiben.^[173-175] Die Oxoanionen von Mo und W zählen zu den wichtigsten Bausteinen in POM-Verbindungen. Allerdings lassen sich auch andere Übergangsmetalle wie V, Nb, Ta, Tc, Re, Ru, Os, Ti, Cr finden, sind aber eher selten vertreten.^[174, 176-179] Alle Übergangsmetalle liegen dabei in hohen Oxidationszuständen mit d⁰ oder d¹ Konfiguration vor.^[174-175]

Zu einer der ersten Verbindungen mit Metall-Sauerstoff-Clustern zählt das, von Berzelius Anfang des 19. Jahrhunderts synthetisierte, gelbe Ammonium-12-molybdophosphat, $[\text{NH}_4]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$.^[180] Auch heute wird die Reaktion zum gelben Ammonium-12-

molybdophosphat zum Nachweis von Phosphat verwendet.^[181] Durch immer neuere, bessere und genauere Messmethoden sowie neuen synthetischen Ansätzen kommt es seit den 70er Jahren zu einem stetigen Anstieg an neuen Publikationen und Patenten in diesem Gebiet.^[182-185] Jährlich kommt es zu einem zahlreichen Erscheinen neuer Publikationen, ohne Einbezug der Patente selbst, die sich ganz oder zumindest teilweise mit den Aspekten der POMs befassen.^[184] Darunter werden auch immer wieder neue Anwendungsmöglichkeiten für POM-Verbindungen beschrieben. Anwendung finden POMs in der Katalyse, Photokatalyse, Analytik, Medizin, Biologie, Photochemie, Elektrochemie, im Korrosionsschutz, als Molekulare Magnete, als Elektronen- und Protonenleiter.^[174, 177-178, 182, 184, 186-188] Die große Anzahl an Anwendungsmöglichkeiten ergibt sich durch die Vielfalt an Zusammensetzungen und Formen. Viele Elemente des PSE können eingebaut oder ausgetauscht werden. Dabei reichen ihre Größen von kleinen Molekülen bis hin zu Größenordnungen im Nano-Bereich.^[189] Nachgewiesen sind bisher Strukturen mit zwei bis über 150 Metallzentren.^[173, 186] POM-Verbindungen sind löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln.^[190] Bei den Säuren, den Heteropolysäuren, handelt es sich um welche die starke Brønsted Säuren darstellen.^[174] Sie können Elektronen, Protonen und Sauerstoff speichern, Elektronen schrittweise wieder abgeben ohne sich zu zersetzen^[174], besitzen eine beachtliche Oberflächenchemie^[182] und können in Fällen, in denen es sich beim Zentralmetall um ein Übergangsmetall handelt mehrere Oxidationszustände annehmen^[191]. Sie können weitreichend und umfassend modifiziert werden, durch Entfernen von Atomen, Gruppen oder mehreren Teilen und Anlagern verschiedenster Gruppen. Durch Entfernen einer MO_q -Gruppe, bleibt eine Ecke unbesetzt, die mit anderen Gruppen gefüllt werden kann oder über die zwei derartig reduzierte Strukturen miteinander verbunden werden können.^[177-178, 192] Zum Füllen dieser entstehenden Lücken eignen sich unter anderen auch organische Gruppen wie Nitrido- und Organosilyl-Gruppen sowie Imido-Derivate, die auch direkt am Polyoxometallatanion angelagert werden könnten.^[189]

Allgemein werden POMs durch Kondensationsreaktionen in wässrigen Medien durch Ansäuern von Metallat-Lösungen hergestellt. Hierbei spielt der pH-Wert eine entscheidende Rolle, da die Reaktion zum Teil nur in einem engen pH-Bereich stattfindet. Wird eine derartige Kondensationsreaktion nun in Anwesenheit eines Heteroatoms durchgeführt, so führt es dazu, dass jenes in die sich bildenden Metallatgerüste eingebaut

wird.^[174, 177-178, 184] Beispielsweise bildet sich in sauren Wolframat-Lösungen mit Phosphorsäure, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, und mit Kieselsäure, $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.^[1]

Es gibt verschiedene Klassen an Heteropolyanionen, die sich je nach Zusammensetzung des Heteroatoms (X) und Metalles (M) einordnen lassen. Dabei können Verbindungen mit den Verhältnissen $X:M$ 1:12 ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{z-}$), oder 2:18 ($\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{z-}$), wobei hier das Heteroatom als Zentralatom tetraedrisch von Sauerstoff umgeben ist, entstehen. Des Weiteren können sich Verbindungen im Verhältnis 1:6 ($\text{XM}_6\text{O}_{24}^{z-}$) und 1:9 ($\text{XM}_9\text{O}_{32}^{z-}$) bilden, wobei hier das Heteroatom oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ist.^[2] Beim zentralen Cluster XO_n kann es sich nicht nur um einen Tetraeder oder Oktaeder handeln, auch Ikosaeder oder quadratische Antiprismen sind bekannt.^[1, 177-178] Aufgebaut sind die Cluster aus ecken-, kanten- oder eher seltener vorzufindenden flächenverknüpften MO_q -Gruppen ($q = 4 - 7$).^[173, 177-178, 184]

Keggin-Anionen, $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{z-}$, mit einem Verhältnis von Heteroatom zu Metall von 1:12 stellen eine große Gruppe an Heteropolyanionen dar. Benannt sind die Keggin-Anionen nach J. F. Keggin, der als erster 1933 die Struktur eines POMs, der Heteropolysäure $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ anhand von Röntgenpulverdaten beschrieb.^[193-194] Aufgebaut ist deren Struktur, die insgesamt 40 dicht-gepackte Sauerstoffatome enthält, aus einem zentralen Tetraeder der von kanten- und eckenverknüpften Oktaedern umgeben ist (**Abbildung 2-14**).^[173, 185]

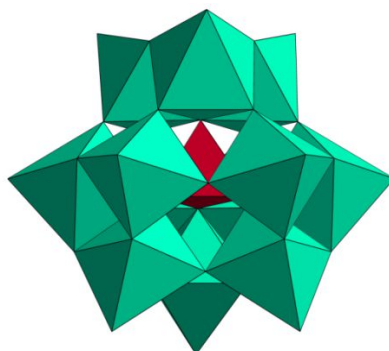


Abbildung 2-14. Struktur eines Keggin-Clusters aus MO_6 -Oktaedern (türkis) und einem XO_4 -Tetraeder (rot) im Zentrum.^[193]

Das Polyanion, $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{z-}$, besteht aus 12 MO_6 -Einheiten, die sich über Kantenverknüpfungen zu M_3O_{13} -Einheiten zusammenlagern und diese wiederum über Eckenverknüpfungen zum entsprechenden Cluster. Die vier dreier Gruppen (M_3O_{13}) umschließen somit einen Hohlraum in dessen Mitte ein XO_4 -Tetraeder sitzt.^[175, 195] Die Sauerstoffatome lassen sich in vier Gruppen einteilen, die innen liegenden (gebunden an X

und M), die zwischen und die innerhalb der M_3O_{13} -Einheiten sowie die sich an den Ecken des Clusters befindenden. Ebenso sind vier Arten an Bindungen innerhalb des Polyanions zu finden, 12 quasilineare $M-O-M$ -Bindungen, 12 gewinkelte $M-O-M$ -Bindungen, vier $X-O-M$ -Bindungen, und 12 $M-O$ -Doppelbindungen.^[174] Bei M handelt es sich meistens um W, Mo oder V und bei X um B, Ge, Si, P, As oder auch Fe, Co, Cu, Al.^[173, 179] Bei diesen Verbindungen ist das Heteroatom wichtig für die Stabilität des Polyanions, $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$. Mit kleinen Atomen wie P(+5), Si(+4), B(+3) oder As(+5) ist das Gitter besser stabilisiert, während bei den Übergangsmetallen wiederum die Stabilität von der Stärke der Metall-Sauerstoff-Bindungen abhängt.^[196-197]

Die Keggin-Verbindung $K_3PW_{12}O_{40}$ kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Pn\bar{3}m$ (Nr.224) mit $a = 11,6020(2)\text{Å}$, $V = 1561,70(8)\text{Å}^3$ und zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle (**Abbildung 2-15**). Die die $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ -Polyanionen umgebenden K^+ -Kationen befinden sich in Oktaeder-Lücken. Die Struktur von $K_3PW_{12}O_{40}$ lässt sich entsprechend der Zusammensetzung aus einem zentralen PO_4 -Tetraeder und 12 über Sauerstoffatome verknüpften WO_6 -Einheiten besser mit folgender Summenformel beschreiben: $K_3[PO_4(WO_3)_{12}]$. In $K_3PW_{12}O_{40}$ sitzen die W-Atome nicht zentral in den WO_6 -Oktaedern, sondern sind zu den einfach-kordinierten Sauerstoffatomen hin verschoben.^[175, 194]

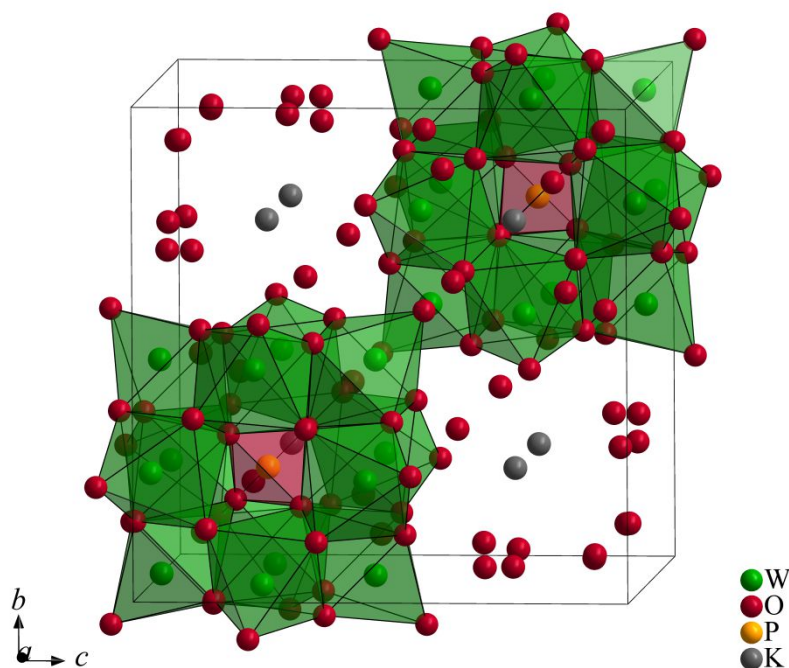


Abbildung 2-15. Erweiterte Elementarzelle von $K_3PW_{12}O_{40}$ ^[175]. Die WO_6 -Oktaeder sind in grün und die PO_4 -Tetraeder in rot abgebildet.

Es gibt mehrere Polymorphe, α -, β - und γ , der $K_3PW_{12}O_{40}$ -Verbindung. Die Polymorphe werden gebildet indem ein oder zwei W_3O_{13} -Einheiten in der Polyanionstruktur um 60° entlang der dreizähligen Achse gedreht werden.^[185] Dabei werden die Polymere mit zunehmender Anzahl an um 60° gedrehten W_3O_{13} -Einheiten immer instabiler.^[186]

Die Größe, die ein $[PW_{12}O_{40}]$ -Cluster in $K_3PW_{12}O_{40}$ einnimmt lässt sich aus dem Radius von der Mitte nach außen mit zusätzlich des van der Waals Radius r_w des Sauerstoffatoms ermitteln. Von P zu O über W zu O und r_w von O ergibt sich aus 1,47 Å (P–O), 2,48 Å (O–W), 1,91 Å (W–O) und 1,52 Å^[104] ein Radius von 7,38 Å. Ein Vergleich mit den Radien der $[E_9]$ -Cluster in K_4Ge_9 (4,48 Å) und K_4Sn_9 (4,94 Å) (vgl. **Kapitel 2.3**, S. 26) zeigt, dass diese um einiges kleiner als der $[PW_{12}O_{40}]$ -Cluster (7,38 Å) sind.

Anwendungsgebiete der Polyoxometallate mit Keggin-Anionen zeigen die nachfolgenden Beispiele. Das für weitere Umsetzungen gewählte $K_3PW_{12}O_{40}$ eignet sich z.B. als Katalysator für die oxidative Dehydrierung von Propan.^[198] Sie zeigten in Untersuchungen die Fähigkeit NO_x aus der Atmosphäre zu absorbieren, allen voran $(NH_4)_3PW_{12}O_{40}$.^[199] Die Hybrid-Verbindungen $[M(NMP)_4(H_2O)_4][GeMo_{12}O_{40}] \cdot 2NMP \cdot 3H_2O$ ($M = Cr, Pr$) zeigen durch Bestrahlen mit UV-Licht, Photochromie, wobei eine reversible Farbveränderung von gelb-grün nach dunkelbraun beobachtet wird und eignen sich damit als potentielle Kandidaten für optische Materialien. Hierbei findet ein Elektronentransfer zwischen den organischen Resten und dem Heteropolyanion statt, der zu einer Änderung der Oxidationszahl des Mo führt ($Mo(+5) \rightarrow Mo(+6)$).^[200] Andere Hybrid-Verbindungen, $[FeCp_2^*]_4[Keggin](solv)_n$ ($solv = H_2O, DMF$ oder $MeCN$), mit den Keggin-Anionen als struktureller Einheit, welche die Packung der Organometallkationen stabilisieren, enthalten die um ein Elektron reduzierten Keggin-Anionen: $[SiMo(+6)_{12}O_{40}]^{4-}$, $[SiW(+6)_{12}O_{40}]^{4-}$, $[PMo(+5)Mo(+6)_{11}O_{40}]^{4-}$ oder $[HFeW(+6)_{12}O_{40}]^{4-}$. Weitere Beispiele sind Verbindungen der Reihe $[TTF]_6[XM_{12}O_{40}](NEt_4)$ ($M = W$ oder Mo ; $X = P$ oder Si). Anwendung finden diese in der Elektrokatalyse oder damit in Verbindung stehenden Gebieten.^[201]

Aufgrund der vielseitigen Kombinationsmöglichkeiten und beachtlichen Eigenschaften der POMs, dem stetig zunehmenden Interesse dieser und möglicher Anwendungen auch im Bereich der Materialwissenschaften ist die Kombination mit Zintl-Clustern eine Möglichkeit, der nachzugehen sinnvoll erscheint.

3 Motivation und Zielsetzung

Dem Trend folgend zur Entwicklung funktionaler und insbesondere multifunktionaler Materialien, die es Vermögen zwei oder mehrere Eigenschaften in einer Verbindung zu vereinen und dadurch für den Fortschritt in vielen Bereichen maßgeblich sind, wurde durch Kombination binärer Zintl-Phasen der Tetrelemente mit Salzen, Alkalimetall-oxometallaten A_xMO_4 , zu Doppelsalzen versucht, deren Eigenschaften zu verbinden. Eine Herausforderung stellt die Kombination von halbleitenden und nur salzartig aufgebauten Zintl-Phasen und Metall- sowie Nichtmetall-Oxo-Verbindungen mit typischem Salzcharakter dar. Materialchemisch sind die Zintl-Cluster von Silizium und Germanium zur Synthese von halbleitenden und nanostrukturierten Materialien, von großem Interesse.^[1, 20-22] Metall- sowie Nichtmetall-Oxo-Verbindungen zeichnen sich hauptsächlich durch ihre Anwendungen in der Optik, z. B. im Bereich der Optoelektronik, der Schnittstelle zwischen Halbleiterelektronik und Optik, aus.^[160-164, 202] Durch eine Kombination dieser beiden Verbindungsklassen könnten nun Stoffe entstehen die beide Eigenschaften verbinden oder aber auch durch die Wechselwirkung ihrer unterschiedlichen Baueinheiten miteinander neue Eigenschaften besitzen.

Im Festkörper sind Tetrelement-Cluster nur in einer begrenzteren Anzahl an Verbindungen vorhanden. Im Vergleich dazu werden aus Lösungen, Cluster mit einer Vielzahl an Gegenionen und Solvatmolekülen kristallisiert. Die am häufigsten vertretenen Cluster sind die $[E_4]$ - und $[E_9]$ -Cluster, die sowohl in binären^[13-14, 35, 49, 75], als auch ternären^[84, 86-88] Phasen, als endohedral gefüllte Cluster^[89, 203] oder selten in Kombination mit Oxometallaten^[92-95, 100-101] vorzufinden sind. Die $[E_9]$ -Cluster zeigen häufig stark ausgeprägte strukturelle Fehlordnung und sind daher im Festkörper wenig erforscht.

Die Umsetzung von Zintl-Clusteranionen mit Oxometallaten in Festkörperreaktionen lieferte einen neuen Syntheszugang zu einer Serie an Verbindungen mit $[Ge_9]$ -Clustern und oxidierten Übergangsmetallen. Beispiele für derartige Strukturen zeigen die bereits erwähnten Doppelsalze, $Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, $Cs_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ und $A_{10+x}[Ge_9]_2[W_{1-x}Nb_xO_4]$ ($A = K, Rb; x = 0, 0,35$).^[100-101] Strukturell gesehen lassen sich diese neuen Verbindungen zwischen denen der Zintl-Phasen und denen klassischer Salze einordnen. Sie bilden die

charakteristischen Struktureinheiten beider Stoffklassen aus und stellen somit einen Übergang zwischen beiden dar. Die Klasse der bekannten Tetrelid-Oxometallat-Doppelsalze, welche Zintl-Anionen (Elemente der Gruppe 14: Si, Ge, Sn) und Oxometallat-Anionen enthalten, soll um weitere Vertreter ergänzt werden, der synthetische Zugang durch Umsetzung binärer Zintl-Phasen mit Metalloxiden und Metallaten sowie durch den Einsatz von reinen Elementen und Oxiden erfolgen.

Umsetzungen, nicht nur mit den A_4E_9 -Phasen, sondern auch mit A_4E_4 oder $A_{12}E_{17}$ -Phasen ($A = K, Rb, Cs$; $E = Si, Ge, Sn$) zu neuen Doppelsalzen mit $[E_4]$ -Clustern werden unternommen, da hier im Vergleich der Cluster zu den stabilisierenden Kationen ein günstigeres Verhältnis von Größe zur Anzahl der umgebenden Kationen vorliegt, dies ist auf die größere Ladung pro Atom im $[E_4]^{4-}$ -Clusteranion sowie auf deren kleinere Anzahl an Atomen pro Cluster mit einer ebenfalls vierfach negativen Ladung im Vergleich mit den $[E_9]^{4-}$ -Clusteranionen zurückzuführen. Eine erfolgreiche Synthese zu Doppelsalzen mit vieratomigen Clustern der Tetrele und Silikaten, Oxosilikaten bzw. -germanaten sowie Stannaten wurde zudem in den literaturbekannten Verbindungen, $Cs_{10}[Si_4][Si_3O_9]^{[93-94]}$, $Cs_{20}[Sn_4]_2[SiO_4]_3^{[92]}$, $A_{12}[Sn_4]_2[GeO_4]^{[92]}$ und $A_{23,6}[Sn_4][SnO_3]_{3,4}[O]_3^{[95]}$ ($A = Rb, Cs$) bereits beobachtet.

Untersuchungen der synthetisierten und eingesetzten Zintl-Phasen (K_4Ge_4 , Rb_4Ge_4 , A_4Ge_9 , A_4Sn_9 ($A = K, Rb, Cs$), $K_{12}Si_{17}$, $K_{12}Ge_{17}$) zum Vergleich mit den synthetisierten Doppelsalzen und deren Reaktionen, zur Optimierung dieser Reaktionen, der Ermittlung von Schmelzpunkten und Phasenumwandlungen, mittels Raman-Spektroskopie und Differenzthermoanalyse wurden ebenfalls durchgeführt.

Eine weitere Versuchsreihe stellt die Synthesen der Polyoxometallate $A_3PW_{12}O_{40}$ ($A = K, Cs$) dar sowie deren Charakterisierungen und Untersuchungen als auch Umsetzungen von $K_3PW_{12}O_{40}$ mit den binären Zintl-Phasen K_4Ge_9 und K_4Sn_9 .

4 Ergebnisse

Nach ersten Ergebnissen zur Synthese von Doppelsalzen durch *S. Ponou*^[99] sind neben den Doppelsalzen $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[100]}$ und $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[100]}$ auch die Doppelsalze $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]^{[101]}$ und $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[101]}$ synthetisiert worden. Weitere Untersuchungen ergaben zudem, dass durch direkte Reaktion in den Nb-Ampullen auch Niob in die Struktur der Doppelsalze eingebaut werden kann.^[100] Um weitere Vertreter dieser Gruppe zu erhalten wurden nun die Synthesen auf die Homologen von Wolfram und Vanadium als auch auf weitere Übergangsmetalle und Nichtmetalle des PSEs sowie auf $[E_4]$ -Cluster und die Tetreleelemente Silizium und Zinn ausgeweitet.

Analysiert wurden die erhaltenen Phasen mit Hilfe von Röntgen-Pulverdiffraktometrie und -Einkristalldiffraktometrie, Raman-Spektroskopie sowie energiedispersiver Röntgen-Analyse. Von einigen Reaktionen wurden Differenz-Thermoanalysen durchgeführt sowie Profilanpassungen zum Erhalten der Zellparameter aus den Pulvermessungen.

Synthetisiert werden konnten die neuen Verbindungen bei hohen Temperaturen. Dabei wurden die entsprechenden Zintl-Phasen, aus denen sich die Doppelsalze mit Alkalimetalloxometallaten zusammensetzen sollen, mit anderen Edukten umgesetzt.

Für diese Umsetzungen wurden von den in **Kapitel 2.1** (S. 7) angegebenen Zintl-Phasen Verbindungen der Zusammensetzungen $A_4\text{Ge}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$), $A_4\text{Ge}_9$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $A_4\text{Sn}_9$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ und $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ als Edukte synthetisiert. Hergestellt wurden sie aus den Elementen (Synthেসevorschriften, **Kapitel 5.3.1**, S. 214). Nachfolgend sind die erhaltenen Ergebnisse der Charakterisierung dieser Verbindungen festgehalten. Während die röntgenographische Charakterisierung bekannt ist, werden hier auch systematisch Raman-spektroskopische und erstmals thermische Untersuchungen durchgeführt.

4.1 Charakterisierung der synthetisierten Edukte

4.1.1 Charakterisierung von $A_4\text{Ge}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$)

Die Zintl-Phasen K_4Ge_4 und Rb_4Ge_4 wurden aus stöchiometrischen Einwaagen der Elemente (Reaktionsschema (1), **Kapitel 5.3.1, Tabelle 5-3**, S. 214,

Tabelle 5-4, S. 215) bei 900°C in Nb-Ampullen synthetisiert.



Zeigten die Röntgen-Pulverdiffraktogramme die Reflexe der gewünschten Edukte K_4Ge_4 und Rb_4Ge_4 , wurden diese Proben für weitere Synthesen eingesetzt. Stellvertretend für alle Edukt-Synthesen zeigt **Abbildung 4-1** die Röntgen-Pulverdiffraktogramme von K_4Ge_4 (**a**) und Rb_4Ge_4 (**b**).

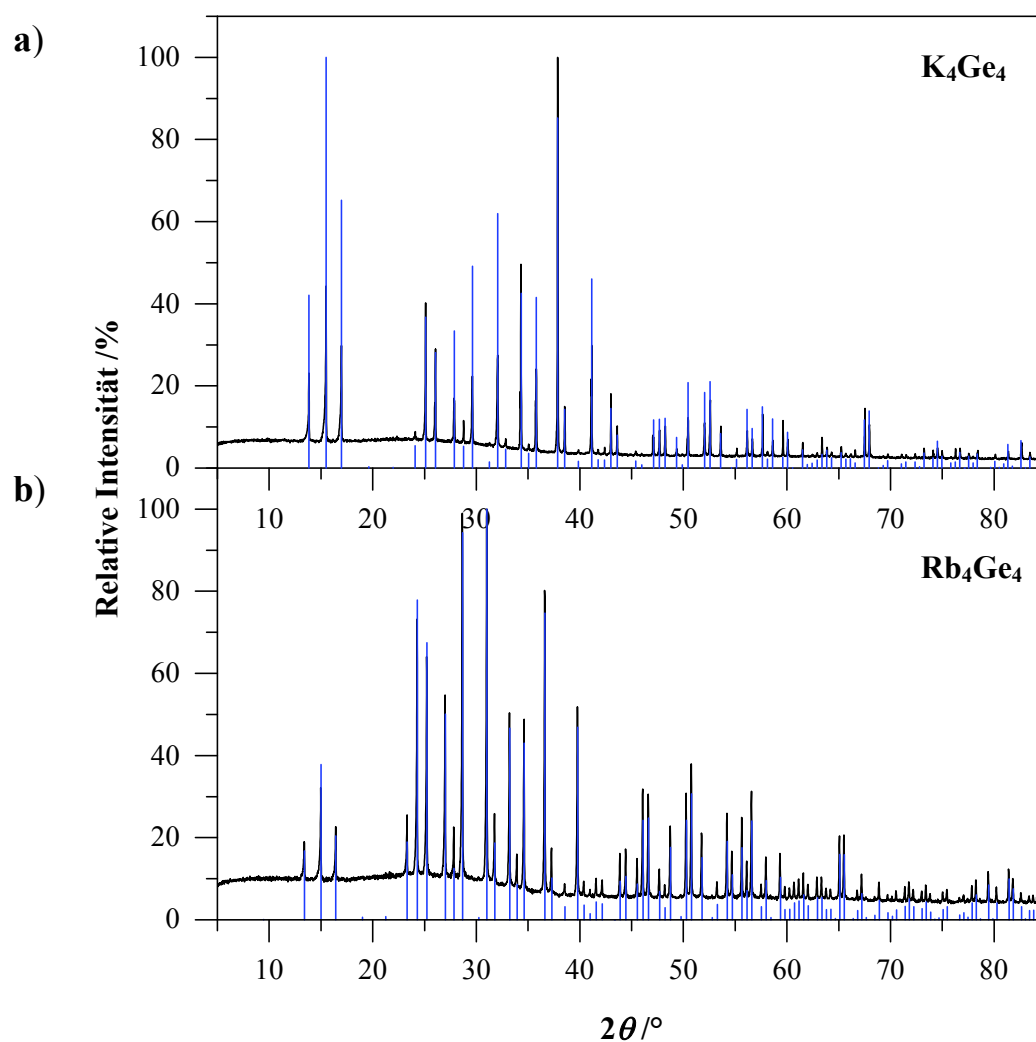


Abbildung 4-1. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von **a) K_4Ge_4** (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) und **b) Rb_4Ge_4** (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Den berechneten Diffraktogrammen liegen Datensätze von Einkristallen zugrunde.^[31]

Pulver der Verbindungen K_4Ge_4 und Rb_4Ge_4 wurden mit einem Raman-Spektrometer schwingungsspektroskopisch untersucht (Zuordnung der Schwingungsbanden und des Schwingungstyps, **Tabelle 4-1**, Raman-Spektren, **Abbildung 4-2**). Die Wellenzahlen der experimentellen Werte und der Literaturwerte zeigen eine große Übereinstimmung.

Tabelle 4-1. Gemessene Schwingungsfrequenzen (links) und Literaturwerte (rechts) von K_4Ge_4 und Rb_4Ge_4 , deren Zuordnung und Schwingungstyp. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter)

Raman $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		Raman $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		Cluster-Zuordnung	Schwingungstyp
K_4Ge_4	$K_4Ge_4^{[75, 204]}$	Rb_4Ge_4	$Rb_4Ge_4^{[204]}$		
Abbildung 4-2 a		Abbildung 4-2 b			
—	83, w	—	71, m	—	—
—	—	88, w	—	—	—
—	—	98, sh	—	—	—
109, w	106, m	—	—	[Ge ₄]	—
136, sh	135, w	124, sh	—	—	—
159, s	158, s	151, s	156, s	[Ge ₄]	$\nu_2(E)$ sym. Deformationsschwingung
186, w	185, mw	183, w	183, m	[Ge ₄]	$\nu_3(F_2)$ asym. Streckschwingung
—	202 w	201, vw	199, w	[Ge ₄]	$\nu_3(F_2)$ asym. Streckschwingung
—	—	222, w	—	—	—
274, w	274, vs	274, w	274, vs	[Ge ₄]	$\nu_1(A_1)$ Gerüstschwingung sym. Streckschwingung
—	—	302, w b	—	—	—
313, w b	—	313, w b	—	—	—

Messbedingungen: Bruker IFS 66v Spektrometer, FRAU 106 Modul, Nd: YAG-Laser, 1064 nm, 200 mW;^[75] Bruker RFS 100/S Spektrometer; Nd-YAG-Laser, 1064 nm, 200 mW; pyrex tubes.^[204]

Durch die tetraedrische Geometrie der [Ge₄]-Cluster und die zwei kristallographisch unabhängigen Cluster in den A_4Ge_4 -Phasen, einmal mit T_d und einmal mit D_{2d} -Symmetrie, sollten nach einer Schwingungsanalyse (vgl. **Kapitel 5.2.3.3**, S. 208) insgesamt acht Banden Raman-aktiv sein und beobachtet werden. Zu erkennen sind in den Spektren in der Literatur weniger Banden mit größeren Halbwertsbreiten die auf eine Überlagerung mehrerer Banden hindeuten (**Tabelle 4-1**). Durch die unterschiedliche Symmetrie kommt es zudem zur Aufspaltung von Schwingungsmoden. Zu beobachten bei den Banden 185 und 200 cm^{-1} im Spektrum von $K_4Ge_4^{[75, 204]}$ und den Banden 183 und 199 cm^{-1} im Spektrum von $Rb_4Ge_4^{[204]}$.

Die Schwingungsintensitäten der Gemessenen mit den in der Literatur dokumentierten Spektren variieren sehr stark. Vor allem die dominierende Bande bei 274 cm^{-1} ist bei den Gemessenen (**Abbildung 4-2**) nur sehr schwach ausgeprägt. Es findet auch analog der Beschreibung in der Literatur bei K_4Ge_4 und Rb_4Ge_4 eine Aufspaltung des Schwingungs-

typs $\nu_3(F_2)$ statt, die aber zum Teil nur sehr schwach ausgeprägt ist (**Tabelle 4-1**, **Abbildung 4-2**).^[204]

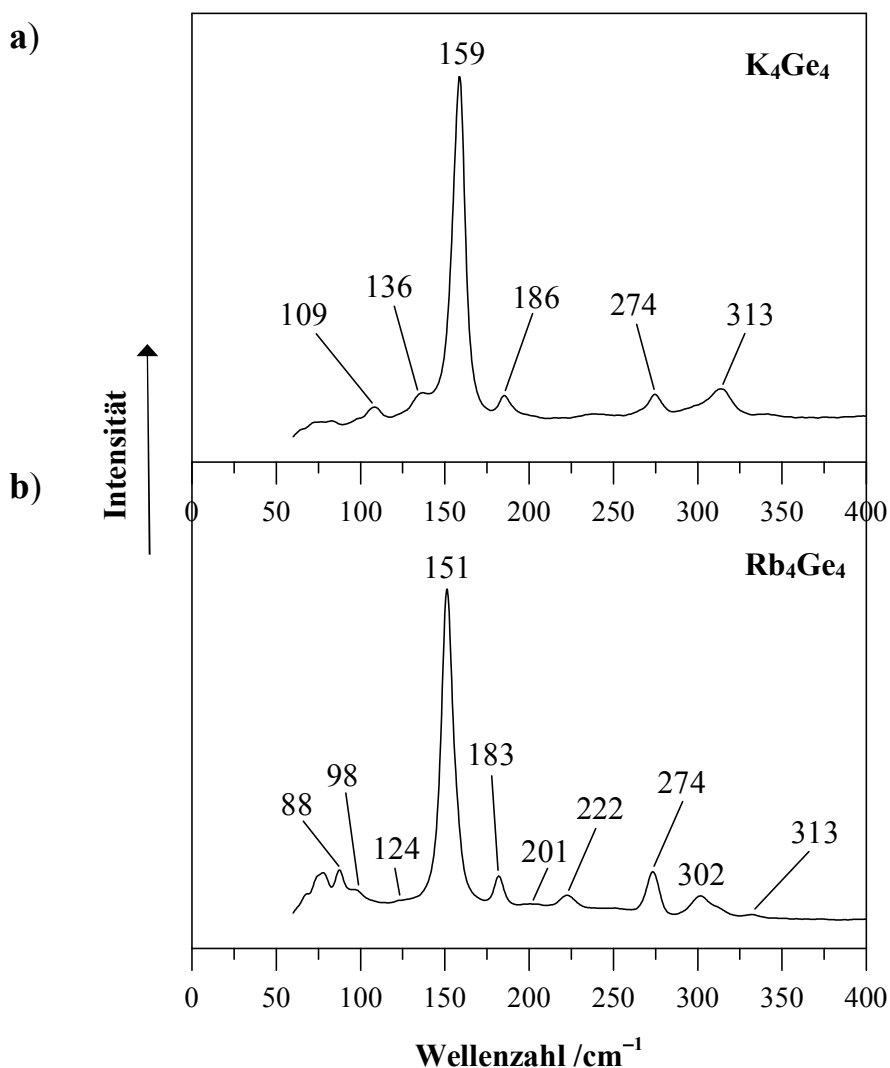


Abbildung 4-2. Raman-Spektren von a) **K₄Ge₄** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und b) **Rb₄Ge₄** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 400 cm^{-1} .

DTA-Messungen der röntgenographisch phasenreinen Proben der Verbindungen **K₄Ge₄** und **Rb₄Ge₄** wurden analog der Beschreibung in **Kapitel 5.2.4** (S. 211) bis 950 °C durchgeführt (Thermogramme, **Abbildung 4-3**, Diffraktogramme nach den DTA-Messungen, **Anhang, Abbildung 8-6**, S. 260).

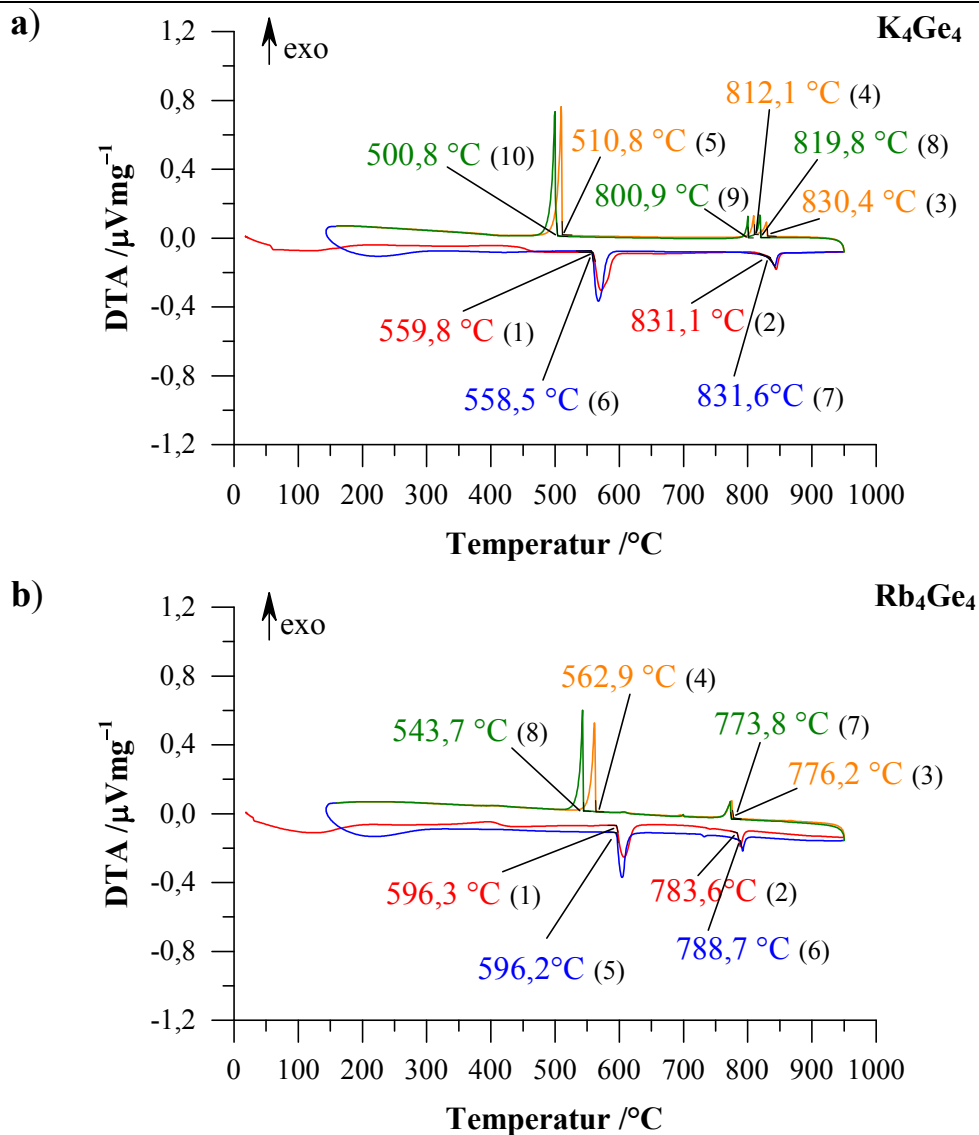


Abbildung 4-3. Thermogramme der Edukte **a)** K_4Ge_4 (Rate: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) und **b)** Rb_4Ge_4 (Rate: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.

Nach den DTA-Messungen aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme (**Anhang, Abbildung 8-6**, S. 260) enthalten nur die Reflexe von K_4Ge_4 bzw. Rb_4Ge_4 und sind somit röntgenographisch phasenrein. Jedem Signal der Heizkurven ist ein Signal der Abkühlkurven zuzuordnen, die nur um wenige Grad-Celsius voneinander abweichen. Die Betrachtung der Phasendiagramme der Systeme $K-Ge$ ^[205] und $Rb-Ge$ ^[206] zeigt, dass die Schmelzpunkte bei $1090\text{ }^\circ\text{C}$ (K_4Ge_4 ^[205]) und $608\text{ }^\circ\text{C}$ (Rb_4Ge_4 ^[206]) liegen. Mit $A\text{Ge}$ dürften die K_4Ge_4 und Rb_4Ge_4 Phasen gemeint sein. Durch die Anordnung in Tetraedern ist nicht nur die Summenformel AE , sondern auch die Bezeichnung A_4E_4 zum Verdeutlichen des polyanionischen Aufbaus gebräuchlich. Demzufolge liegt der Schmelzpunkt von K_4Ge_4

oberhalb des Messbereichs von bis 950 °C. Für die Verbindung Rb_4Ge_4 lässt sich dieser nicht eindeutig den Signalen im Thermogramm zuordnen. Bei den Signalen in den Thermogrammen beider Verbindungen wird es sich vermutlich eher um reversible Phasenumwandlungen handeln, bedingt durch eine andere Orientierung der Cluster. $A_4\text{Ge}_4$ ^[31]- sowie $A_4\text{Si}_4$ ^[49]-Verbindungen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) kristallisieren im KGe-Strukturtyp mit weiter voneinander entfernten Clustern und einer Anordnung dieser analog der Atome in Cr_3Si .^[29, 31] Während $A_4\text{Sn}_4$ ^[33, 35] oder $A_4\text{Pb}_4$ ^[49, 80]-Verbindungen im NaPb-Strukturtyp kristallisieren, mit näher beieinander liegenden und kubisch innen zentriert angeordneten Clustern. Durch die Grenze der unterschiedlichen Anordnungen der Cluster zwischen den Germanium- und Zinn-haltigen Phasen könnte durch eine Erhöhung der Temperatur diese Grenze verschwimmen. Eine Synthesetemperatur oberhalb der Signale der Thermogramme und ein schnelles Abschrecken der Proben bei diesen Temperaturen in Kombination mit der Strukturanalyse mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie, gegebenenfalls -Einkristalldiffraktometrie der entstehenden Phasen könnte Rückschlüsse darüber geben was bei diesen Temperaturen passiert. Eine temperaturabhängige Röntgen-Pulverdiffraktometrie von K_4Ge_4 bzw. Rb_4Ge_4 könnte zudem weitere Rückschlüsse liefern.

4.1.2 Charakterisierung von $A_4\text{Ge}_9$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Zur Synthese der Zintl-Phasen K_4Ge_9 , Rb_4Ge_9 und Cs_4Ge_9 wurden stöchiometrische Mengen der einzelnen Elemente (Reaktionsschema (2), **Kapitel 5.3.1, Tabelle 5-3**, S. 215, **Tabelle 5-4**, S. 216) bei 900 °C in Nb-Ampullen umgesetzt.



Die aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme (**Abbildung 4-4**) sind stellvertretend für alle Edukt-Synthesen von K_4Ge_9 (**a**), Rb_4Ge_9 (**b**) und Cs_4Ge_9 (**c**). Wurden wie in den abgebildeten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen die gewünschten Edukte K_4Ge_9 , Rb_4Ge_9 und Cs_4Ge_9 erhalten, wurden diese für weitere Synthesen eingesetzt. Für Rb_4Ge_9 wurde mit den bekannten Zellparametern (**Anhang, Tabelle 8-1**, S. 247) ein theoretisches Röntgen-Pulverdiffraktogramm basierend auf dem von K_4Ge_9 erstellt.

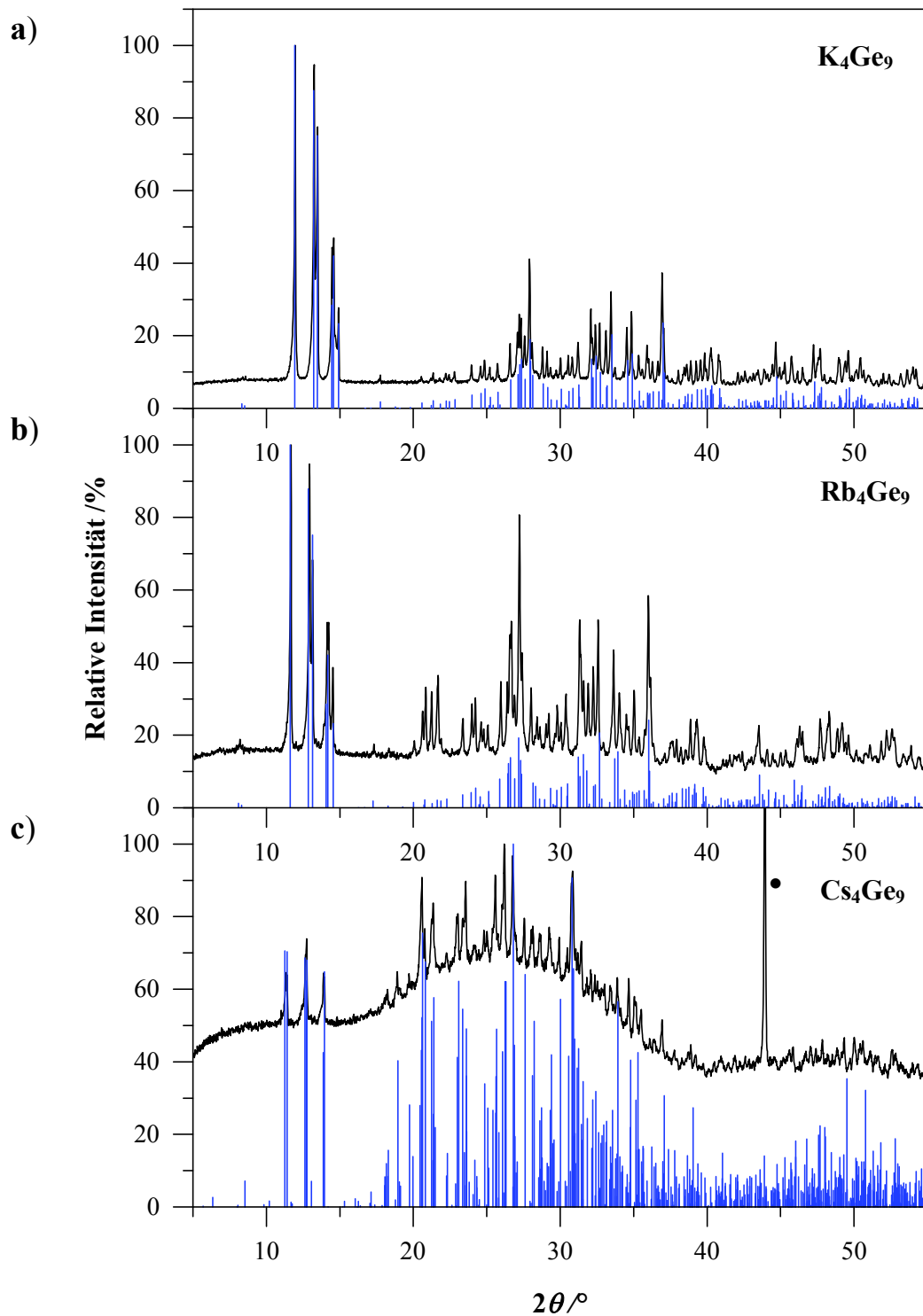


Abbildung 4-4. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von **a) K_4Ge_9** (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt), **b) Rb_4Ge_9** (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) und **c) Cs_4Ge_9** im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Den berechneten Diffraktogrammen von K_4Ge_9 ^[50] und Cs_4Ge_9 ^[13-14] liegen Datensätze von Einkristallen zugrunde. Das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Rb_4Ge_9 ^[13-14] wurde mit bekannten Zellparametern als Model von K_4Ge_9 erstellt. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

Die Pulverproben der Zintl-Phasen K_4Ge_9 , Rb_4Ge_9 und Cs_4Ge_9 wurden mittels Raman-Spektrometer schwingungsspektroskopisch untersucht (Schwingungsfrequenzen, **Tabelle 4-2**, Raman-Spektren, **Abbildung 4-5**). Die experimentellen Werte stimmen mit denen in der Literatur^[75] genannten Werten weitestgehend überein.

Tabelle 4-2. Gemessene Schwingungsfrequenzen (links) und Literaturwerte (rechts) von K_4Ge_9 , Rb_4Ge_9 und Cs_4Ge_9 . (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit)

Raman $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		Raman $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		Raman $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	
K_4Ge_9	K_4Ge_9 ^[75]	Rb_4Ge_9	Rb_4Ge_9 ^[75]	Cs_4Ge_9	Cs_4Ge_9 ^[75]
Abbildung 4-5 a		Abbildung 4-5 b		Abbildung 4-5 c	
—	—	—	81	—	76
103, m	104	—	—	—	—
127, w	125	—	—	—	—
147, m	147	146, m	147	149, w	150
163, m	164	162, m	162	161, m	162
187, w	188	189, w	185	193, w	189
222, s	220	221, s	222	220, s	220
—	241	—	—	—	—
—	—	293, b	—	301, b	—

Messbedingungen: Bruker IFS 66v Spektrometer, FRAU 106 Modul, Nd: YAG-Laser, 1064 nm, 200 mW.^[75]

Zu erkennen sind in den Raman-Spektren nicht wie nach einer Schwingungsanalyse zu erwarten 20 (vgl. **Kapitel 5.2.3.3**, S. 208) sondern je nach Zintl-Phase nur fünf bis sieben Schwingungsbanden (**Tabelle 4-2**) mit großen Halbwertsbreiten. Diese deuten auf eine Überlagerung mehrere Banden hin, so dass nicht alle theoretisch möglichen Banden zu erkennen sind. Die intensivste Schwingung bei ca. 221 cm^{-1} , so wie weitere Banden bei ca. 147, 164, 188 und für K_4Ge_9 bei ca. 241 cm^{-1} sind in den in der Literatur dokumentierten Spektren angegeben (exakte Werte für Banden aus der Literatur siehe **Tabelle 4-2**).^[75]

Die experimentell ermittelten Schwingungsfrequenzen können dem $[\text{Ge}_9]$ -Cluster^[75] zugeordnet werden. Die charakteristische Gerüstschwingung bei ca. 221 cm^{-1} kann bei allen drei Verbindungen beobachtet werden. Die Werte weichen etwas von den Werten in der Literatur ab, was vermutlich an den unterschiedlichen Messbedingungen liegt.^[75, 82] Neben der charakteristischen Gerüstschwingung bei 221 cm^{-1} wurden jeweils auch zwei Banden mittlerer Intensität bei ca. 147 und 162 cm^{-1} und eine mit schwacher Intensität bei 188 cm^{-1} erhalten. Diese sind auch laut Literatur so zu erwarten.^[75, 82]

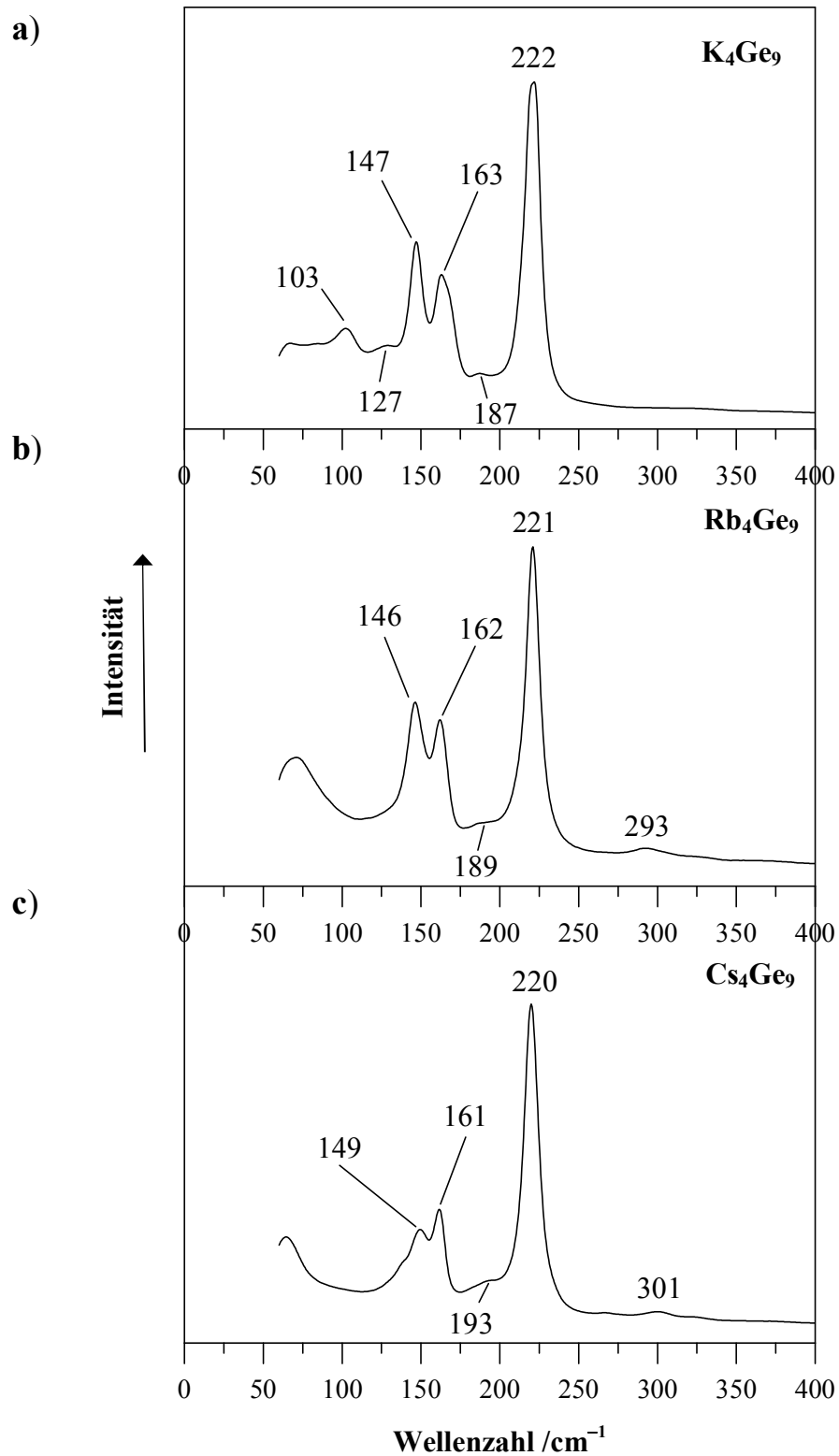


Abbildung 4-5. Raman-Spektren von **a) K_4Ge_9** (785 nm, 50x, 50x1000 μ m, 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd), **b) Rb_4Ge_9** (785 nm, 50x, 50x1000 μ m, 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und **c) Cs_4Ge_9** (785 nm, 50x, 50x1000 μ m, 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 400 cm^{-1} .

Das Signal von K_4Ge_9 bei 241 cm^{-1} wurde nicht beobachtet, in der Literatur wird dieses als breit^[75] und sehr schwach^[82] beschrieben. Sehr breite Signale wurden sowohl bei Rb_4Ge_9 (293 cm^{-1}) als auch bei Cs_4Ge_9 (301 cm^{-1}) erhalten. Es könnte sich dabei um kristallines (ca. 300 cm^{-1}) oder auch amorphes Ge (ca. 270 cm^{-1}) handeln, dessen Banden im Bereich von $250 - 300\text{ cm}^{-1}$ liegen.^[207-210] Vielleicht findet hier bereits aufgrund der Breite des Signals eine Zersetzung durch die Laserleistung statt. Germanium Schwingungen werden breiter durch die Anwesenheit mikro- oder nanokristalliner Bestandteile und amorpher Phasen. Außerdem erscheinen deren Schwingungen bei niedrigeren Wellenzahlen.^[210] Optimaler wäre vielleicht eine Wellenlänge von 1064 nm , wie sie bei den Literaturwerten angewendet wurde und nicht wie in den experimentellen Messungen von 785 nm . Diese Einstellung konnte jedoch am Messgerät nicht vorgenommen werden.

Anhand der DTA-Messungen der A_4Ge_9 ($A = K, Rb, Cs$) Zintl-Phasen, lässt sich zeigen, dass diese im Temperaturbereich bis 950 °C kein Signal aufweisen (Thermogramme, **Anhang, Abbildung 8-7**, S. 261). Diese Verbindungen verhalten sich beständig über den gemessenen Temperaturbereich. Nach *Queneau et al.*^[13-14] liegen die Schmelzpunkte von Rb_4Ge_9 (990 °C) und Cs_4Ge_9 (1110 °C) über 950 °C , dies wurde durch die DTA-Messungen bestätigt. Nach den DTA-Messungen aufgenommene Röntgen-Pulverdiffraktogramme (**Anhang, Abbildung 8-8**, S. 262) zeigen nur die Reflexe der Ausgangsphasen.

4.1.3 Charakterisierung von A_4Sn_9 ($A = K, Rb, Cs$)

Die Verbindungen K_4Sn_9 , Rb_4Sn_9 und Cs_4Sn_9 wurden aus den Elementen bei 550 °C in Nb-Ampullen hergestellt (Reaktionsschema (3) **Kapitel 5.3.1, Tabelle 5-3**, S. 214, **Tabelle 5-4**, S. 215).



Die **Abbildung 4-6** zeigt stellvertretend für die durchgeführten Edukt-Synthesen die Pulverdiffraktogramme von K_4Sn_9 (**a**), Rb_4Sn_9 (**b**) und Cs_4Sn_9 (**c**). K_4Sn_9 wurde durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur auf 550 °C , in einer anderen Modifikation (α - K_4Sn_9 : $a = b = c = 15,789(9)\text{ Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) als bisher bekannt (β - K_4Sn_9 ^[51]: $a = 14,238\text{ Å}$, $b = 8,3554\text{ Å}$, $c = 16,487\text{ Å}$, $\beta = 95,261^\circ$, siehe **Anhang, Tabelle 8.1**, S. 247) erhalten. Die neue α - K_4Sn_9 -Modifikation zeigt eine Packung der Cluster als Strukturvariante von Cr_3Si

analog der in Cs_4Ge_9 (siehe **Kapitel 2.1, Tabelle 2-1**, S. 9). Da von $\alpha\text{-K}_4\text{Sn}_9$ bisher keine Kristallstrukturbeschreibungen bzw. nur die Zellparameter, aus einer Bestimmung dieser mit einer geringen Anzahl an Beugungsbildern aufgrund zu weniger Datenpunkte, bekannt sind, wurde das Röntgen-Pulverdiffraktogramm mit der bestehenden sich strukturell vermutlich entsprechenden Cs_4Ge_9 -Phase (vgl. Diffraktogramm von Cs_4Ge_9 , **Abbildung 4-4 c**) verglichen. Dabei ist eine leichte Verschiebung der Reflexlagen durch unterschiedlich große Elementarzellen zu erwarten. Das theoretische Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-K}_4\text{Sn}_9$ wurde darauf folgend als Model von Cs_4Ge_9 mit den aus der Kurzmessung erhaltenen Zellparametern (siehe weiter oben) erstellt. Die Struktur von Rb_4Sn_9 wurde von *S. Ponou* zum ersten Mal beschrieben.^[78] Das gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Rb_4Sn_9 (vgl. **Abbildung 4-6 b**) scheint aber mit den von *S. Ponou* nicht übereinzustimmen, eventuell liegt hier durch das Herabsetzen der Reaktionstemperatur ebenfalls eine andere Modifikation vor. Die berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Rb_4Sn_9 und Cs_4Sn_9 wurden ebenfalls als Model von Cs_4Ge_9 erstellt. Das Vorhandensein weiterer Phasen wurde überprüft, außer Sn sind keine den Reflexen zuzuordnen, jedoch zeigt sich in allen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen ein deutlich amorpher Untergrund.

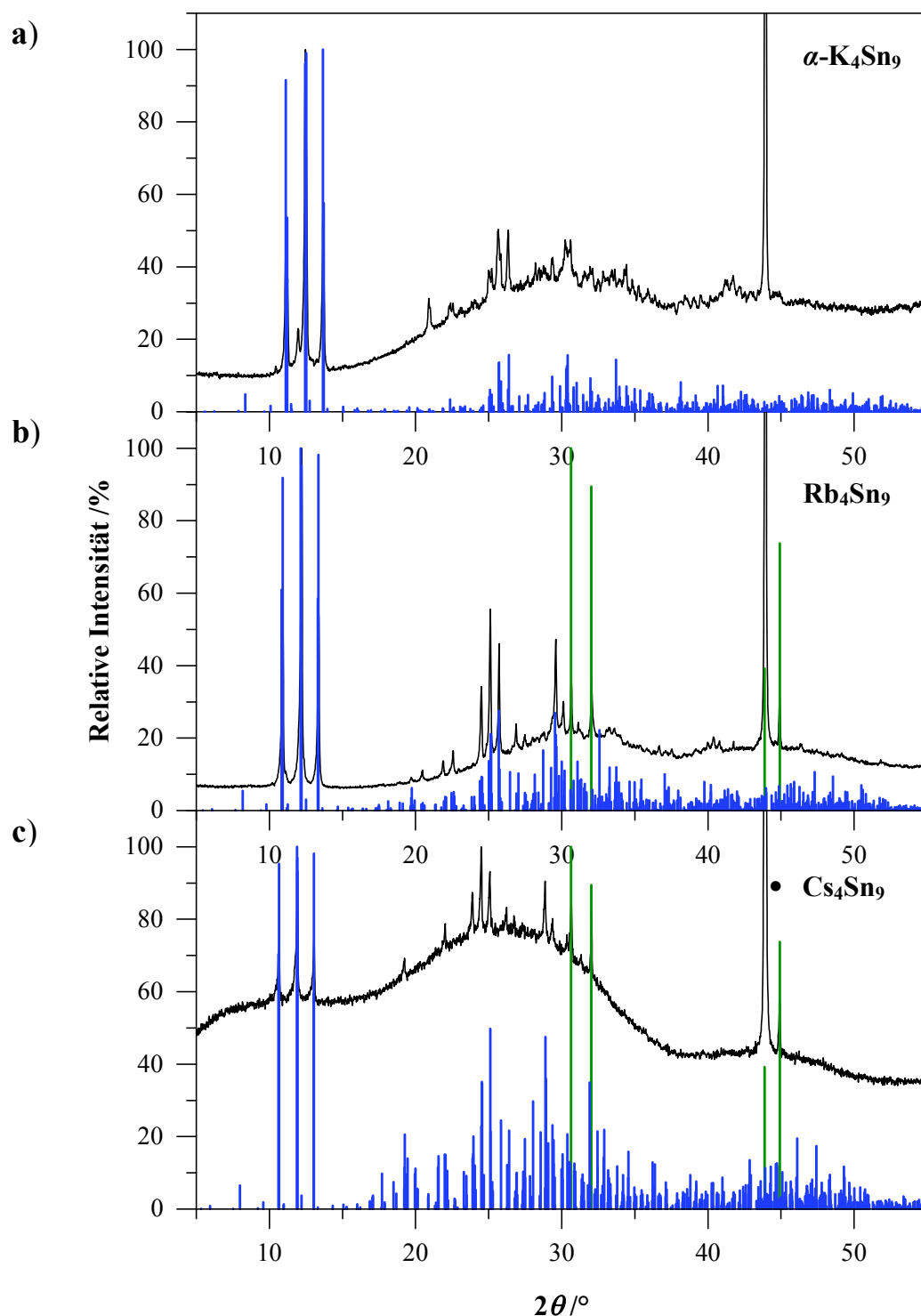


Abbildung 4-6. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von **a) $\alpha\text{-K}_4\text{Sn}_9$** , **b) Rb_4Sn_9** und **c) Cs_4Sn_9** im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\alpha\text{-K}_4\text{Sn}_9$ wurde mit bekannten Zellparametern ($a = b = c = 15,789(9) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$) als Modell von Cs_4Ge_9 erstellt (siehe **Kapitel 4.1.4**, S. 65). Die berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Rb_4Sn_9 und Cs_4Sn_9 wurden ebenfalls als Modell von Cs_4Ge_9 erstellt. Die mit einem "•" markierten Reflexe entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient. Die Linien in grün zeigen das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Sn.

Die Verbindungen K_4Sn_9 , Rb_4Sn_9 und Cs_4Sn_9 wurden ebenfalls mit einem Raman-Spektrometer schwingungsspektroskopisch untersucht (Schwingungsfrequenzen, Literaturwerte, **Tabelle 4-3**, Raman-Spektren, **Abbildung 4-7**).

Tabelle 4-3. Gemessene Schwingungsfrequenzen (links) und Literaturwerte (rechts) von K_4Sn_9 , Rb_4Sn_9 und Cs_4Sn_9 . (s = stark, w = schwach, sh = Schulter)

Raman $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}		Raman $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}		Raman $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}	
K_4Sn_9	K_4Sn_9 ^[75]	Rb_4Sn_9	Rb_4Sn_9 ^[211]	Cs_4Sn_9	Cs_4Sn_9 ^[75-77]
Abbildung 4-7 a		Abbildung 4-7 b		Abbildung 4-7 c	
87, w	—	—	—	90, sh	91
105, w	99	103, w	104	104, s	102
128, sh	—	132, sh	—	132, sh	133
145, s	146	149, s	149	151, s	149
—	—	—	—	—	178

Messbedingungen:

K_4Sn_9 , Cs_4Sn_9 : Bruker IFS 66v Spektrometer, FRAU 106 Modul, Nd: YAG-Laser, 1064 nm, 200 mW;^[75]

Rb_4Sn_9 : DRX SmartRaman Spektrometer; Thermo Scientific, DRX Laser 780 nm, CCD-Detektor.^[211]

Die experimentellen Werte stimmen größtenteils mit denen in der Literatur genannten Werten überein.^[75-77, 211] Sie können den $[\text{Sn}_9]$ -Clustern zugeordnet werden. K_4Sn_9 zeigt jedoch eine Aufspaltung in zwei Signale 87 und 105 cm^{-1} sowie eine Schulter bei 128 cm^{-1} . Rb_4Sn_9 zeigt ebenfalls eine Schulter bei 132 cm^{-1} und Cs_4Sn_9 weist kein Signal bei 178 cm^{-1} auf. Die Schulter bei 132 cm^{-1} (Rb_4Sn_9) lässt sich auch bei genauerer Betrachtung des in der Literatur^[211] gezeigten Spektrums erkennen.

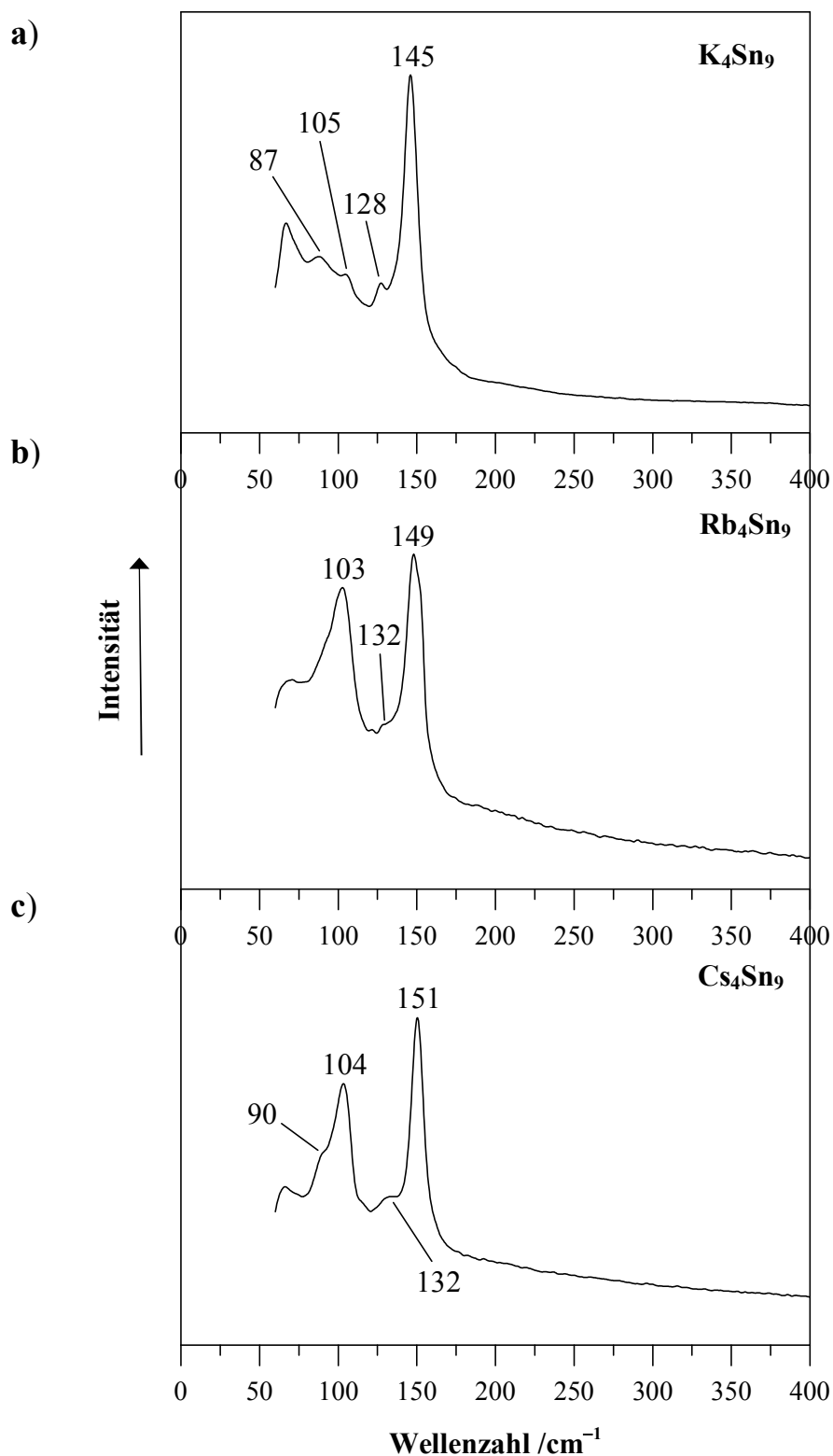


Abbildung 4-7. Raman-Spektren von **a) K_4Sn_9** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 100 s, 20 CoAd), **b) Rb_4Sn_9** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und **c) Cs_4Sn_9** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 400 cm^{-1} .

DTA-Messungen wurden auch von den Verbindungen K_4Sn_9 , Rb_4Sn_9 und Cs_4Sn_9 durchgeführt, dazu wurden einige mg (vgl. **Tabelle 5-5**, S. 216) eingewogen und die Messungen analog **Kapitel 5.2.4** (S. 211) durchgeführt. Die Thermogramme (**Abbildung 4-8**) zeigen im Temperaturbereich bis 900 °C teilweise sehr viele Signale. Es lässt sich in allen drei Thermogrammen der Schmelzpunkt von Sn ($231,91\text{ °C}^{[1]}$) den Signalen welche bei $236,9\text{ °C}$ (K_4Sn_9 , (1), **a**), $227,7\text{ °C}$ (Rb_4Sn_9 , (1), **b**) und $226,6\text{ °C}$ (Cs_4Sn_9 , (1), **c**) einsetzen zuordnen. In den vor der Messung aufgenommenen Diffraktogrammen sind für die Verbindungen Rb_4Sn_9 und Cs_4Sn_9 die Reflexe von Sn zuzuordnen (vgl. **Abbildung 4-6 b, c**), in dem der Verbindung K_4Sn_9 nicht. Die nach der Messung aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme (**Abbildung 4-9**) zeigen die Reflexe von Sn und eine Zunahme des amorphen Anteils. Deren Auswertung erfolgte analog zu denen nach der Synthese (siehe weiter oben). Zur weiteren Betrachtung wurden Phasendiagramme von K-Sn^[212], Rb-Sn^[213] und Cs-Sn^[214] herangezogen. Diese beinhalten Zusammensetzungen mit den Bezeichnungen " A_1Sn ", " A_2Sn_3 " und " A_3Sn_2 ". Nach neueren Erkenntnissen, dem Vorliegen von $[Sn_4]$ - und $[Sn_9]$ -Clustern in diesen Phasen wurden diese Bezeichnungen hin zu A_4Sn_4 , A_4Sn_9 und $A_{12}Sn_{17}$ korrigiert.^[75] K_4Sn_9 , Rb_4Sn_9 und Cs_4Sn_9 zersetzen sich laut Phasendiagrammen peritektisch in Sn und " A_2Sn_3 " bei $710\text{ °C}^{[212]}$ (K_4Sn_9), bei $830\text{ °C}^{[213]}$ (Rb_4Sn_9) und bei $875\text{ °C}^{[214]}$ (Cs_4Sn_9). Diese Zersetzungen sind in der ersten und zweiten Heizkurve der Thermogramme den bei $699,5$ (5) und $705,1\text{ °C}$ (15) (K_4Sn_9 , **a**), bei $839,5$ (5) und $839,2\text{ °C}$ (13) (Rb_4Sn_9 , **b**) und bei $887,4$ (3) und $885,7\text{ °C}$ (7) (Cs_4Sn_9 , **c**) einsetzenden Signalen zu zuordnen.

Die Phasenumwandlung von K_4Sn_9 , von der neuen zur bereits literaturbekannten Modifikation, muss dem Thermogramm zufolge bei ca. 630 °C (**Abbildung 4-8 a**: $625,8\text{ °C}$ (4), $627,3\text{ °C}$ (14)) liegen. Eine Synthesetemperatur von 550 °C liefert die Verbindung in der neuen Modifikation und eine peritektische Zersetzung von K_4Sn_9 findet dem Phasendiagramm zufolge bei 710 °C (Thermogramm: $699,5\text{ °C}$ (5) und $705,1\text{ °C}$ (15)) statt. Damit bleiben zwischen diesen beiden Temperaturen nur noch die bei $625,8$ und $627,3\text{ °C}$ ((4), (14)) einsetzenden Signale um sie der irreversiblen Phasenumwandlung zuzuordnen. Nicht alle Signale lassen sich eindeutig beschreiben, es könnte sich dabei ebenfalls um Phasenumwandlungen handeln, die weiter untersucht werden sollten.

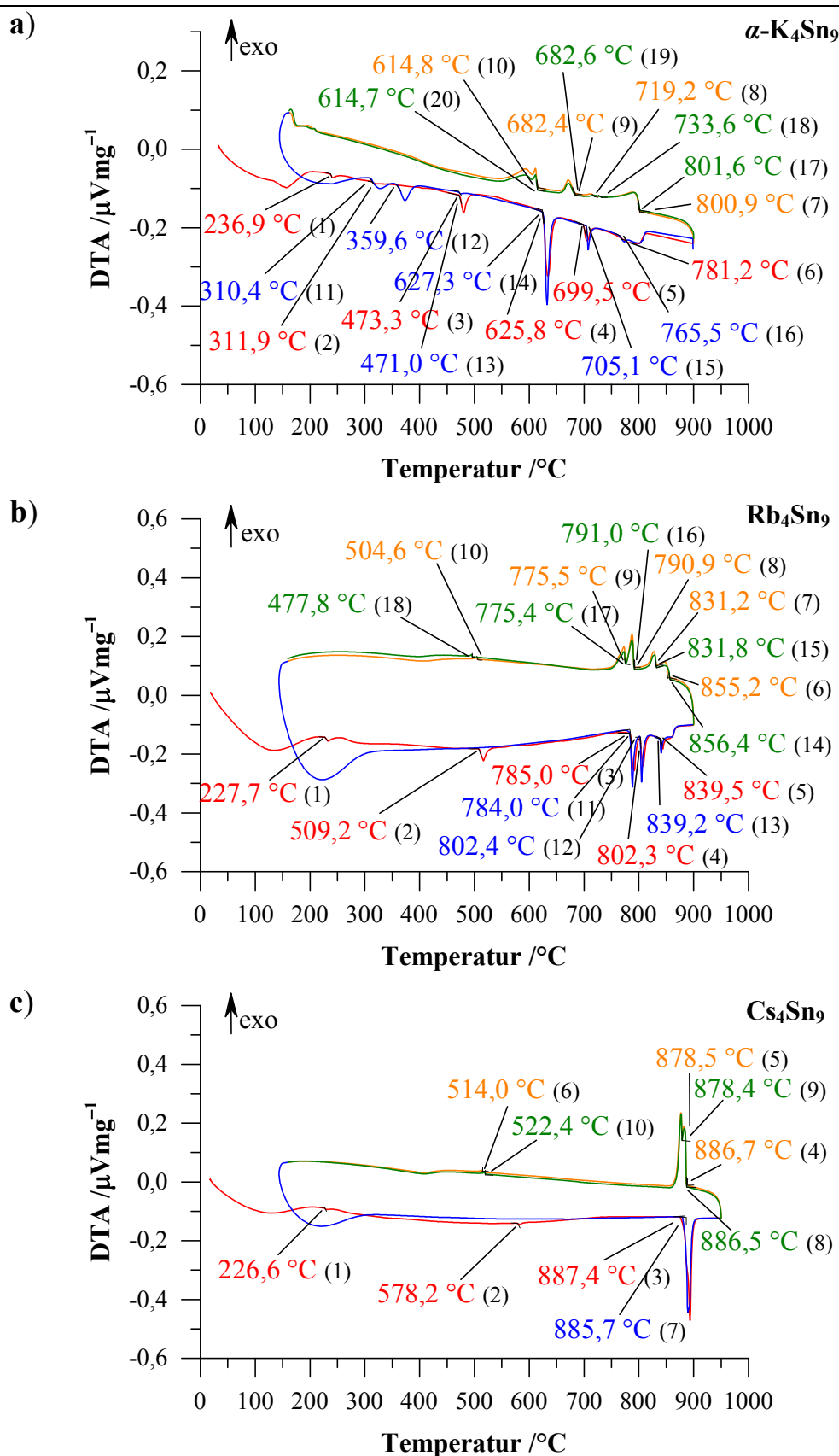


Abbildung 4-8. Thermogramme der Edukte **a) K_4Sn_9** (Rate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), **b) Rb_4Sn_9** (Rate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) und **c) Cs_4Sn_9** (Rate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.

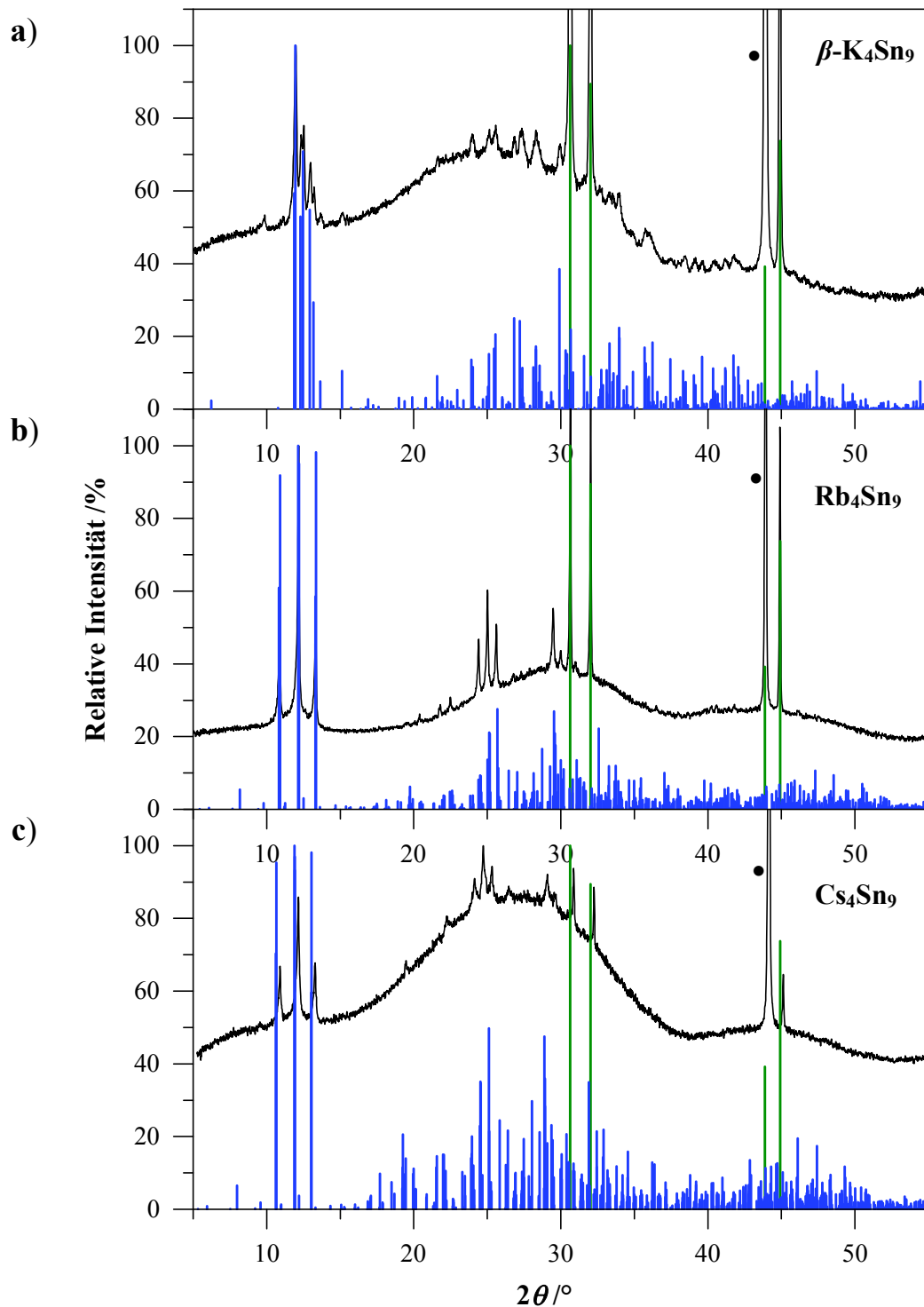


Abbildung 4-9. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von **a) K_4Sn_9** , **b) Rb_4Sn_9** und **c) Cs_4Sn_9** nach den DTA-Messungen im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Dem berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\beta\text{-K}_4\text{Sn}_9$ ^[51] liegt der Datensatz eines Einkristalls zugrunde. Die berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramme von Rb_4Sn_9 und Cs_4Sn_9 wurden ebenfalls als Modell von Cs_4Ge_9 erstellt. Die mit einem "•" markierten Reflexe entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient. Die Linien in grün zeigen das Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Sn.

4.1.4 Charakterisierung der neuen Modifikation von K_4Sn_9 , α - K_4Sn_9

Durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur auf 550°C wurde eine neue Modifikation für K_4Sn_9 , α - K_4Sn_9 , gefunden. Charakterisiert wurde diese mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (**Abbildung 4-11**) und die Temperatur der Phasenumwandlung durch Differenzthermoanalyse (**Abbildung 4-8 a**) bestimmt. Es handelt sich dabei um eine nicht reversible Phasenumwandlung (vgl. Ergebnisse zur DTA-Messung, **Kapitel 4.1.3**, S. 57). Die literaturbekannte strukturell charakterisierte β - K_4Sn_9 ^[51]-Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit $Z = 4$, $a = 14,238 \text{ \AA}$, $b = 8,3554 \text{ \AA}$, $c = 16,487 \text{ \AA}$ und $\beta = 95,261^\circ$ (**Anhang, Tabelle 8-1**, S. 247) und kann als eine hexagonal dichteste Anordnung der $[Sn_9]$ -Cluster (**Abbildung 4-10**) beschrieben werden.

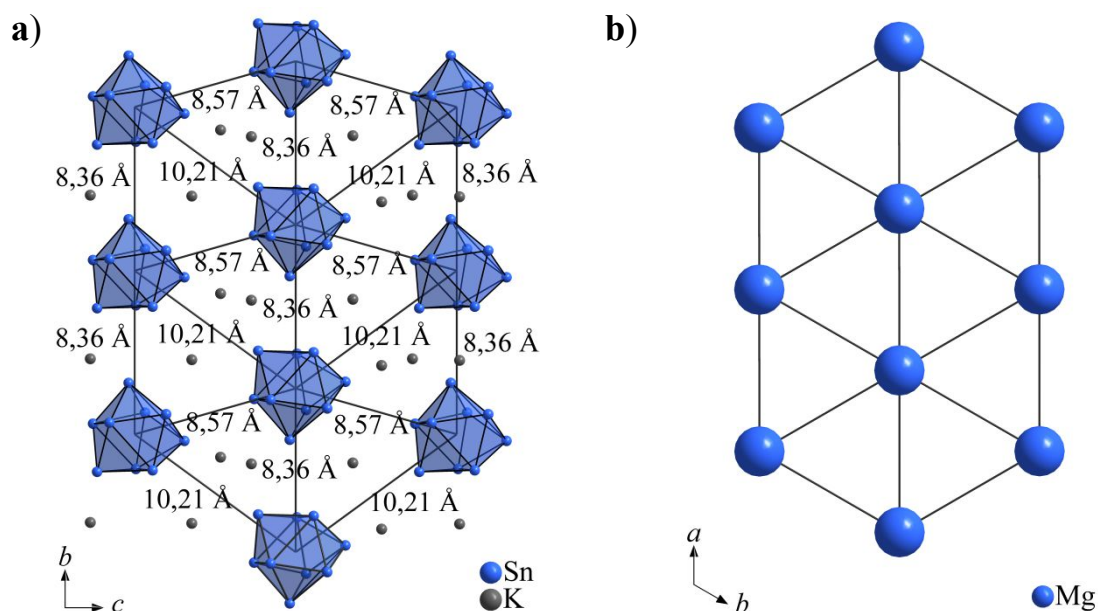


Abbildung 4-10. Die Projektion von **a)** β - K_4Sn_9 ^[51] entlang der kristallographischen a -Achse zeigt die hexagonal dichteste Packung der $[Sn_9]$ -Cluster (eine Schicht), mit eingezeichneten Abständen und Angabe der Längen zwischen deren Zentren. Die $[Sn_9]$ -Cluster sind in blau dargestellt. **b)** hexagonal dichteste Packung (hcp, Mg-Typ^[110], eine Schicht) entlang der kristallographischen c -Achse.

Anhand des Vergleichs des Röntgen-Pulverdiffraktogramms von α - K_4Sn_9 mit den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen anderer A_4E_9 -Verbindungen (z. B. Cs_4Ge_9 , **Abbildung 4-11**) lässt sich erkennen, dass die Phasenumwandlung mit einer Änderung der Packung der Anionen von hcp zu Cr_3Si (**Abbildung 4-12**) statt gefunden hat.

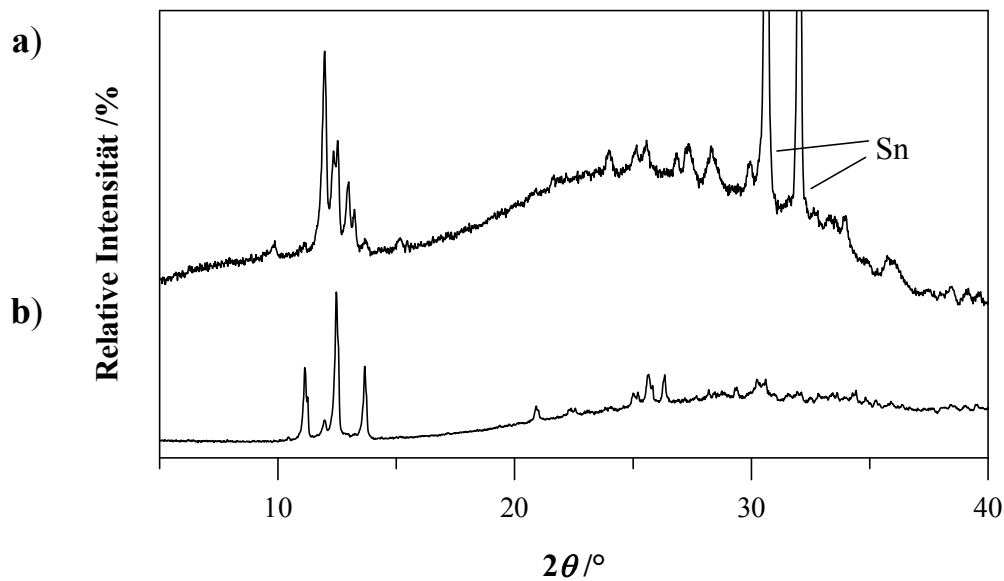


Abbildung 4-11. Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramme von a) β - K_4Sn_9 nach der DTA-Messung bis 900°C und b) α - K_4Sn_9 nach der Synthese bei 550°C im Bereich von $2\theta = 5 - 40^\circ$.

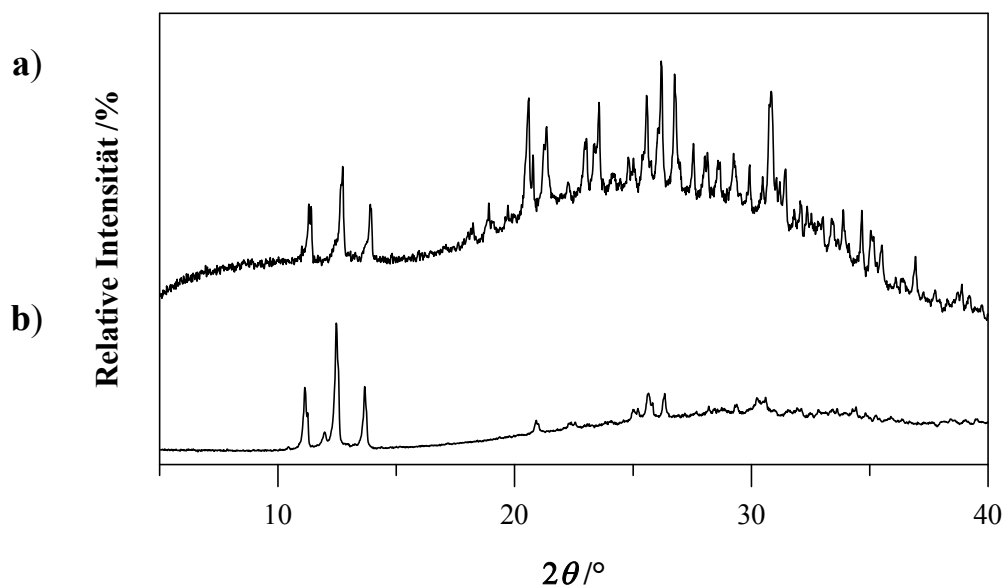


Abbildung 4-12. Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramme von a) Cs_4Ge_9 und b) α - K_4Sn_9 nach der Synthese bis 550°C im Bereich von $2\theta = 5 - 40^\circ$.

Eine Einkristall-Strukturbestimmung konnte durch eine geringe Anzahl an Reflexen bei kleinen Winkeln für α - K_4Sn_9 nicht durchgeführt werden, lediglich eine Bestimmung der Zellparameter bei 130 K war möglich. Welche zu den Zellparametern: $a = b = c = 15,789(9) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und $V = 3936(16) \text{ \AA}^3$ führte. Mit diesen Zellparametern wurde dann das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von α - K_4Sn_9 als Model von Cs_4Ge_9 erstellt (**Abbildung 4-6 a**).

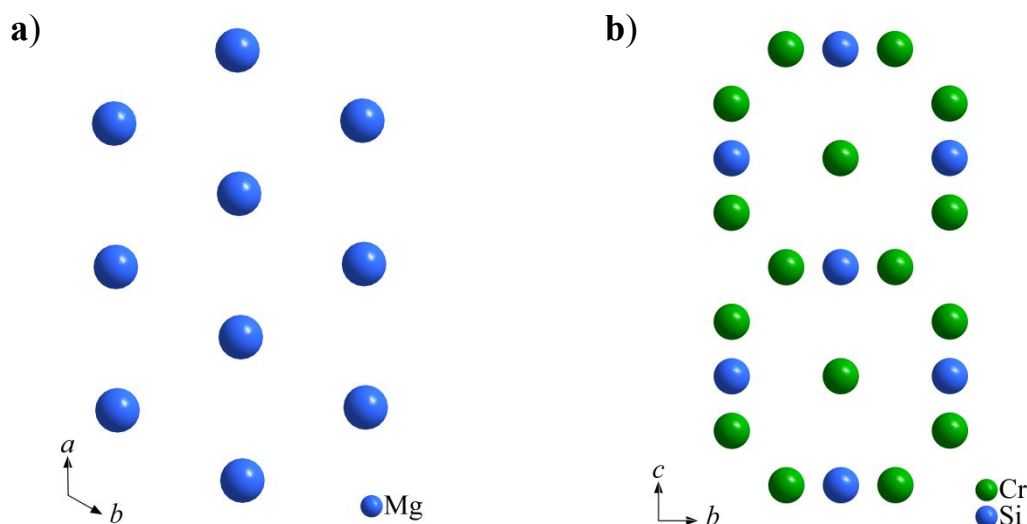


Abbildung 4-13. a) Hexagonal dichteste Packung von $\text{Mg}^{[215]}$ und b) Anordnung der Atome in $\text{Cr}_3\text{Si}^{[109]}$. Zur Übersichtlichkeit ist in der hexagonal dichtesten Packung (Mg-Typ) nur eine Ebene abgebildet.

In Cr_3Si , einer A15-Verbindungen mit der Zusammensetzung A_3B , besitzen die B-Atome eine kubisch innenzentrierte Anordnung und die A-Atome befinden sich jeweils paarweise auf den Flächen.^[112] Bei anderen Positionen der $[\text{Sn}_9]^{4-}$ -Clusteanionen in $\alpha\text{-K}_4\text{Sn}_9$ (**Abbildung 4-13**) sollten andere Abstände zwischen den einzelnen Anionen resultieren. Die Abstände vom Zentrum eines Clusters zum Zentrum des nächsten Clusters in $\beta\text{-K}_4\text{Sn}_9$ ^[51] mit hexagonaler Anordnung der $[\text{Sn}_9]$ -Cluster betragen zwischen 8,36 und 10,21 Å (vgl. **Abbildung 4-10**). In Cs_4Ge_9 ^[13-14] mit Anordnung der Clusters wie in Cr_3Si , liegen die Abstände vom Zentrum der Cluster auf Position B zum Zentrum der nächstliegenden Clusters auf Position A zwischen 8,49 und 8,99 Å bedingt durch die Form der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster als einfach überkappte quadratische Antiprismen und deren unterschiedliche Orientierung. Demzufolge sind die Abstände zwischen den Clustern mit einer Anordnung wie in Cr_3Si regelmäßiger als in einer hexagonal dichtesten Anordnung, auch wenn die unterschiedliche Orientierung der Cluster berücksichtigt wird. Zu berücksichtigen ist bei diesem Vergleich auch die unterschiedliche Größe der Alkalimetallkationen, die ebenfalls Einfluß auf den Abstand zwischen den Cluster hat. Eine Betrachtung des Volumens pro Molekül in der Einheitszelle einer hexagonal dichtesten Packung (Mg-Typ)^[215] ($V/Z = 23,24 \text{ \AA}^3$) und des Volumens pro Molekül in der Einheitszelle von $\text{Cr}_3\text{Si}^{[109]}$ ($V/Z = 47,36 \text{ \AA}^3$) zeigt ein kleineres Volumen und damit eine dichtere Packung für eine hexagonal dichteste Anordnung der Cluster.

4.1.5 Charakterisierung von $K_{12}Si_{17}$

$K_{12}Si_{17}$ wurde direkt aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis von 12:17 (Reaktionsschema (4), **Kapitel 5.3.1**, **Tabelle 5-3**, S. 214, **Tabelle 5-4**, S. 215) in Ta-Ampullen bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C synthetisiert.



Abbildung 4-14 zeigt ein Pulverdiffraktogramm stellvertretend für alle Edukt-Synthesen von $K_{12}Si_{17}$. Wurde wie im abgebildeten Röntgen-Pulverdiffraktogramm die gewünschte Phase erhalten, wurde diese für weitere Synthesen eingesetzt.

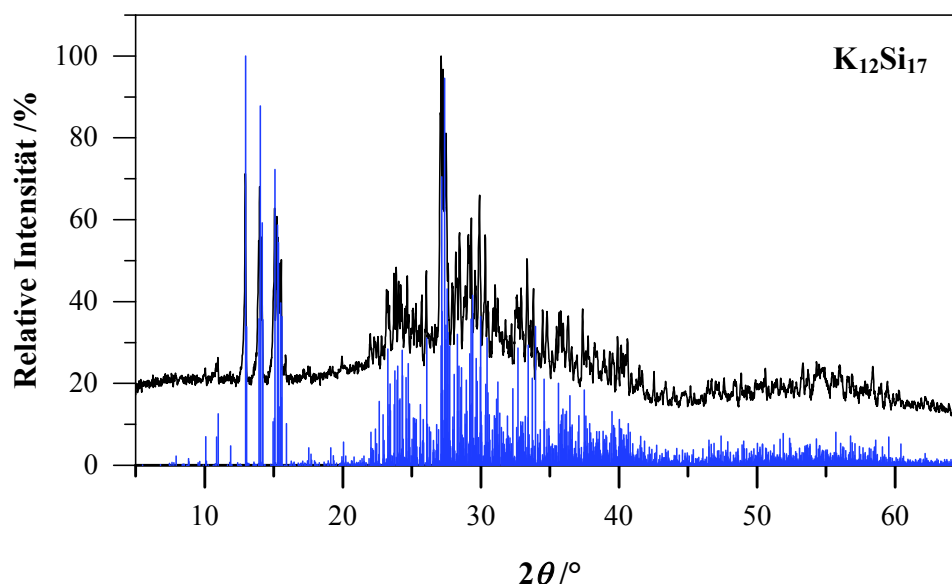


Abbildung 4-14. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{12}Si_{17}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 65^\circ$. Dem berechneten Diffraktogramm von $K_{12}Si_{17}$ ^[49] liegt der Datensatz eines Einkristalls zugrunde.

$K_{12}Si_{17}$ wurde wie die anderen Edukte schwingungsspektroskopisch mit einem Raman-Spektrometer untersucht (Schwingungsfrequenzen, Literaturwerte von $K_{12}Si_{17}$ und Zuordnung, **Tabelle 4-4**). Durch das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Cluster in $K_{12}Si_{17}$, sind im Spektrum (**Abbildung 4-15**) die Wellenzahlen der Banden des $[Si_4]$ -Clusters (rot) und des $[Si_9]$ -Clusters (blau) farblich unterschiedlich gekennzeichnet. Im Bereich von $100 - 700 \text{ cm}^{-1}$ sind einige Banden zu sehen. Deutlich mehr Signale als in der Literatur angegeben.^[216] Obwohl es auch aus den Spektren der Literatur möglich gewesen wäre mehr kleinere Signale und Schultern aufzulisten und zuzuordnen, so wurde z. B. das Signal bei ca. 302 cm^{-1} angegeben aber nicht zugeordnet. Desweiteren ist in der Literatur

das Spektrum nur im Bereich von 200 bis 550 cm^{-1} abgebildet.^[216] Die Schwingungen bei 283, 355 und 484 cm^{-1} sind den inneren Schwingungen E, T₂ und A₁ zuzuordnen. Weitere Schwingungen vor allem bei niedrigeren Wellenzahlen entsprechen neben den äußeren Gerüstschwingungen den Librationen der Cluster.^[217-218] Betrachtet man im Bereich von ca. 200 - 500 cm^{-1} nur die intensiveren Signale stimmt das Spektrum mit dem in der Literatur gezeigten überein.^[49, 216]

Tabelle 4-4. Gemessene Schwingungsfrequenzen (links) und Literaturwerte (rechts) von K₁₂Si₁₇, deren Zuordnung und Schwingungstyp. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter)

Raman $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		Cluster-Zuordnung	Schwingungstyp
K ₁₂ Si ₁₇ Abbildung 4-15	K ₁₂ Si ₁₇ ^[216]		
124, s b	—	—	—
146, sh	—	—	—
245, vw	—	—	—
283, s	282,6	[Si ₄]	v(E) sym. Deformationsschwingung
301, sh	—	—	—
336, vw	—	—	—
355, m	355,9	[Si ₄]	v(T ₂) asym. Streckschwingung Gerüstschwingung
390, m	391,6	[Si ₉]	sym. Streckschwingung
416, sh	—	—	—
484, m	479,3	[Si ₄]	v(A ₁) sym. Streckschwingung
569, vb	—	—	—

Messbedingungen: Varian FTS 7000e Spektrometer, Nd: YAG-Laser, $\lambda = 1064 \text{ nm}$, pyrex-tubes.^[216]

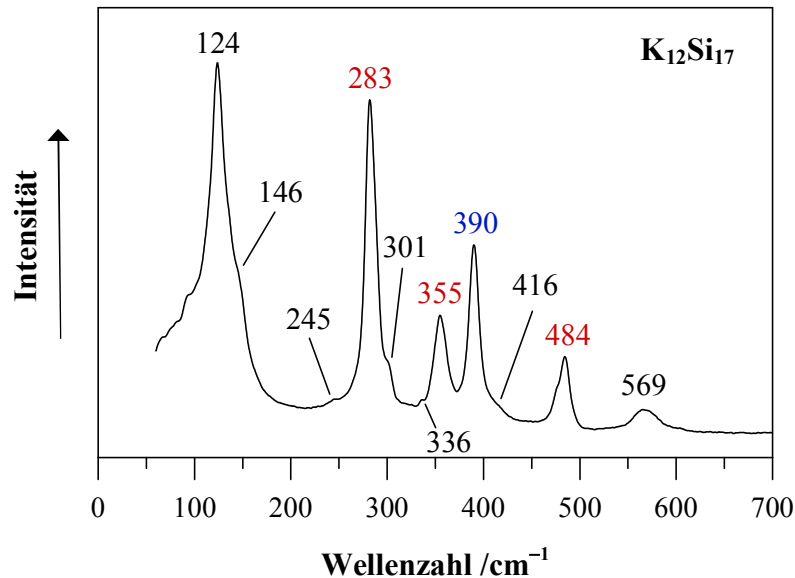


Abbildung 4-15. Raman-Spektrum von $K_{12}Si_{17}$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 0,1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 700 cm^{-1} . In rot sind die Wellenzahlen der Banden des $[Si_4]$ -Clusters und in blau die des $[Si_9]$ -Clusters abgebildet.

Eine DTA-Messung wurde nicht durchgeführt, da nur Tiegel aus Niob vorhanden waren und Reaktionen von Si-Phasen mit Nb-Ampullen bereits ab 600 °C beobachtet wurden. Ein geeignetes Material für Messungen wären Tiegel aus Tantal.

4.1.6 Charakterisierung von $K_{12}Ge_{17}$

$K_{12}Ge_{17}$ wurde stöchiometrisch aus den Elementen (Reaktionsschema (5), **Kapitel 5.3.1**, **Tabelle 5-3**, S. 215, **Tabelle 5-4**, S. 216) bei einer Reaktionstemperatur von 900 °C in Nb-Ampullen hergestellt.



Stellvertretend für alle durchgeführten Edukt-Synthesen zur Synthese von $K_{12}Ge_{17}$ zeigt **Abbildung 4-16** ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm. Bisher sind von dieser Zintl-Phase nur die Zellparameter nicht aber die genauen Atompositionen bekannt. $K_{12}Ge_{17}$ wurde 1997 von *von Schnering et al.* zum ersten Mal beschrieben.^[75] Da aufgrund fehlender kristallographischer Daten kein theoretisches Diffraktogramm vorhanden ist, wurde dieses zunächst mit dem des isotypen $K_{12}Si_{17}$ verglichen (Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{12}Si_{17}$, **Abbildung 4-14**). Dabei ist eine leichte Verschiebung der Reflexlagen durch

unterschiedlich große Elementarzellen zu erwarten. Folgend wurde mit den bekannten Zellparametern von $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ ^[79] (vgl. **Anhang, Tabelle 8-1**, S. 247) ein theoretisches Röntgen-Pulverdiffraktogramm basierend auf dem Bekanten von $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ simuliert.

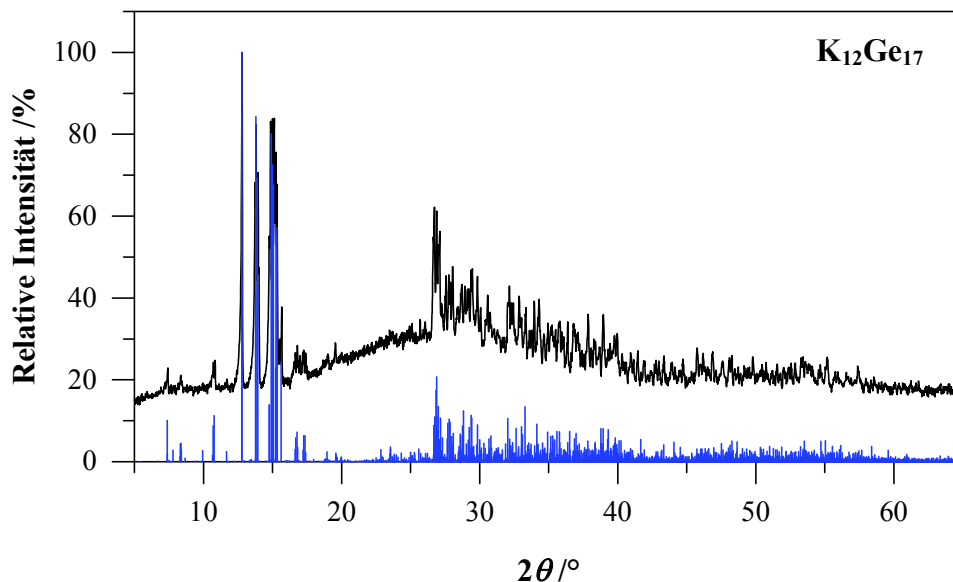


Abbildung 4-16. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm wurde mit bekannten Zellparametern^[79] als Model von $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ erstellt.

$\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ wurde Raman-spektroskopisch untersucht (Schwingungsfrequenzen, Literaturwerte und Zuordnung, vgl. **Tabelle 4-5**). Neben $[\text{Ge}_9]$ -Clustern sind in $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ auch $[\text{Ge}_4]$ -Cluster enthalten, deren Wellenzahlen im Raman-Spektrum (**Abbildung 4-17**) farblich unterschiedlich gekennzeichnet sind. In rot sind die des $[\text{Ge}_4]$ -Clusters und in blau die des $[\text{Ge}_9]$ -Clusters abgebildet.

Die gemessenen Werte stimmen mit denen der Literatur überein.^[75] Ausgenommen das sehr breite Signal bei 322 cm^{-1} , welches in der Literatur nicht beschrieben ist. Die charakteristischen Schwingungsfrequenzen für den $[\text{Ge}_4]$ - als auch den $[\text{Ge}_9]$ -Cluster bei 224 und 278 cm^{-1} werden beobachtet, sowie weitere Banden dieser Cluster bei 103 , 128 , 162 und 200 cm^{-1} .

Tabelle 4-5. Gemessene Schwingungsfrequenzen (links) und Literaturwerte (rechts) von $K_{12}Ge_{17}$, deren Zuordnung und Schwingungstyp. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter)

Raman $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$		Cluster-Zuordnung	Schwingungstyp
$K_{12}Ge_{17}$	$K_{12}Ge_{17}^{[75]}$		
Abbildung 4-17			
—	85	—	—
103, sh	—	[Ge ₉]	—
128, s b	126	[Ge ₉]	—
162, s	160	[Ge ₄], [Ge ₉]	$\nu_2(E)$ sym. Deformationsschwingung
200, w	199	[Ge ₄]	$\nu_3(F_2)$ asym. Streckschwingung
224, s	224	[Ge ₉]	Gerüstschwingung sym. Streckschwingung
278, m	278	[Ge ₄]	$\nu_1(A_1)$ Gerüstschwingung sym. Streckschwingung
322, vb	—	—	—

Messbedingungen: Bruker IFS 66v Spektrometer, FRAU 106 Modul, Nd: YAG-Laser, 1064 nm, 200 mW.^[75]

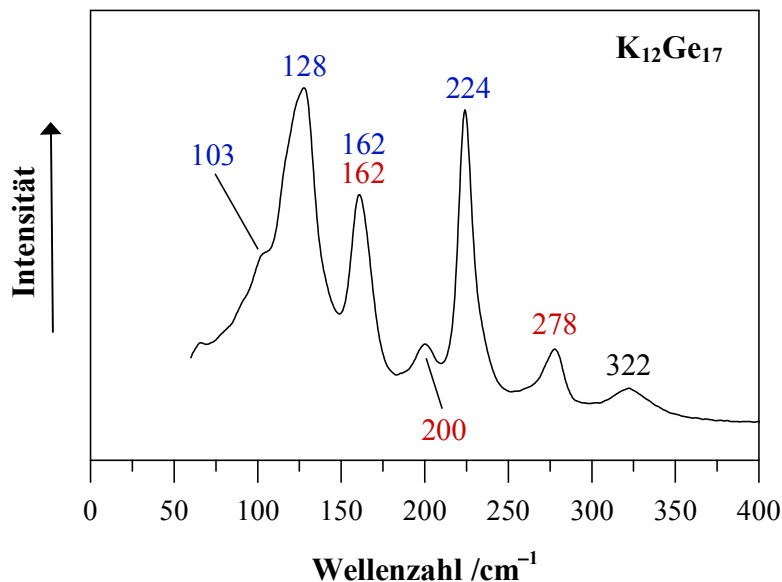


Abbildung 4-17. Raman-Spektrum von $K_{12}Ge_{17}$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 400 cm^{-1} . In rot sind die Wellenzahlen der Banden des [Ge₄]-Clusters und in blau die des [Ge₉]-Clusters abgebildet.

Eine DTA-Messung einer röntgenographisch phasenreinen Probe (vgl. **Abbildung 4-16**) wurde analog der Beschreibung in **Kapitel 5.2.4** (S. 211) bis 950 °C durchgeführt. Diese zeigt im gemessenen Temperaturbereich mehrere schwache bis sehr schwache Signale (Thermogramm, **Abbildung 4-18**).

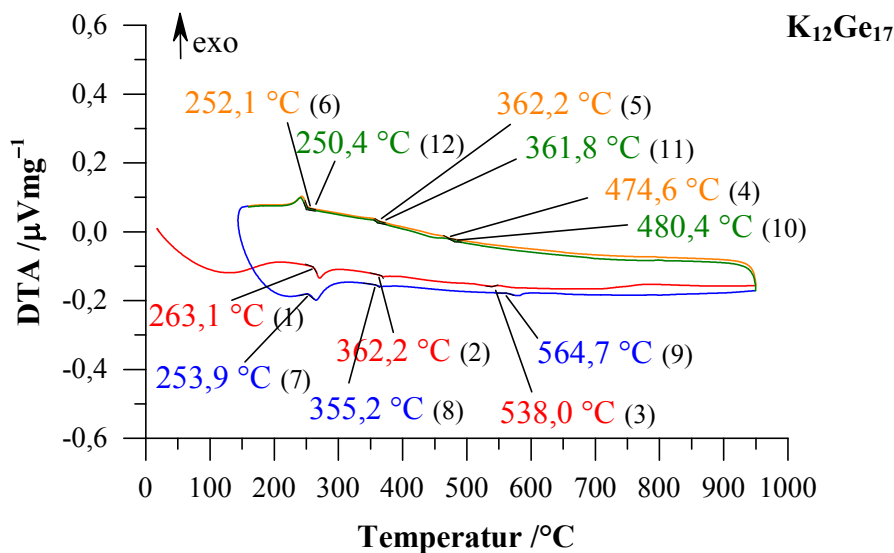


Abbildung 4-18. Thermogramm des Eduktes $K_{12}Ge_{17}$ (Rate: 10 °C/min). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.

Ein nach der DTA-Messung aufgenommenes Röntgen-Pulverdiffraktogramm (**Anhang, Abbildung 8-9**, S. 263) weist nur Reflexe auf, die $K_{12}Ge_{17}$ zuzuordnen sind. Jeder Peak des Thermogrammes ist reversibel, da jedem Signal der Heizkurven ein Signal der Abkühlkurven zuzuordnen ist, die einsetzenden Temperaturen weichen nur um wenige maximal ungefähr 58 °C voneinander ab. Der Schmelzpunkt von $K_{12}Ge_{17}$ ist nicht bekannt. Die Signale im Thermogramm sind vermutlich reversiblen Phasenumwandlungen zuzuordnen, bedingt durch eine andere Orientierung der Cluster. Bei den $A_{12}E_{17}$ -Zintl-Phasen ($A = K, Rb, Cs$; $E = Si, Ge, Sn$), liegt zwischen den Germanium- und Zinn-haltigen Verbindungen eine Grenze mit einer unterschiedlichen Anordnung der Cluster. So sind die Cluster entweder wie in der hexagonalen Laves-Phase $MgZn_2$ ($K_{12}Si_{17}$, $Rb_{12}Si_{17}$, $Cs_{12}Si_{17}$, $K_{12}Ge_{17}$, $Rb_{12}Ge_{17}$, $Cs_{12}Ge_{17}$, α - $K_{12}Sn_{17}$) oder der kubischen Laves-Phase $MgCu_2$ (β - $K_{12}Sn_{17}$, $Rb_{12}Sn_{17}$, $Cs_{12}Sn_{17}$) angeordnet. Die Zintl-Phase $K_{12}Sn_{17}$, ist bereits in zwei Anordnungen bekannt, α - $K_{12}Sn_{17}$ und β - $K_{12}Sn_{17}$.^[48-49, 79] Durch eine Erhöhung der Temperatur könnte diese Grenze der unterschiedlichen Anordnungen der Cluster zwischen den Germanium und Zinn-haltigen Phasen verschwimmen.

Eine Synthesetemperatur etwas über der der Signale im Thermogramm und Abschrecken dieser Proben mit einer anschließenden Strukturanalyse mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie und gegebenenfalls -Einkristalldiffraktometrie sowie einer temperaturabhängigen Röntgen-Pulverdiffraktometrie könnten weitere Rückschlüsse darüber geben was bei diesen Temperaturen passiert.

Weitere A_4E_4 und $A_{12}E_{17}$ -Zintl-Phasen ($A = \text{Rb, Cs}$; $E = \text{Si, Ge}$) außer K_4Ge_4 , Rb_4Ge_4 , $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ und $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$, deren Synthese und Charakterisierung in diesem Kapitel beschrieben sind, wurden nicht hergestellt. An Punkten an denen eine Untersuchung hinsichtlich der nicht hergestellten Phasen notwendig war, wurde auf Daten aus der Literatur zurückgegriffen.

4.2 Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse zur Synthese der Doppelsalze $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{Nb, Ta}$), $A_{11}[\text{Ge}_4]_2[\text{VO}_4]$ ($A = \text{K, Rb}$)

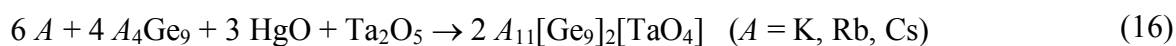
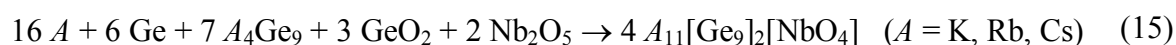
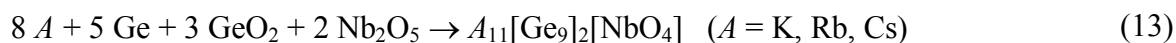
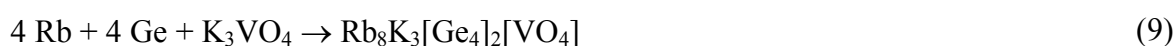
Neben den bereits publizierten Doppelsalzen $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]^{[101]}$, $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[101]}$, und $A_{10+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4]$ ($A = \text{K, Rb}$; $x = 0, 0,35$)^[100], erschien die Synthese des Kaliumdoppelsalzes $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ anlehnend an das literaturbekannte Cs-Analoga, als auch der reinen Doppelsalze mit Nb sowie die Synthesen mit dem höheren Homologen Ta als naheliegend. Synthesen zu Doppelsalzen mit $[\text{Ge}_4]$ -Clustern erschienen zudem ebenfalls probierend, da $A_4\text{Ge}_4$ -Phasen wie $A_4\text{Ge}_9$ -Phasen ($A = \text{K, Rb, Cs}$) eine hierarchische Strukturbeziehung zu Cr_3Si zeigen (vgl. **Kapitel 2.1**, S. 7, **Kapitel 2.3**, S. 26) und Doppelsalze mit $[\text{Ge}_4]$ -Clustern und Oxometallatanionen ($\text{Rb}_{14}[\text{Ge}_4][\text{Si}_6\text{O}_{17}]$), die in anderen Strukturvarianten kristallisieren, bereits literaturbekannt sind (vgl. **Kapitel 2.2.1**, S. 15).

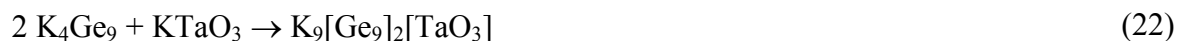
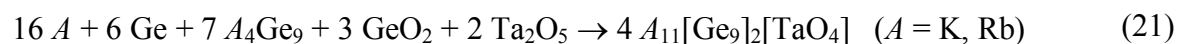
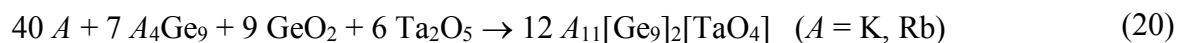
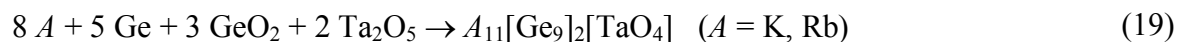
4.2.1 Synthese

Zur Synthese der Doppelsalze $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ und $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) wurden mehrere unterschiedliche Temperaturprogramme und Einwaagen des Salzes K_3VO_4 oder der Oxide Nb_2O_5 und Ta_2O_5 , gewählt. Für die Einwaage mit Oxiden bestand diese entweder aus Alkalimetall, Germanium, Germaniumoxid bzw.

Quecksilberoxid und Diniobium- bzw. Ditantalpentaoxid, in einigen Synthesen mit zusätzlicher Einwaage der entsprechenden Zintl-Phase ($A_4\text{Ge}_9$, $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), teils stöchiometrisch, teils mit Überschuss der Oxide. Zusätzlich wurden Synthesen zu Doppelsalzen mit $[\text{Ge}_4]$ -Clustern, insbesondere mit der Zintl-Phase K_4Ge_4 und K_3VO_4 als auch aus $\text{K} / \text{Rb}, \text{Ge}$ und K_3VO_4 sowie Synthesen von K_4Ge_9 mit KTaO_3 durchgeführt. In den meisten Fällen wurde eine Reaktionszeit von 12 oder 24 h und Reaktionstemperaturen von 900°C bzw. bei fehlender Einwaage von $A_4\text{Ge}_9$ eine erste Reaktionstemperatur von 600°C und eine erste Reaktionszeit von 24 h gewählt sowie sehr langsame Abkühlraten von $6^\circ\text{C}/\text{h}$. Einige Produktmischungen wurden nach erstem Analysieren (Röntgen-Pulverdiffraktometrie) gemörsert und erneut dem Temperaturprogramm der ersten Umsetzung unterzogen. Eine Erhöhung der Reaktionszeit nach der ersten Synthese auf 120 h erfolgt, da das Vorhandensein der Hauptprodukte $A_4\text{Ge}_9$ auf eine unvollständige Reaktion hindeutete (Übersicht Temperaturprogramme (TP), **Anhang, Tabelle 8-4**, S. 252, Übersicht Einwaagen, **Anhang, Tabelle 8-5**, S. 253).

Die Reaktionsschemata (RS) zeigen die durchgeführten Synthesen. Diese geben nur die Einwaageverhältnisse wieder, nicht die Stöchiometrie der Produkte und sind dahingehend nicht ausgeglichen.





4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Synthese des Doppelsalzes $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ erfolgte aus den Edukten K, Ge und K_3VO_4 im Verhältnis 10:18:1 (RS (6)) bei einer ersten Reaktionstemperatur von 750 °C für 24 h, einer zweiten von 900 °C mit einer Reaktionszeit von 8 h, einem Tempersschritt von 700 °C für 96 h und einer sehr langsamen Abkühlrate von 6 °C/h (TP (16)). Das nach der Synthese aufgenommene Röntgen-Pulverdiffraktogramm (**Abbildung 4-19**) zeigt die Reflexe des Doppelsalzes als auch die von K_4Ge_9 . Eine erste Auswertung der erhaltenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Umsetzungen zu Doppelsalzen mit $[\text{Ge}_4]$ -Clustern ($A_{11}[\text{Ge}_4]_2[\text{VO}_4]$, $A = \text{K, Rb}$) (RS (7), (8) und (9)) zeigt entweder eine Reaktion zu einem Doppelsalz der Zusammensetzung $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, zu K_4Ge_4 oder zu $\text{Rb}_{12}\text{Ge}_{17}$.

Die $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ -Doppelsalze ($A = \text{K, Rb, Cs}$) wurden aus Reaktionsmischungen von $A:\text{Ge}:A_4\text{Ge}_9:\text{GeO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5$ im Verhältnis 16:6:7:3:2 (RS (15)) bei einer kurzen Reaktionszeit von 24 h und einer Abkühlrate von 30 °C/h (TP (7)) erhalten. Dieses Temperaturprogramm wurde aufgrund von viel zurückbleibendem Edukt, $A_4\text{Ge}_9$, in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (**Anhang, Abbildung 8-28 bis Abbildung 8-30**, S. 281ff) nach der ersten Umsetzung wiederholt und zwischendrin für eine größere Kontaktfläche gemörsert.

Das Doppelsalz $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ wurde aus einer Synthese von Cs, Cs_4Ge_9 , HgO und Ta_2O_5 im Verhältnis 6:4:3:1 (RS (16)) bei 950 °C, einer Heizrate von 120 °C/h, einer Reaktionszeit von 12 h und einer sehr langsamen Abkühlrate von 6 °C/h erhalten (TP (1), **Abbildung 4-25**). Ein Wiederholen dieser Synthese lieferte ebenfalls das Doppelsalz und zeigt dessen Reproduzierbarkeit. Bei einer analogen Synthese zu den Doppelsalzen $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ und $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ sowie zu den Doppelsalzen $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) entstanden daraus Clathrate, $A_8\text{Hg}_{3+x}\text{Ge}_{43-x}$ ($A = \text{K, Rb}$)^[219]. So entstand bereits

aus Umsetzungen der Zintl-Phasen $A_4\text{Ge}_9$ mit Hg oder HgO bei Reaktionstemperaturen von 600°C das Clathrat $A_8\text{Hg}_{3+x}\text{Ge}_{43-x}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$).^[50, 219] Daher wurden die Edukte variiert, und GeO_2 und statt HgO als Sauerstoffdonor eingesetzt (RS (17), (18) und (19)). Bei Synthesen mit den Edukten A , Ge, GeO_2 und Ta_2O_5 wurden oftmals K_4Ge_9 und Rb_4Ge_9 gebildet. Daher wurden bei anschließenden Synthesen zusätzlich K_4Ge_9 und Rb_4Ge_9 eingewogen (RS (20) und (21)). Auch zur Synthese der Doppelsalze $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) wurde statt HgO als Sauerstoffquelle (RS (10)) GeO_2 (RS (11), (12), (13) und (14)) zugesetzt und je nach Stöchiometrie $A_4\text{Ge}_9$ (RS (15)) zugegeben.

Die besten Ergebnisse für die Doppelsalze $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ und $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (**Abbildung 4-23**, **Abbildung 4-24**) wurden bisher aus Reaktionsmischungen von K bzw. Rb, Ge, K_4Ge_9 bzw. Rb_4Ge_9 , GeO_2 und Ta_2O_5 im Verhältnis 16:6:7:3:2, einer Reaktionstemperatur von 900°C , einer Reaktionszeit von 120 h und einer sehr langsamen Abkühlrate von $6^\circ\text{C}/\text{h}$ erzielt (TP (6), RS (21)).

Die Reaktionen von K_4Ge_9 mit KTaO_3 (RS (22)) bei 900°C einmal für 12 h (TP (10)) und einmal für 24 h (TP (7)) mit einer langsam Abkühlrate von $30^\circ\text{C}/\text{h}$ zeigen lediglich eine bereits beginnende Zersetzung der Zintl-Phase K_4Ge_9 zu Ge. Zu erkennen sind hier in beiden aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (**Anhang**, **Abbildung 8-31 a** und **b**, S. 284) die Edukte K_4Ge_9 und KTaO_3 sowie das Zersetzungsprodukt Ge. Eine Änderung der Umsetzungen mit einer längeren Reaktionszeit von über 24 h und eine Einwaage mit Überschuss KTaO_3 könnte zielführend sein.

Die **Abbildung 4-19** bis **Abbildung 4-25** zeigen die Röntgen-Pulverdiffraktogramme dieser bisher erzielten Ergebnisse zur Synthese der Doppelsalze $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ und $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). In allen abgebildeten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen sind die Reflexe, teilweise nur als Schultern, der Edukte K_4Ge_9 , Rb_4Ge_9 oder Cs_4Ge_9 zu erkennen. Bei den Synthesen zu den $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ -Doppelsalzen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) sind in den Diffraktogrammen (**Abbildung 4-28** bis **Abbildung 4-22**) zudem die Reflexe der Nebenphase Ge_2Nb zu erkennen. In den Diffraktogrammen zu den Synthesen der Doppelsalze $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$, $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ und $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ handelt es sich bei den $A_4\text{Ge}_9$ -Phasen um die Hauptprodukte.

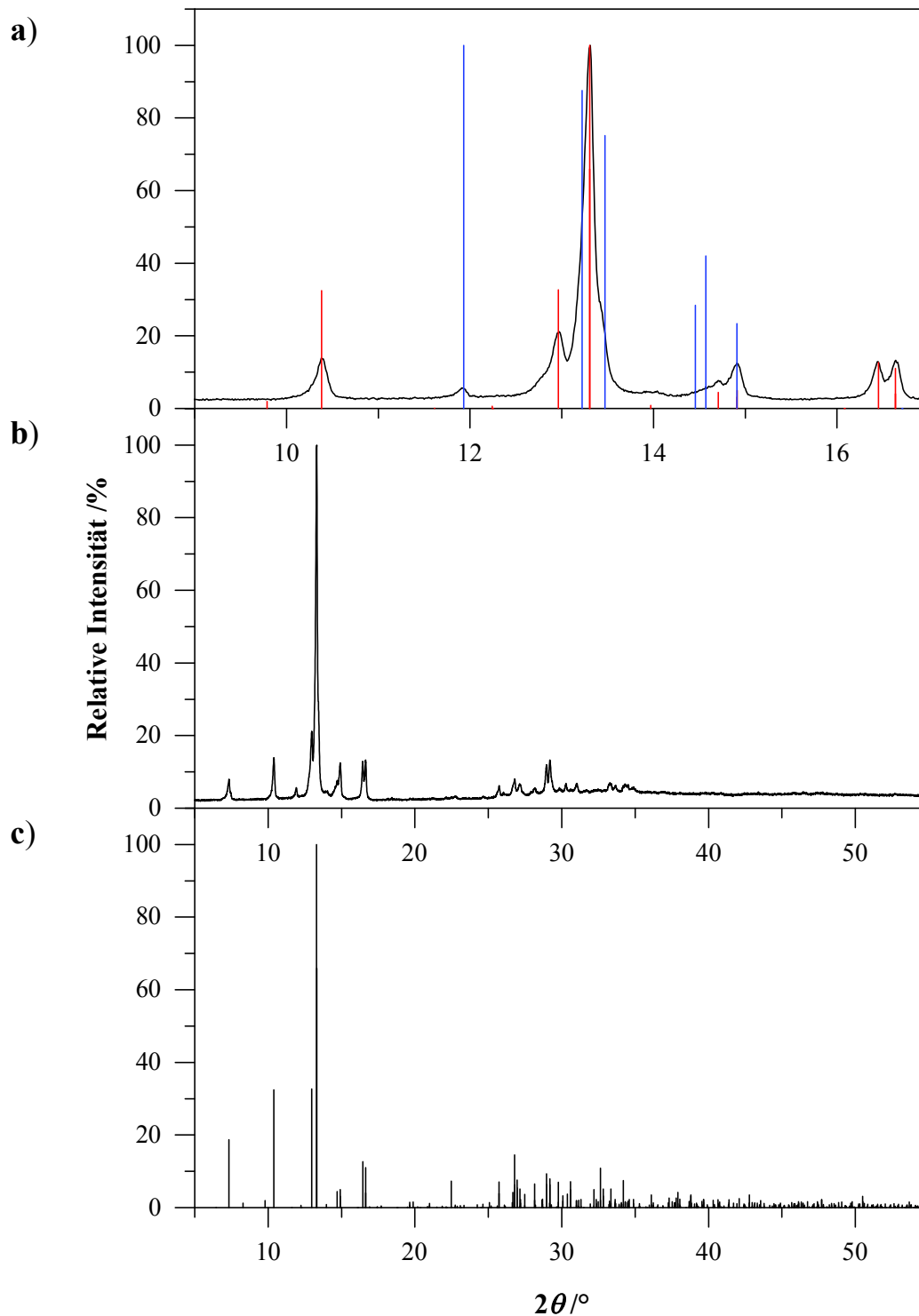


Abbildung 4-19. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (L-PSD, $2\theta = 5 - 75^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 45 Sek/Schritt) und **c)** berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt.

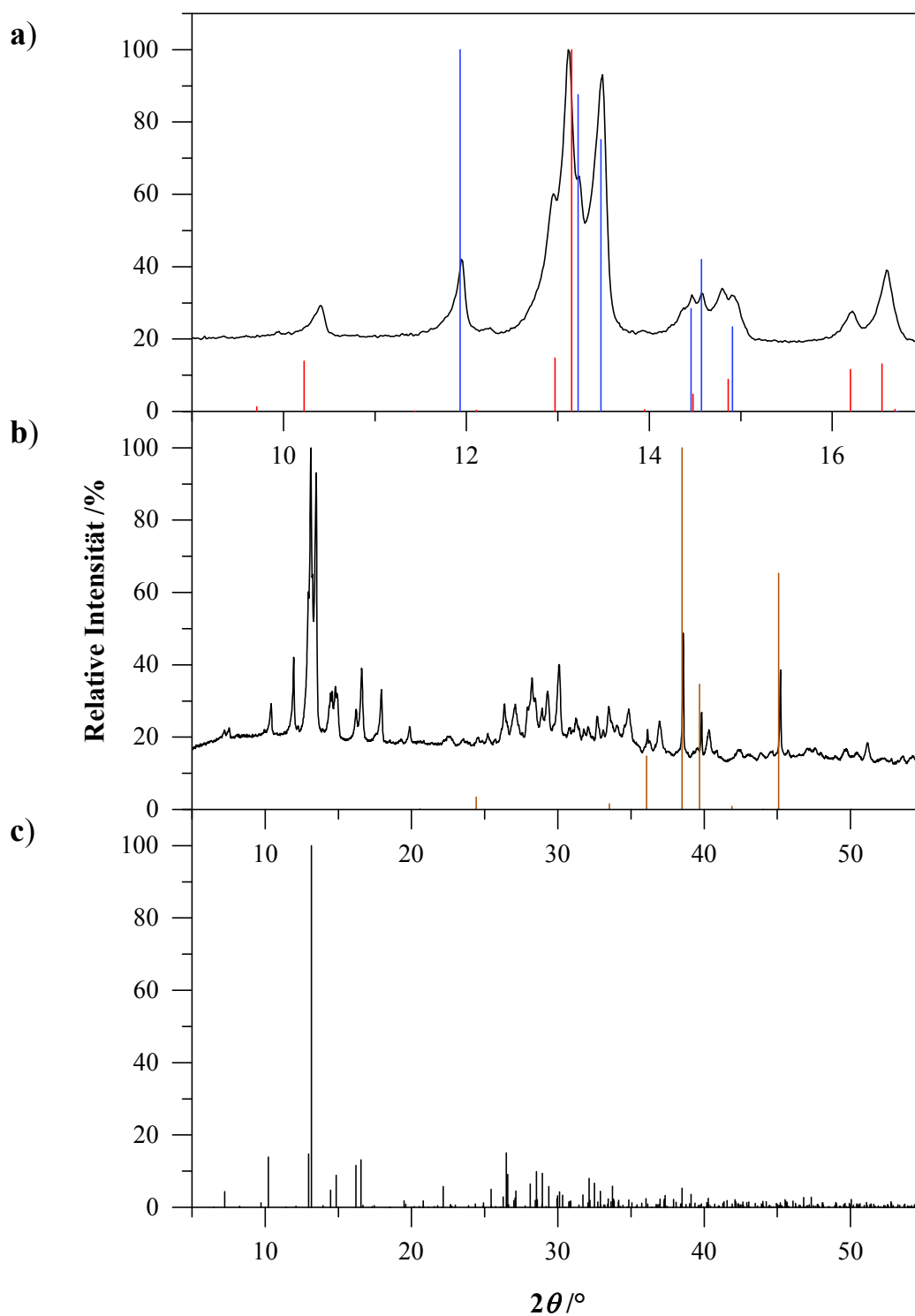


Abbildung 4-20. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (Modell, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Nb (braun) in b).

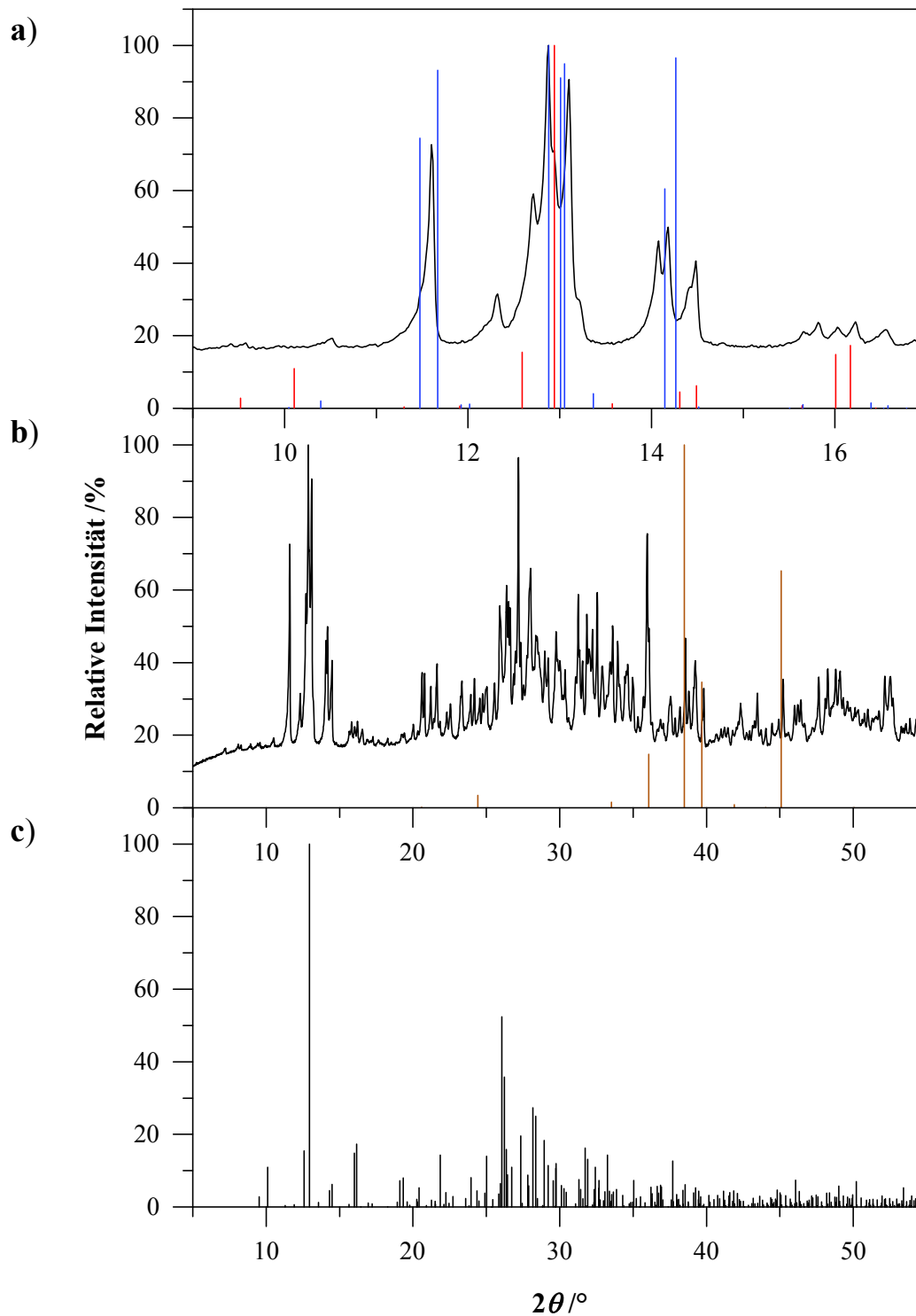


Abbildung 4-21. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Nb (braun) in b).

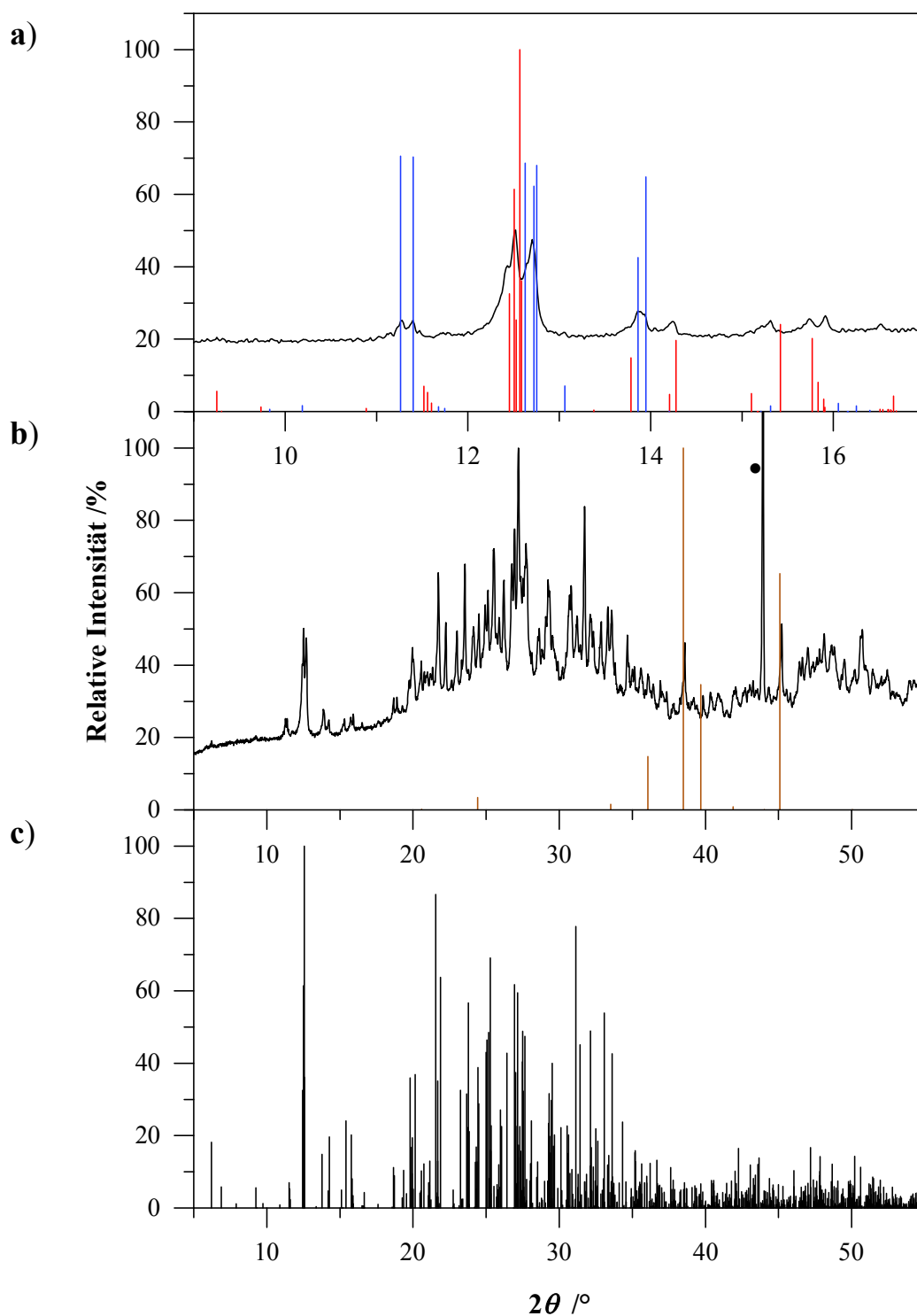


Abbildung 4-22. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristall-daten, blau) sind in a gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Nb (braun) in b. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

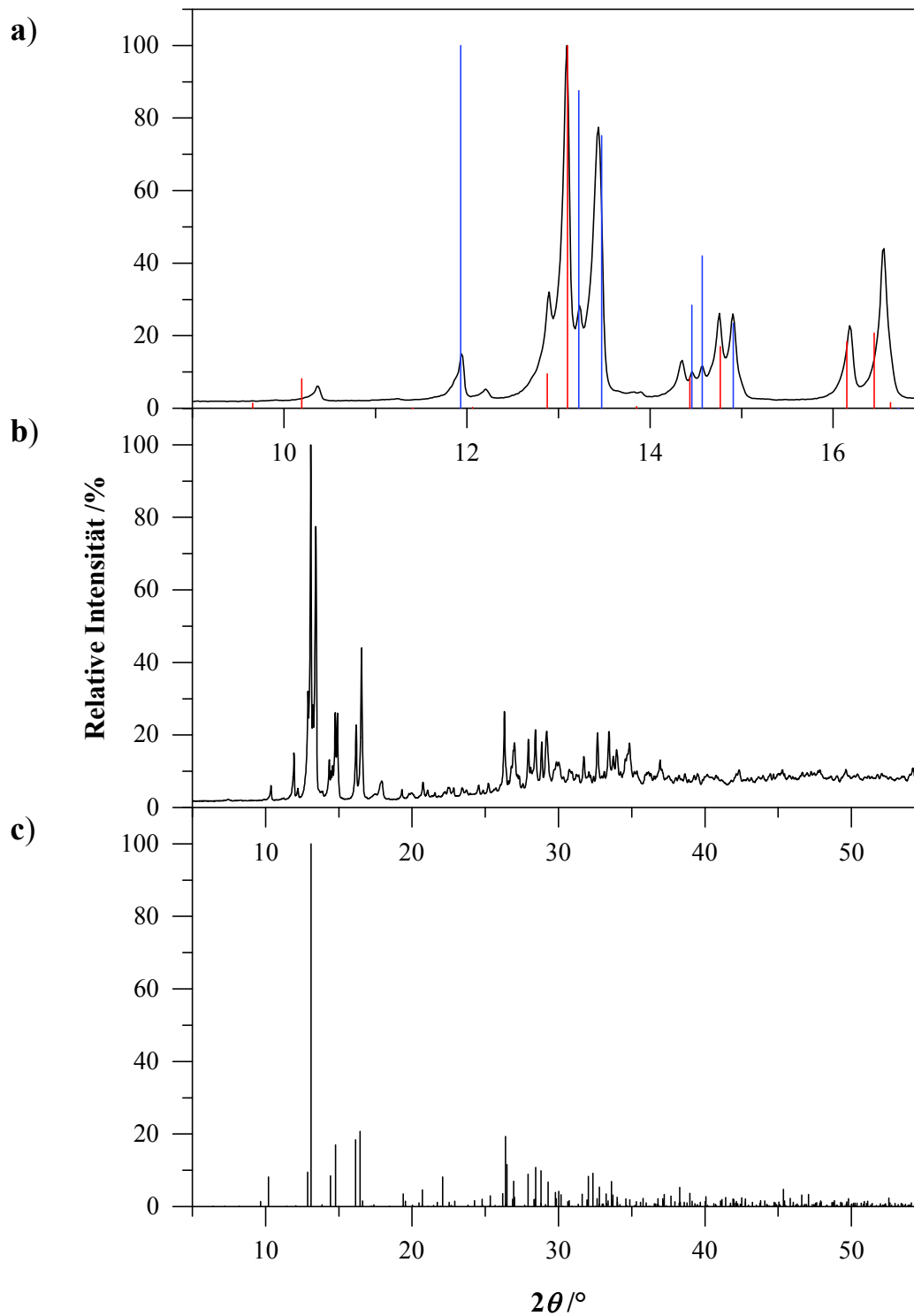


Abbildung 4-23. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt.

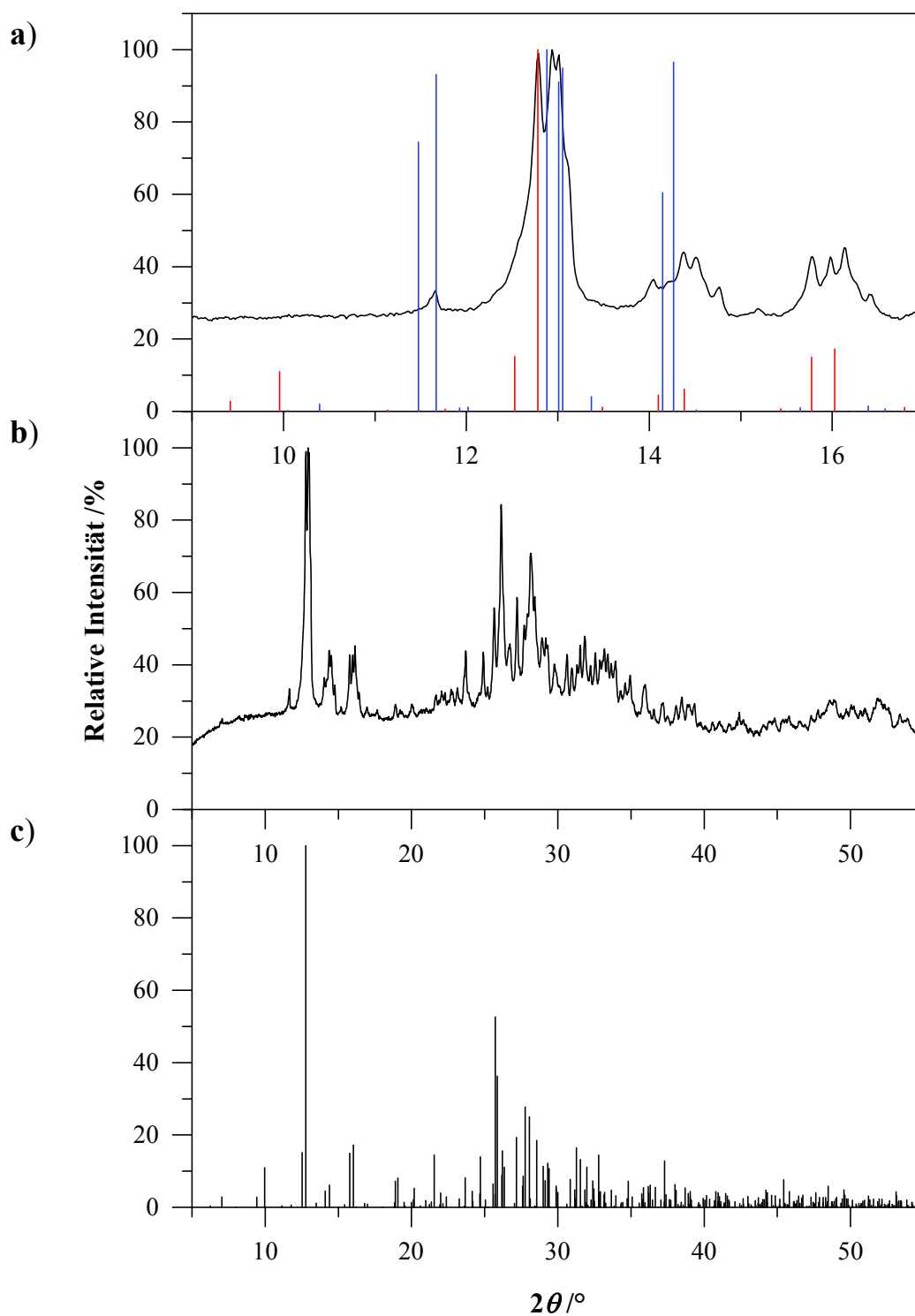


Abbildung 4-24. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in a) gezeigt.

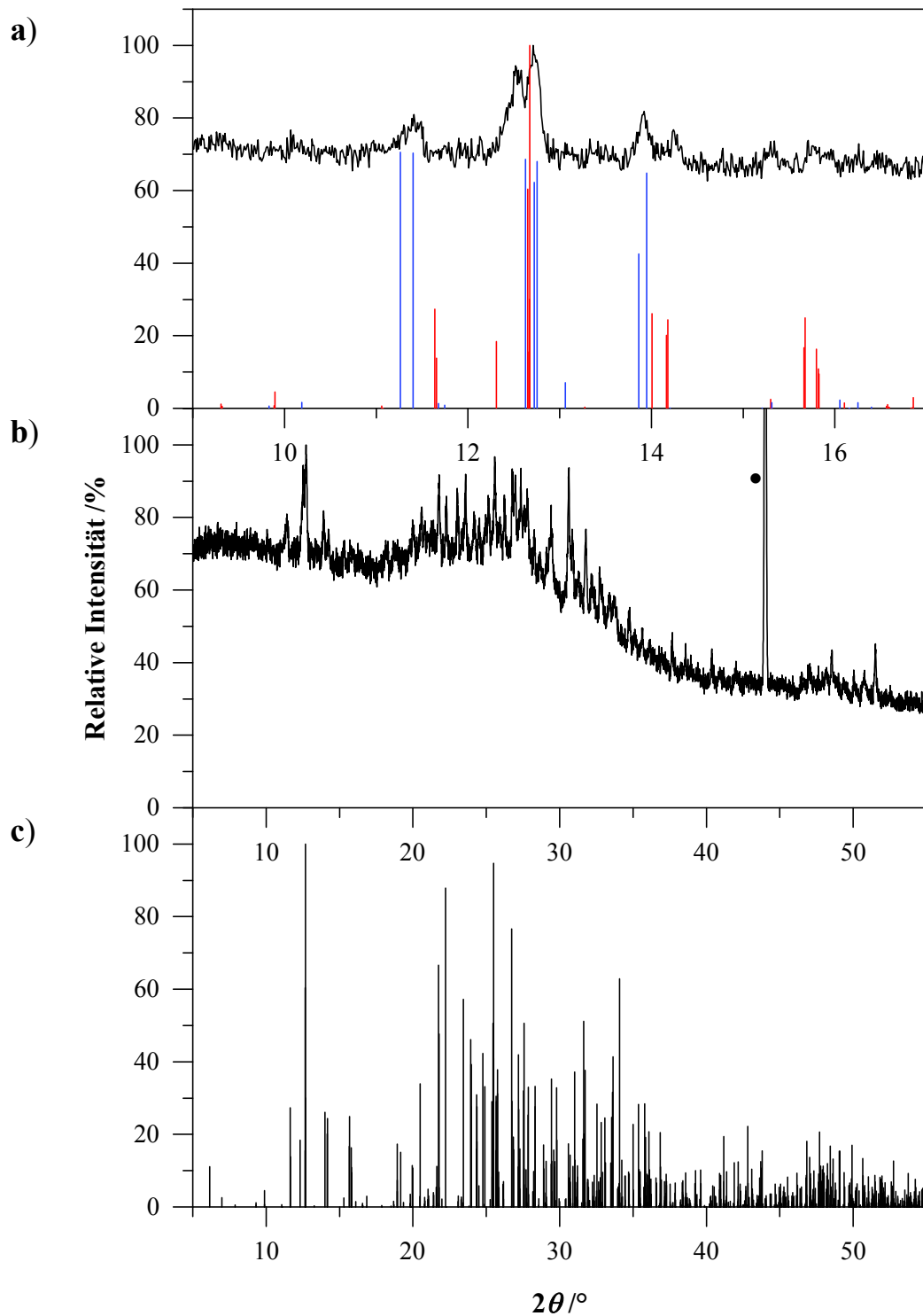


Abbildung 4-25. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessenes und c) berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Dem berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ liegt der Datensatz eines Einkristalls (Messung bei 130 K) zugrunde. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (Einkristalldaten, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

4.2.3 EDX-Analyse

Eine EDX-Analyse (**Anhang, Tabelle 8-9**, S. 295) bestätigt das Vorhandensein der Elemente A, Ge und V, Nb bzw. Ta in allen gemessenen Einkristallen. In den meisten der untersuchten Einkristalle wurde ein Verhältnis von Alkalimetall zu Germanium von 1:2 oder darüber gefunden. Ebenso zeigt sich ein Verhältnis von Germanium zu M ($M = V, Nb, Ta$) von 10:1 oder höher.

4.2.4 Kristallstrukturbeschreibung von $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$

Zur Strukturlösung von $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ wurde ein dunkelrot bis schwarzer Einkristall mit annähernd regelmäßiger Form der Größe $0,18 \times 0,19 \times 0,23 \text{ mm}^3$ ausgewählt und unter Stickstoffstrom am Diffraktometer Oxford Xcalibur3 ($MoK_{\alpha 1}$, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) bei 130, 160, 190, 220 und 250 K gemessen. Die Struktur wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit direkten Methoden gelöst und verfeinert. Die Atomparameter für die Cs-, Ge- und Ta-Atome wurden anisotrop und die für die O-Atome isotrop verfeinert. Die kristallographischen Daten und Parameter der Strukturverfeinerung sind in **Tabelle 4-6** aufgelistet. Die Tabellen zu den Atomlagen, isotropen und anisotropen Auslenkungsparametern und zu einigen wichtigen interatomaren Abständen der verschiedenen Messtemperaturen sind im Anhang zu finden (**Tabelle 8-13 bis Tabelle 8-27**, S. 300ff).

Tabelle 4-6. Kristalldaten und Details zur Strukturverfeinerung von Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (Raumgruppe P2₁/c, Z = 4).

	Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (130K)	Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (160K)	Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (190K)	Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (220K)	Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄] (250K)
Empirische Formel	Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄]	Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄]	Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄]	Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄]	Cs ₁₁ [Ge ₉] ₂ [TaO ₄]
Molekulargewicht / g mol⁻¹	3013,58	3013,58	3013,58	3013,58	3013,58
Molekulargewicht (u.c.) / g mol⁻¹	12054,32	12054,32	12054,32	12054,32	12054,32
Kristallgröße / mm³	0,18 x 0,19 x 0,23	0,18 x 0,19 x 0,23	0,18 x 0,19 x 0,23	0,18 x 0,19 x 0,23	0,18 x 0,19 x 0,23
Diffraktometer	Oxford Xcalibur3	Oxford Xcalibur3	Oxford Xcalibur3	Oxford Xcalibur3	Oxford Xcalibur3
Zellparameter (aus Einkristalldaten)	<i>a</i> = 14,3674(3) <i>b</i> = 17,8589(3) <i>c</i> = 17,8794(3)	<i>a</i> = 14,3547(4) <i>b</i> = 17,8826(4) <i>c</i> = 17,8941(5)	<i>a</i> = 14,341(2) <i>b</i> = 18,045(2) <i>c</i> = 17,965(2)	<i>a</i> = 14,353(2) <i>b</i> = 18,115(2) <i>c</i> = 17,949(2)	<i>a</i> = 14,268(2) <i>b</i> = 18,165(2) <i>c</i> = 17,783(3)
<i>a</i>, <i>b</i>, <i>c</i> / Å					
<i>β</i> / °	90,104(2)	90,109(2)	90,051(8)	90,071(9)	90,01(2)
Zellvolumen / Å³	4587,6(2)	4593,4(2)	4648,9(7)	4666,7(8)	4609,1(9)
Berechnete Dichte / g cm⁻³	4,363	4,358	4,306	4,289	4,343
<i>μ</i> (Mo K_α) / mm⁻¹	22,578	22,550	22,281	22,196	22,473
<i>F</i>(000)	5144	5144	5144	5144	5144
Mess-Bereich <i>θ</i> / °	3,22 - 30,07	3,22 - 30,07	3,20 - 27,50	3,20 - 30,00	2,92 - 27,50
Indizierungsbereich	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 18 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 23
Gemessene Reflexe	105153	105657	71605	86058	86489
Unabhängige Reflexe	13438 (<i>R_{int}</i> = 0,0902)	13461 (<i>R_{int}</i> = 0,0987)	10649 (<i>R_{int}</i> = 0,1504)	13963 (<i>R_{int}</i> = 0,2179)	10565 (<i>R_{int}</i> = 0,1792)
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	11650 (<i>R_σ</i> = 0,0627)	10983 (<i>R_σ</i> = 0,0639)	5764 (<i>R_σ</i> = 0,1217)	5372 (<i>R_σ</i> = 0,2355)	5194 (<i>R_σ</i> = 0,1245)
Daten / Parameter	13438 / 311	13461 / 292	10649 / 291	13963 / 301	10565 / 291
Restelektronendichte / eÅ⁻³	2,429; -2,522	3,637; -2,541	2,158; -2,902	3,309; -4,543	4,225; -3,094
GOOF (<i>F</i>²)	0,941	0,961	0,852	0,763	0,859
<i>R</i>-Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R₁</i> = 0,0324 <i>wR</i> ₂ = 0,0655	<i>R₁</i> = 0,0460 <i>wR</i> ₂ = 0,1083	<i>R₁</i> = 0,0660 <i>wR</i> ₂ = 0,1545	<i>R₁</i> = 0,0826 <i>wR</i> ₂ = 0,1978	<i>R₁</i> = 0,1000 <i>wR</i> ₂ = 0,2518
<i>R</i>-Werte (alle Daten)	<i>R₁</i> = 0,0397 <i>wR</i> ₂ = 0,0678	<i>R₁</i> = 0,0544 <i>wR</i> ₂ = 0,1110	<i>R₁</i> = 0,1004 <i>wR</i> ₂ = 0,1646	<i>R₁</i> = 0,1524 <i>wR</i> ₂ = 0,2158	<i>R₁</i> = 0,1382 <i>wR</i> ₂ = 0,2753
Zwillingsmatrix	-100 010 004	-100 010 004	-100 010 004	-100 010 004	-100 010 004

Ab einer Temperatur von ungefähr 160 K (**Anhang, Abbildung 8-37 a und b**, reziproke Gitter bei 160 und 250 K, S. 299) teilten sich die gemessenen Kristalle entlang der pseudo-tetragonalen c^* -Achse in vier Volumen-Domänen auf. Die pseudomeroedrische Vierlingsmatrix $-100\ 010\ 004$ wurde für die Daten bei niedrigen Temperaturen angewandt. Die Integration der Beugungsdaten bei höheren Temperaturen mit dieser Orientierungsmatrix (um HKLF5 zu produzieren) scheiterte, weswegen zur Verfeinerung nur Ein-Domänen Daten verwendet wurden. Aus diesem Grund erfolgt die Betrachtung der Kristallstruktur von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ bei 130 K. $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr.14) mit $Z = 4$ und den Zellparametern $a = 14,3674(3)\text{Å}$, $b = 17,8589(3)\text{Å}$, $c = 17,8794(3)\text{Å}$, $\beta = 90,104(2)^\circ$ und $V = 4587,6(2)\text{Å}^3$ bei 130 K.

Analog der Zerlegung von Doppelsalzen in die einzelnen Salze setzt sich die Struktur des Doppelsalzes $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ aus der Zintl-Phase Cs_4Ge_9 und dem hypothetischen " Cs_3TaO_4 ", für das bisher nur die Zellparameter mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestimmt sind und keine Strukturlösung bekannt ist, zusammen. Doppelsalze zeigen die strukturellen Eigenschaften der Randverbindungen aus denen sie sich zusammensetzen. Dahingehend erfolgt eine Betrachtung der Abstände mit denen der Randverbindung Cs_4Ge_9 als auch mit Verbindungen mit TaO_4 -Tetraedern und vergleichbaren Ta-O-Bindungslängen.

Die Struktur von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ enthält zwei kristallographisch unabhängige $[\text{Ge}_9]$ -Cluster (**A** und **B**) sowie TaO_4 -Tetraeder (**C**), die durch die Cs^+ -Kationen voneinander getrennt vorliegen. Eine Betrachtung der Struktur entlang der kristallographischen b -Achse zeigt alternierende Schichten dieser Anionen von **ACBCA** (**Abbildung 4-26**). Die Schichten der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster (**A** und **B**) bilden ein fast planares 3^2344 -Netz und die Schicht der TaO_4 -Tetraeder, die die Unterschiedlichen der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster voneinander abtrennt, ein planares 4^4 -Netz (vgl. **Abbildung 4-26 b, c, d**).

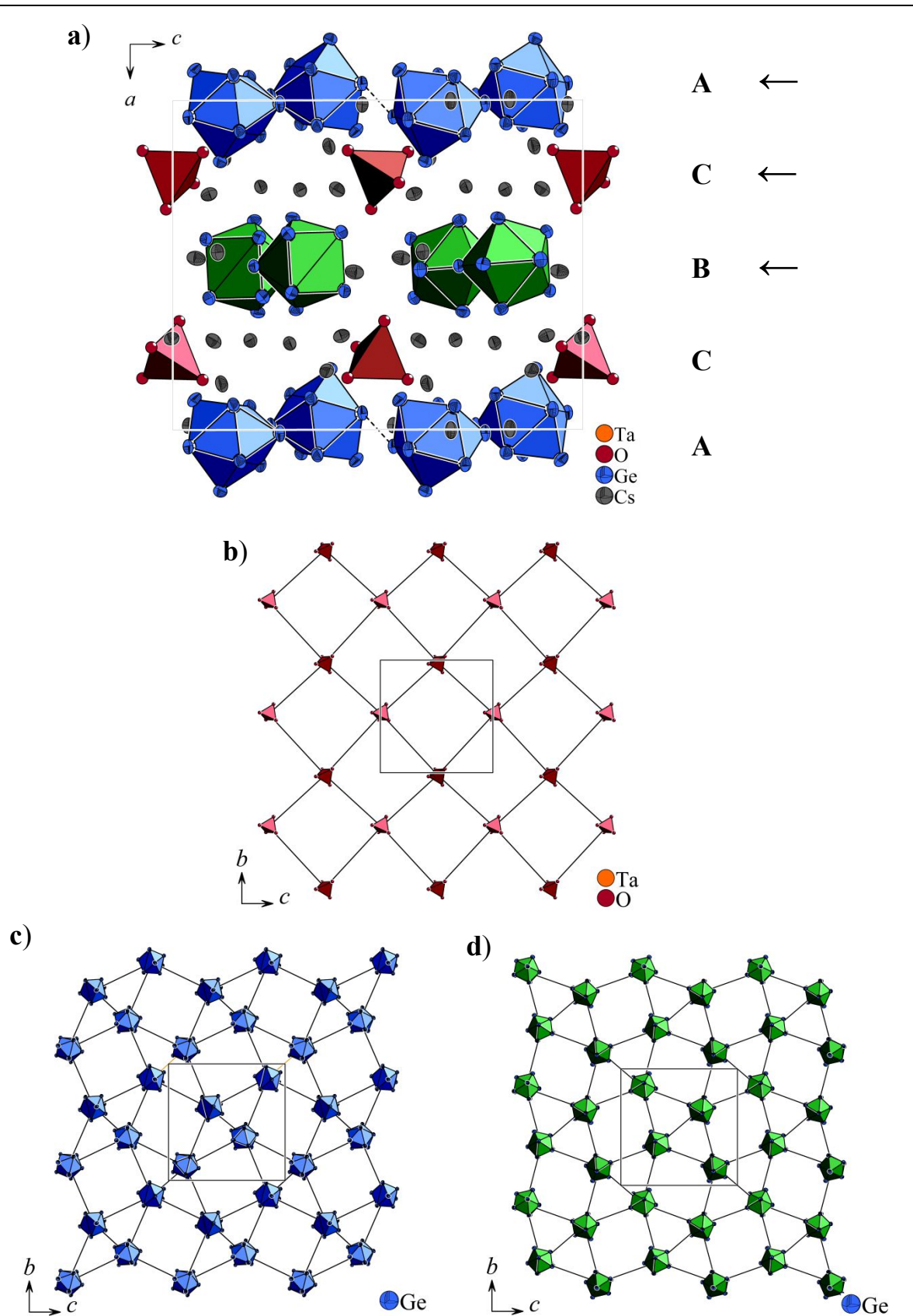


Abbildung 4-26. a) Erweiterte Elementarzelle von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (130 K) entlang der kristallographischen a -Achse mit abwechselnden Schichten der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster (A und B) und der TaO_4 -Tetraeder (C), b) Schicht der TaO_4 -Tetraeder (C), c) Schicht A und d) Schicht B der Cluster. Die Schwingungsellipsoide der Cs- und Ge-Atome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70 % dargestellt. Die Cs-Atome sind in b, c und d nicht dargestellt.

Betrachtet man nur die Schichtabfolge der Cluster, der TaO_4 -Tetraeder und der einfach überkappten quadratischen Antiprismen ($[\text{Ge}_9]$), entlang der kristallographischen a -Achse, so kann die Struktur wie die anderer literaturbekannter Doppelsalze, $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ ^[101] und $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)^[99-101] als eine hierarchische Strukturvariante des Al_2Cu -Strukturtyps gesehen werden (**Abbildung 4-27**). Die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster (blau und grün) besetzen die Plätze der Al-Atome und die TaO_4 -Tetraeder (rot) die Positionen der Cu-Atome, während die Cs^+ -Kationen 11 von 17 der durch diese Anordnung resultierenden Tetraeder-Lücken beanspruchen. Die Cluster und damit auch die Al-Atome in Al_2Cu sind in **Abbildung 4-27** unterschiedlich gefärbt, in blau und grün, da diese Atome in unterschiedlichen Ebenen sitzen, einmal oberhalb der der rot gefärbten Cu-Atome bzw. MO_4 -Tetraeder und einmal unterhalb. In **Abbildung 4-27** ist dies auch durch unterschiedliche Bindungsstrichstärken gekennzeichnet. Jeder TaO_4 -Tetraeder ist von acht $[\text{Ge}_9]$ -Cluster umgeben und jeder $[\text{Ge}_9]$ -Cluster besitzt vier TaO_4 -Tetraeder als nächste Nachbarn (vgl. **Abbildung 4-27 c** und **d**).

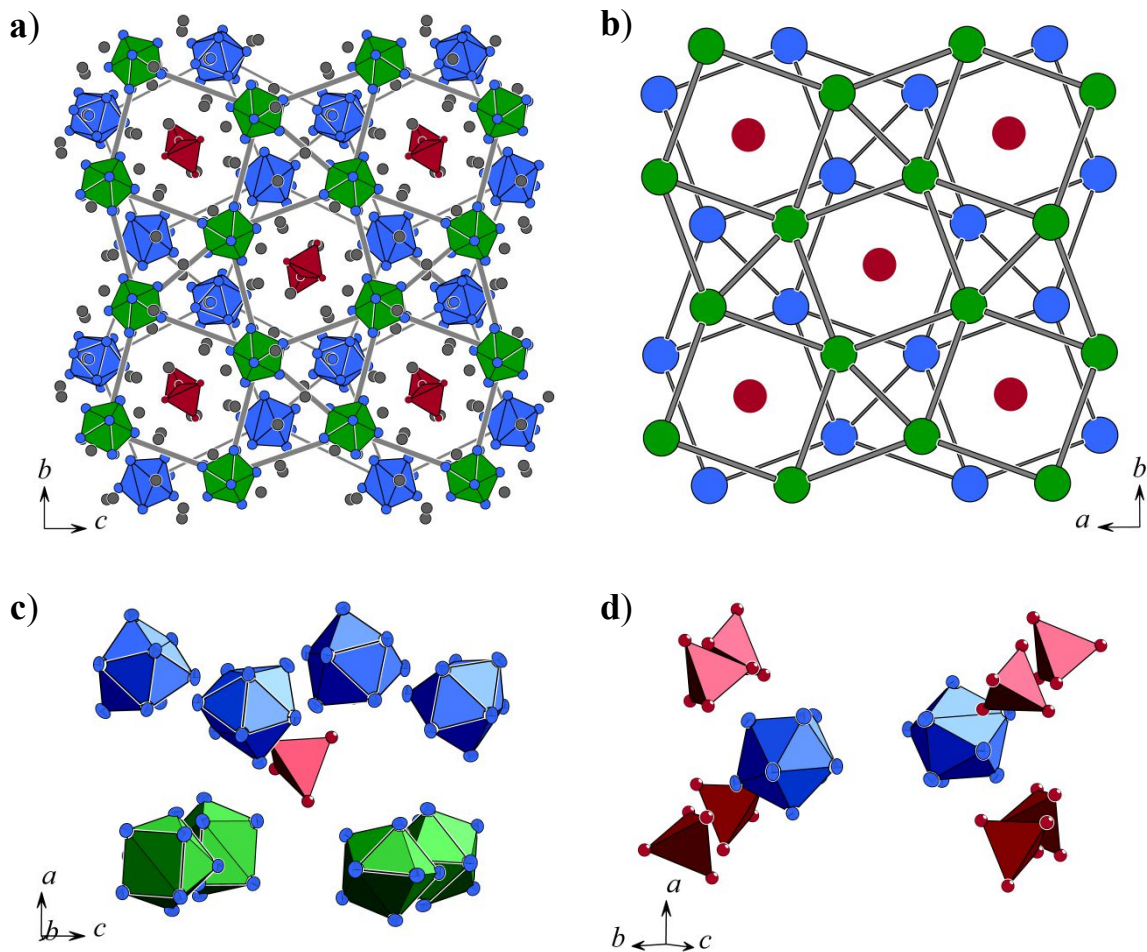


Abbildung 4-27. Die Projektion von **a)** $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ entlang der kristallographischen a -Achse zeigt die Strukturbeziehung zu Al_2Cu . Die TaO_4 -Tetraeder sind in rot gezeichnet, die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster in blau und grün und die Cs-Kationen in grau. **b)** Struktur von Al_2Cu ^[103] entlang der kristallographischen c -Achse. Die Al-Atome sind in blau und grün und die Cu-Atome in rot dargestellt. **c)** TaO_4 -Tetraeder umgeben von acht $[\text{Ge}_9]$ -Cluster. **d)** $[\text{Ge}_9]$ -Cluster mit vier nächsten TaO_4 -Tetraedern. Die Schwingungsellipsoide Ge-Atome sind in **c** und **d** mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt. Die Cs-Atome sind in **c** und **d** nicht dargestellt.

Mit Betrachtung der Cluster als kugelförmige Einheiten kann über den Kugel-Radius der Raum ermittelt werden, den sie einnehmen. Dazu wird der Abstand von Ta zu O und von der Mitte des $[\text{Ge}_9]$ -Clusters nach außen mit dem entsprechenden van der Waals-Radius vom O ($r_w = 1,52 \text{ \AA}$ ^[104]) bzw. Ge-Atom ($r_w = 2,11 \text{ \AA}$ ^[105]) berechnet. Der längste Ta-O-Abstand im TaO_4 -Tetraeder beträgt $1,825 \text{ \AA}$ (**Tabelle 4-11**) und damit ergibt sich für den Radius ein Wert von $r = 1,52 \text{ \AA} + 1,83 \text{ \AA} = 3,35 \text{ \AA}$. Für den $[\text{Ge}_9]$ -Cluster, mit längstem Abstand von der Mitte nach außen von $2,485 \text{ \AA}$, ergibt sich ein Radius von ungefähr $4,60 \text{ \AA}$. Aus diesen Radien ergibt sich ein Verhältnis $r([\text{Ge}_9]\text{-Cluster})$ zu $r(\text{TaO}_4\text{-Tetraeder})$ von 1,37. Ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis von $r(\text{Ge}_9)$ zu $r(\text{MO}_4)$ in bereits literaturbekannten Doppelsalzen ($\text{A}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$): 1,36; $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$: 1,38; vgl. **Kapitel 2.2.2**, S. 19) ist.

Die **Tabelle 4-7** listet die Abstände innerhalb der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster **A** und **B** von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ bei 130 K auf.

Tabelle 4-7. Ge-Ge-Abstände innerhalb der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ bei 130 K.

Cluster A			Cluster B		
Atompaar	Abstand /Å		Atompaar	Abstand /Å	
Ge1A	— Ge3A	2,551(2)	Ge1B	— Ge5B	2,572(2)
	— Ge2A	2,565(2)		— Ge3B	2,573(2)
	— Ge4A	2,572(2)		— Ge2B	2,576(2)
	— Ge5A	2,575(2)		— Ge4B	2,581(2)
Ge2A	— Ge7A	2,550(2)	Ge2B	— Ge7B	2,562(2)
	— Ge9A	2,634(2)		— Ge8B	2,606(2)
	— Ge5A	2,730(2)		— Ge5B	2,796(2)
	— Ge3A	2,845(2)		— Ge3B	2,839(2)
Ge3A	— Ge9A	2,564(2)	Ge3B	— Ge8B	2,589(2)
	— Ge8A	2,603(2)		— Ge9B	2,614(2)
	— Ge4A	2,799(2)		— Ge4B	2,757(2)
Ge4A	— Ge6A	2,525(2)	Ge4B	— Ge6B	2,586(2)
	— Ge8A	2,606(2)		— Ge9B	2,599(2)
	— Ge5A	2,889(2)		— Ge5B	2,889(2)
Ge5A	— Ge7A	2,562(2)	Ge5B	— Ge7B	2,602(2)
	— Ge6A	2,599(2)		— Ge6B	2,611(2)
Ge6A	— Ge8A	2,574(2)	Ge6B	— Ge9B	2,587(2)
	— Ge7A	2,635(2)		— Ge7B	2,610(2)
Ge7A	— Ge9A	2,594(2)	Ge7B	— Ge8B	2,602(2)
Ge8A	— Ge9A	2,577(2)	Ge8B	— Ge9B	2,581(2)
Ge6A	— Ge9A	3,645(2)	Ge6B	— Ge8B	3,733(2)
Ge7A	— Ge8A	3,694(2)	Ge7B	— Ge9B	3,605(2)

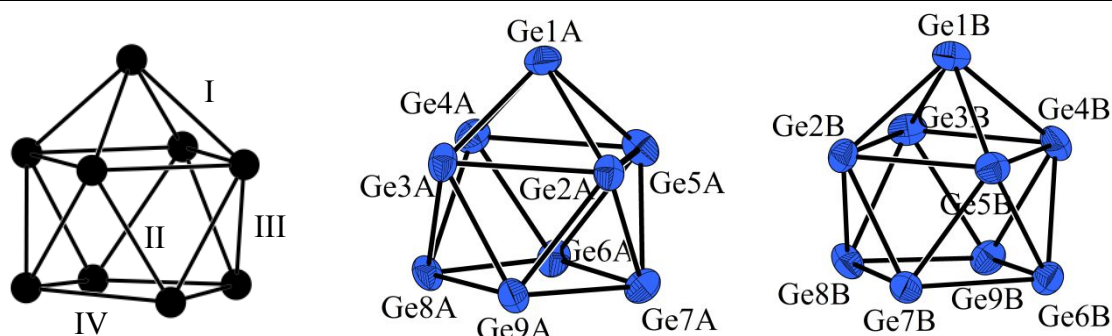
Die Abstände innerhalb der Cluster liegen zwischen 2,524(2) und 2,889(2) Å in Cluster **A** und 2,561(2) und 2,892(2) Å in Cluster **B**, vergleichbar mit denen in Cluster **A** in Cs_4Ge_9 ^[13-14] (2,55 - 2,88 Å) und denen in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ ^[101] bei 150 K (2,49 - 3,01 Å).

Die Abstände innerhalb der Cluster lassen sich in vier Gruppen einteilen (vgl. Abbildung $[\text{E}_9]$ -Cluster in **Tabelle 4-8**), in die zum überbrückenden Ge (Ge1) (I), innerhalb der überbrückten Vierecksfläche (II) (Ge2, Ge3, Ge4 und Ge5), zwischen den Vierecksflächen (III) und innerhalb der viereckigen Grundfläche des Prismas (IV) (Ge6, Ge7, Ge8 und Ge9). Die längsten Abstände sind die innerhalb der überbrückten Vierecksfläche (vgl. dazu auch **Tabelle 4-9**). Sie zeigen Werte von 2,730(2) Å (Ge2A–Ge5A) bis 2,889(2) Å (Ge4A–Ge5A und Ge4B–Ge5B).

Durch den Aufbau von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ aus Cs_4Ge_9 und " Cs_3TaO_4 ", zeigen auch die Cluster **A** und **B** wie die $[\text{Ge}_9]^{4-}$ -Clusteranionen in Cs_4Ge_9 eine einfach überkappte quadratisch antiprismatische Struktur (Abbildungen der Cluster, **Tabelle 4-8**). Eine Abweichung von der idealen C_{4v} -Symmetrie lässt sich aus dem Quotient der beiden Diagonalen und dem Diederwinkel, α_D , des nicht überkappten Quadrates ermitteln. In **Tabelle 4-9** geben die beiden unteren Zeilen die Abstände der Diagonalen im offenen Quadrat an.^[6-7, 16, 45] Im Idealfall hätte der Quotient d_1/d_2 einen Wert von eins ($d_1/d_2 = 1$) und der Diederwinkel wäre null ($\alpha_D = 0^\circ$). Ein genauerer Blick auf das Verhältnis der Diagonalen (d_1/d_2) der quadratischen Grundfläche zeigt für Cluster **A** (1,01) und Cluster **B** (1,03) (**Tabelle 4-8**) ein fast ideales Verhältnis von eins eines einfach überkappten quadratischen Antiprismas. Die Diederwinkel der Cluster (vgl. **Tabelle 4-8**) ergeben sich zu $1,49^\circ$ (Cluster **A**) bzw. $1,47^\circ$ (Cluster **B**) und weichen damit auch nur minimal vom zu erwartenden Idealfall von null Grad ab. Ein Vergleich mit den Werten der Winkel in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]^{[101]}$ und der Quotienten zeigt für Cluster **A** (293 K) eine Verzerrung hin zu einer C_{2v} -Symmetrie, während die Cluster in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ auch im Vergleich mit den $[\text{Ge}_9]$ -Clustern der Randverbindung Cs_4Ge_9 , alle eine C_{4v} -Symmetrie zeigen.

Tabelle 4-8. Geometrische Parameter der Cluster **A** und **B** (Einteilung in vier Gruppen (I, II, III, IV), Quotient der Diagonalen, Diederwinkel und Abbildung der Cluster).

Parameter	Cluster A	Cluster B
I , /Å	2,55 - 2,57	2,57 - 2,58
II , /Å	2,73 - 2,89	2,76 - 2,89
III , /Å	2,52 - 2,63	2,56 - 2,61
IV , /Å	2,57 - 2,64	2,58 - 2,61
d_1/d_2	1,01	1,03
α_D , /°	1,49	1,47



Der kürzeste Abstand zwischen den Clustern liegt bei $3,224(2)$ Å (Ge2A–Ge2A) (**Abbildung 4-26**, eingezeichnet mit gestrichelten Linien). Dieser ist vergleichbar mit dem kürzesten Ge-Ge-Abstand in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ mit $3,205$ Å (Ge2A–Ge2A) bei 150 K.^[101]

Die kürzesten Abstände zwischen den Clustern in der Randverbindung Cs_4Ge_9 liegen bei 3,628 und 3,956 Å.^[13-14] Durch die zusätzlichen TaO_4 -Tetraeder in der Struktur von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ ergibt sich im Vergleich mit Cs_4Ge_9 eine andere Anordnung der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster. In Cs_4Ge_9 kann die Packung der Cluster als hierarchische Variante von Cr_3Si betrachtet werden (vgl. **Kapitel 2.1**, S. 7 und **Kapitel 2.3**, S. 26).^[50]

Die Ge_9 -Cluster in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ sind jeweils von 16 nächsten Cs^+ -Kationen in einem Abstand von bis zu 4 Å umgeben (**Abbildung 4-28 a** und **b**). In Cs_4Ge_9 sind die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster ebenfalls von 16 nächsten Cs^+ -Kationen umgeben.^[13-14] Die kürzesten Cs-Ge-Abstände liegen bei 3,524(2) Å (Ge2A–Cs8) und 3,608(2) Å (Ge3B–Cs8). In Cs_4Ge_9 ^[13-14] liegen diese bei 3,49 Å und in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ ^[101] bei 3,50 Å bei 150 K.

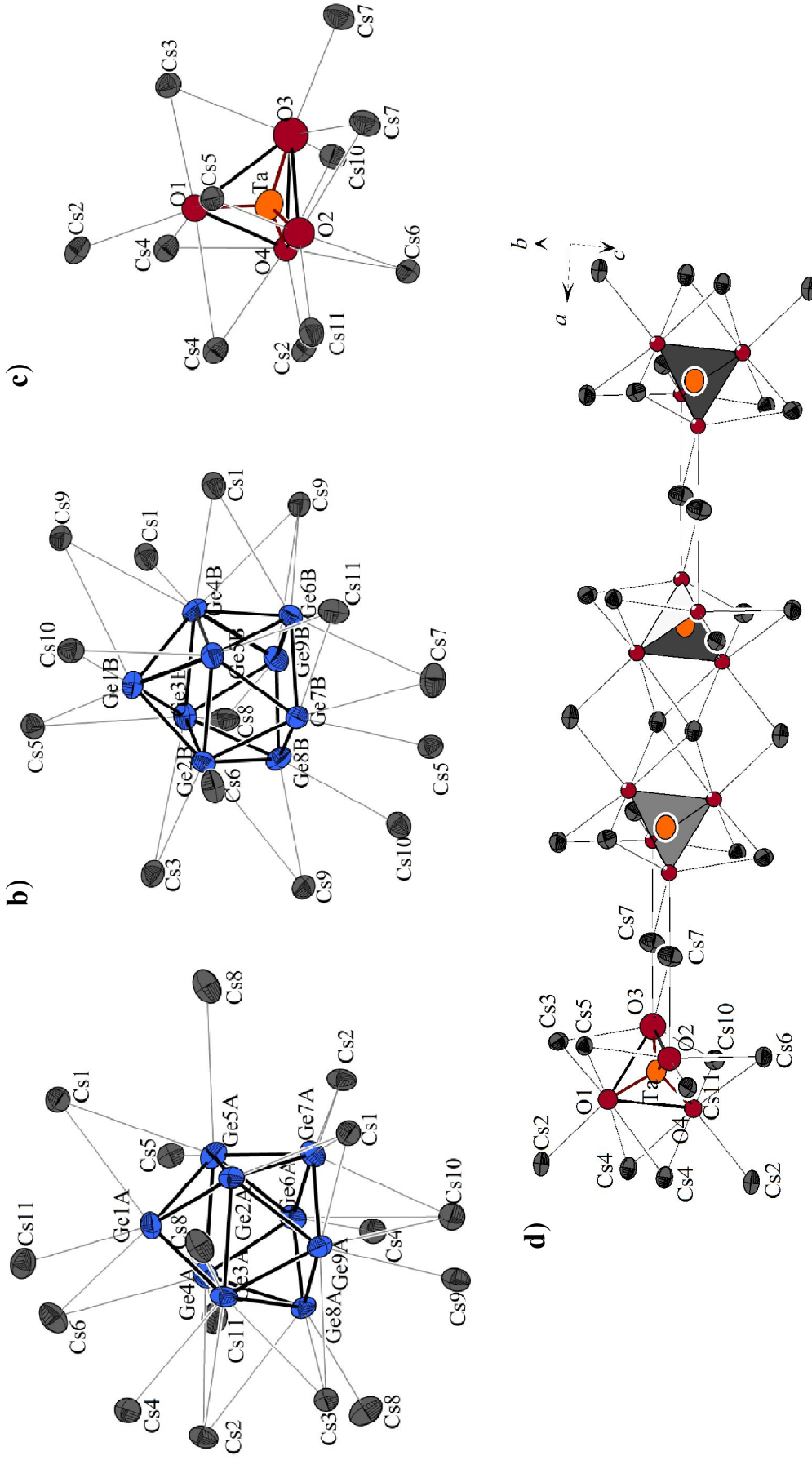


Abbildung 4-28. a) und b) Die Koordination der [Ge]⁴⁺-Cluster (A und B) durch die nächstliegenden Cs⁺-Kationen (bis zu 4 Å); c) die Koordination der [TaO₄]³⁻-Anionen durch Cs⁺-Kationen; d) Blick entlang der *a*-Achse zeigt die Koordination der TaO₄-Tetraeder miteinander, einmal über zwei und einmal über vier Cs⁺-Kationen. Die Nummerierung ist für einen Tetraeder mit seinen nächsten Cs⁺-Nachbarn (O – Cs bis zu 4 Å) gezeigt. Die Schwingungsellipsoide der Atome sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 70% dargestellt. Die Schwingungsellipsoide der Sauerstoffatome wurden isotrop verfeinert.

Die Ta Atome sind tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Die Ta-O-Abstände im TaO_4^{3-} -Anion reichen von 1,793(9) bis 1,825(8) Å (**Tabelle 4-9**).

Tabelle 4-9. Abstände und Winkel im TaO_4^{3-} -Anion und Abstände der O-Atome zu den koordinierenden Cs-Atomen in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ bei 130 K.

Atompaar		Abstand / Å	O–O-Abstände / Å		Oi–Ta–Oi-Winkel / °
Ta	—O1	1,812(9)	O1—O2	2,92(2)	108,3(4)
	—O2	1,793(9)	— O3	2,96(2)	110,1(4)
	—O3	1,801(9)	— O4	2,89(2)	105,6(4)
	—O4	1,825(8)	O2—O3	2,98(2)	112,3(4)
			— O4	2,96(2)	110,1(4)
			O3—O4	2,97(2)	110,2(4)
O1	—Cs2	3,048(9)			
	—Cs3	3,062(9)	O3	—Cs7	3,099(9)
	—Cs4	3,096(9)		—Cs3	3,212(9)
	—Cs5	3,399(9)		—Cs10	3,245(9)
	—Cs4	3,486(9)		—Cs7	3,389(9)
O2	—Cs5	3,038(9)	O4	—Cs2	3,056(8)
	—Cs6	3,129(9)		—Cs10	3,149(8)
	—Cs11	3,132(9)		—Cs4	3,172(7)
	—Cs7	3,279(9)		—Cs4	3,303(8)
	—Cs4	3,811(9)		—Cs6	3,384(7)

Vergleicht man diese Abstände mit denen in M' - YTao_4 und GdTao_4 , Beispiele mit Ta(+5) in einer verzerrt tetraedrischen Koordination, so liegen diese zwischen 1,93 und 2,03 Å in YTao_4 ^[220] und zwischen 1,89 und 1,96 Å in GdTao_4 ^[141]. In den genannten Beispielen sind die Abstände größer als die in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$. DFT-Rechnungen der Ta-O-Abstände in einem tetraedrischen TaO_4 -Anion zeigen Werte von 1,89 bis 1,93 Å^[221] und liegen ebenfalls über denen in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$. Auch im Doppelsalz $\text{K}_3[\text{TaO}_4] \cdot \text{K}_3[\text{TaF}_4\text{O}_2]$ ^[222], dass in der tetragonalen Raumgruppe $I\bar{4}$ kristallisiert, liegen die Ta-O-Abstände im tetraedrischen TaO_4^{3-} -Anion mit 1,95 Å über denen in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$. Die Ta-Atome liegen im Doppelsalz $\text{K}_3[\text{TaO}_4] \cdot \text{K}_3[\text{TaF}_4\text{O}_2]$ auf Drehinversionszentren der vierzähligen Achse und bilden die Zentren beider Anionen. In einer anderen Koordination von Ta durch Sauerstoff und stärker verknüpften Strukturen, wie z. B. in $\text{Cs}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ ^[223] mit dem aus sechs TaO_6 -Oktaedern über Kanten zum großen $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$ verknüpften Anion betragen die Ta-O-Abstände der nur an ein Ta gebundenen O-Atome zwischen 1,79 und 1,84 Å, vergleichbar mit denen in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$.

Die Winkel innerhalb der TaO_4 -Tetraeder in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ reichen von $105,6(4)$ bis $112,3(4)^\circ$ und weichen damit etwas vom idealen Werte für einen regulären Tetraeder von $109,5^\circ$ ^[1] ab.

Umgeben sind die TaO_4^{3-} -Anionen von 11 Cs^+ -Kationen. Die Koordination zwischen den Tetraedern entlang der *a*-Achse erfolgt einmal über zwei und einmal über vier gemeinsame Cs^+ -Nachbarn (**Abbildung 4-28 d**), analog der Koordination in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ ^[101]. Die interatomaren Abstände zwischen den Sauerstoffatomen und den nächsten Cs^+ -Kationen reichen von $3,038(9)$ Å (O2–Cs5) bis $3,486(9)$ Å (O1–Cs4) in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (**Tabelle 4-9**) und von $2,989$ Å (O2–Cs5) bis $3,721$ Å (O2–Cs4) in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ ^[101].

4.2.5 Raman-spektroskopische Untersuchung

Einkristalle der Doppelsalze $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$, $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$, $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$, $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$, $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ und $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ wurden schwingungsspektroskopisch mittels Raman-Spektrometer (vgl. **Kapitel 5.2.3.1**, S. 206, **Kapitel 5.2.3.3**, S. 208 und **Kapitel 5.2.3.4**, S. 209) untersucht und die erhaltenen Schwingungsfrequenzen zugeordnet (Übersicht über Schwingungsfrequenzen und deren Zuordnung, **Tabelle 4-10**, **Abbildung 4-29** bis **Abbildung 4-31**).

Zu erkennen sind in den Raman-Spektren die charakteristische Gerüstschwingung der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster bei ca. 222 cm^{-1} , sowie die weiteren typischen Schwingungen dieser Cluster bei ca. 160 und 190 cm^{-1} . Die Schwingungsfrequenzen der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster in den DS (**Tabelle 4-10**) sind in guter Übereinstimmung mit denen der bereits publizierten DS mit $[\text{Ge}_9]$ -Clustern, also auch mit denen der Edukte $A_4\text{Ge}_9$ (**Tabelle 4-2**).^[75, 99-101]

Tabelle 4-10. Gemessene Schwingungsfrequenzen von $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$) und deren Zuordnung. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter)

Verbindung	Raman $\tilde{\nu}/cm^{-1}$	Zuordnung
$K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$		
Abbildung 4-29	127 w, 164 m, 192 w, 224 s 268 w 332 w, 804 w	[Ge ₉]-Cluster Ge VO ₄ -Tetraeder
$K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$		
Abbildung 4-30 a	146 sh, 166 m, 194 w, 223 s 270 vw 329 vb w, 816 w 740 w vb	[Ge ₉]-Cluster Ge NbO ₄ -Tetraeder —
$Rb_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$		
Abbildung 4-30 b	130 w, 153 sh, 164 m, 197 w, 222 s 296 vw 331 vb w, 809 w 713 w, 722 w b, 734 w vb	[Ge ₉]-Cluster Ge NbO ₄ -Tetraeder —
$Cs_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$		
Abbildung 4-30 c	141 vw, 153 sh, 163 m, 185 w, 222 s 285 w 307 w, 327 w, 803 w 712 w, 726 w	[Ge ₉]-Cluster Ge NbO ₄ -Tetraeder —
$K_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$		
Abbildung 4-31 a	148 sh, 166 m, 195 w, 223 s 266 w 319 vb w, 838 w	[Ge ₉]-Cluster Ge TaO ₄ -Tetraeder
$Rb_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$		
Abbildung 4-31 b	118 w, 149 sh, 166 m, 195 w, 223 s 266 w 309 vb w, 329 vb w, 835 w 726 w vb	[Ge ₉]-Cluster Ge TaO ₄ -Tetraeder —
$Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$		
Abbildung 4-31 c	116 w, 145 sh, 161 m, 185 w, 220 s 286 w, 300 w 324 vb w, 826 w, 829 sh	[Ge ₉]-Cluster Ge TaO ₄ -Tetraeder

Bei den Banden zwischen 266 und 300 cm^{-1} könnte es sich um kristallines oder auch amorphes Ge handeln, dessen Banden bei 270 cm^{-1} oder 300 cm^{-1} liegen.^[207-210] Amorphe, poröse oder nanokristalline Phasen weisen niedrigere und breitere Wellenzahlen im Raman-Spektrum auf. Vielleicht findet hier bereits aufgrund der Breite des Signals eine Zersetzung durch die Laserleistung statt.

Die Schwingungen des VO_4^{3-} -Anions in $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ (332, 804 cm^{-1} , **Tabelle 4-12**, **Abbildung 4-37**) weichen im Vergleich mit den Werten eines isolierten tetraedrischen VO_4^{3-} -Anions verschiedener Literaturstellen (336 - 341 cm^{-1} ($\nu_2(E)$), 824 - 827 cm^{-1}

$(\nu_1(A_1))^{[224-228]}$, der Streckschwingung in Orthovanadaten^[229] (Strukturen mit regelmäßig gebautem VO_4 -Tetraeder, $822 - 852 \text{ cm}^{-1}$) und der Raman-Messung des Eduktes K_3VO_4 (**Anhang, Tabelle 8-8**, S. 267, **Abbildung 8-12 a**, S. 268, 875 (m), 862 (w), 847 (sh), 829 (s), 773 (m), 744 (w), 399 (w), 377 (w), 361 (sh), 346 (m), 325 (m), 253 (w), 237 (w), 141 cm^{-1} (w))) etwas zu niedrigeren Werten ab. Zu Berücksichtigen ist hier vermutlich die eventuell abweichende V-O-Bindungslänge, die zu diesen Abweichungen von nur wenigen Wellenzahlen führt. Streckschwingungen längerer V-O-Bindungen sind zu kleineren Wellenzahlen verschoben.^[229]

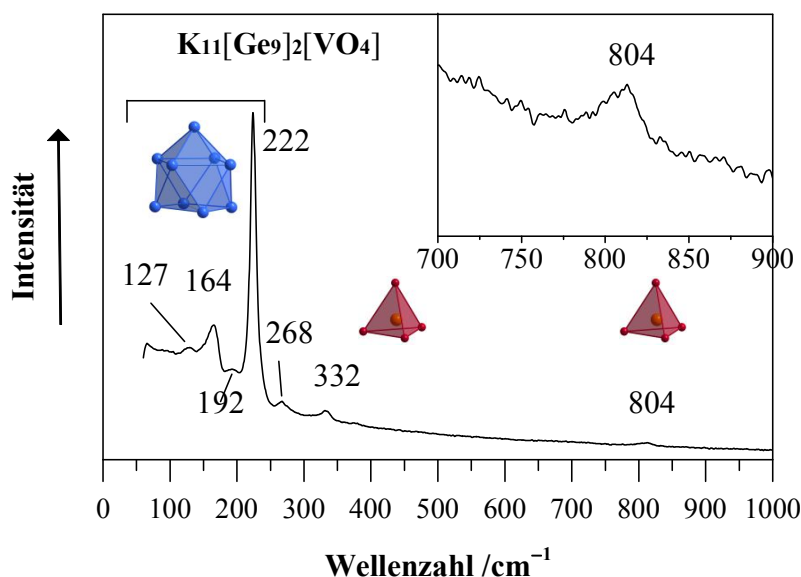


Abbildung 4-29. Raman-Spektrum von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ (785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu\text{m}$, 1 mW, $60 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, 30 s, 10 CoAd) im Bereich von $60 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von $700 - 900 \text{ cm}^{-1}$.

Die Schwingungen der NbO_4^{3-} - und TaO_4^{3-} -Anionen in $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ ($319, 838 \text{ cm}^{-1}$) $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ ($309, 329, 835 \text{ cm}^{-1}$) $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ ($324, 826, 829 \text{ cm}^{-1}$), $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ ($329, 816 \text{ cm}^{-1}$), $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ ($331, 809 \text{ cm}^{-1}$) und $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ ($307, 327, 803 \text{ cm}^{-1}$) (**Tabelle 4-12, Abbildung 4-30, Abbildung 4-31**) sind vergleichbar mit den Werten des bereits publizierten gemischten Doppelsalzes $\text{Rb}_{10,35}[\text{Ge}_9]_2[\text{W}_{0,65}\text{Nb}_{0,35}\text{O}_4]^{[100]}$ ($\nu = 325, 807 \text{ cm}^{-1}$ (NbO_4)), in Seltenerd-Niobaten^[230] ($\nu = 807 - 810 \text{ cm}^{-1}, 323 - 330 \text{ cm}^{-1}$), in $\text{YTao}_4^{[140]}$ ($\nu = 320, 345, 825 \text{ cm}^{-1}$) und den Werten aus Rechnungen (**Kapitel 5.2.3.4, Tabelle 5-2**, S. 211, isolierte NbO_4^{3-} -Anion^[140]: $816(\nu_1(A_1)), 340(\nu_2(E)), 650(\nu_3(F_2)), 420 \text{ cm}^{-1}(\nu_4(F_2))$).

Die sehr schwachen Banden bei 740 cm^{-1} ($\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$), 713 , 722 , 734 cm^{-1} ($\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$) und 712 , 726 cm^{-1} ($\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$) lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Zum einen liegen Raman-Schwingungen in Nb-O-Strukturen für Tetraeder im Bereich von $790 - 830\text{ cm}^{-1}$, für leicht verzerrte Oktaeder im Bereich von $500 - 700\text{ cm}^{-1}$ und für stark verzerrte Oktaeder im Bereich von $850 - 1000\text{ cm}^{-1}$. Es existieren nur sehr wenige Verbindungen mit NbO_4 -Tetraedern, meistens treten eher mehr oder weniger verzerrte NbO_6 -Oktaeder bedingt durch die Größe von Nb(+5) auf, die zu groß für eine tetraedrische und zu klein für einen regelmäßig oktaedrische Sauerstoffumgebung ist.^[139, 231] SbNbO_4 ^[232], mit eckenverknüpften verzerrten NbO_6 -Oktaedern, zeigt Banden (718 (w, b), 740 cm^{-1} (vw), 620 cm^{-1} (vs, b)), die den gemessenen Werten zuzuordnen wären. Jedoch ist in den Messungen der DS (vgl. **Abbildung 4-30**) keine Bande der Streckschwingung eines NbO_6 -Oktaeders, die nach genanntem Beispiel SbNbO_4 als sehr stark angegeben ist, im Bereich um 600 Wellenzahlen zu beobachten. Zu beachten wäre der Zusammenhang, der zwischen Nb-O-Streckschwingungen und Nb-O-Bindungslängen besteht. Umso länger Bindungen sind, umso mehr zu kleineren Wellenzahlen verschieben sich die Schwingungsbanden. Sehr kurze Nb-O-Bindungen besitzen Banden bei Frequenzen über 800 cm^{-1} . Zudem führen Verzerrungen in den Strukturen zu höheren Werten, für sehr symmetrische Strukturen liegen die Streckschwingungen bei niedrigen Wellenzahlen.^[231]

Anhand der Spektren lässt sich zeigen, dass die verschiedenen Anionen Ge_9^{4-} und VO_4^{3-} , NbO_4^{3-} bzw. TaO_4^{3-} in den Strukturen von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ und $\text{A}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ ($\text{A} = \text{K}$, Rb , Cs ; $\text{M} = \text{Nb}$, Ta) enthalten sind.

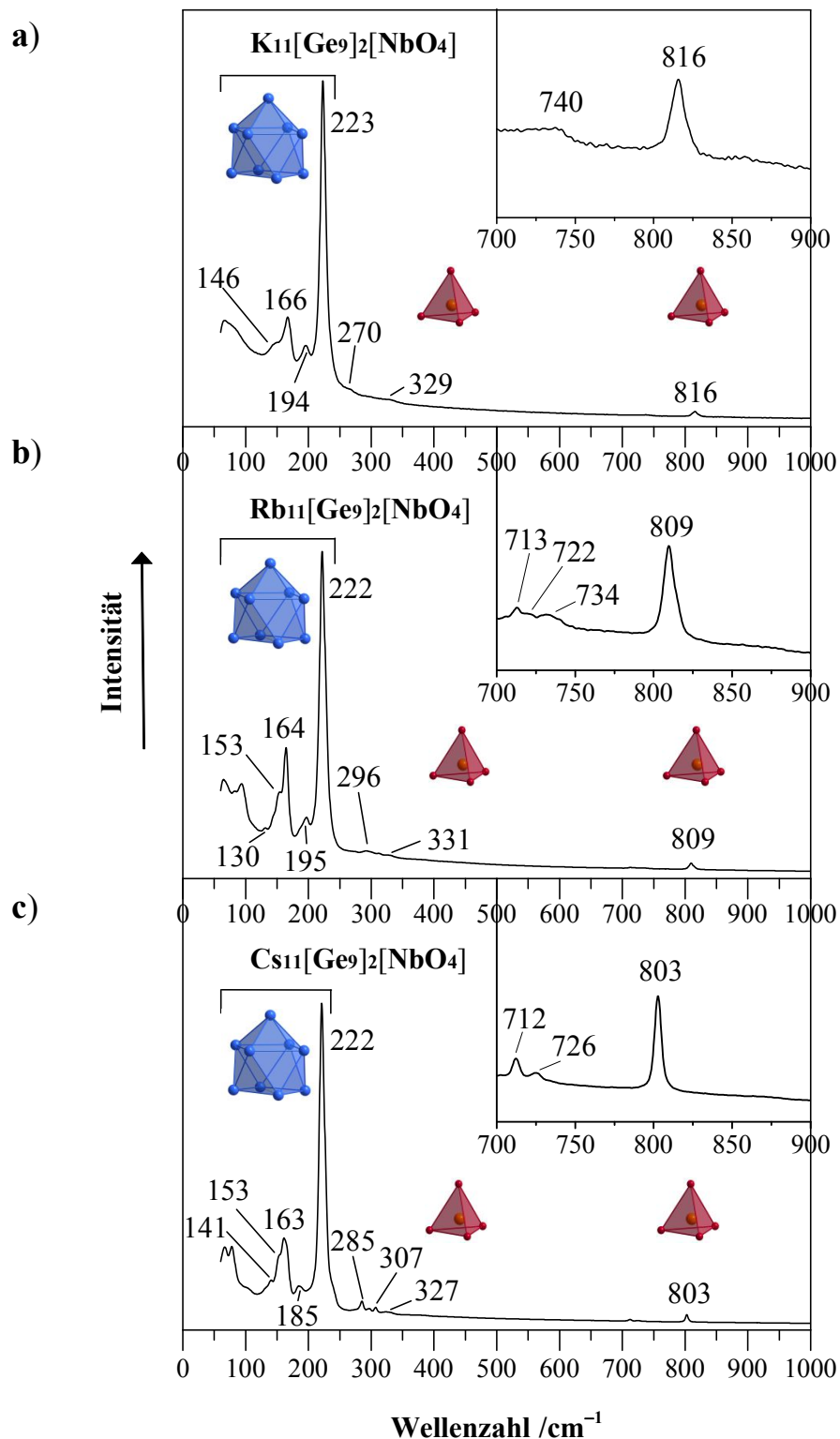


Abbildung 4-30. Raman-Spektren von **a)** $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd), **b)** $Rb_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 100 s, 20 CoAd) und **c)** $Cs_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 100 s, 20 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 700 - 900 cm^{-1} .

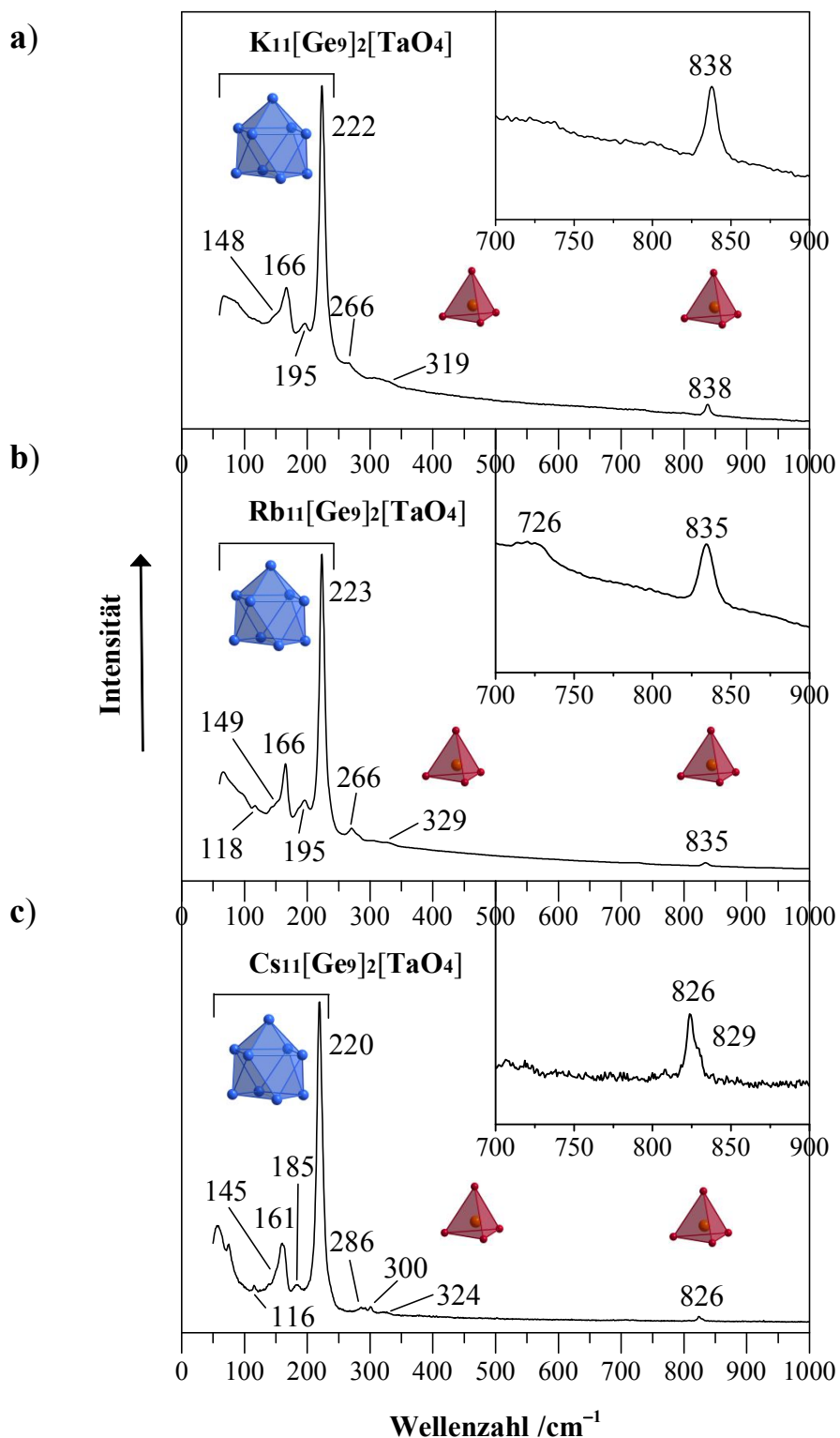


Abbildung 4-31. Raman-Spektren von **a)** $K_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μ m, 2,5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd), **b)** $Rb_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μ m, 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 100 s, 20 CoAd) und **c)** $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μ m, 2,5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 700 - 900 cm^{-1} .

4.2.6 Profilanpassung von $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$

Eine Profilanpassung des gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramms des Doppelsalzes $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ (**Abbildung 4-32**) wurde durchgeführt und erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$.

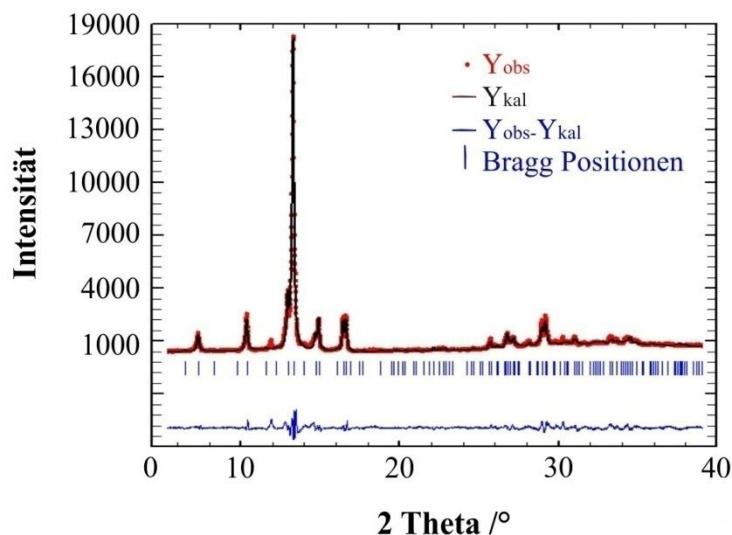


Abbildung 4-32. Röntgen-Pulverdiffraktogramm (L-PSD Detektor, $2\theta = 5 - 75^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 45 Sek/Schritt) und Profilanpassung von $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ ($R_p = 20,4$, $R_{wp} = 19,4$, $R_{Bragg} = 6,26$, Le Bail Methode) im Bereich von $2\theta = 5 - 40^\circ$.

Die Profilanpassung von $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ nach der Le-Bail-Methode liefert für die Zellparameter die Werte $a = 13,647(2) \text{ \AA}$, $b = 17,026(3) \text{ \AA}$ und $c = 17,023(3) \text{ \AA}$ mit Winkel $\beta = 90,01(1)^\circ$ und $V = 3955(1) \text{ \AA}^3$.

4.2.7 Bestimmung der Zellparameter

Eine Einkristall-Strukturbestimmung konnte für die Doppelsalze $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$, $Rb_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$, $Cs_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$, $K_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ und $Rb_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ auf Grund von zu wenigen Datenpunkten nicht durchgeführt werden. Lediglich Bestimmungen der Zellparameter an einer geringen Anzahl an Beugungsbildern bei 130 K fanden statt. Durch eine geringe Anzahl an Reflexen, nur bei kleinen Winkeln, durchgeführter Beugungsexperimente (vgl. Beugungsbild, **Anhang, Abbildung 8-44**, S. 320) sind die daraus zu gewinnenden Daten für eine Strukturlösung nicht ausreichend.

Kristalle, die Doppelsalze des Typs $A_{8+x}[Ge_9]_2[MO_4]$ bilden, zeigen durch ihre hierarchische Strukturbeziehung zu Al_2Cu , dass tetragonal innenzentriert im C16-102

Strukturtyp kristallisiert (vgl. **Kapitel 2.2.2**, S. 19 und **Kapitel 2.3**, S. 26), die Werte einer pseudo tetragonal innenzentrierte Einheitszelle mit $a = c^*$ und $b, c = a^*$. Eines der Merkmale eines Al_2Cu -Strukturtyps ist zudem, dass ein Verhältnis von c/a im Bereich zwischen 0,74 und 0,89 liegt (vgl. **Kapitel 2.3**, S. 26). Für Al_2Cu ergibt dies einen Wert von 0,80 und für die Doppelsalze (**Tabelle 4-11**) Werte zwischen 0,78 und 0,80 (c^*/a^*), die damit in Übereinstimmung mit diesem Merkmal eines Al_2Cu -Strukturtyps sind.

Die Ergebnisse zu diesen Bestimmungen der Zellparameter, zur Profilanpassung von $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ und der Zellparameter der Einkristallstrukturlösung von $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ bei 130 K sind in **Tabelle 4-11** aufgelistet. Zudem sind die Volumina aus der Summe der Einzelkomponenten und die Abweichung der gemessenen Werte davon angegeben. Die Werte der Zellparameter geben Mittelwerte aus jeweils drei Messungen wieder.

Tabelle 4-11. Übersicht über die Zellparameter der DS $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ und $A_{11}[Ge_9]_2[MO_4]$ ($A = K, Rb, Cs; M = Nb, Ta$) (Einkristalle, 130 K), $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ (Profilanpassung, **Kapitel 4.2.6**, S. 102) und $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ (Einkristallstrukturlösung, **Kapitel 4.2.4**, S. 85) und die Volumina der korrespondierenden Zusammensetzung aus Einkristall- und Pulverdaten.

DS	$a^*, b^* / \text{Å}$	$c^* / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	$8x V(A_4Ge_9)/Z + 4x V(A_3MO_4)/Z$ $/ \text{Å}^3$	Abweichung /%
$K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$	16,99	13,64	3939,88	3797,90	+3,7
$K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]^*$	17,023(3) 17,026(3)	13,647(2)	3955(1)	3797,90	+4,1
$K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$	17,29	13,64	4077,59	3895,70	+4,6
$Rb_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$	17,49	14,05	4297,89	4243,77	+1,3
$Cs_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$	18,16	14,20	4681,04	4551,65	+2,8
$K_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$	17,34	13,74	4131,28	4008,63	+3,1
$Rb_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$	17,75	14,12	4449,68	4243,77	+4,8
$Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]^{\bullet}$	17,8794(3) 17,8589(3)	14,3674(3)	4587,6(2)	4577,27	+2,3

* Profilanpassung

• Einkristall-strukturlösung

Das Volumen der Doppelsalze sollte sich entsprechend der Zusammensetzung aus zwei Teilen Zintl-Phase A_4Ge_9 und einem Teil Alkalimetalloxometallat A_xMO_4 ($A = K, Rb, Cs; M = V, Nb, Ta$) ergeben bzw. in der selben Größenordnung liegen. Alle Doppelsalze zeigen eine Volumenzunahme gegenüber der Summe aus den Volumina ihrer Randverbindungen ($V(A_{11}[Ge_9]_2[MO_4]) > 8x V(A_4Ge_9)/Z + 4xV(A_3MO_4)/Z; A = K, Rb, Cs; M = V, Nb, Ta$). Die Zunahme reicht von 1,3 bis 4,8%. Zur Volumenbetrachtung wurden Zellparameter der Randverbindungen herangezogen, die bei verschiedenen Temperaturen

bestimmt sind. Eine signifikant größere Abweichung der DS kann nicht allein an unterschiedlichen Messtemperatur liegen. Zudem sind alle Zellparameter der DS, bis auf die der Profilanpassung von $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ bei 130 K bestimmt worden, womit diese bei höheren Temperaturen bzw. Raumtemperatur auch höhere Werte zeigen würden. Die Zellparameter von K_4Ge_9 wurden aus einer Einkristallmessung bei 293 K^[50], von Rb_4Ge_9 aus Pulverdaten^[49] und von Cs_4Ge_9 aus Einkristalldaten mit einer Messtemperatur von 173 K^[13-14] bestimmt (**Anhang, Tabelle 8-1**, S. 247). Laut Meyer et al.^[142] sollen nun die Verbindungen A_3NbO_4 und A_3TaO_4 ($A = K, Rb, Cs$) deren Zellparameter mittels Pulveraufnahmen bestimmt wurden und sich kubisch flächenzentriert indizieren lassen, Kristallstrukturösungen bisher aber nicht bekannt sind, mit großen $M-M$ -Abständen kristallisieren und dadurch isolierte MO_4 -Gruppen vorliegen. " Rb_3NbO_4 " kristallisiert erst nach sehr langem Tempern von drei Monaten kubisch flächenzentriert. Es erweist sich auch als schwierig von diesen Verbindungen gut kristallisierte Pulver zu erhalten, zudem nimmt mit steigendem Gehalt an Alkalimetall, z.B. im System $Cs_2O-Nb_2O_5$,^[233] die Tendenz zur Glasbildung und damit auch zur Bildung von $CsNbO_3$ und nicht von " Cs_3NbO_4 " zu.^[142] Nach S. Stecura^[234] lassen sich die Pulverdaten von K_3TaO_4 orthorhombisch raumzentriert indizieren mit $a = 14,19 \text{ \AA}$, $b = 17,04 \text{ \AA}$ und $c = 12,41 \text{ \AA}$. Das Volumen ergibt sich dann aus den Zellparametern. Im Anhang sind die Zellparameter der Zintl-Phasen (**Tabelle 8-1**, S. 247) und die Zellparameter der eingesetzten Salzverbindungen A_xMO_4 (**Tabelle 8-2**, S. 249) sowie die Art der Messung (Einkristall oder Pulver) und die jeweilige Messtemperatur, falls angegeben, aufgelistet.

Zudem kann eine Volumenzunahme vom Kalium- zum Cäsium über das Rubidium-Doppelsalz sowie eine Zunahme innerhalb der Gruppe (V, Nb, Ta) beobachtet werden. Jedoch mit einer Ausnahme von $Cs_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ zu $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ ist keine Volumenzunahme zu beobachten. Die Zellparameter von $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ sind nicht wie die anderen aus einer begrenzten Anzahl an Beugungsbildern, sondern aus einer Einkristallstrukturanalyse bestimmt.

Bei den Doppelsalzen $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ ^[100] und $Rb_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ ^[100] wurden höhere Volumina der Doppelsalze im Vergleich mit der Summe der Volumina der Randverbindungen von +1,4 und +0,5% beobachtet (vgl. **Kapitel 2.2.2**, S. 19). Auch bei den $A_{12}E_{17}$ -Zintl-Phasen, für die die Phasen aus denen sie sich zusammensetzen bekannt sind, wurde für $K_{12}Ge_{17}$ ($V(K_{12}Ge_{17}) > 16x V(K_4Ge_4)/Z + 8x V(K_4Ge_9)/Z$) ein um +0,9% und für $K_{12}Sn_{17}$ ($V(K_{12}Sn_{17}) > 32xV(K_4Sn_4)/Z + 16x V(K_4Sn_9)/Z$) ein um +4,9% größeres

Volumen der jeweiligen Phase im Vergleich mit der Summe aus den einzelnen Komponenten beobachtet (vgl. **Kapitel 2.2.2**, S. 19).

4.2.8 Abschließende Betrachtung

Das Doppelsalz $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ wurde als erste Verbindung mit isolierten TaO_4 -Tetraedern synthetisiert und strukturell charakterisiert. Die Synthese der anderen Doppelsalze $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$, $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$, $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$, $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ und $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ wurde durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Raman-Spektroskopie, EDX-Analyse und Bestimmung der Zellparameter an Einkristallen mit einer geringen Anzahl an Beugungsbildern bestätigt. Einkristalle mit für eine Strukturverfeinerung ausreichender Qualität wurden nicht erhalten. Eine Möglichkeit wäre die direkte Synthese aus den entsprechenden Randverbindungen den $A_4\text{Ge}_9$ Zintl-Phasen und den bisher nicht beschriebenen Oxometallaten $A_3\text{NbO}_4$ und $A_3\text{TaO}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Diese Edukte wurden aufgrund nur vereinzelt und nicht genau beschriebener Synthesen, der geringen Reaktivität und Diffusionsrate von Tantalaten, deren Synthese hoher Temperaturen und Zeit bedarf^[165], sowie der Tendenz mit steigendem Gehalt an Alkalimetall durch Glasbildung zu CsNbO_3 und nicht zu " Cs_3NbO_4 " zu reagieren^[142], im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt. Die Edukte K_3NbO_4 und K_3TaO_4 lassen sich auf unterschiedliche Arten herstellen. Eine Option wäre, eine Reaktion von Oxiden im Überschuss an Kalium^[158], eine weitere die Reaktion von K_2CO_3 mit Nb_2O_5 ^[159]. Daneben entstehen K_3NbO_4 und K_3TaO_4 auch mittels Korrosion von Sauerstoffdotierten oder mit Sauerstoff verunreinigten Niob- oder Tantal-Reaktionsbehältern durch flüssiges Kalium.^[234-235] Aufgrund des Bedarfs der hohen Temperaturen und der Zeit zur Synthese von Tantalaten sollte eine längere Reaktionszeit gewählt werden, auch hinsichtlich der Tatsache, dass nach wie vor $A_4\text{Ge}_9$ -Phasen zum Teil die Hauptphase sind.

Neben den Synthesen zu $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, den reinen Doppelsalzen mit Nb, $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), sowie Synthesen mit dessen höherem Homologen Ta, $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und Reaktionen zu Doppelsalzen mit dem kleineren $[\text{Ge}_4]$ -Cluster in Kombination mit VO_4 -Tetraedern wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere Synthesen zu DS durchgeführt. Dazu zählen Synthesen zu $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ oder auch Cs und K bzw. Cs und Rb) sowie

Synthesen zu Doppelsalzen mit [Ge₄]-Cluster in Kombination mit WO₄-Tetraedern, Synthesen zu DS mit Übergangsmetalloxometallaten der Gruppe 6 im PSE.

4.3 Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse zur Synthese der Doppelsalze $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $M = \text{Cr}, \text{Mo}$), $A_{10}[\text{Ge}_4]_2[\text{WO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$)

Die Übergangsmetalle Cr und Mo wurden gewählt, da sie die leichteren Homologen von W sind und damit Doppelsalze ($\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[101]}$, und $A_{10+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$; $x = 0, 0,35$)^[100]) gut kristallisierten. Die Ionenradien mit einer KZ von vier sind für Mo(+6) (55 pm) und W(+6) (56 pm) nahezu gleich.^[1, 107] Die Zellvolumen bei 25 °C zeigen für die isostrukturellen Verbindungen K₂WO₄ und K₂MoO₄ jeweils sehr ähnliche Werte (K₂WO₄^[106]: $V = 515,14 \text{ \AA}^3$; K₂MoO₄^[125]: $V = 509,85 \text{ \AA}^3$). Mo als auch W sitzen in den $A_2\text{MO}_4$ -Verbindungen in der Mitte eines von vier Sauerstoffatomen umgebenen Tetraeders. Die etwas kleinere Zelle der Molybdate ergibt sich durch die kürzeren Mo-O-Bindungslängen (siehe **Anhang, Tabelle 8-3**, S. 251).^[107] Auch hier wurden Synthesen zu Doppelsalzen mit [Ge₄]-Clustern ($A_{10}[\text{Ge}_4]_2[\text{WO}_4]$, $A = \text{K}, \text{Rb}$) aufgrund der hierarchischen Strukturbeziehung der $A_4\text{Ge}_4$ - wie $A_4\text{Ge}_9$ -Phasen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) zu Cr₃Si (vgl. **Kapitel 2.1**, S. 7, **Kapitel 2.3**, S. 26) und bereits literaturbekannter Doppelsalze mit [Ge₄]-Clustern und Oxometallatanionen (Rb₁₄[Ge₄][Si₆O₁₇]) (vgl. **Kapitel 2.2.1**, S. 15) durchgeführt.

4.3.1 Synthese

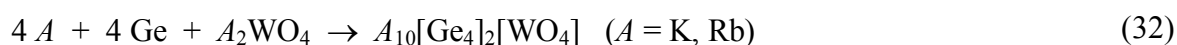
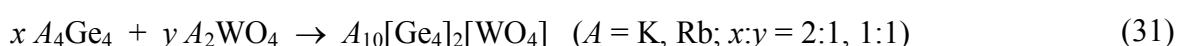
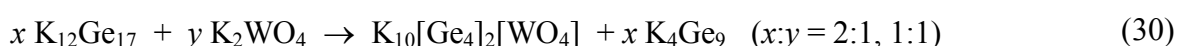
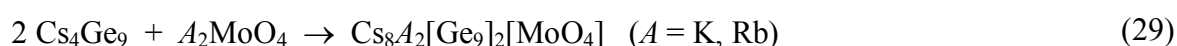
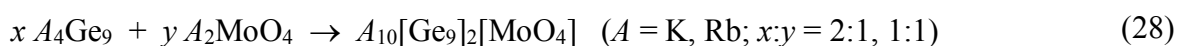
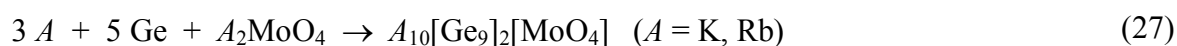
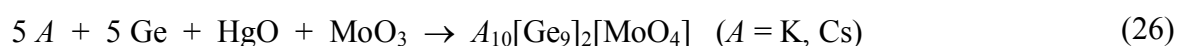
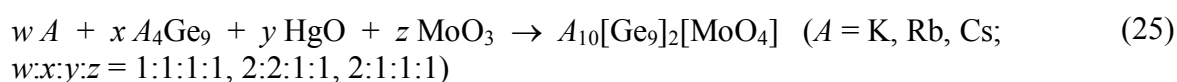
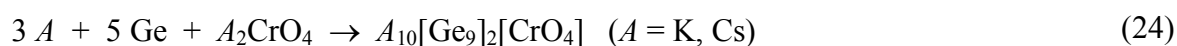
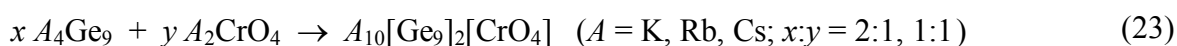
Die Synthese erfolgte entweder aus den Salzen K₂CrO₄, Rb₂CrO₄, Cs₂CrO₄, K₂MoO₄, Rb₂MoO₄, K₂WO₄ oder Rb₂WO₄ mit den jeweiligen Zintl-Phasen ($A_4\text{Ge}_9$, $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) im Verhältnis 2:1 bzw. 1:1 oder mit elementarem Alkalimetall und Germanium ($A:\text{Ge}:A_2\text{MO}_4$ von 3:5:1 bzw. 4:4:1), aus K/Rb/Cs, Ge, HgO (als Sauerstofflieferant) und MoO₃ im Verhältnis 5:5:1:1 oder mit $A_4\text{Ge}_9$, K/Rb/Cs, HgO und MoO₃ mit Einwaage-Verhältnissen von 1:2:1:1, 1:1:1:1 oder 2:2:1:1. Die Einwaage der Zintl-Phasen und Alkalimetalle wurde in den meisten Fällen reduziert damit im Verhältnis mehr Oxid vorhanden war. Aus bereits durchgeführten Synthesen zeigte sich, dass eine Erhöhung der Oxide zu besseren Ergebnissen führt.

Zusätzlich dazu wurden Synthesen zum Erhalt eines Doppelsalze mit WO_4^{2-} -Anionen und $[\text{Ge}_4]$ -Clustern ausgehend von einer Synthese mit den binären Zintl-Phasen K_4Ge_4 und $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ sowie elementarem K und Ge mit K_2WO_4 versucht.

In den meisten Fällen wurde eine Reaktionszeit von 8, 12 oder 72 h und Reaktionstemperaturen zwischen 850°C und 950°C bzw. bei Einwaage von elementarem Alkalimetall und Germanium eine erste Temperatur von 600°C mit einer ersten Reaktionszeit von 24 h gewählt. Temperschnitte lagen bis auf Ausnahmen zwischen 400 und 650°C und einer Zeit von 120 h. Abgekühlt wurde zum einen sehr langsam mit Raten von 6 bis $30^\circ\text{C}/\text{h}$ aber zum anderen auch durch Abschrecken in flüssigem Stickstoff (Übersicht Temperaturprogramme (TP), **Anhang, Tabelle 8-4**, S. 252, Übersicht Einwaagen, **Anhang, Tabelle 8-5**, S. 253).

Einige Produkte wurden nach erstem Analysieren (Röntgen-Pulverdiffraktometrie) gemörsert und nochmals demselben Temperaturprogramm oder einem Temperschnitt bei einer niedrigeren Temperatur unterzogen.

Die Reaktionsschemata (RS) zeigen die durchgeführten Synthesen. Diese geben nur die Einwaageverhältnisse, nicht die Stöchiometrie der Produkte wieder und sind dahingehend nicht ausgeglichen.



4.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Doppelsalze $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (RS (23)) lassen sich am besten durch Reaktionen der Edukte im Verhältnis 1:1, ausgenommen $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (2:1-Zusammensetzung der Edukte), einer Reaktionstemperatur von 900 °C, Reaktionszeiten von 8 h ($\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, TP (2)), über 12 ($\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, TP (10)) bis hin zu 48 h ($\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, TP (11)) und einer Abkühlrate von 12 °C/h, zum Teil mit Temperschritten bei 400 °C und schnellen Abkühlen durch Kühlen mit fließendem Leitungswasser ($\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, TP (2)) erhalten (Röntgen-Pulverdiffraktogramme, **Abbildung 4-33** bis **Abbildung 4-35**). Die Synthese für $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Röntgen-Pulverdiffraktogramm nach der ersten Umsetzung, siehe **Anhang, Abbildung 8-32**, S. 285) wurde nach Mörsern der Produktmischung wiederholt, mit einer etwas längeren Reaktionszeit von 72 h (TP (13)). Für $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ ergab diese Wiederholung der Synthese eine Änderung der Produktzusammensetzung hin zu mehr $\text{Rb}_{12}\text{Ge}_{17}$.

Das Doppelsalz $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ wurde aus einer Synthese von Cs, Cs_4Ge_9 , HgO und MoO_3 im Verhältnis 2:2:1:1 (RS (25)) bei 900 °C mit einer Heizrate von 120 °C/h, einer Reaktionszeit von 120 h und einer langsamen Abkühlrate von 30 °C/h (TP (6)) erhalten. Reaktionen mit den Edukten K bzw. Rb, K_4Ge_9 bzw. Rb_4Ge_9 , HgO und MoO_3 führten zu den Hauptprodukten, $A_8\text{Hg}_{3+x}\text{Ge}_{43-x}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$)^[219] und einigen weiteren Phasen, dem Doppelsalz, Ge_2Mo sowie weiteren. Durch eine geringere Anzahl an enthaltenen Phasen und keiner Bildung von Clathrathen wurde eine Umsetzung aus den Salzen $A_4\text{Ge}_9$ und $A_2\text{MoO}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) gewählt und die Umsetzung über das Oxide MoO_3 verworfen. Für die Doppelsalze $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ und $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ erwies sich eine Synthese aus K_4Ge_9 bzw. Rb_4Ge_9 mit K_2MoO_4 bzw. Rb_2MoO_4 im Verhältnis 2:1 (RS (28)) mit einer Reaktionstemperatur von 850 °C und einer Reaktionszeit von 12 h mit einer Abkühlrate von 30 °C/h (TP (12)) als ebenfalls geeignet. Die Umsetzung mit elementarem Alkalimetall und Germanium mit den $A_2\text{CrO}_4$ - (RS (24)) oder $A_2\text{MoO}_4$ -Salzen (RS (27)) bzw. mit HgO und MoO_3 (RS (26)) führte zum Teil nicht zu den gewünschten DS, sondern zu $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$, K_4Ge_4 , Ge_2Mo oder dem Clathrat $\text{K}_8\text{Hg}_{3,19}\text{Ge}_{42,81}$.

Neben den reinen $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ -Doppelsalzen mit nur einem Alkalimetallkation wurden auch gemischte Doppelsalze mit Cs und K bzw. Rb synthetisiert (RS (29)). Nach bisherigem Stand verläuft eine Reaktion direkt aus den Salzen überwiegend besser und liefert in der Regel weniger Nebenphasen. In diesem Fall waren die Salze K_2MoO_4 und Rb_2MoO_4 vorhanden. Hier erwies sich ein Einwaageverhältnis von 2:1, eine

Reaktionstemperatur von 900 °C, eine kurze Reaktionszeit von ca. 12 h und eine sehr langsame Abkühlrate (TP (5)) als am geeignetsten. In allen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen dieser Doppelsalze ist neben den Edukten A_4Ge_9 die Nebenphase Ge_2Mo zu erkennen (**Abbildung 4-36** bis **Abbildung 4-40**).

Die Synthesen von K_4Ge_4 mit K_2WO_4 (RS (31), TP (15), **Abbildung 4-41**) und $2 K_{12}Ge_{17}$ mit K_2WO_4 , mit einer Reaktionstemperatur von 950 °C, (RS (30), TP (3), **Abbildung 4-42**), führten zum bekannten Doppelsalz $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$. Andere Synthesen mit den Alkalimetallwolframatzen zeigten entweder keine Reaktion (RS (33)) oder eine Reaktion zu den binären Zintl-Phasen A_4Ge_4 (RS (34)).

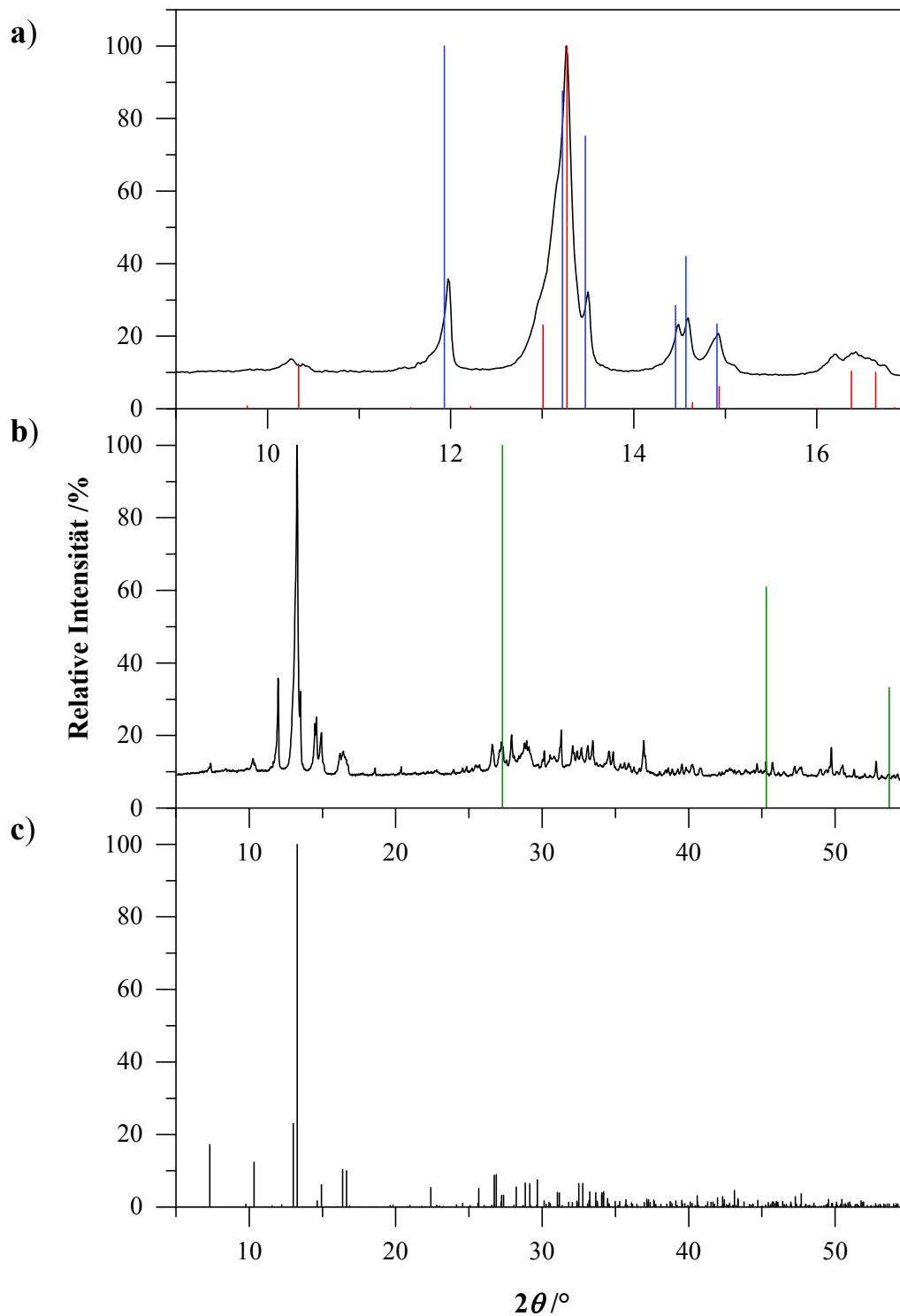


Abbildung 4-33. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (grün) in b).

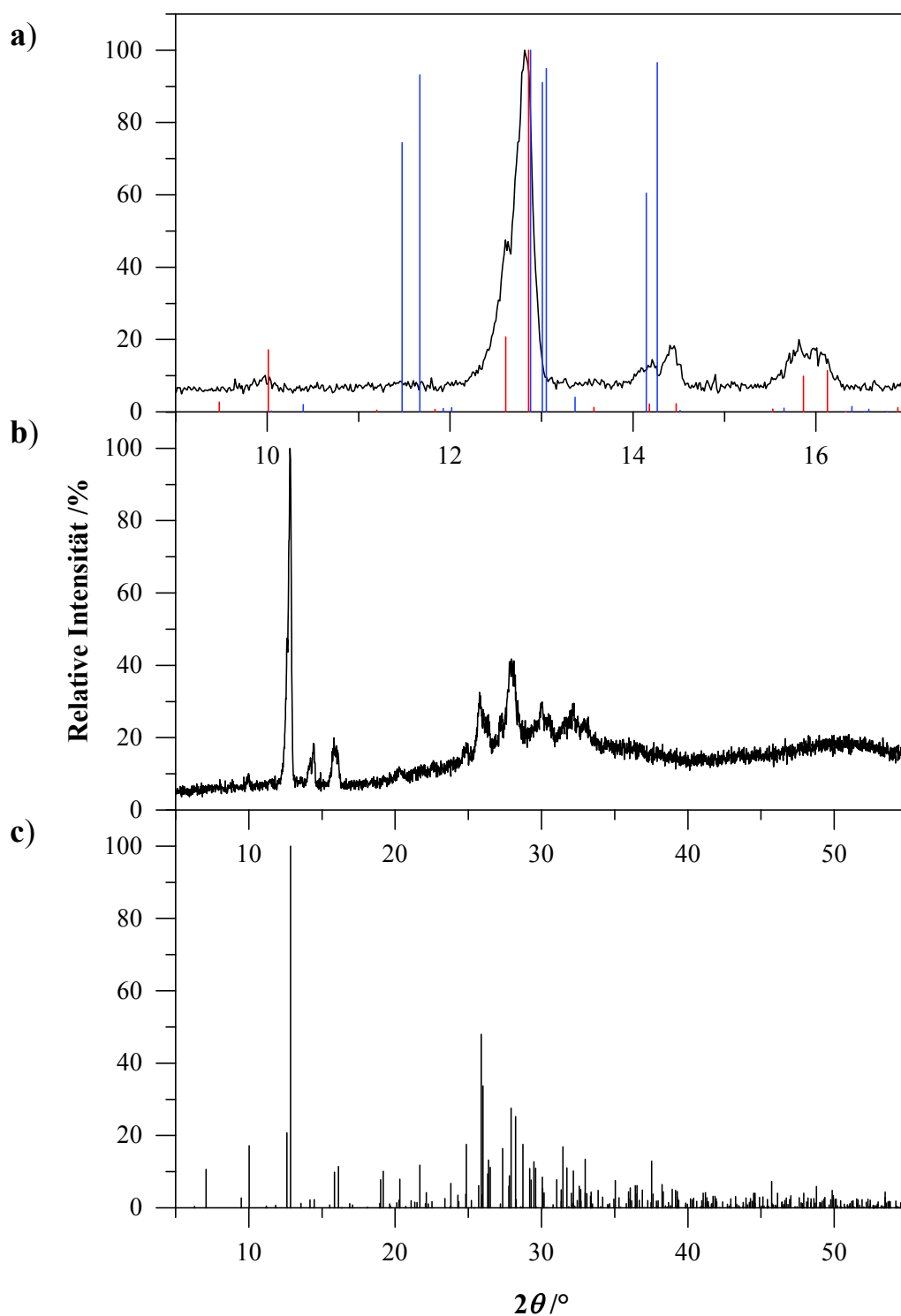


Abbildung 4-34. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in a) gezeigt.

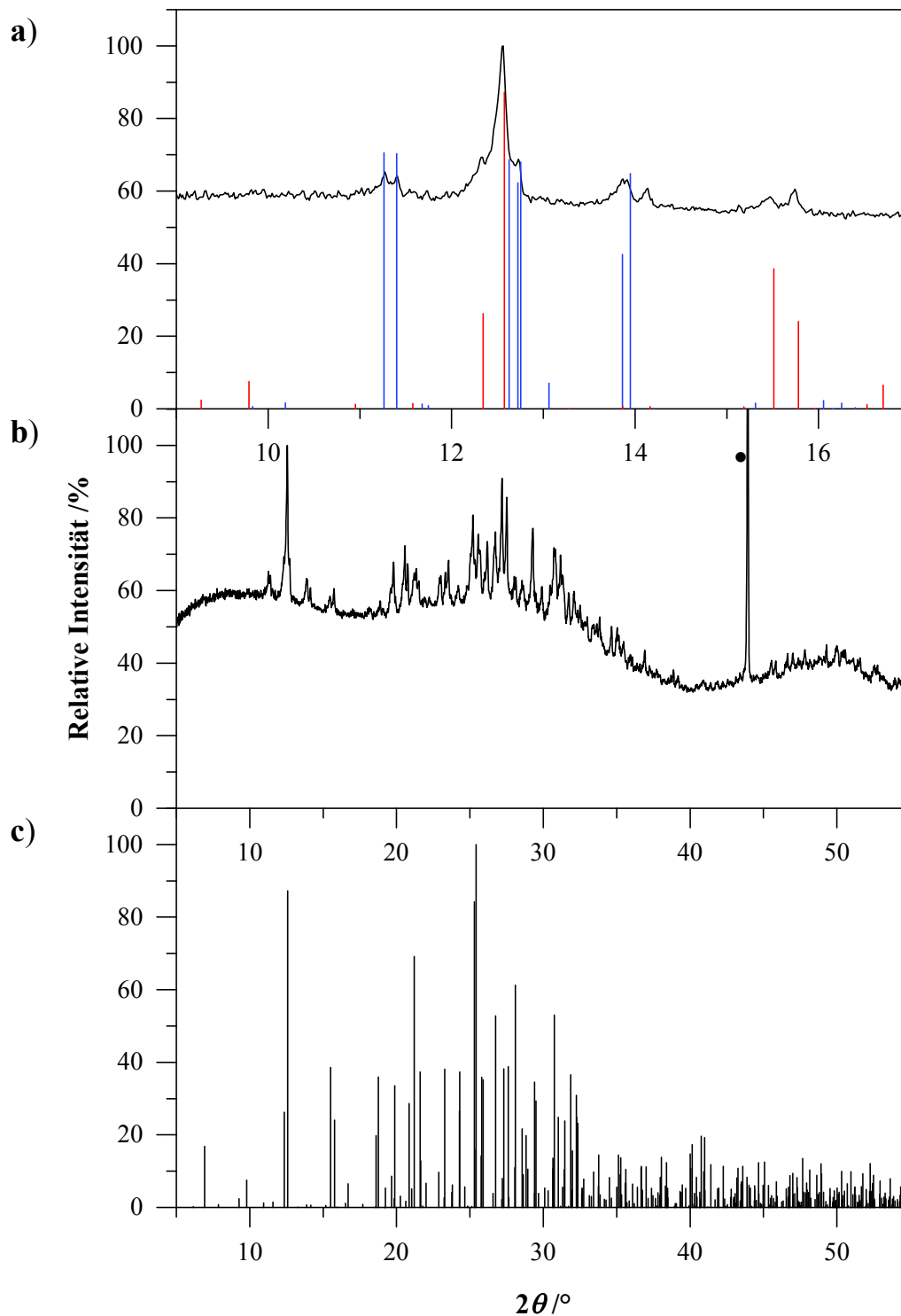


Abbildung 4-35. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

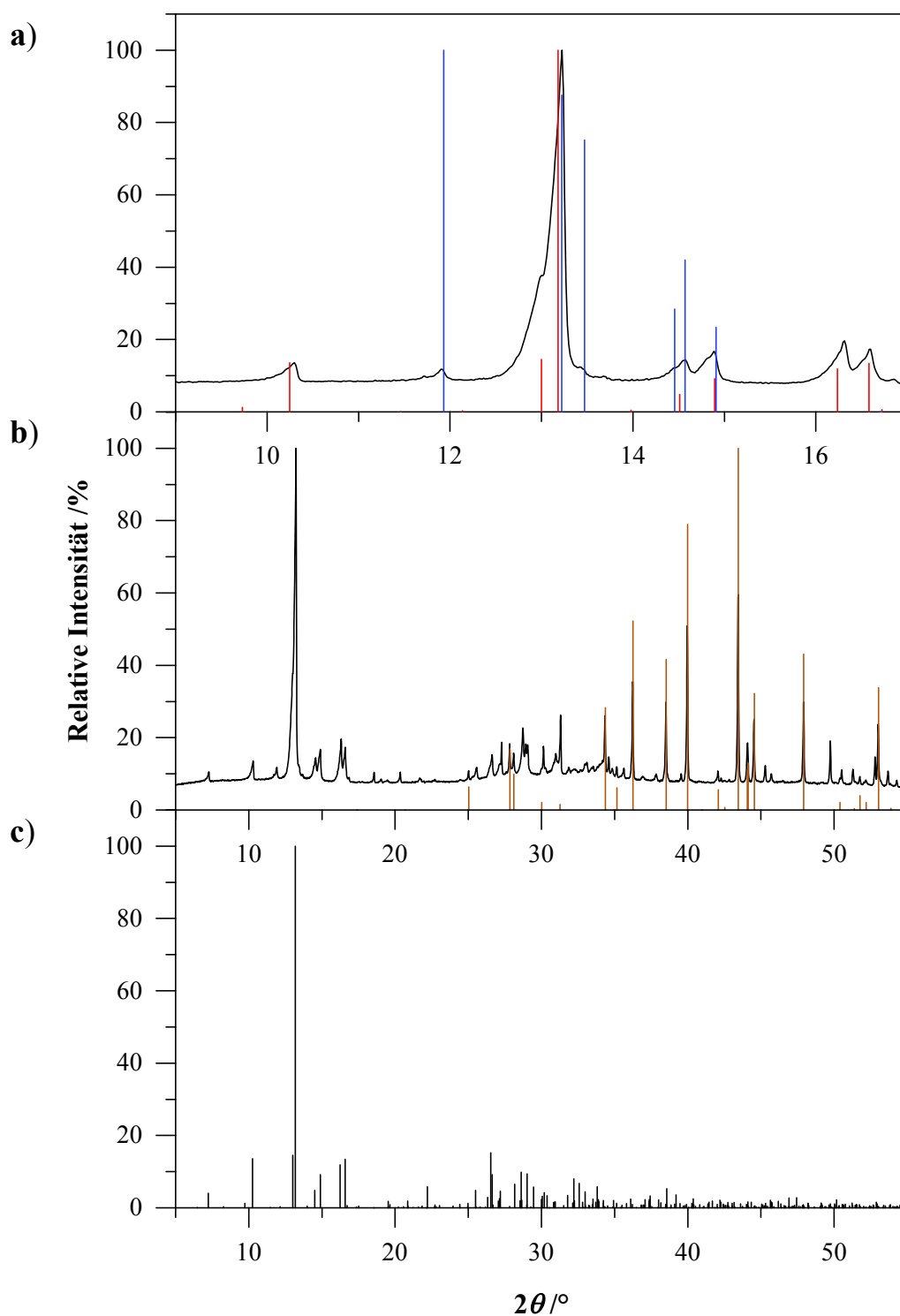


Abbildung 4-36. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in b).

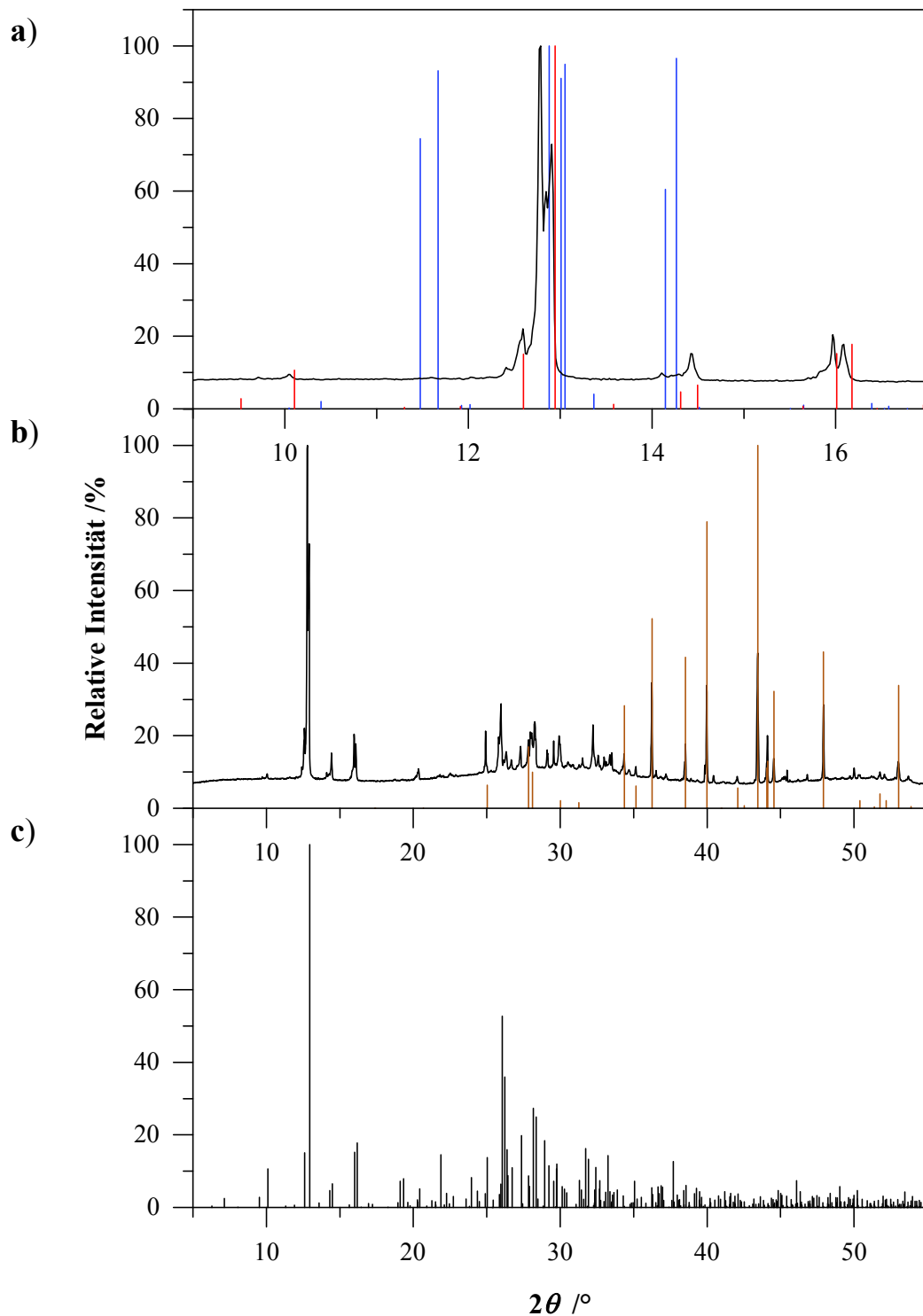


Abbildung 4-37. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in **b**.

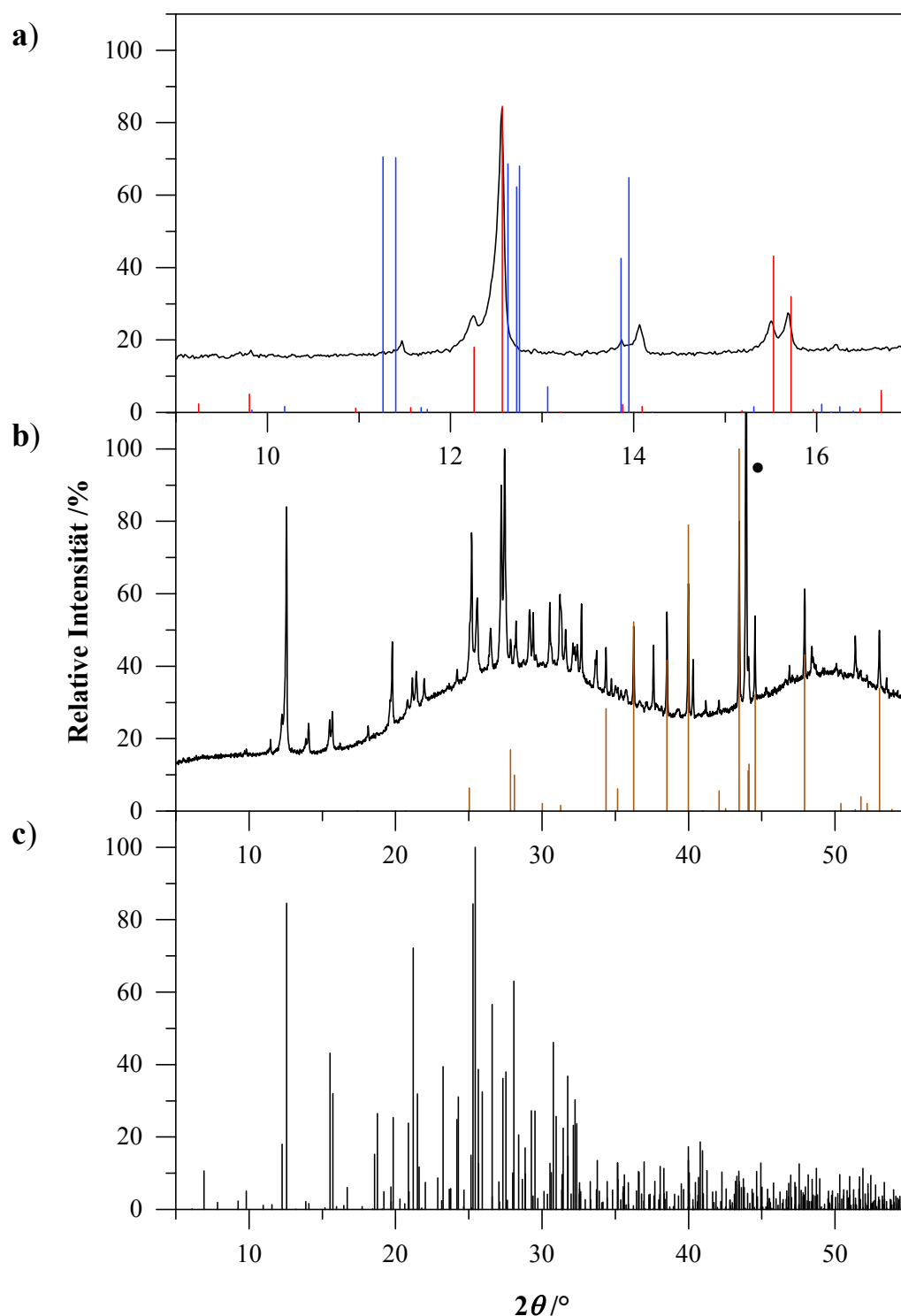


Abbildung 4-38. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9][\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in b). Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

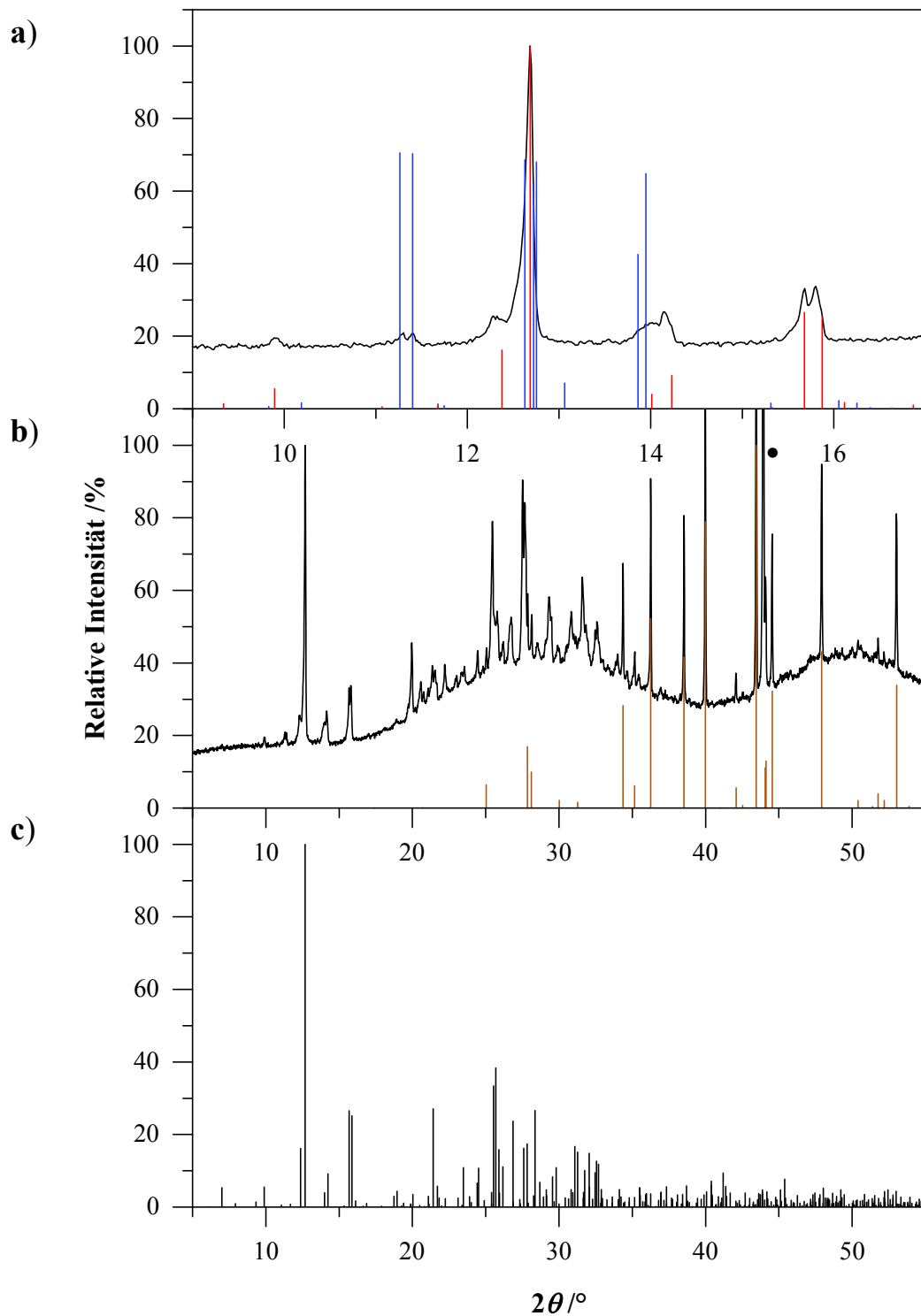


Abbildung 4-39. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in b). Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

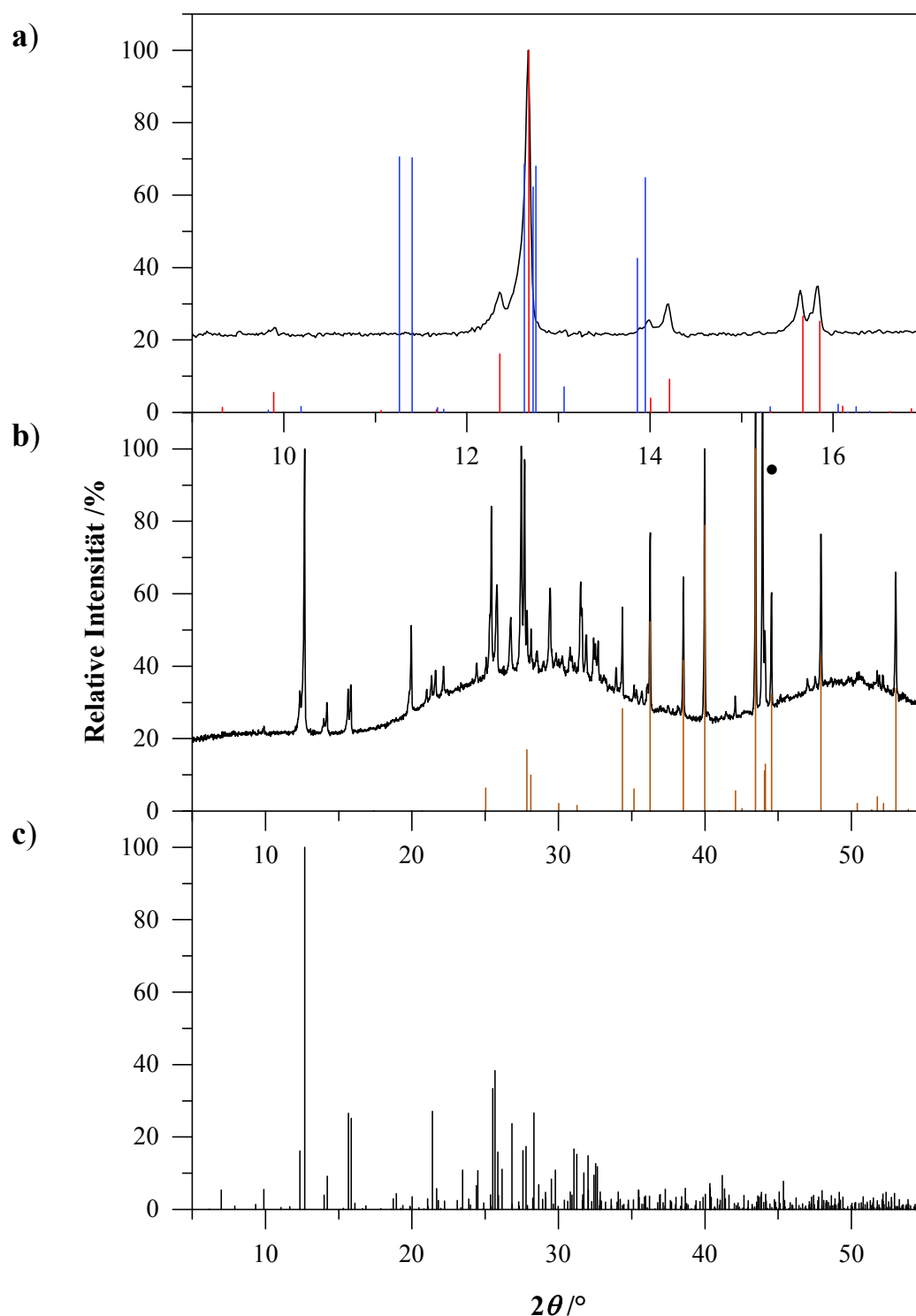


Abbildung 4-40. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in **b**. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

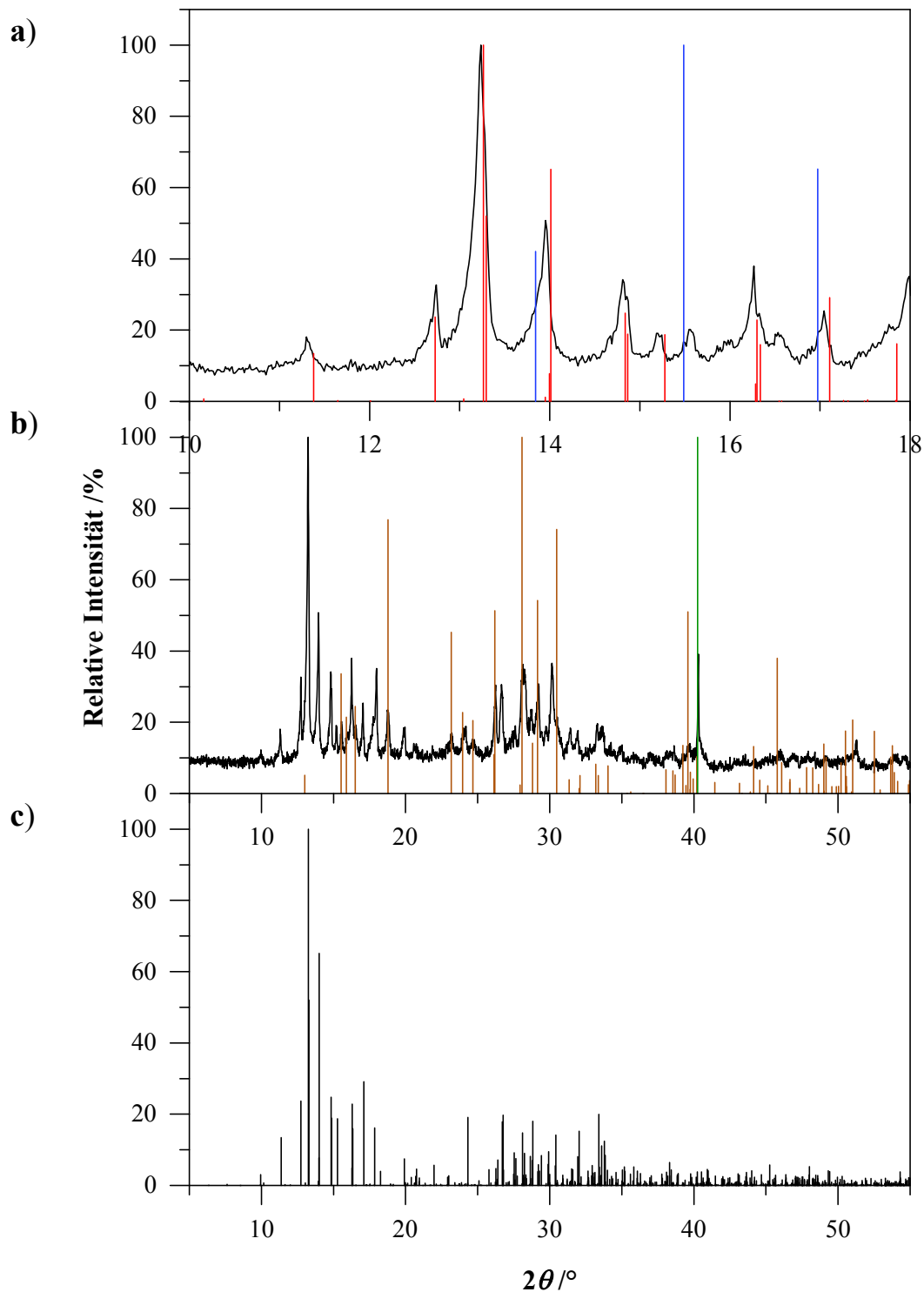


Abbildung 4-41. a) Ausschnitt ($2\theta = 10 - 18^\circ$), b) Gemessene (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite $0,5^\circ$, 30 Sek/Schritt) Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von K_4Ge_4 mit K_2WO_4 und c) berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ (Einkristallmessung 150K) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ (Einkristalldaten, rot) und K_4Ge_4 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und die Strichdiffraktogramme von K_2WO_4 (braun) und W (grün) in b).

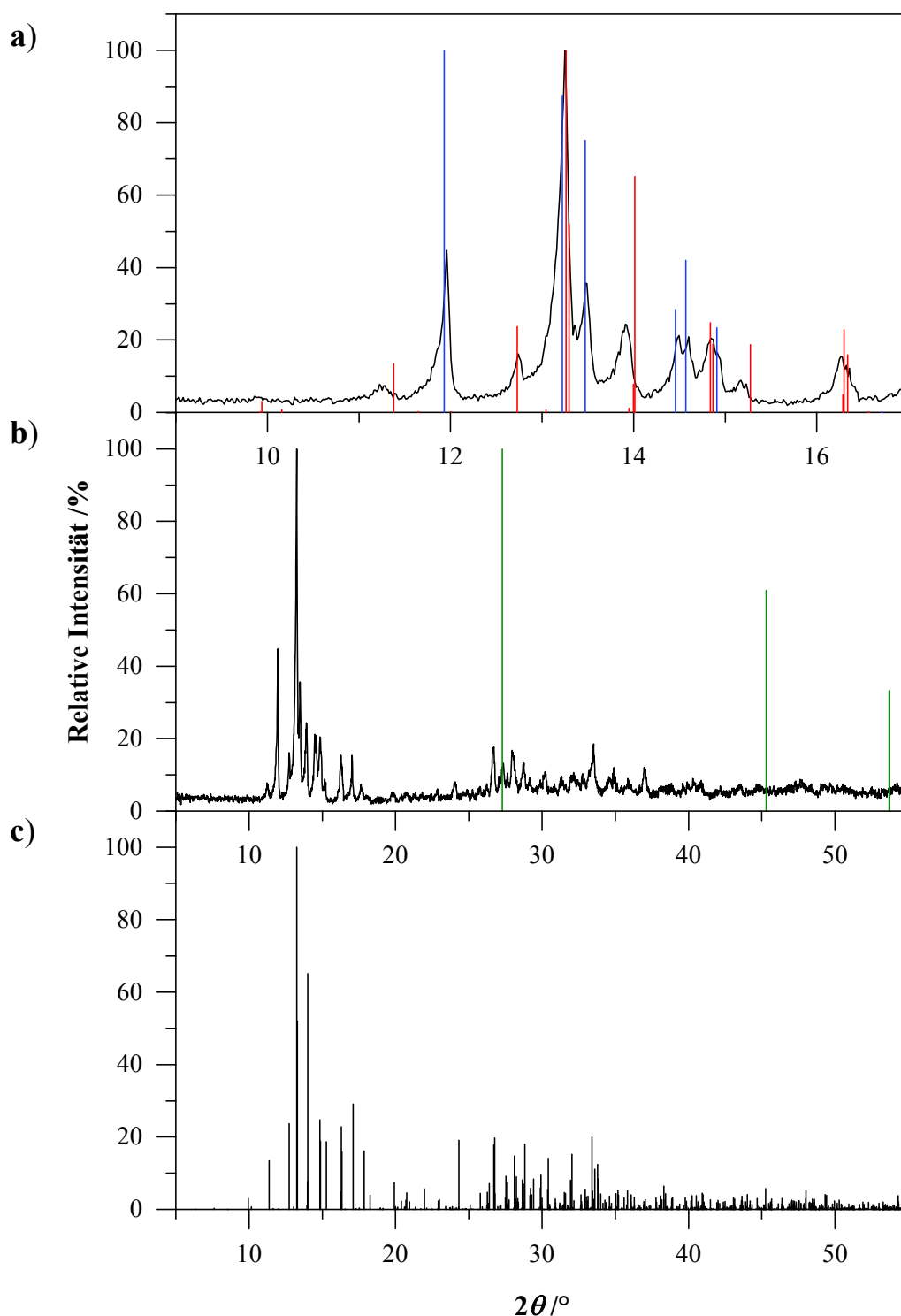


Abbildung 4-42. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2 K_{12}Ge_{17}$ mit K_2WO_4 und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ (Einkristallmessung, 150 K) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ (Einkristalldaten, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (grün) in b).

4.3.3 DTA-Analyse der Reaktionen von $2\text{Rb}_4\text{Ge}_9$ mit Rb_2MoO_4

Die zur besseren Ermittlung der Temperatur von möglichen Temperschritten und Reaktionstemperaturen aufgenommene DTA-Messung der Reaktion von Rb_4Ge_9 mit Rb_2MoO_4 im Verhältnis 2:1 zeigt im Thermogramm (**Abbildung 4-43**) mehrere Signale, insbesondere ein exothermes Signal bei $760,0\text{ }^\circ\text{C}$ in der ersten Aufheizkurve. Ein vor der Messung aufgenommenes Röntgen-Pulverdiffraktogramm zeigt nur die Reflexe der Edukte (**Anhang, Abbildung 8-2**, S. 257).

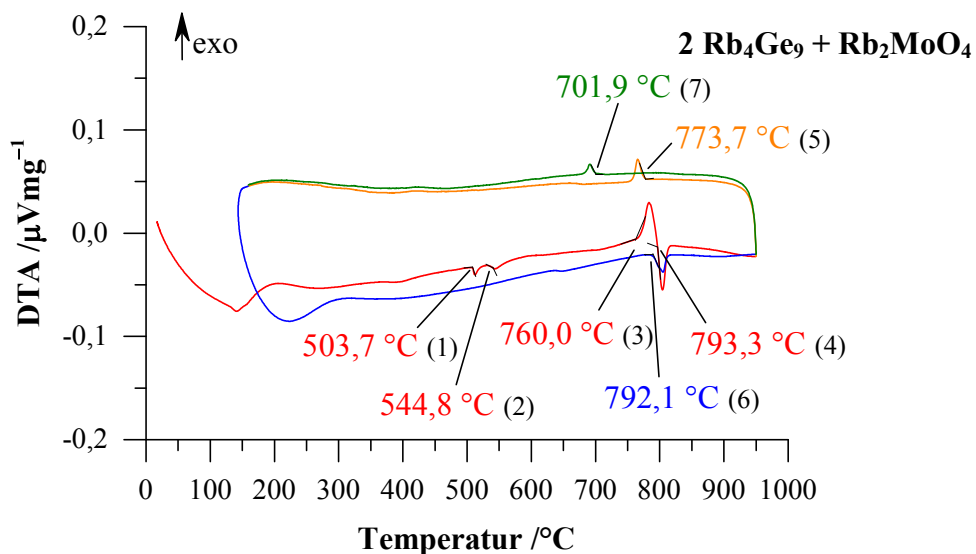


Abbildung 4-43. Thermogramm der Reaktion von $2\text{Rb}_4\text{Ge}_9$ mit Rb_2MoO_4 (Rate: $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.

Das bei $503,7\text{ }^\circ\text{C}$ (1) einsetzende Signal lässt sich der Phasenumwandlung ($T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ^[127]) von Rb_2MoO_4 , vom $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Strukturtyp zum $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Strukturtyp zuordnen.^[127, 144-145]

Die Betrachtung des Phasendiagramms von Ge-Mo^[236] (Temperaturbereich: $800 - 2700\text{ }^\circ\text{C}$) liefert mit den Signalen der DTA-Messung keine Rückschlüsse zur Bildung von Ge_2Mo , dass bei den Synthesen der $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ -Doppelsalze ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) als Nebenphase gebildet wird und dessen Reflexe auch im nach der DTA-Messung aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogramm (**Abbildung 4-44**) neben denen des Doppelsalzes zuerkennen sind. Weitere Signale außer der Phasenumwandlung von Rb_2MoO_4 , einsetzend bei $503,7\text{ }^\circ\text{C}$ (1), lassen sich nicht zuordnen und sollten weiter untersucht werden.

Nach Auswertung der DTA-Messung wurde eine Temperatur von $750\text{ }^\circ\text{C}$ zum Tempern der Proben gewählt. Die Reaktionstemperatur wurde weiterhin bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ belassen.

Auch die anderen eingesetzten Salze, K_2CrO_4 , K_2MoO_4 und K_2WO_4 , für die in diesem Kapitel untersuchten Doppelsalz-Synthesen zeigen Phasenumwandlungen. K_2CrO_4 wechselt bei 677°C vom orthorhombischen β - K_2SO_4 -Strukturtyp in den hexagonalen α - K_2SO_4 -Strukturtyp. K_2MoO_4 besitzt zwei Phasenumwandlungen, bei 320°C (monokline β - K_2MoO_4 -Strukturtyp \rightarrow inkommensurable hexagonale Struktur) und 460°C (inkommensurable hexagonale Struktur \rightarrow hexagonale α - K_2SO_4 -Strukturtyp). K_2WO_4 besitzt ebenfalls zwei Phasenumwandlungen, bei 370°C (monokline β - K_2MoO_4 -Strukturtyp \rightarrow orthorhombische Struktur) und 435°C (orthorhombische Struktur \rightarrow hexagonale α - K_2SO_4 -Strukturtyp).^[144-145, 237] Cs_2MoO_4 wechselt bei 568°C vom orthorhombischen β - K_2SO_4 -Strukturtyp in einen hexagonale Struktur isomorph zum α - K_2SO_4 -Typ.^[126, 145, 238] DTA-Messungen nach *Minato et al.*^[149] bestätigen dies.

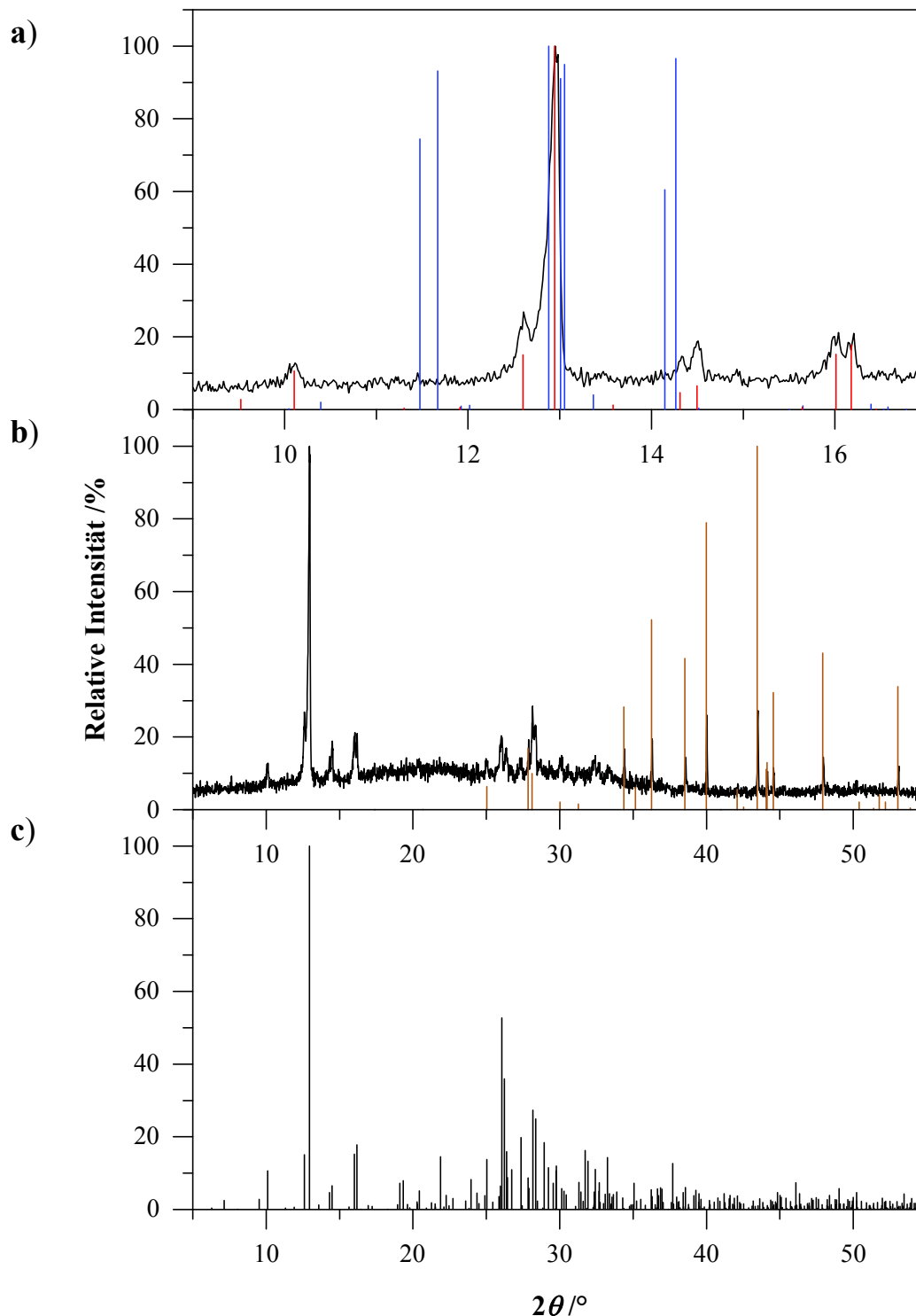


Abbildung 4-44. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessenes Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2\text{Rb}_4\text{Ge}_9$ mit Rb_2MoO_4 nach der DTA-Messung und c) berechnetes Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Mo (braun) in b).

4.3.4 EDX-Analyse

Eine EDX-Analyse (**Anhang, Tabelle 8-10**, S. 296) bestätigt bei Messungen einiger Einkristalle das Vorhandensein der Elemente Cr, Mo und W und ein Verhältnis von Alkalimetall zu Germanium von 1:2 oder höher. Für das Verhältnis von Germanium zu M ($M = \text{Cr, Mo, W}$) ergeben sich Werte um die 18:1 oder höher.

Für die gemischten Doppelsalze ($\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ und $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$) werden beide Alkalimetalle mit einem Wert der dem Theoretischen entspricht gefunden.

Mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (**Abbildung 4-42**) kann für die Reaktion von $2\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ mit K_2WO_4 die Bildung des Doppelsalzes $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ ermittelt werden. Dies zeigt sich auch in der EDX-Messung durch ein Verhältnis von Kalium zu Germanium von in etwa 1:2 und einem Verhältnis von 1:30 für Germanium zu Wolfram.

Gefunden wurde unter den untersuchten Einkristallen auch die Nebenphase Ge_2Mo .

4.3.5 Raman-spektroskopische Untersuchung

Mit einem Raman-Spektrometer wurden Einkristalle aller $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ -Doppelsalze ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{Cr, Mo, W}$) schwingungsspektroskopisch untersucht und die erhaltenen Schwingungsfrequenzen zugeordnet (Übersicht über Schwingungsfrequenzen und deren Zuordnung, **Tabelle 4-12, Abbildung 4-45 bis Abbildung 4-48**).

Raman-Messungen an Einkristallen als auch am Pulver (Spektren, **Anhang, Abbildung 8-20 bis Abbildung 8-23**, S. 275ff) der Doppelsalze $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ und $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ zeigen ähnliche Schwingungsfrequenzen.

In allen untersuchten Einkristallen lassen sich Schwingungsfrequenzen den Schwingungen der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster zuordnen (Ge_9 : starke Streckschwingung bei ca. 222 cm^{-1} , weitere Signale um 160 und 190 cm^{-1} , **Tabelle 4-12**).^[75, 99-101]

Banden zwischen 265 und 270 cm^{-1} sind amorphem Germanium zuzuordnen, dessen Bande bei ca. 270 cm^{-1} liegt.^[208, 210]

Tabelle 4-12. Gemessene Schwingungsfrequenzen von $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$, $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ und deren Zuordnung. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter)

Verbindung	Raman $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
$\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$		
Abbildung 4-45 a	147 sh, 165 m, 189 w, 223 s 267 w 330 w	[Ge ₉]-Cluster Ge (amorph) —
$\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$		
Abbildung 4-45 b	145 m, 164 m, 188 w, 223 s 267 w 327 w b	[Ge ₉]-Cluster Ge (amorph) —
$\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$		
Abbildung 4-45 c	138 w, 148 sh, 163 m, 187 w, 221 s 269 w 325 w	[Ge ₉]-Cluster Ge (amorph) —
$\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$		
Abbildung 4-46 a	147 sh, 165 m, 189 w, 223 s 265 w 331 w	[Ge ₉]-Cluster Ge (amorph) —
$\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$		
Abbildung 4-46 b	148 sh, 164 m, 189 w, 222 s 321 w, 882 w	[Ge ₉]-Cluster MoO ₄ -Tetraeder
$\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$		
Abbildung 4-46 c	122 w, 136 w, 163 m, 187 w, 222 s 320 w, 879 w	[Ge ₉]-Cluster MoO ₄ -Tetraeder
$\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$		
Abbildung 4-47 a	150 sh, 163 m, 190 w, 222 s 269 w 314 w, 329 w, 881 w	[Ge ₉]-Cluster Ge (amorph) MoO ₄ -Tetraeder
$\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$		
Abbildung 4-47 b	149 sh, 163 m, 196 w, 222 s 270 w 315 w, 331 w, 881 w	[Ge ₉]-Cluster Ge (amorph) MoO ₄ -Tetraeder
$\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^*$		
Abbildung 4-48	151, 162, 198, 221 s, 268 339 sb, 922 w	[Ge ₉]-Cluster Ge (amorph) WO ₄ -Tetraeder

* Reaktion von $2\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ mit K_2WO_4

Durch Zerbrechen einer Kapillare beim Messvorgang einer Probe von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ wurde eine Zersetzung beobachtet, die nur ein Signal bei 926cm^{-1} zeigte (**Anhang, Abbildung 8-21**, S. 276). Der Vergleich mit den Schwingungsfrequenzen für ein isoliertes CrO_4^{2-} -Anion mit T_d -Symmetrie, bei denen die symmetrische Streckschwingung je nach Literatur zwischen 847 und 859cm^{-1} liegt, (**Tabelle 5-2, Kapitel 5.2.3.4**, S. 209) weicht

im Vergleich mit dieser Bande (926 cm^{-1}) deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen ab. Eine Zuordnung der Bande bei 926 cm^{-1} lässt sich damit nicht vornehmen.

Für alle Doppelsalze wird im Vergleich mit den Raman-Spektren der $A_4\text{Ge}_9$ -Edukte (vgl. **Abbildung 4-2, Kapitel 4.1.1, S. 53**) ein Rückgang der Intensität der Schwingungsbande bei ca. 147 cm^{-1} beobachtet. Auch für die bereits publizierten Doppelsalze $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[100]}$, $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[100]}$ und $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[101]}$ ist dies zu beobachten.

Im Bereich von 800 bis 1000 cm^{-1} wurden für die Doppelsalze $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ und $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) keine Schwingungsbanden für die CrO_4^{2-} - oder MoO_4^{2-} -Anionen beobachtet. Selbst ein Erhöhen der Laserleistung von 1 mW auf bis über 10 mW führte nicht zur Anregung von Schwingungen in diesem Bereich, zu beobachten war hingegen die Zerstörung der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster (vgl. **Anhang, Abbildung 8-22, S. 276**). Jedoch zeigen deren Raman-Spektren im Vergleich mit den $A_4\text{Ge}_9$ -Phasen und der Bande von amorphem Germanium, jeweils eine weitere Bande bei 330 ($\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, **Abbildung 4-53 a**), 327 ($\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, **Abbildung 4-53 b**), 325 ($\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, **Abbildung 4-53 c**) und bei 331 cm^{-1} ($\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$, **Abbildung 4-54 a**). Im Vergleich mit den für einen isolierten MO_4 -Tetraeder ($M = \text{Cr, Mo}$) zu erwartenden Schwingungen könnte es sich dabei um Deformationsschwingungen (CrO_4^{2-} : $\nu_2(\text{E}) = 348 - 481\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{F}_2) = 368 - 503\text{ cm}^{-1}$; MoO_4^{2-} : $\nu_2(\text{E}) = 317 - 374\text{ cm}^{-1}$, $\nu_4(\text{F}_2) = 317 - 381\text{ cm}^{-1}$) handeln, diese Schwingungen werden für alle Doppelsalze auch in Kombination mit der symmetrischen Streckschwingung gemessen. Aufgrund fehlender Werte für eine symmetrische Streckschwingung, kann hier keine Aussage über den Einbau von MO_4 -Tetraedern ($M = \text{Cr, Mo}$) getroffen werden.

Die Werte der Raman-Messungen der Edukte K_2CrO_4 , Rb_2CrO_4 und Cs_2CrO_4 (vgl. **Anhang, Tabelle 8-8, S. 267, Abbildung 8-13, S. 269**) sind in Übereinstimmung mit den Literaturwerten der Messungen von $A_2\text{CrO}_4$ -Einkristallen ($A = \text{K, Rb, Cs}$)^[239].

Die Schwingungsfrequenzen der MoO_4^{2-} -Anionen in $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ ($321, 882\text{ cm}^{-1}$), $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ ($320, 879\text{ cm}^{-1}$), $\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ ($314, 329, 881\text{ cm}^{-1}$) und $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ ($315, 331, 881\text{ cm}^{-1}$) sind in guter Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Werten für ein isoliertes tetraedrisches MoO_4^{2-} -Anion ($885 - 897\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_1(\text{A}_1)$), $317 - 374\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_2(\text{E})$))^[140, 224-227, 240-241] und in Übereinstimmung mit den gemessenen Werten der Edukte K_2MoO_4 und Rb_2MoO_4 (vgl. **Anhang, Abbildung 8-14, S. 270, Tabelle 8-8, S. 267**).

In den Raman-Spektren der Verbindungen $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$, $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (**Abbildung 4-46 a und b**), $\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ und $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (**Abbildung 4-47 a und b**) sind sowohl die charakteristischen Schwingungsbanden für einen $[\text{Ge}_9]$ -Cluster als auch für einen MoO_4 -Tetraeder (**Tabelle 4-12**) zu erkennen. Damit lässt sich zeigen, dass die Ge_9^{4-} - und MoO_4^{2-} -Anionen in die Doppelsalze eingebaut wurden.

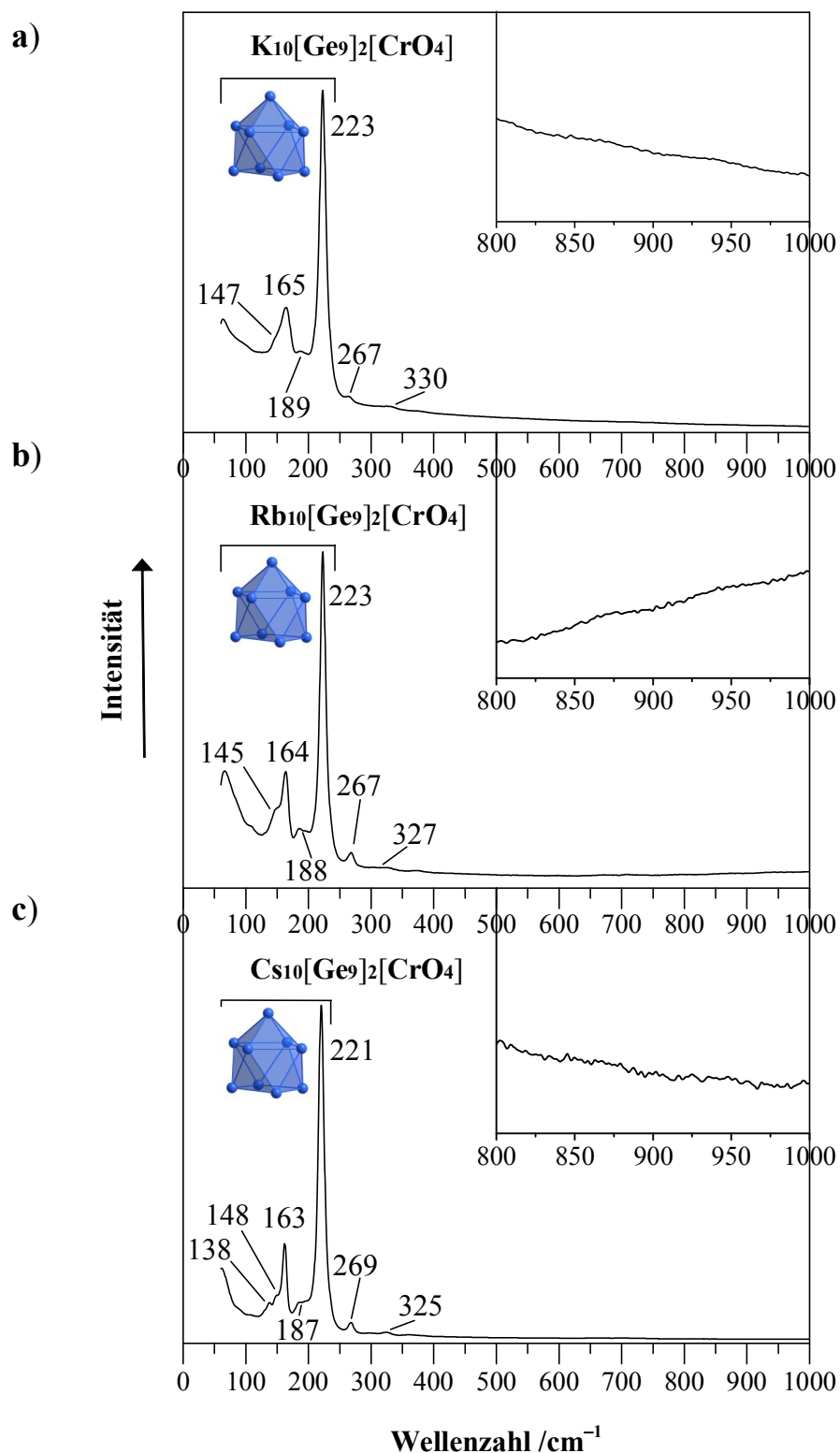


Abbildung 4-45. Raman-Spektren von **a) $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 10 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd), **b) $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und **c) $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} .

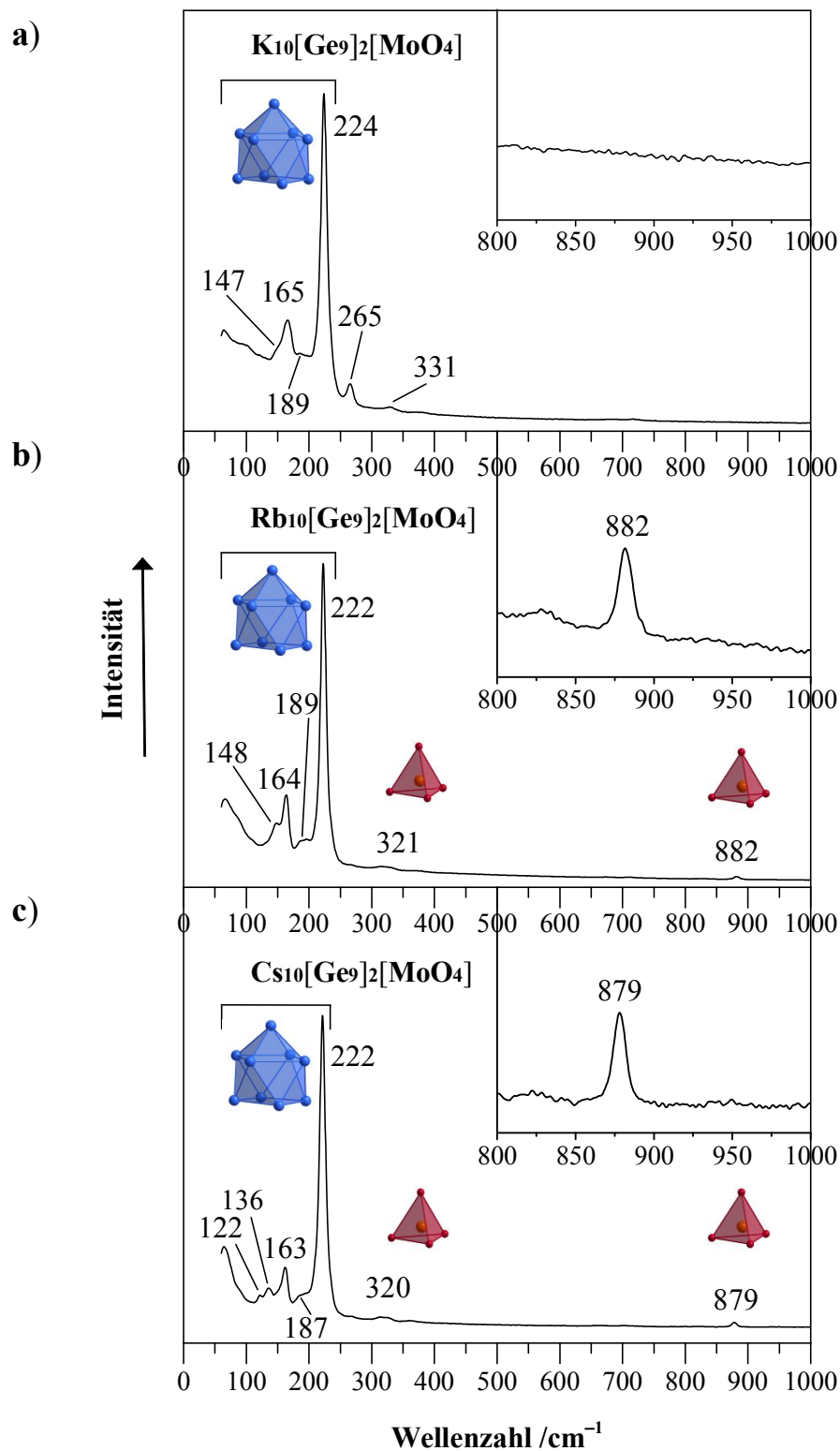


Abbildung 4-46. Raman-Spektren von a) $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd), b) $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 60 s, 5 CoAd) und c) $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 2,5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd) im Bereich von 60-1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} .

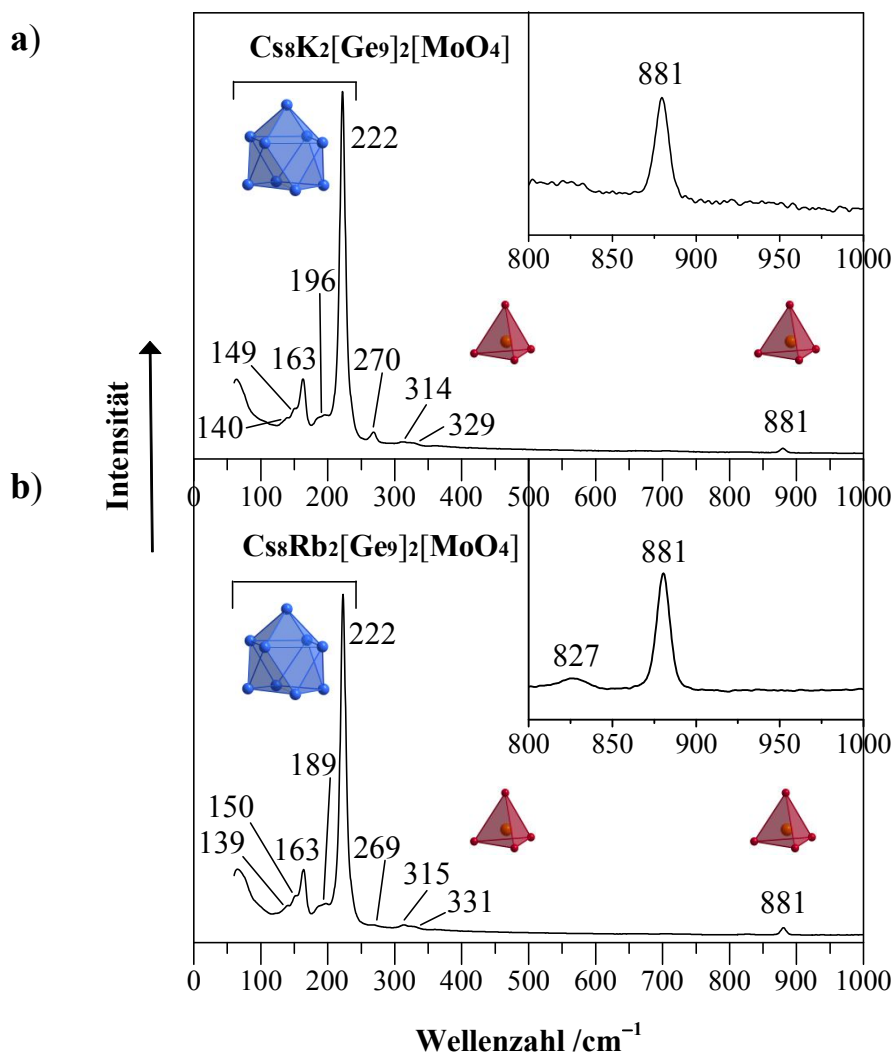


Abbildung 4-47. Raman-Spektren von **a)** $\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd) und **b)** $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} .

Die Werte der Raman-Messungen zur Reaktion von $2\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ mit K_2WO_4 (**Tabelle 4-12**, **Abbildung 4-48**) stimmen mit den für $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[100]}$ bereits publizierten Werten (55 (Ge_9), 164 (Ge_9), 194 (Ge_9), 221 (Ge_9), 327 (WO_4), 923 cm^{-1} (WO_4)) überein. Leichte Abweichungen sind zu erkennen, die vermutlich auf unterschiedliche Messbedingungen zurückzuführen sind.

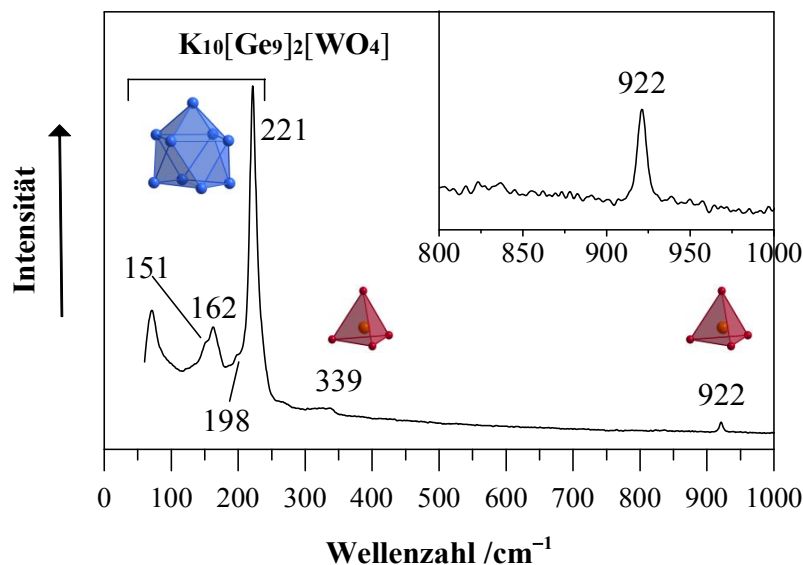


Abbildung 4-48. Raman-Spektrum von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ (Reaktion von $2K_{12}Ge_{17}$ mit K_2WO_4 , 785 nm, 50x, $50 \times 1000 \mu m$, 2,5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} .

Eine Profilanpassung zum Erhalt der Zellparameter war für die Doppelsalze aufgrund vieler überlagerter Reflexe, vor allem von Reflexen der Doppelsalze mit den A_4Ge_9 -Phasen (siehe Röntgen-Pulverdiffraktogramme) nicht möglich.

4.3.6 Bestimmung der Zellparameter

Für die Doppelsalze $A_{10}[Ge_9]_2[CrO_4]$ und $A_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$) wurden lediglich die Zellparameter (**Tabelle 4-13**) bei 130 K bestimmt. Langzeitmessungen und damit verbundene Strukturösungen sind durch die geringe Anzahl an Reflexen durchgeführter Beugungsexperimente (vgl. einzelnes Beugungsbild von $Cs_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]$ bei 130 K, **Anhang, Abbildung 8-44**, S. 320) und die daraus zu gewinnenden Daten nicht ausreichend.

Kristalle, die Doppelsalze des Typs $A_{8+x}[Ge_9]_2[MO_4]$ bilden, zeigen durch ihre hierarchische Strukturbeziehung zu Al_2Cu , dass tetragonal innen-zentriert im C16-Strukturtyp kristallisiert (vgl. **Kapitel 2.2.2**, S. 19 und **Kapitel 2.3**, S. 26), die Werte einer pseudo tetragonal innen-zentrierte Einheitszelle mit $a = c^*$ und $b, c = a^*$. Eines der Merkmale eines Al_2Cu -Strukturtyps ist, dass ein Verhältnis von c/a im Bereich zwischen 0,74 und 0,89 liegt (vgl. **Kapitel 2.3**, S. 26). Für Al_2Cu ergibt dies einen Wert von 0,80

und für die Doppelsalze (**Tabelle 4-13**) Werte zwischen 0,78 und 0,80 (c^*/a^*), die damit in Übereinstimmung mit diesem Merkmal eines Al_2Cu -Strukturtyps sind.

Die Zellparameter dieser Bestimmungen sind zusammen mit den Volumina aus der Summe der Einzelkomponenten und deren Abweichungen von diesen Volumina in **Tabelle 4-13** aufgelistet. Die Werte der Zellparameter geben Mittelwerte aus drei oder fünf Messungen wieder.

Tabelle 4-13. Übersicht über die Zellparameter der DS $A_{10}[Ge_9]_2[MO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = Cr, Mo$) (Einkristalle, 130 K) und die Volumina der korrespondierenden Zusammensetzung aus Einkristall- und Pulverdaten.

DS	$a^*, b^* / \text{\AA}$	$c^* / \text{\AA}$	$V / \text{\AA}^3$	$8x V(A_4Ge_9)/Z + 4x V(A_2MO_4)/Z / \text{\AA}^3$	Abweichung /%
K₁₀[Ge₉]₂[CrO₄]	17,10	13,60	3976,78	3726,99	+6,7
Rb₁₀[Ge₉]₂[CrO₄]	17,65	14,03	4371,65	4055,30	+7,8
Cs₁₀[Ge₉]₂[CrO₄]	18,05	14,16	4613,36	4370,11	+5,6
K₁₀[Ge₉]₂[MoO₄]	17,25	13,61	4049,83	3768,32	+7,4
Rb₁₀[Ge₉]₂[MoO₄]	17,45	13,95	4245,38	4105,58	+3,4
Cs₁₀[Ge₉]₂[MoO₄]	17,91	14,36	4606,23	4423,72	+4,1
Cs₈K₂[Ge₉]₂[MoO₄]	17,78	14,24	4501,67	4285,35	+5,0
Cs₈Rb₂[Ge₉]₂[MoO₄]	17,82	14,25	4525,12	4342,28	+4,2

Das Volumen der Doppelsalze sollte sich entsprechend der Zusammensetzung aus zwei Teilen Zintl-Phase A_4Ge_9 und einem Teil Alkalimetalloxometallat A_xMO_4 ($A = K, Rb, Cs$; $M = V, Nb, Ta$) ergeben bzw. in der selben Größenordnung liegen. Für alle aufgelisteten Doppelsalze (**Tabelle 4-15**) liegt das Volumen der Doppelsalz mit +3,4 bis +7,8% über dem der Summe ihrer Randverbindungen ($V(K_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]) > 8x V(K_4Ge_9)/Z + 4x V(K_2MoO_4)/Z$). Die höheren Abweichungen (+5,6 bis +7,8%) sind für die DS erhalten worden, die auch im Raman-Spektrum keine Schwingungsbanden der MO_4 -Tetraeder zeigen und der EDX-Messung kaum M -Anteile. Es kann nicht nur an den Messarten oder Messtemperaturen der Einzelkomponenten liegen, diese wurden sowohl aus Einkristalldaten bei RT oder niedrigeren Temperaturen bzw. aus Pulverdaten bestimmt (Zellparameter, Art der Messung, Messtemperaturen der Zintl-Phasen und der eingesetzten A_xMO_4 -Verbindungen, siehe **Anhang, Tabelle 8-1**, S. 247 und **Tabelle 8-2**, S. 249; Einkristallmessung: K_4Ge_9 ^[50] bei 293 K, Cs_4Ge_9 ^[13-14] bei 173 K, K_2CrO_4 ^[122], Rb_2CrO_4 ^[123] bei 297 K, Cs_2CrO_4 ^[242] EK (Neutronenbeugung), K_2MoO_4 ^[125]; Pulverdaten: Rb_4Ge_9 ^[49], Rb_2MoO_4 ^[107] (RT), Cs_2MoO_4 ^[124]). Ein höheres Volumen literaturbekannter Doppelsalze im Vergleich mit der Summe der Volumina der Randverbindungen wird für

$\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ (+1,4%), $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ (+0,5%), sowie für die $A_{12}E_{17}$ -Zintl-Phasen, $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ (+0,9%) und $\text{K}_{12}\text{Sn}_{17}$ (+4,9%) beobachtet (vgl. **Kapitel 2.2.2**, S. 19).

Es lässt sich auch eine Volumenzunahme vom Kalium- zum Cäsium über das Rubidium-Doppelsalz ($V(\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]) > V(\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]) > V(\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4])$), aber keine innerhalb der Gruppe (Cr, Mo) beobachten. Lediglich das Volumen von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ ($V = 4049,83 \text{ \AA}^3$) ist größer als das Volumen von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ ($V = 3976,78 \text{ \AA}^3$).

4.3.7 Abschließende Betrachtung

Eine erfolgreiche Synthese der Doppelsalze $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ und $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ lässt sich anhand der Röntgen-Pulverdiffraktogramme und der Zellparameter erkennen. Profilanpassungen zum Erhalt der Zellparameter konnten aufgrund der starken Überlagerung der Reflexe der DS und K_4Ge_9 bzw. Rb_4Ge_9 nicht durchgeführt werden. EDX-Messungen zeigen in den meisten Fällen kein Vorhandensein von Chrom, nur für $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$. Neben den charakteristischen Schwingungsfrequenzen für die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster werden diejenigen für ein CrO_4^{2-} -Anion bei hohen Wellenzahlen zwischen 800 und 1000 cm^{-1} nicht beobachtet.

Die Synthese der Doppelsalze $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$, $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$, $\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ und $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ lässt sich mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Raman-Spektroskopie, EDX-Analyse und Bestimmung der Zellparameter durch Kurzmessungen der Kristalle bestätigen. Die EDX-Messungen der gemischten Doppelsalze, $\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ und $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ weisen beide Alkalimetalle auf. Die Raman-Spektren zeigen die Schwingungsbanden der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster als auch die der MoO_4 -Tetraeder. Das Doppelsalz $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ zeigt in der EDX-Analyse keine Anteile an Mo, in den Raman-Spektren (Kristall und Pulver) nicht die Schwingungen eines MoO_4 -Tetraeders, dafür aber einen Rückgang der Schwingungsbande bei 147 cm^{-1} als auch eine schwache breite Bande bei 331 cm^{-1} , Zellparameter einer charakteristischen tetragonalen Einheitszelle mit jedoch hohen Abweichungen des Volumens von der Summe aus den Einzelkomponenten.

Zwar funktioniert die Synthese mit dem Edukt MoO_3 dennoch könnte eine Möglichkeit die Synthese von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ zu optimieren in der direkten Reaktion mit Cs_2MoO_4 liegen. In Cs_2MoO_4 ^[124] liegen bereits isolierte MoO_4 -Tetraeder vor, während die Struktur

in MoO_3 ^[243] aus MoO_6 -Oktaedern besteht, die über Ecken und Kanten verknüpft sind. Cs_2MoO_4 kann direkt aus den Elementen, aus CsOH und MoO_3 oder aus Cs_2O und MoO_3 hergestellt werden.^[156]

Die Reaktion von $2\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ mit K_2WO_4 liefert das bereits bekannte Doppelsalz $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ und nicht wie erhofft ein Doppelsalz mit $[\text{Ge}_4]$ -Cluster. Dieses Ergebnis lässt sich mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie (vgl. **Abbildung 4-42**), EDX-Analyse und Raman-Spektroskopie bestätigen (vgl. **Abbildung 4-48 a** und **b**). Die binären Phasen K_4Ge_4 oder $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ werden in keinen Messungen beobachtet, die Phase K_4Ge_9 hingegen schon, so sind die Reflexe von K_4Ge_9 im Röntgen-Pulverdiffraktogramm enthalten. An einzelnen Einkristallen können die Schwingungsfrequenzen via Raman-schwingungsspektroskopischen Untersuchungen beobachtet werden.

4.4 Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse zur Synthese der Doppelsalze $\text{K}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$, $\text{Cs}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$, $A_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

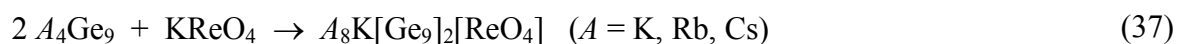
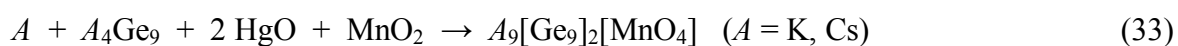
Ebenfalls wurden Synthesen zum Erhalt von Doppelsalzen mit MO_4 -Tetraedern der Übergangsmetalle Mangan und Rhenium durchgeführt. Geplant war eine Synthese zu den Doppelsalzen $A_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ mit Mn und Re in ihrer höchsten Oxidationszahl, +7, wie sie in den Permanganaten und Perrhenaten vorliegt. In den Alkalimetalloxometallat-Verbindungen $A\text{MnO}_4$ und $A\text{ReO}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) sind die zueinander isovalenz-elektronischen MO_4^- -Anionen, MnO_4^- ^[128] und ReO_4^- ^[130, 132], tetraedrisch von Sauerstoff umgeben und liegen isoliert vor.

4.4.1 Synthese

Die Synthesen erfolgten hier für die Permanganat-Doppelsalze aus (a) A , $A_4\text{Ge}_9$, HgO und MnO_2 ($A = \text{K}, \text{Cs}$) im Verhältnis 1:1:2:1 oder (b) K / Cs , Ge , GeO_2 , MnO_2/MnO im Verhältnis 4,5:1:8,5:1, 4,5:1:5:2 oder 4,5:2:8:1. Für die Synthese der Perrhenat-Doppelsalze wurden die $A_4\text{Ge}_9$ -Phasen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) mit KReO_4 im Verhältnis 2:1 eingewogen. Die Synthesetemperatur lag bei 900 oder 950 °C, die Reaktionszeit zwischen

12 und 48 h, die Abkühlraten zwischen 6 und 30 °C/h, eventuell gewählte Temperschritte bei einer Temperatur von 500 °C. Es wurde eine erste Reaktionstemperatur von 600 °C wurde bei Einwaagen von elementarem Alkalimetall und Germanium mit einer Reaktionszeit von 24 h gewählt (Übersicht Temperaturprogramme (TP), **Anhang, Tabelle 8-4**, S. 252, Übersicht Einwaagen, **Anhang, Tabelle 8-5**, S. 253). Einige Produktmischungen wurden nach erstem Analysieren gemörsert und nochmals demselben TP unterzogen, da noch große Mengen Edukt, insbesondere $A_4\text{Ge}_9$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) vorhanden war.

Die Reaktionsschemata (RS) zeigen die durchgeführten Synthesen. Diese geben nur die Einwaageverhältnisse wieder, nicht die Stöchiometrie der Produkte und sind dahingehend nicht ausgeglichen.



4.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Bei der Reaktion von K, K_4Ge_9 , HgO und MnO_2 (RS (33), TP (1), **Anhang, Abbildung 8-33**, S. 286) wurde das Produkte $\text{K}_8\text{Hg}_{3,19}\text{Ge}_{42,81}$ erhalten und damit die Einwaage der Edukte verändert. Eine weitere Synthese erfolgte aus den Edukten K, Ge, GeO_2 und MnO_2 (RS (34) und (35)) bei einer ersten Reaktionstemperatur von 600 °C für 24 h und einer zweiten von 900 °C für 12 h sowie einer sehr langsamen Abkühlrate von 6 °C/h (TP (4)). Dieses Programm wurde ohne ersten Reaktionsschritt (600 °C) nach Mörsern der Probe wiederholt (TP (5)). Erhalten wurden daraus beim Einwaageverhältnis von 4,5:5:1:1 (RS (35)) die Phasen K_4Ge_9 , Ge, K_8Ge_{46} , MnO, eine nicht zu identifizierende weitere Phase und ein Doppelsalz (Röntgen-Pulverdiffraktogramm, **Abbildung 4-49**). Auch die Reaktion mit dem Einwaageverhältnis 4,5:8,5:1:1 (RS (34)) ergab diese Phasen (K_4Ge_9 , Ge, K_8Ge_{46} , MnO und weitere nicht zu identifizierende Phase) mit Ausnahme des Doppelsalzes, dieses wurde dabei nicht gebildet.

Eine Synthese von " $\text{Cs}_9[\text{Ge}_9][\text{MnO}_4]$ " war weder aus den Edukten Cs , Cs_4Ge_9 , MnO_2 und HgO bei 950°C , einer Reaktionszeit von 12 h und einer sehr langsamen Abkühlrate von 6°C/h (TP (1)) noch aus den Edukten Cs , GeO_2 , Ge und MnO bei einer ersten Reaktionstemperatur von 600°C , einer zweiten von 900°C , einer Reaktionszeit von 24 und dann 12 h sowie einer ebenfalls sehr langsamen Abkühlrate von 6°C/h (TP (4)) nicht erfolgreich. Als Hauptprodukt dieser beiden obengenannten Umsetzungen (RS (33), RS (36)) wurde ein Clathrat analog zu $A_8\text{Hg}_{3+x}\text{Ge}_{43-x}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$)^[219] erhalten. Als Nebenprodukte sind Ge und Mn (RS (35), $\text{Cs}:\text{Cs}_4\text{Ge}_9:\text{HgO}:\text{MnO}_2 = 1:1:2:1$, siehe **Anhang, Abbildung 8-34**, S. 286), bzw. Cs_4Ge_9 , Ge und MnO (RS (36), $\text{Cs}:\text{Ge}:\text{GeO}_2:\text{MnO} = 4,5:8:2:1$, siehe **Anhang, Abbildung 8-35**, S. 287) gebildet worden. Weitere Untersuchungen mittels EDX-Analyse und Raman-Spektroskopie wurden daher nicht durchgeführt.

Die Doppelsalze $A_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) wurden aus Synthesen von $A_4\text{Ge}_9$ und KReO_4 im Verhältnis 2:1 (RS (37)) bei einer Temperatur von 900°C , einer Reaktionszeit von 48 h und einer langsamen Abkühlrate von 30°C/h erhalten (TP (11)).

Alle Perrhenat-Proben (Röntgen-Pulverdiffraktogramme, **Abbildung 4-50** bis **Abbildung 4-52**) enthalten neben den Edukten $A_4\text{Ge}_9$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) die Nebenphasen Re_3Ge_7 und Ge . Die oberen Ausschnitte im Bereich von $2\theta = 9 - 17^\circ$ der Messungen zeigen die Lage der Edukte $A_4\text{Ge}_9$ (blaue Linien), zum Teil sind sie nur als Schulter erkennbar.

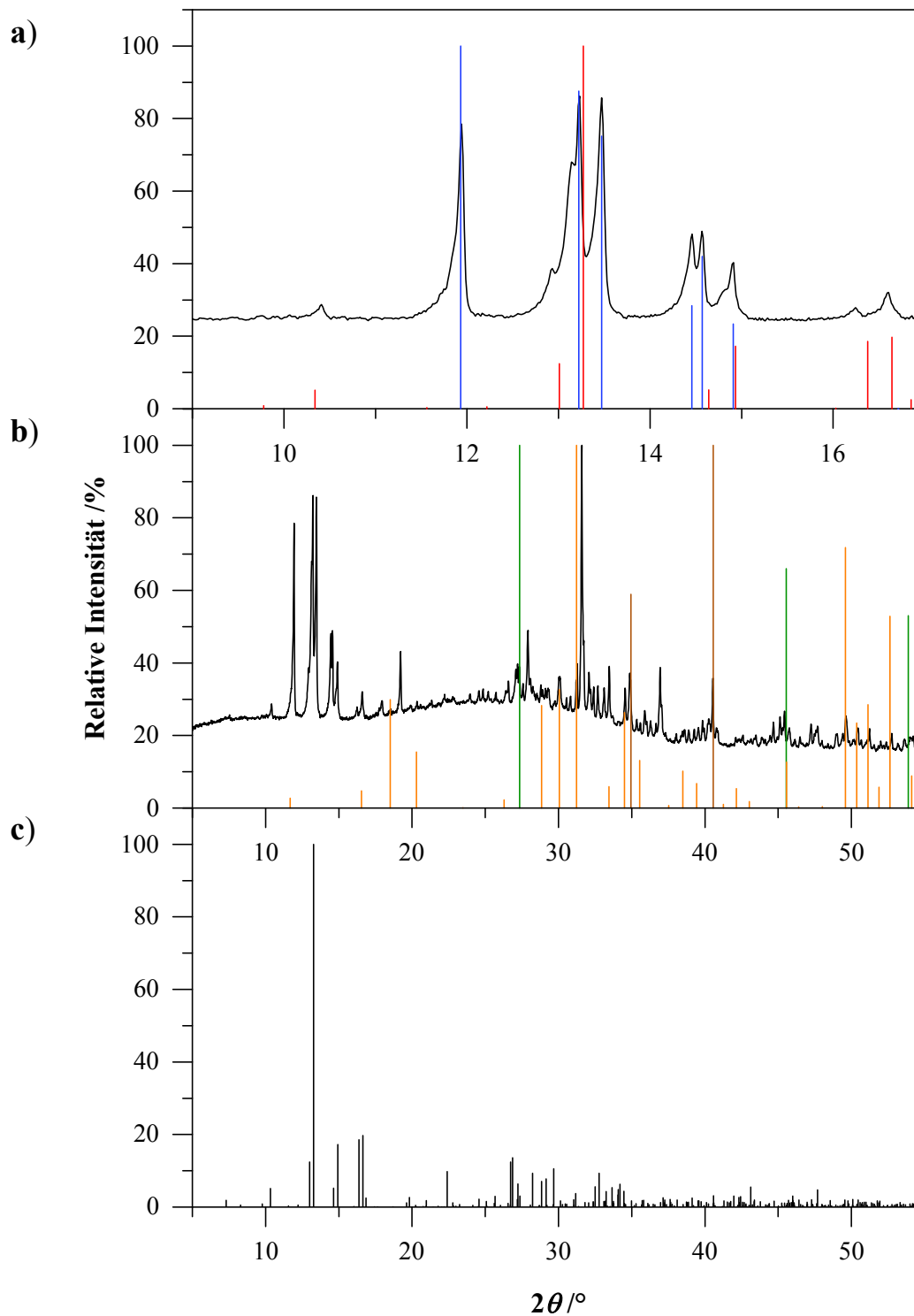


Abbildung 4-49. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm zur Synthese von " $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ " in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a gezeigt und Strichdiffraktogramme von MnO (braun), K_8Ge_{46} (orange) und Ge (grün) in b.

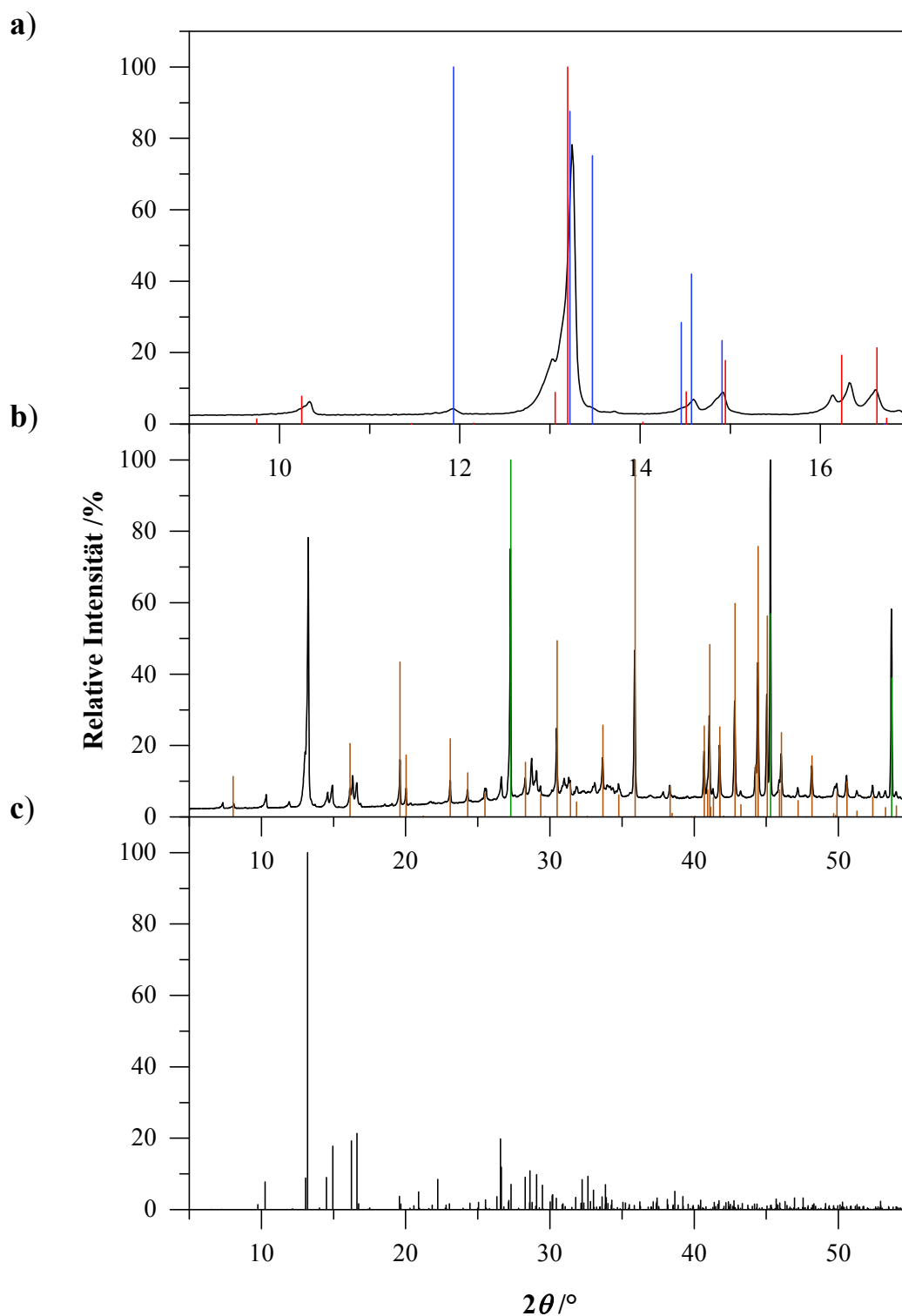


Abbildung 4-50. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{K}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und Strichdiffraktogramme von Re_3Ge_7 (braun) und Ge (grün) in **b**.

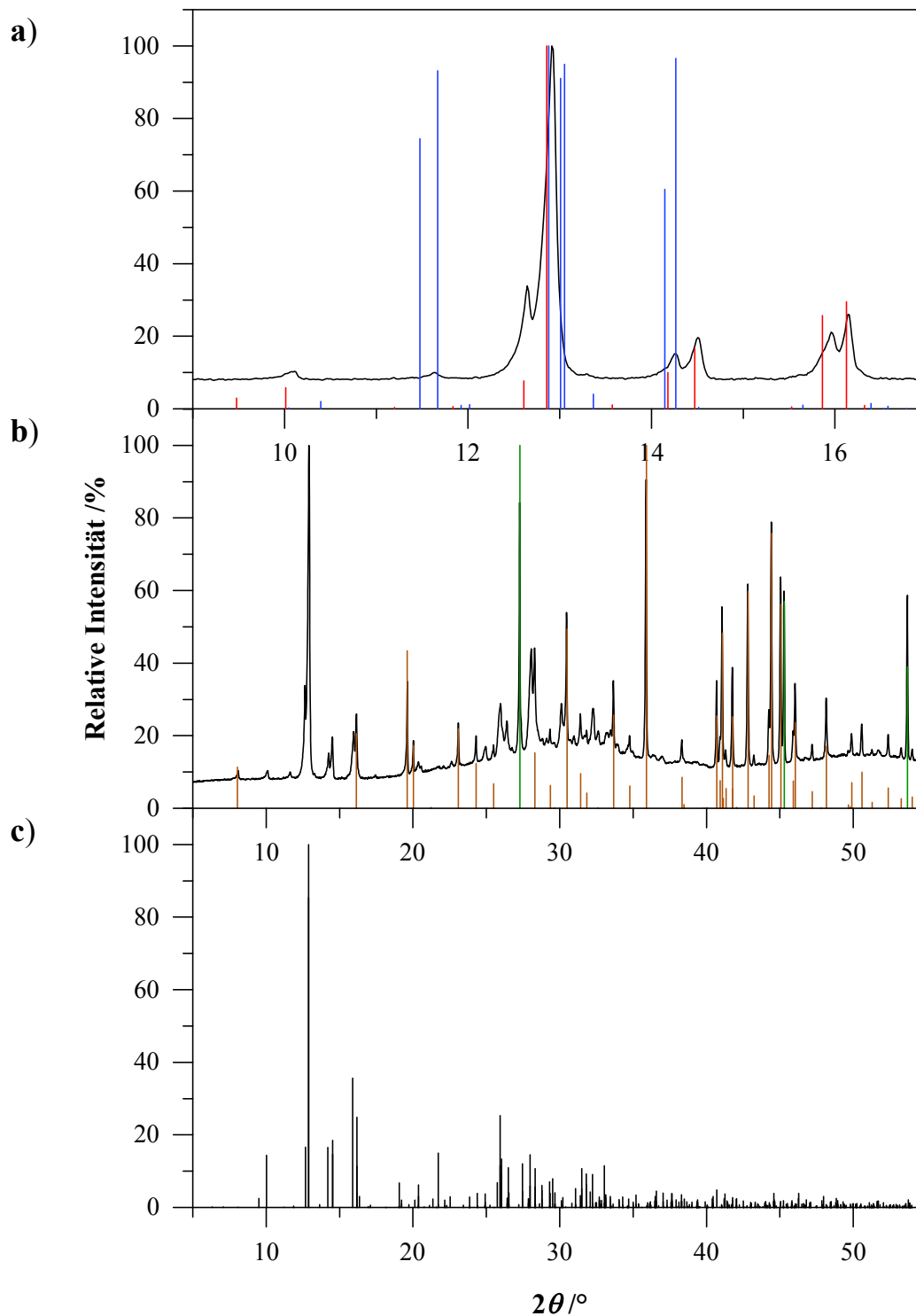


Abbildung 4-51. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in a gezeigt und Strichdiffraktogramme von Re_3Ge_7 (braun) und Ge (grün) in b.

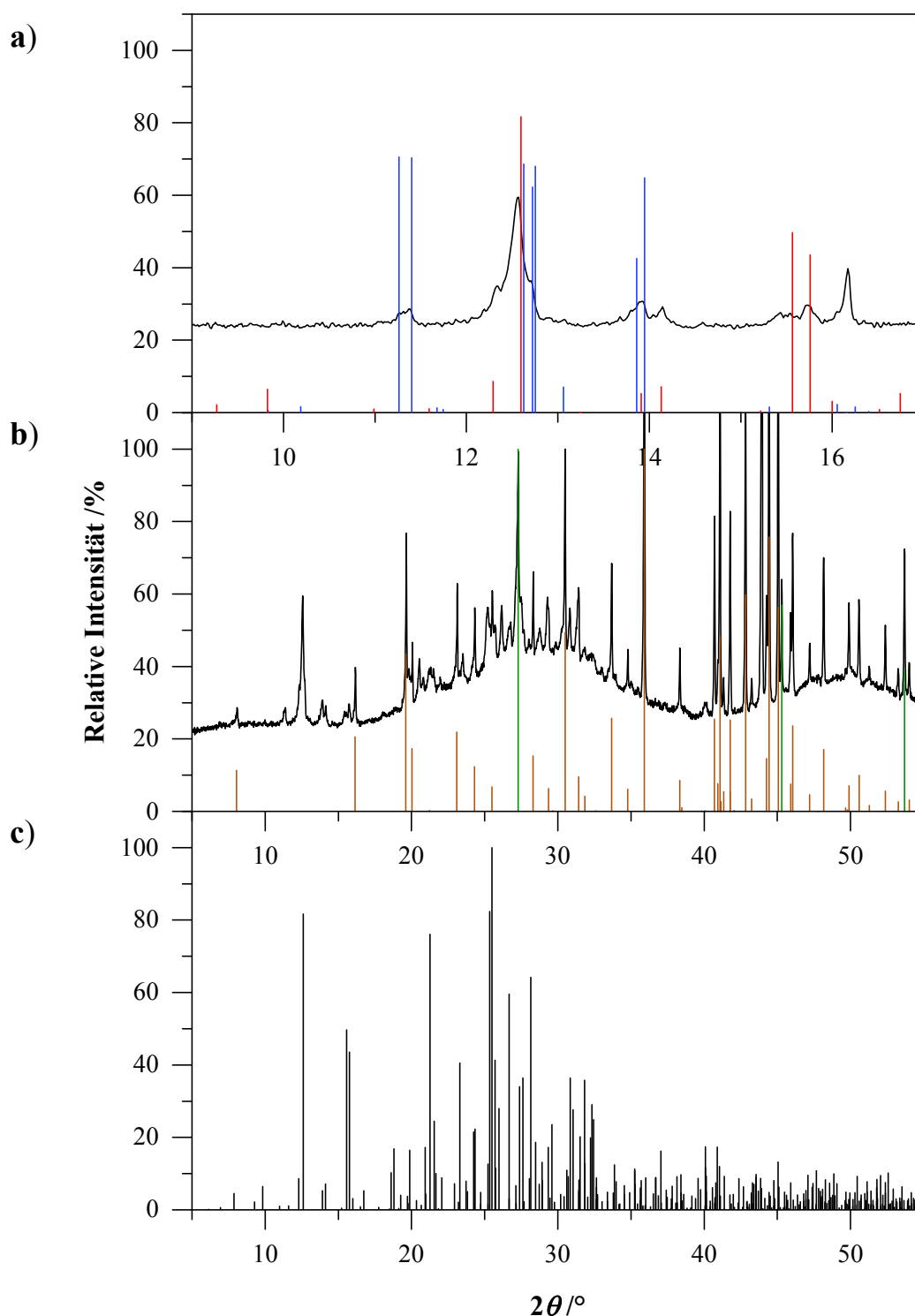


Abbildung 4-52. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und Strichdiffraktogramme von Re_3Ge_7 (braun) und Ge (grün) in b). Der mit einem "*" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

4.4.3 DTA-Analyse der Reaktion von $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit KReO_4

Die zur besseren Ermittlung von Temperaturen für Reaktions- und Temperschnitte aufgenommene DTA-Messung der Reaktion von $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit KReO_4 (Thermogramm, **Abbildung 4-53**) zeigt Signale bei hohen Temperaturen von über $800\text{ }^\circ\text{C}$. Ein vor der DTA-Messung aufgenommenes Röntgen-Pulverdiffraktogramm (**Anhang, Abbildung 8-3**, S. 257) zeigt nur die Reflexe der Edukte K_4Ge_9 und KReO_4 .

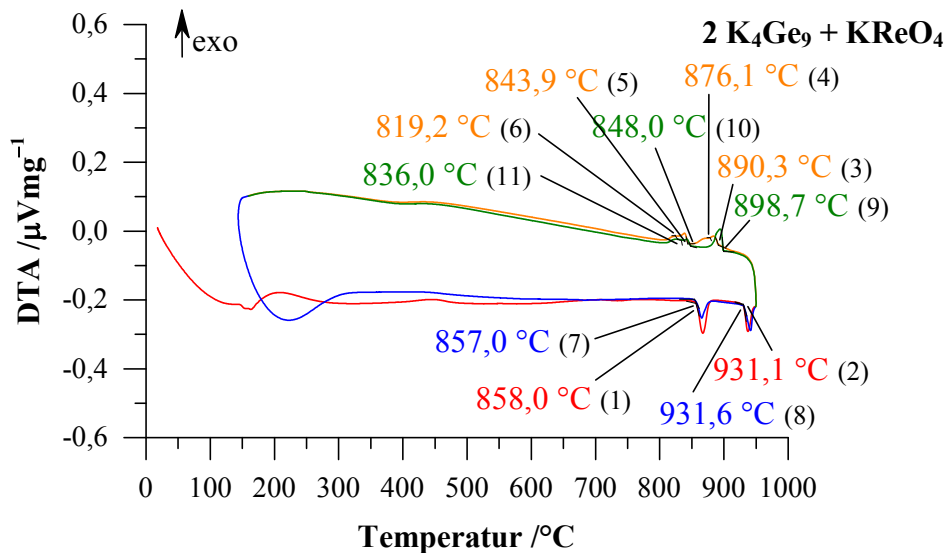


Abbildung 4-53. Thermogramm der Reaktion von $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit KReO_4 (Rate: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.

Die bei $931,1\text{ }^\circ\text{C}$ (2) und bei $931,6\text{ }^\circ\text{C}$ (8) einsetzenden Signale sind dem Schmelzpunkt von $\text{Ge}^{[1]}$ ($937,4\text{ }^\circ\text{C}$) zuzuordnen. Neben den Doppelsalzen werden bei den Synthesen von A_4Ge_9 mit KReO_4 die Nebenphasen Re_3Ge_7 und Ge gebildet (Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Synthesen, **Abbildung 4-50** bis **Abbildung 4-52**). Ein nach der DTA-Messung aufgenommenes Röntgen-Pulverdiffraktogramm (**Abbildung 4-54**) zeigt neben den Reflexen des Doppelsalzes, den Schwachen von K_4Ge_9 (zum Teil nur als Schultern), ebenso die von Re_3Ge_7 und Ge . Das Phasendiagramm von $\text{Ge-Re}^{[244]}$ enthält als binäre Re-Ge -Verbindung einzig die Verbindung Re_3Ge_7 , die sich etwas unterhalb des Schmelzpunktes von Ge (ungefähr $8\text{ }^\circ\text{C}$ darunter) peritektisch zersetzt. Die Synthese von Re_3Ge_7 erfolgt nach *Siegrist et al.*^[245] bei Temperaturen zwischen 850 und $950\text{ }^\circ\text{C}$.

Eine Änderung der Synthesen könnte im Herabsetzen der Synthesetemperatur von $900\text{ }^\circ\text{C}$ auf ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$ liegen.

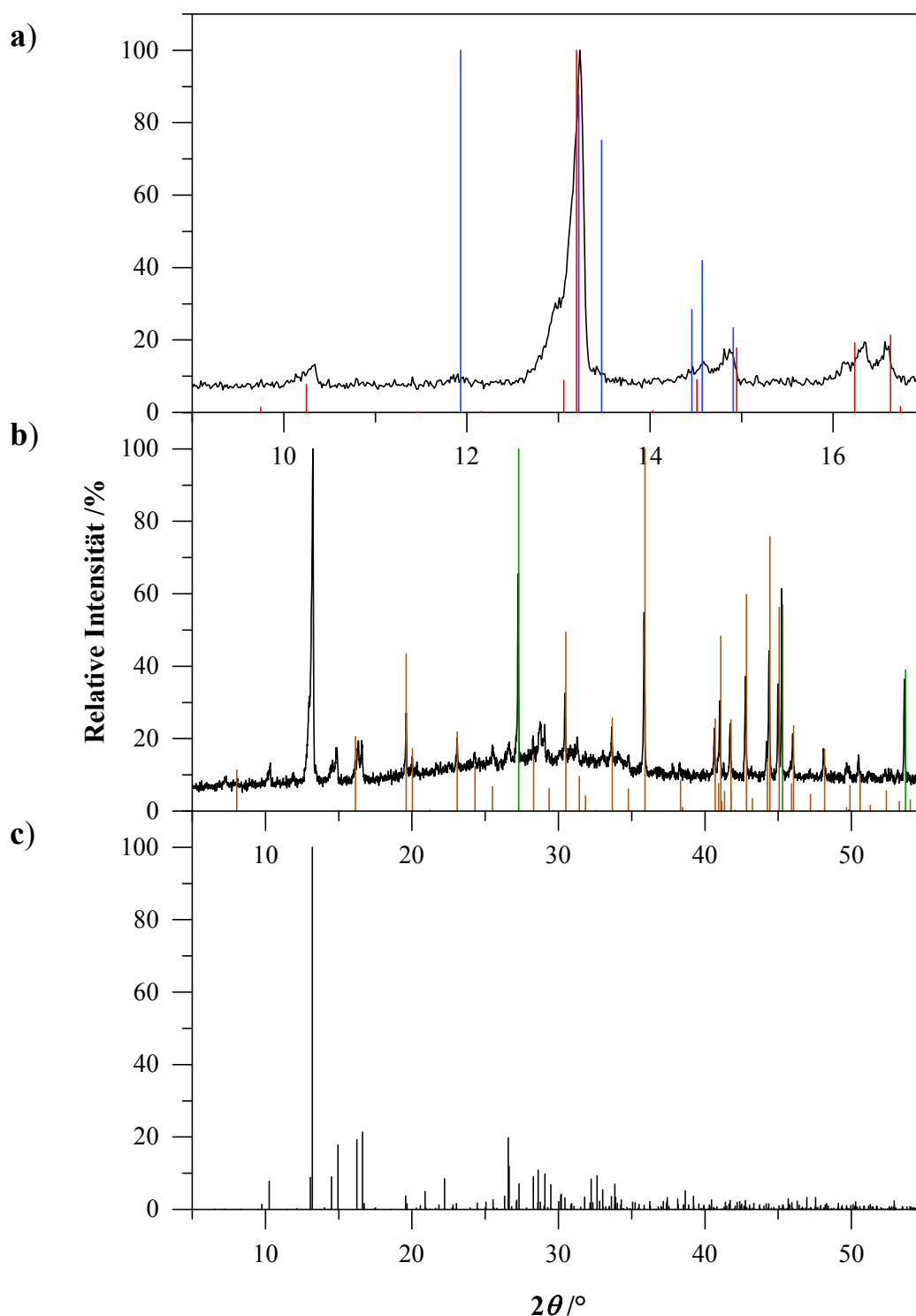


Abbildung 4-54. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2 K_4Ge_9$ mit $KReO_4$ nach der DTA-Messung und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und Strichdiffraktogramme von Re_3Ge_7 (braun) und Ge (grün) in **b**.

4.4.4 EDX-Analyse

Eine EDX-Analyse (**Anhang, Tabelle 8-11**, S. 297) an Einkristallen bestätigt nicht das Vorhandensein der Elemente Mn und Re. Bestätigen lassen sich in den gemessenen Einkristallen nur die Elemente K, Rb, Cs, Ge und Nb. In den meisten der untersuchten Einkristalle wurde ein Verhältnis von Alkalimetall zu Germanium von über 1:2 gefunden.

Für die gemischten Doppelsalze ($\text{Rb}_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ und $\text{Cs}_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$) werden in den meisten Fällen beide Alkalimetalle gefunden.

Für die Synthese des Doppelsalzes $\text{K}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$ lässt sich anhand der EDX-Messung erkennen, dass hier das Doppelsalz $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ synthetisiert wurde. In allen gemessenen Einkristallen lässt sich Niob, aus dem Ampullen-Material stammend, aber kein Mangan finden.

4.4.5 Raman-spektroskopische Untersuchung

Einkristalle der $A_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ -Doppelsalze ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und der Produkte zur Synthese von $\text{K}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$ wurden mit einem Raman-Spektrometer schwingungsspektroskopisch untersucht und die Schwingungsfrequenzen zugeordnet (Übersicht über Schwingungsfrequenzen und deren Zuordnung, **Tabelle 4-14, Abbildung 4-55 bis Abbildung 4-56**). Von den Proben der Doppelsalze $A_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) wurden Messungen zusätzlich auch am Pulver (Spektren, **Anhang, Abbildung 8-25**, S. 278) durchgeführt. Die Raman-Messungen an Einkristallen als auch am Pulver zeigen ähnliche Schwingungsfrequenzen.

Alle aufgenommenen Raman-Spektren zeigen die typischen Banden eines $[\text{Ge}_9]$ -Clusters (Streckschwingung: ca. 222 cm^{-1} , weitere um 160 und 190 cm^{-1} , **Tabelle 4-14**).^[75, 99-101] Banden zwischen 264 und 269 cm^{-1} sind amorphem Germanium (breite Bande bei ca. 270 cm^{-1}) zuzuordnen. Insgesamt sind Banden im Bereich von 250 bis 300 cm^{-1} Germanium (kristallines Ge, Bande bei ca. 300 cm^{-1}) zuzuordnen, dessen Schwingungen durch Anwesenheit amorpher, mikrokristalliner Bestandteile breiter werden und zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind.^[207-210]

Tabelle 4-14. Gemessene Schwingungsfrequenzen von $A_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$) und $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ und deren Zuordnung. (s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter)

Verbindung	Raman $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$	Zuordnung
$K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]^*$		
Abbildung 4-55	151 sh, 169 m, 194 w, 224 s 330 w, 817 w 734 vw b	[Ge ₉]-Cluster NbO ₄ -Tetraeder —
$K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$		
Abbildung 4-56 a	149 sh, 166 m, 192 w, 224 s 266 w 330 w	[Ge ₉]-Cluster Ge —
$Rb_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$		
Abbildung 4-56 b	148 w, 164 m, 189 w, 222 s 269 w 326 w	[Ge ₉]-Cluster Ge —
$Cs_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$		
Abbildung 4-56 c	149 sh, 161 m, 185 w, 221 s 268 w, 288 w 322 w, 1001 w	[Ge ₉]-Cluster Ge ReO ₄ -Tetraeder

* Synthese zu $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$

Anhand der Ergebnisse der EDX-Messung konnte bereits festgestellt werden, dass nicht das Doppelsalz $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ (**Anhang, Tabelle 8-11**, S. 297, Raman-Spektrum, **Abbildung 4-55**) sondern das Doppelsalz $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ synthetisiert wurde. Die Schwingungsfrequenzen stimmen mit denen des Doppelsalzes $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (**Kapitel 4.2.5, Tabelle 4-10, Abbildung 4-30 a**, S. 100) überein. Die aus wässrigen Lösungen und Rechnungen bestimmten Schwingungsbanden eines isolierten MnO₄-Tetraeders liegen je nach Literatur zwischen 838 - 845 (ν_1), 350 - 360 (ν_2), 905 - 921 (ν_3) und 386 - 430 cm^{-1} (ν_4).^[227-228, 246-248]

Im Vergleich mit den Raman-Spektren der A_4Ge_9 -Edukte (vgl. **Abbildung 4-2, Kapitel 4.1.1**, S. 56) wird, wie bei den bereits publizierten Doppelsalzen $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]^{[100]}$, $Rb_{10}[Ge_9]_2[WO_4]^{[100]}$ und $Cs_{10}[Ge_9]_2[WO_4]^{[101]}$, auch bei den hier untersuchten Doppelsalzen ein Rückgang der Intensität der Schwingungsbande bei ca. 147 cm^{-1} beobachtet.

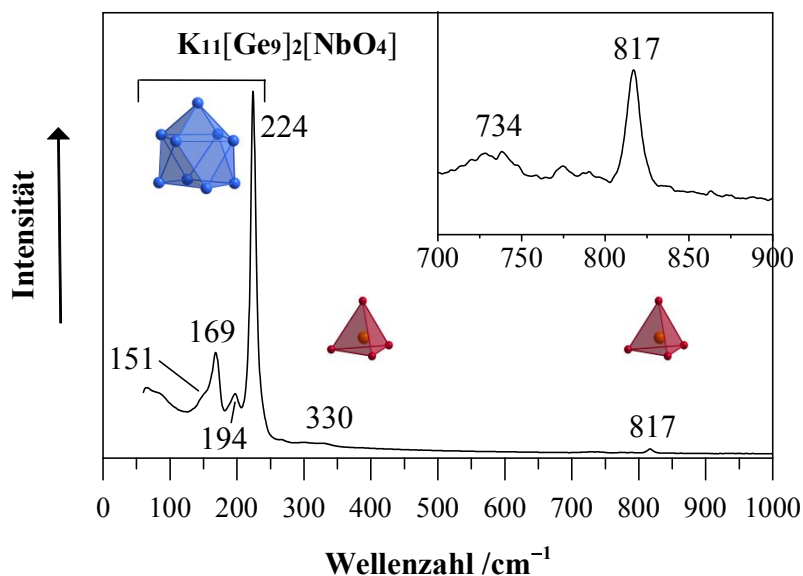


Abbildung 4-55. Raman-Spektrum von $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (aus der Synthese zu $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 0,1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 60 s, 10 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von 700 - 900 cm^{-1} .

Für die Doppelsalze $K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$ und $Rb_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ wird im Bereich von 800 bis 1100 cm^{-1} keine Schwingungsbande für ein isoliertes tetraedrisches ReO_4^- -Anion (theor.: symmetrische Streckschwingung $\nu_1(A_1)$ 971 cm^{-1} ^[227, 247, 249]) beobachtet. Auch durch Erhöhen der Laserleistung waren Banden bei höheren Wellenzahlen nicht anzuregen, lediglich die bereits beobachtete Zersetzung der [Ge₉]-Cluster findet statt.

Bei der Messung von Einkristallen des Doppelsalzes $Cs_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ bei einer Wellenlänge von 785 nm und einer Laserleistung von 12,5 mW wurde eine Bande bei 1001 cm^{-1} beobachtet (**Abbildung 4-24 c**). Vergleicht man diese Bande (1001 cm^{-1}) mit dem theoretischen Wert für eine symmetrische Streckschwingung (971 cm^{-1} , vgl. **Kapitel 5.2.3.4, Tabelle 5-2**, S. 211), so liegt diese doch etwas darüber. Eine Raman-Messung des Eduktes $KReO_4$ (**Anhang, Abbildung 8-16**, S. 272, **Tabelle 8-8**, S. 267, 967 (s), 924 (m), 897 (m), 351 (m), 335 (m), 331 (sh), 108 cm^{-1} (w)) zeigt für die intensivste Bande (967 cm^{-1}) einen mit dem theoretischen Wert für die symmetrische Streckschwingung (971 cm^{-1}) fast übereinstimmenden Wert. Abweichungen zu höheren Wellenzahlen ergeben sich für verzerrte Strukturen^[229, 231, 250-251], vielleicht liegt hier eine Verzerrung der Tetraeder-Struktur vor die dann zur Abweichung von 30 cm^{-1} führt. *F. D. Hardcastle*^[231] berichtet im Zusammenhang mit der Ermittlung von Nb-O-Streckschwingungen auch von einer Standardabweichung der Streckschwingungen von 30 cm^{-1} .

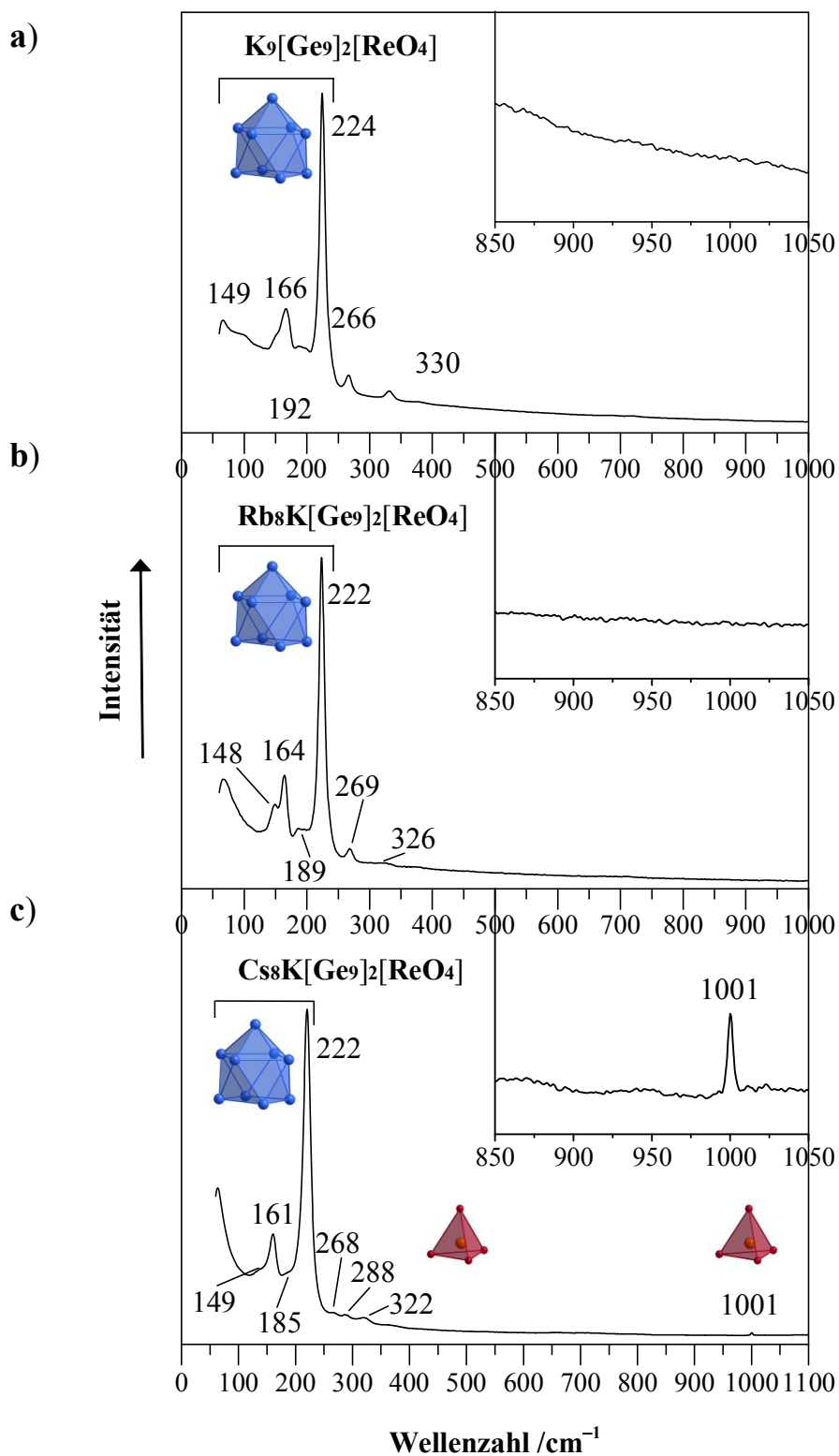


Abbildung 4-56. Raman-Spektren von **a) K₉[Ge₉]₂[ReO₄]** (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 0,1 mW, 60 - 1500 cm⁻¹, 60 s, 10 CoAd), **b) Rb₈K[Ge₉]₂[ReO₄]** (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 0,25 mW, 60 - 1500 cm⁻¹, 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm⁻¹ und **c) Cs₈K[Ge₉]₂[ReO₄]** (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 12,5 mW, 60 - 1500 cm⁻¹, 30 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1100 cm⁻¹. Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 850 - 1050 cm⁻¹.

Zusätzlich zu den Banden für die [Ge₉]-Cluster, den Rückgang der Intensität der Schwingungsbande bei ca. 147 cm⁻¹ und der Banden von Germanium, wird in allen aufgenommenen Raman-Spektren eine weitere Bande (**Tabelle 4-16**) bei 330 (K₁₁[Ge₉]₂[NbO₄], **Abbildung 4-63**, K₉[Ge₉]₂[ReO₄], **Abbildung 4-64 a**), 326 (Rb₈K[Ge₉]₂[ReO₄], **Abbildung 4-64 b**) und 325 cm⁻¹ (Cs₈K[Ge₉]₂[ReO₄], **Abbildung 4-64 c**) erhalten. Im Vergleich mit den Deformationsschwingungen ($\nu_2(E)$ bzw. $\nu_4(F_2)$), die für alle Doppelsalze in Kombination mit der symmetrischen Streckschwingung gemessen wird (NbO₄³⁻[140]: $\nu_2(E)$: ~340 cm⁻¹); ReO₄⁻[227, 247, 249]: $\nu_2(E)$: 331 - 332 cm⁻¹; $\nu_4(F_2)$: 331 - 343 cm⁻¹) könnte es sich auch bei den Schwingungsbanden bei 330, 326 und 325 cm⁻¹ um diese Schwingungen handeln. Eine Aussage über den Einbau von ReO₄-Tetraedern, kann für K₉[Ge₉]₂[ReO₄] und Rb₈K[Ge₉]₂[ReO₄] aufgrund fehlender Werte für eine symmetrische Streckschwingung nicht getroffen werden.

4.4.6 Bestimmung der Zellparameter

Eine Einkristall-Strukturbestimmung konnte für die A₈K[Ge₉]₂[ReO₄]-Doppelsalze (A = K, Rb, Cs) nicht durchgeführt werden, lediglich die Zellparameter bei 130 K wurden bestimmt. Aus der geringen Anzahl an Reflexen, nur bei kleinen Winkeln, der durchgeführten Beugungsexperimente und der damit verbundenen geringen Anzahl an Daten wäre eine Strukturlösung nicht möglich.

Kristalle, die Doppelsalze des Typs A_{8+x}[Ge₉]₂[MO₄] bilden, zeigen durch ihre hierarchische Strukturbeziehung zu Al₂Cu, dass tetragonal innenzentriert im C16-Strukturtyp kristallisiert (vgl. **Kapitel 2.2.2**, S. 19 und **Kapitel 2.3**, S. 26), die Werte einer pseudo tetragonal innenzentrierte Einheitszelle mit $a = c^*$ und $b, c = a^*$. Ein Verhältnis von c/a im Bereich zwischen 0,74 und 0,89 ist ein weiteres Merkmal dieses Strukturtyps (vgl. **Kapitel 2.3**, S. 26). Eine Berechnung von a^*/c^* der Doppelsalze (**Tabelle 4-15**) zeigt Werte ($a^*/c^* \approx 0,79$) in Übereinstimmung mit diesem Merkmal und dem Wert für Al₂Cu ($c/a = 0,80$) (vgl. **Kapitel 2.3**, S. 26).

Die Ergebnisse zur Bestimmung der Zellparameter (Mittelwerte aus jeweils drei Messungen) bei 130 K sind mit den Volumina aus der Summe der Einzelkomponenten und den Abweichungen der gemessenen Werte davon in **Tabelle 4-15** aufgelistet.

Tabelle 4-15. Übersicht über die Zellparameter der DS $A_8K[Ge_9]_2[VO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$) (Einkristalle, 130 K) und die Volumina der korrespondierenden Zusammensetzung aus Einkristall- und Pulverdaten.

DS	$a^*, b^* / \text{Å}$	$c^* / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	$8x V(A_4Ge_9)/Z + 4x V(A_xMO_4)/Z / \text{Å}^3$	Abweichung /%
$K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]^*$	17,10	13,60	3976,78	3895,70	+2,1
$K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$	17,10	13,43	3927,06	3668,83	+7,0
$Rb_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$	17,63	13,96	4339,00	3949,16	+9,8
$Cs_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$	17,97	14,27	4608,08	4185,36	+10,1

* eigentlich Synthese zu $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$

Das Volumen der Doppelsalze sollten sich entsprechend der Zusammensetzung aus zwei Teilen A_4Ge_9 und einem Teil A_xMO_4 ($A = K, Rb, Cs; M = Nb, Re$) ergeben bzw. in der selben Größenordnung liegen. Die $A_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ -Doppelsalze ($A = K, Rb, Cs$) zeigen alle eine Volumenzunahme gegenüber der Summe aus den Volumina ihrer Randverbindungen ($V(A_8K[Ge_9]_2[ReO_4]) > 8x V(A_4Ge_9)/Z + 4x V(KReO_4)/Z; A = K, Rb, Cs$). Die Volumina weichen mit +7,0 bis +10,1 % sehr stark vom Volumen der Summe aus den einzelnen Komponenten ab. Eine Volumenzunahme vom Kalium- zum Cäsium über das Rubidium-Doppelsalz wird ebenfalls beobachtet ($V(Cs_8K[Ge_9]_2[ReO_4]) > V(Rb_8K[Ge_9]_2[ReO_4]) > V(K_9[Ge_9]_2[ReO_4])$).

Zur Volumenbetrachtung wurden Zellparameter der Randverbindungen herangezogen, die bei verschiedenen Temperaturen bestimmt sind. Die Zellparameter aus Einkristallmessungen (K_4Ge_9 bei 293 K^[50], Cs_4Ge_9 bei 173 K^[13-14]) oder aus Pulverdaten bzw. Neutronenbeugungsexperimenten (Rb_4Ge_9 ^[49], $KReO_4$ ^[130] bei 298 K) sind im **Anhang** in **Tabelle 8-1** (S. 247) und **Tabelle 8-2** (S. 249) zu finden. Eine so sigifikant große Abweichung der DS kann nicht allein an unterschiedlichen Messtemperatur liegen. Zudem sind alle Zellparameter der DS bei 130 K bestimmt worden, womit diese bei höheren Temperaturen bzw. Raumtemperatur auch höhere Werte zeigen würden.

Das Volumen des anstelle von $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ gebildeten Doppelsalzes, $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$, liegt mit +2,1 % über dem der Summe aus den Volumina der Randverbindungen. Im Vergleich der direkten Synthese von $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ zeigt es vergleichbare aber etwas kleinere Zellparameter (vgl. **Kapitel 4.2.7, Tabelle 4-11**, S. 103). Auch eine Berechnung mit den Volumina von $RbReO_4$ ^[129] ($V = 452,43 \text{ Å}^3$) oder $CsReO_4$ ^[132] ($V = 487,59 \text{ Å}^3$) zeigt für die Summen Volumen-Werte von $3991,23 \text{ Å}^3$ und $4263,09 \text{ Å}^3$ und weichen damit immer noch um +8,7 bzw. +8,1 % ab.

Die Abweichung der Doppelsalze, $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ und $Rb_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$, sowie der $A_{12}E_{17}$ -Zintl-Phasen, $K_{12}Ge_{17}$ und $K_{12}Sn_{17}$, betragen nur +0,5 bis max. +4,9% (vgl. **Kapitel 2.2.2**, S. 19).

4.4.7 Abschließende Betrachtung

Eine Bildung des Doppelsalzes von $Cs_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ hat mit den hier gewählten Synthesemethoden nicht funktioniert. Vielleicht wäre für eine Synthese eine längere Reaktionszeit und die Einwaage von mehr Oxid, MnO bzw. MnO_2 , oder eine direkte Synthese mit $CsMnO_4$ erfolgreicher.

Anhand der Ergebnisse der EDX-Messung und der Raman-Spektroskopie lässt sich festhalten, dass das Doppelsalz $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ und nicht $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ synthetisiert wurde. Es hat demzufolge eine Reaktion mit dem Ampullen-Material (Nb) stattgefunden, diese scheint im Vergleich der Reaktion mit MnO_2 bevorzugt zu sein. Ebenfalls zu versuchen wäre hier auch eine Synthese mit $KMnO_4$ oder vielleicht auch mit K_2MnO_4 im Korundtiegel.

Für Mangan existieren verschiedene tetraedrisch von Sauerstoff umgebene Oxoanionen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen, von +7 in Permanganat MnO_4^- , +6 in Manganat MnO_4^{2-} bis hin zu +5 in Hypomanganat MnO_4^{3-} .^[1, 117, 246] K_2MnO_4 ^[123, 252] ist wie eine große Anzahl A_2MO_4 -Verbindungen isostrukturell zur orthorhombischen Raumtemperaturphase β - K_2SO_4 , ebenso auch Cs_2MnO_4 ^[123].

Wichtig wäre vor einer Durchführung der Synthesen eine DTA-Messung zur Ermittlung optimaler Reaktionstemperaturen oder Temperschritte. Sobald Synthesen von $Cs_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ und $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ zu gewünschten Ergebnisse führen, könnten auch Reaktionen zu $Rb_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ durchgeführt werden.

Die erfolgreiche Synthese der $A_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$ -Doppelsalze ($A = K, Rb, Cs$) lässt sich mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestätigen. Jedoch zeigen diese Doppelsalze keine Anteile an Rhenium im EDX, stärker abweichende Schwingungsbanden für einen ReO_4 -Tetraeder (sym. Streckschwingung: 971 cm^{-1} ; $Cs_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$: 1001 cm^{-1}) oder keine symmetrische Streckschwingung ($K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$, $Rb_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$) und große Abweichungen wenn die Volumina dieser mit der Summe der Einzelkomponenten betrachtet werden. Profilanpassungen waren durch eine Überlagerung der Reflexe der DS und der A_4Ge_9 -Phasen sowie der größeren Anzahl an Phasen in den Röntgen-

Pulverdiffraktogrammen (DS, $A_4\text{Ge}_9$, Re_3Ge_7 und Ge) nicht möglich. Zu versuchen wäre die Synthese mit den Edukten RbReO_4 und CsReO_4 , sowie Reaktionstemperaturen unterhalb der ersten Signale ($858,0^\circ\text{C}$ und $857,0^\circ\text{C}$, erste und zweite Aufheizkurve) im Thermogramm der DTA-Messung aus $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit KReO_4 , bei ca. 850°C oder darunter. Ein anderes Einwaage-Verhältnis von 1:1 würde vermutlich zu mehr Re_3Ge_7 führen, was hingegen zu versuchen sinnvoll wäre, wäre eine kürzere Reaktionszeit.

4.5 Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse zur Synthese der Doppelsalze $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

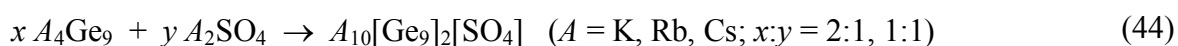
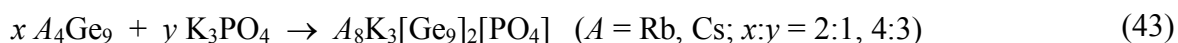
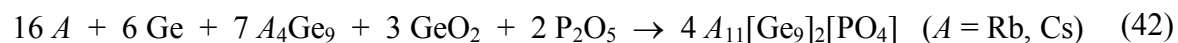
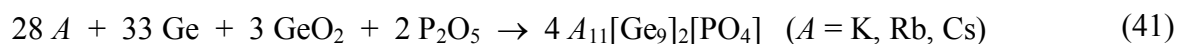
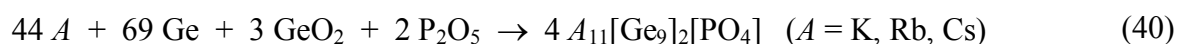
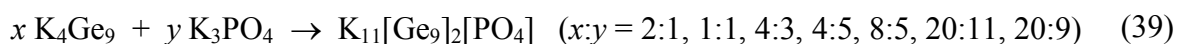
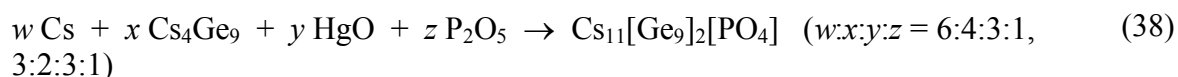
Neben der Synthese zu Doppelsalzen mit MO_4^{2-} -Anionen von Übergangsmetallen (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re) wurden auch Nichtmetalle (P, S) herangezogen. Gewünscht war eine Synthese zu DS der Zusammensetzung $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ oder $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) mit P(+5) und S(+6) mit Oxidationszahlen der Nichtmetalle wie in den Übergangsmetallen der bekannten Doppelsalze ($A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ ^[100-101] $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ ^[101]) mit V (+5) und W(+6).

4.5.1 Synthese

Die Synthese erfolgte hier entweder aus den Salzen K_3PO_4 bzw. $A_2\text{SO}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), oder ausgehend von P_2O_5 , entweder aus einer Einwaage aus K/Rb/Cs, Ge, GeO_2 und P_2O_5 oder zusätzlich dazu mit der jeweiligen Zintl-Phase ($A_4\text{Ge}_9$, $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), im Fall von Cs auch aus einer Einwaage von Cs, Cs_4Ge_9 , HgO (als Sauerstofflieferant) und P_2O_5 mit verschiedenen Einwaage-Verhältnissen, teils stöchiometrisch, teils mit Überschuss der Oxide. Variiert wurde in den meisten Fällen hin zu einer erhöhten Einwaage der Oxide oder des Salzes K_3PO_4 . Aus bereits durchgeführten Synthesen zeigte sich, dass eine Erhöhung dieser Edukte zu besseren Ergebnissen führte. Eingewogen wurden $\text{Cs}:\text{Cs}_4\text{Ge}_9:\text{HgO}:\text{P}_2\text{O}_5$ im Verhältnis 6:4:1:3 bzw. 3:2:1:3 oder $A:\text{Ge}:\text{GeO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) im Verhältnis 44:69:3:2 bzw. 28:33:3:2 oder auch $A:\text{Ge}:A_4\text{Ge}_9:\text{GeO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$) im Verhältnis 16:6:7:3:2 und $\text{K}_4\text{Ge}_9:\text{K}_3\text{PO}_4$ im Verhältnis von 2:1, 1:1, 4:3,

4:5, 8:5, 20:11 und 20:9. Neben den reinen Doppelsalzen mit nur einem Alkalimetallkation wurden auch gemischte Doppelsalze mit Cs und K bzw. Rb und K aus Einwaageverhältnissen von 2:1, 1:1 und 4:3 synthetisiert. Aufgrund der Tatsache das eine Synthese aus den Salzen weniger Nebenphasen liefert und bei diesen Synthesen das Salz K_3PO_4 als Edukt vorhanden war. Für die Synthesen der $A_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ -Doppelsalze wurden die Edukte A_4Ge_9 und A_2SO_4 ($A = K, Rb, Cs$) im Verhältnis 2:1 oder 1:1 eingewogen. Die Reaktionszeiten lagen in den meisten Fällen zwischen 12 und 24 h und wurden dann allmählich auf bis zu 120 h erhöht. (Übersicht Temperaturprogramme (TP), **Anhang, Tabelle 8-4**, S. 252, Übersicht Einwaagen, **Anhang, Tabelle 8-5**, S. 253).

Nachfolgende Reaktionsschemata (RS) zeigen die durchgeführten Synthesen. Diese geben nur die Einwaageverhältnisse wieder, nicht die Stöchiometrie der Produkte und sind dahingehend nicht ausgeglichen.



4.5.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Synthese und Analyse des Doppelsalzes $K_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ erfolgten aus einer Einwaage von $4 K_4Ge_9$ mit $3 K_3PO_4$ (RS (39)) einer Reaktion bei $900^\circ C$ und einer Reaktionszeit von 10 Wochen. Nach sechs Wochen (TP (8)) wurde die Synthese unterbrochen und das Produktgemisch für eine bessere Kontaktfläche gemörsert sowie ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen (vgl. **Anhang, Abbildung 8-36**, S. 288) und für weitere vier Wochen (TP (9)) erneut einer Reaktionstemperatur von $900^\circ C$ unterzogen. Andere Einwaageverhältnisse zeigten nach einer Reaktionszeit von vier oder sechs

Wochen bzw. nach insgesamt 10 Wochen nicht nur Reflexe des Eduktes K_3PO_4 sondern auch des Eduktes K_4Ge_9 , sowie Reflexe des Nebenproduktes Ge.

Die Verwendung von HgO (RS (38)) wurde hin zur Verwendung von GeO_2 als Sauerstofflieferant geändert, nachdem hier wie in vorher bereits diskutierten Synthesen anderer Doppelsalze (vgl. **Kapitel 4.2.2**, S. 76, **Kapitel 4.3.2**, S. 108 und **Kapitel 4.4.2**, S. 134), neben den Doppelsalzen auch Clathrate gebildet worden sind.

Bei den Reaktionen zu den $A_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ -Doppelsalzen mit den Alkalimetallen Rb oder Cs wurden wie oben erwähnt verschiedenste Einwaagen ausprobiert. Die besten Ergebnisse ergaben sich hier bei einer Einwaage bestehend aus den Edukten A, Ge, GeO_2 und P_2O_5 (RS (40), (41)) oder A, Ge, A_4Ge_9 , GeO_2 und P_2O_5 (RS (42)). Während die Einwaagen bestehend aus A, Ge, A_4Ge_9 , GeO_2 , P_2O_5 im Verhältnis 16:6:7:3:2 einer Reaktionstemperatur von 900 °C und einer Reaktionszeit von 24 h mit einer Abkühlrate von 30 °C/h (TP (7)) phasenreinere Produkte auch im Hinblick auf Profilanpassungen lieferten (vgl. Röntgen-Pulverdiffraktogramme, **Abbildung 4-58** und **Abbildung 4-59**), so wurden hier jedoch kaum geeignet große Kristalle für die Raman-, EDX- oder Einkristallmessungen gefunden. Kristalle für diese Messungen wurden aus Einwaagen von A, Ge, GeO_2 und P_2O_5 für $Rb_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ im Verhältnis 44:69:3:2 (RS (40)) und für $Cs_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ (RS (41)) im Verhältnis 28:33:3:2 mit einer ersten Reaktionstemperatur von 600 °C, einer zweiten von 900 °C und Reaktionszeiten von erst 24 und dann 12 h mit einer sehr langsamen Abkühlrate von 6 °C/h (TP (4)) erhalten (Röntgen-Pulverdiffraktogramme dieser Synthesen vgl. **Anhang, Abbildung 8-37**, S. 289 und **Abbildung 8-38**, S. 290). Für die zwei Alkalimetalle Beinhaltenden (RS (43)) erwies sich ein Einwaageverhältnis von 4:3 von Zintl-Phase zu K_3PO_4 mit einer Reaktionstemperatur von 950 °C, einer Reaktionszeit von 12 h, einem Tempersschritt von 600 °C über fünf Tage sehr langsamen Abkühlen auf RT (TP (14)) als geeignet.

Die abgebildeten Röntgen-Pulverdiffraktogramme (**Abbildung 4-57** bis **Abbildung 4-61**) der Synthesen zu den $A_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ -Doppelsalzen enthalten in einigen die Reflexe der A_3PO_4 -Edukte und die der A_4Ge_9 -Edukte (A = K, Rb, Cs), in den oberen Ausschnitten im Bereich $2\theta = 9 - 17^\circ$ der Diffraktogramme ist die Lage dieser mittels Liniendiffraktogrammen gezeigt, zum Teil sind sie nur noch als Schultern erkennbar.

Für die Synthese der $A_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ -Doppelsalze erwies sich ein Einwaageverhältnis von 2:1 von A_4Ge_9 zu A_2SO_4 (A = K, Rb, Cs) (RS (44)) mit einer Reaktionstemperatur von 900 °C, einer Reaktionszeit von 12 h mit einer sehr langsamen Abkühlrate von 6 °C/h und

einem zusätzlichen Temperschnitt bei 600 °C mit einer Zeit von 120 h (TP (17)) als geeignet. Eine kürzere Reaktionszeit ist im Hinblick auf die Bildung von Germanium zu wählen, jedoch leidet unter zu kurzen Reaktionszeiten die Kristallinität der Proben.

Die Röntgen-Pulverdiffraktogrammen dieser Synthesen (vgl. **Abbildung 4-62** bis **Abbildung 4-64**) zeigen sehr breite Reflexe der DS. In allen sind die Reflexe von Ge zu erkennen und in den Ausschnitten im Bereich von 9 - 17° in dem die Reflexe der $A_4\text{Ge}_9$ -Phasen zuzuordnen wären höchstens als Schultern zu erkennen. Hier findet eine Redoxreaktion statt, Ge_9^{4-} wird zu elementaren Ge oxidiert und ein anderer Teil muss demzufolge reduziert werden, dieser befindet sich wohl im amorphen Anteil der Proben.

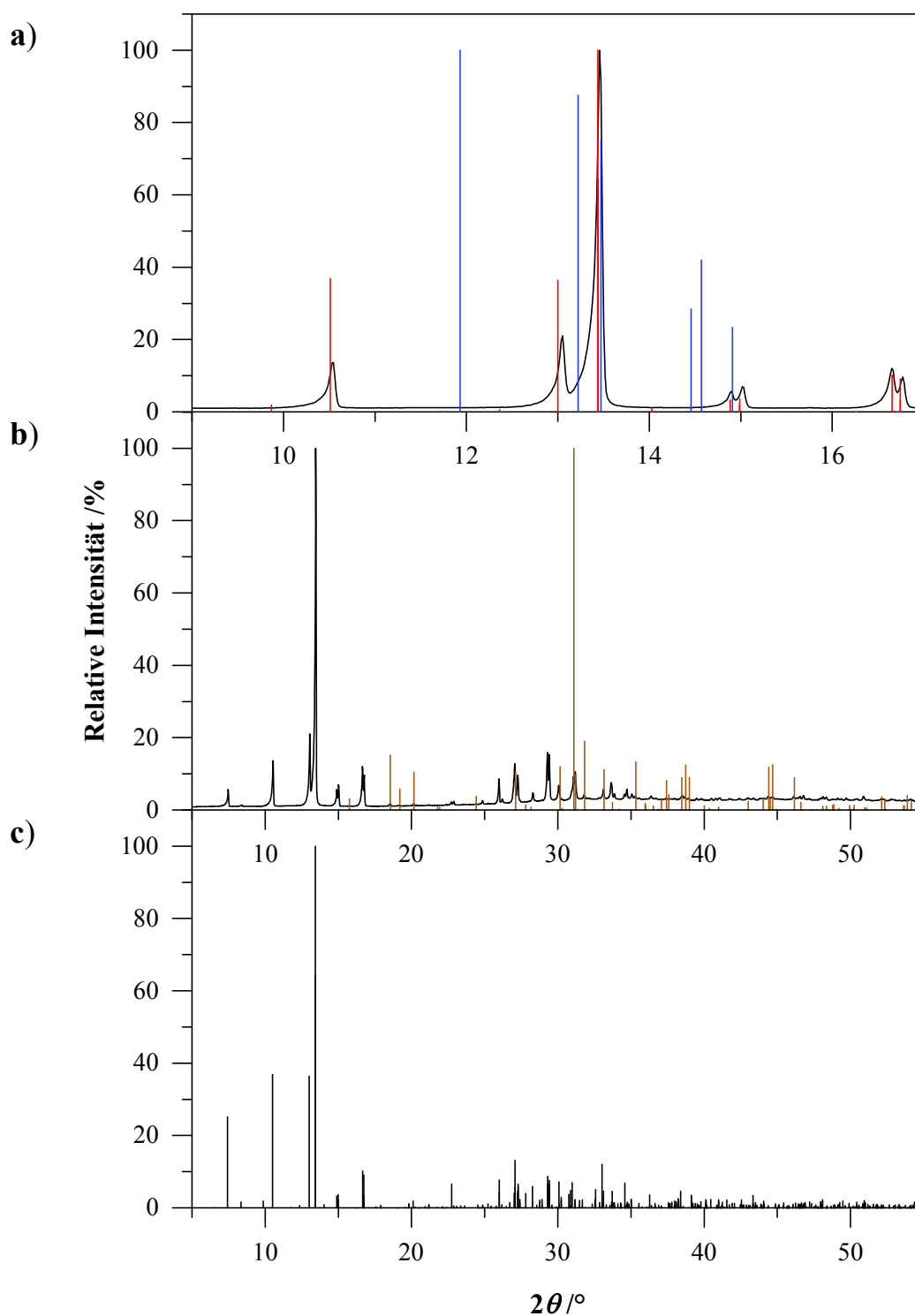


Abbildung 4-57. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von K_3PO_4 (braun) in b).

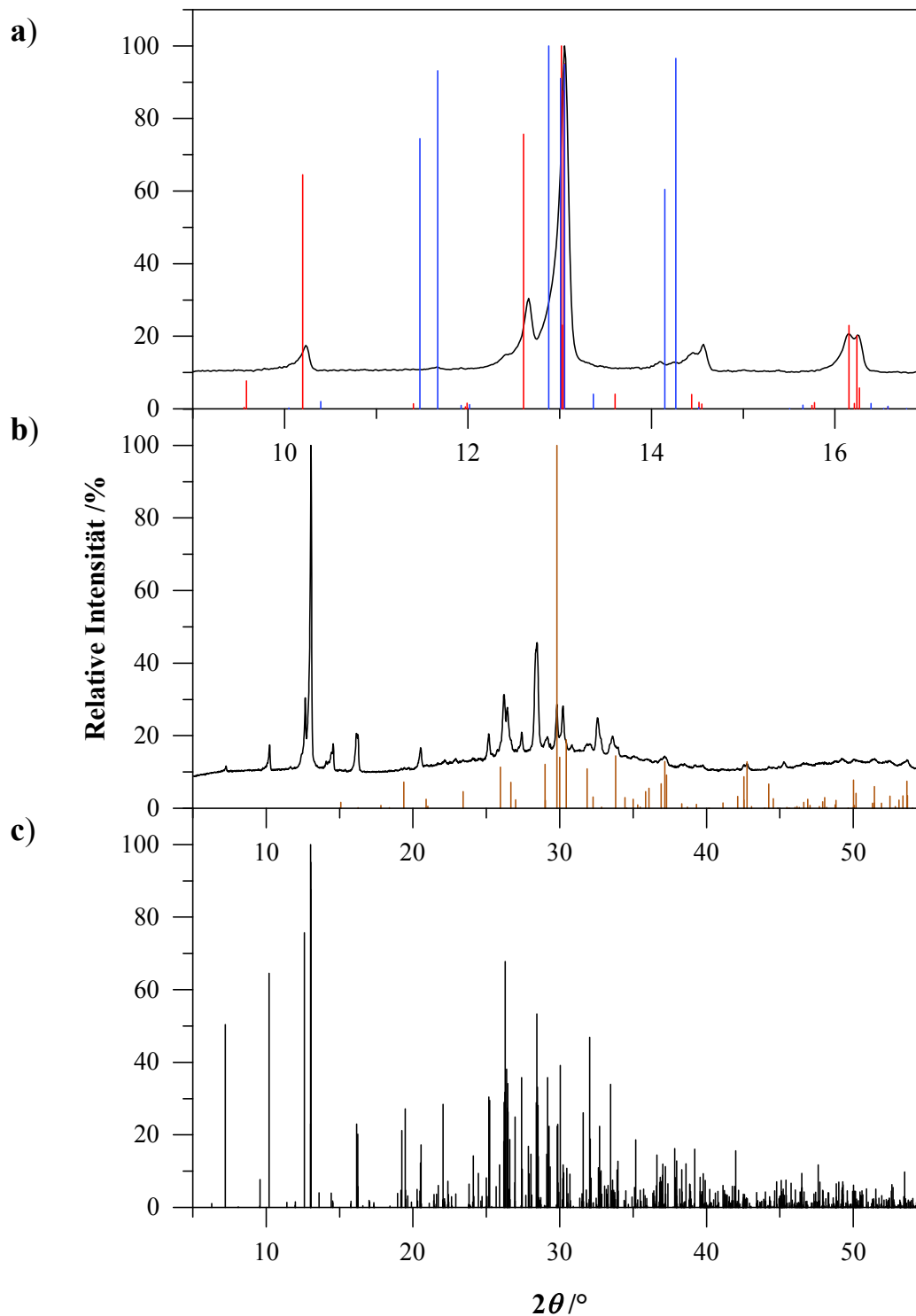


Abbildung 4-58. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Rb_3PO_4 (braun) in **b**.

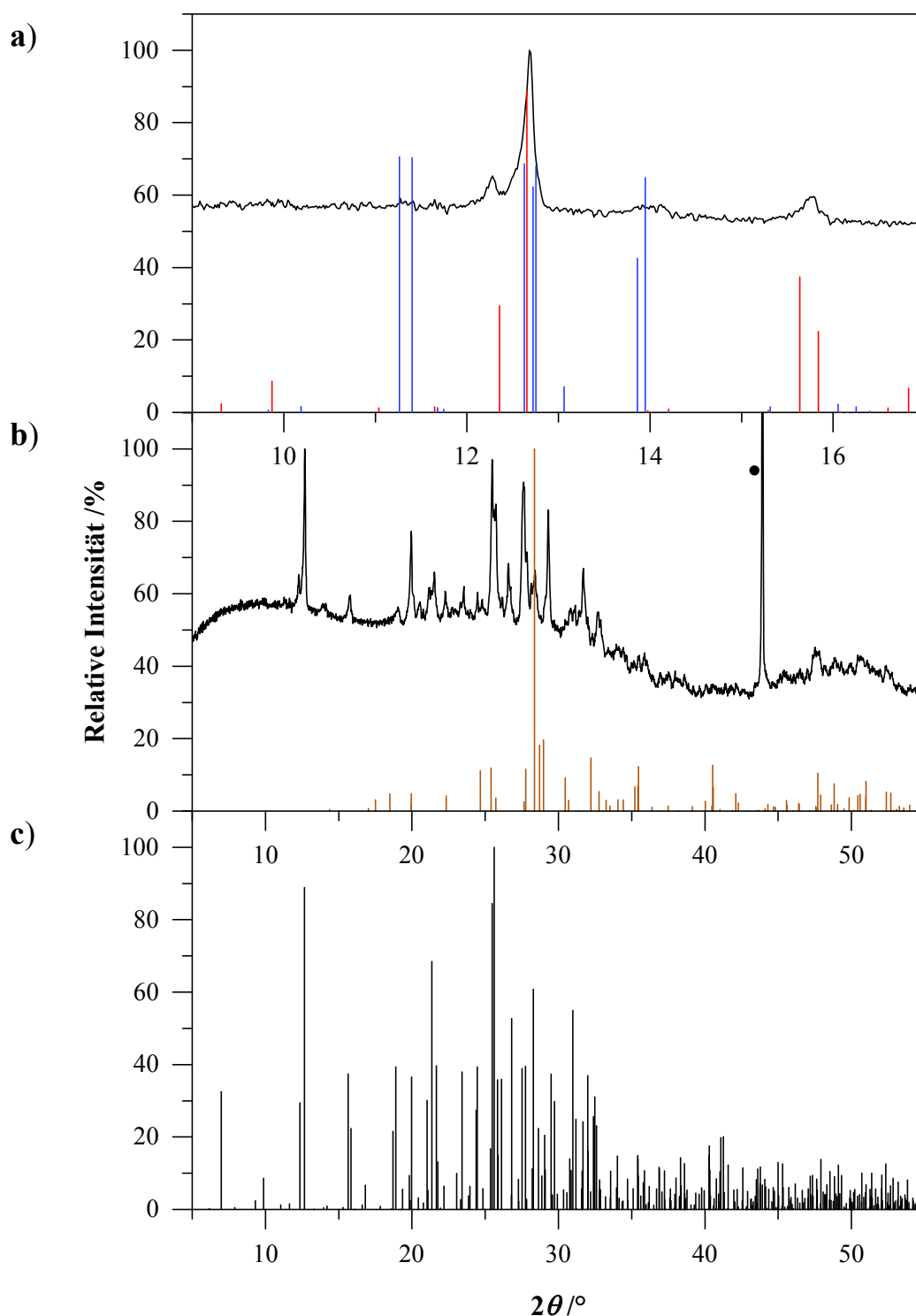


Abbildung 4-59. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Cs_3PO_4 (braun) in b). Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

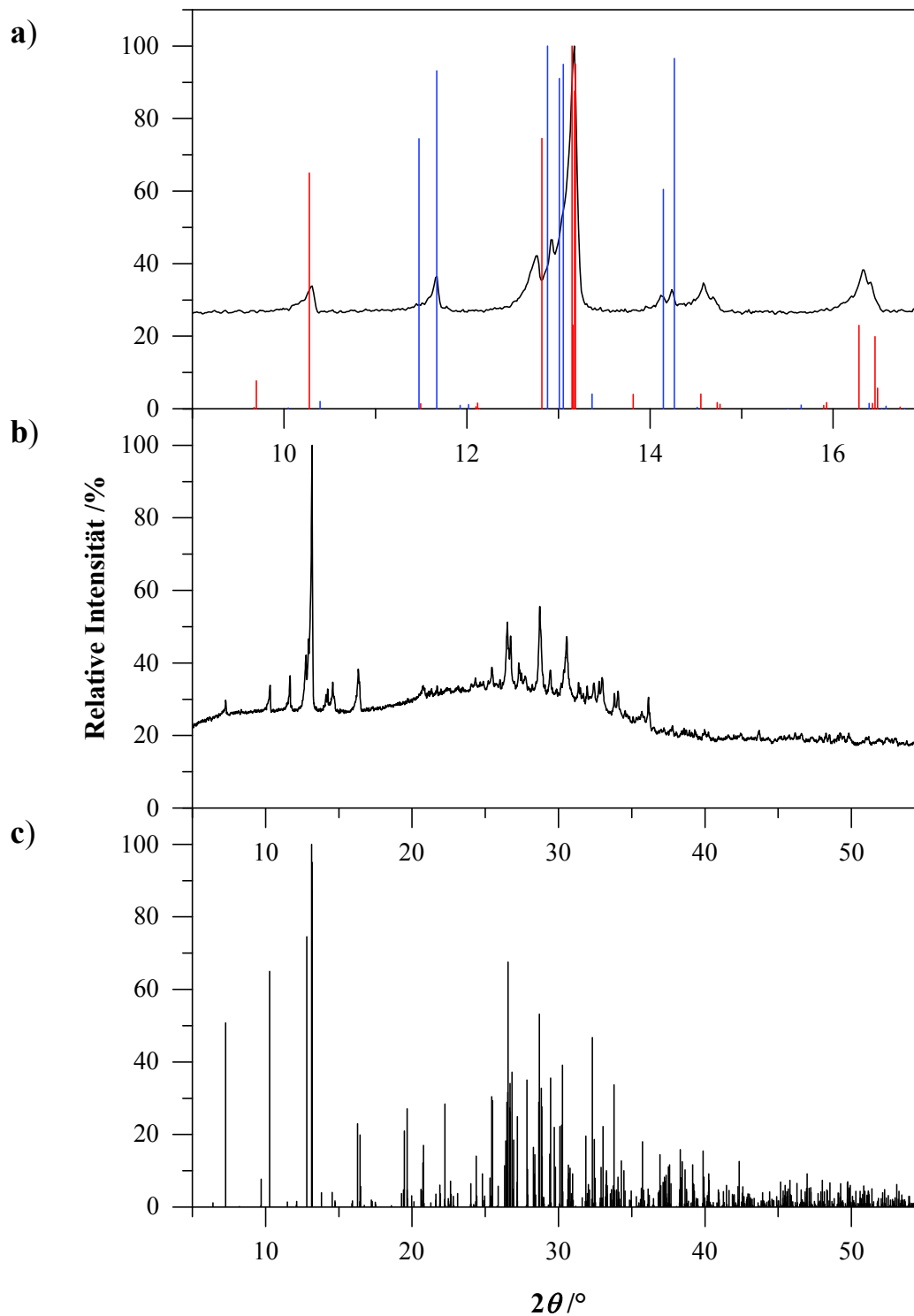


Abbildung 4-60. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von K_3PO_4 (braun) in b).

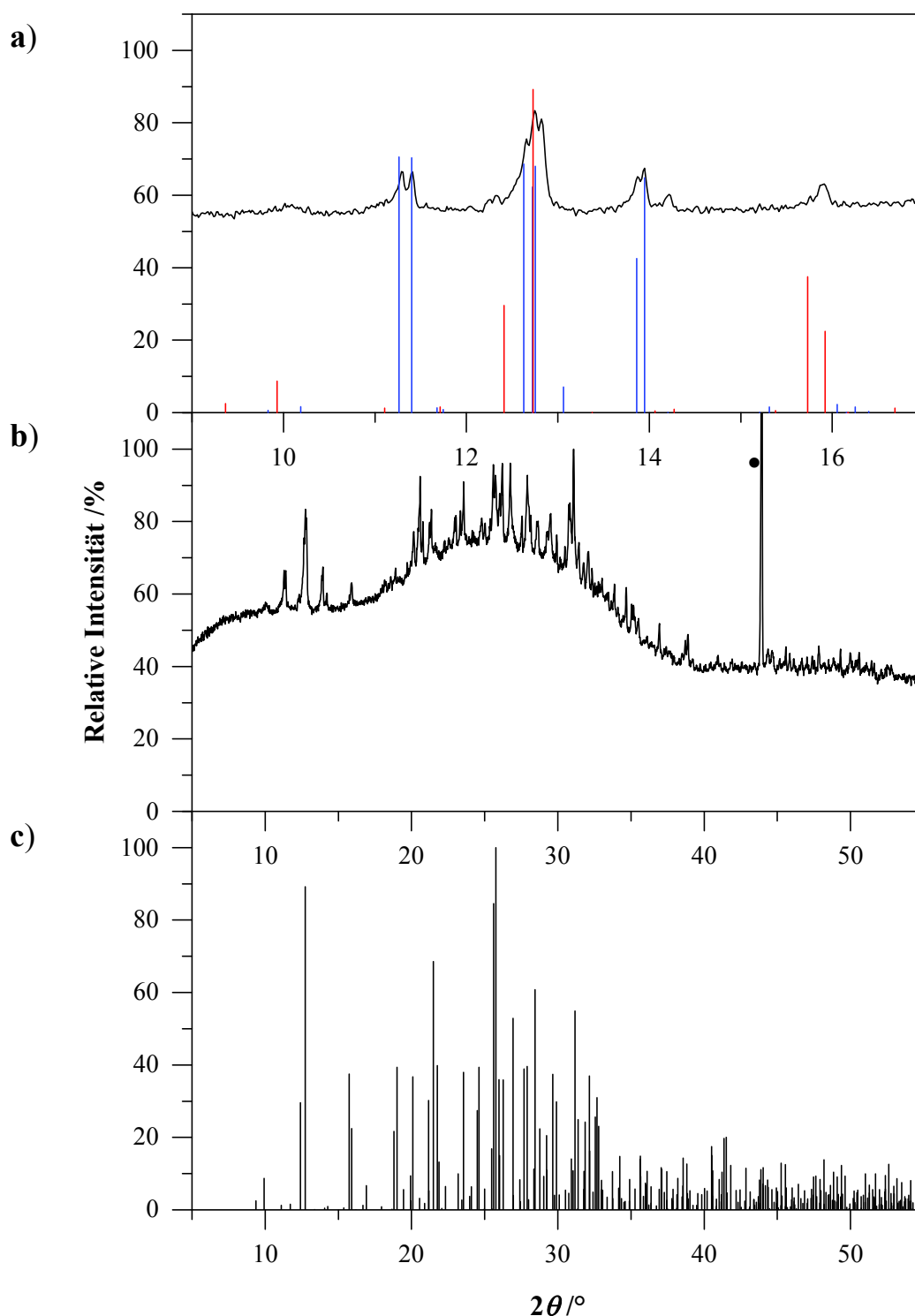


Abbildung 4-61. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a gezeigt und das Strichdiffraktogramm von K_3PO_4 (braun) in b. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

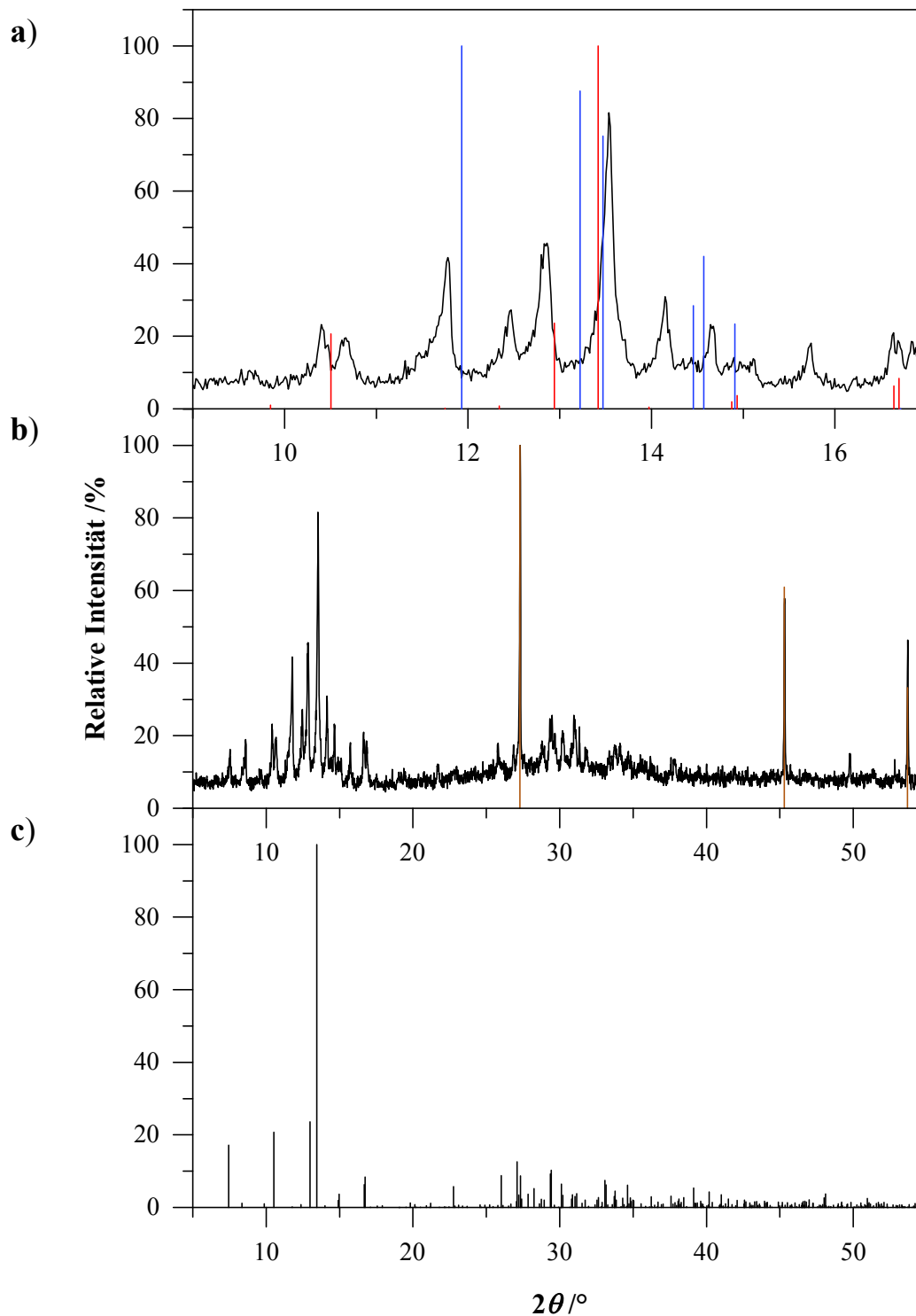


Abbildung 4-62. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ (Modell, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in b).

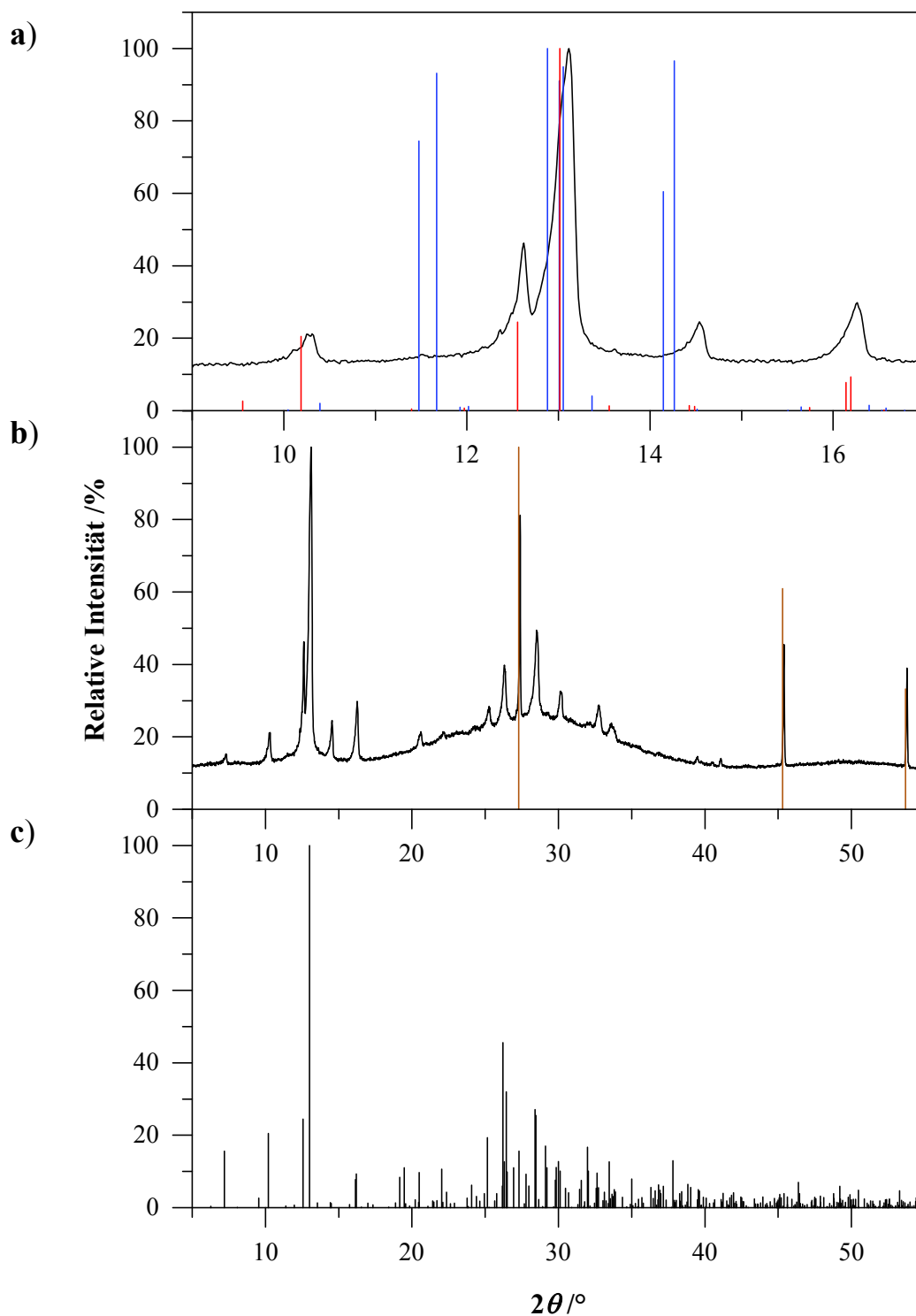


Abbildung 4-63. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in b).

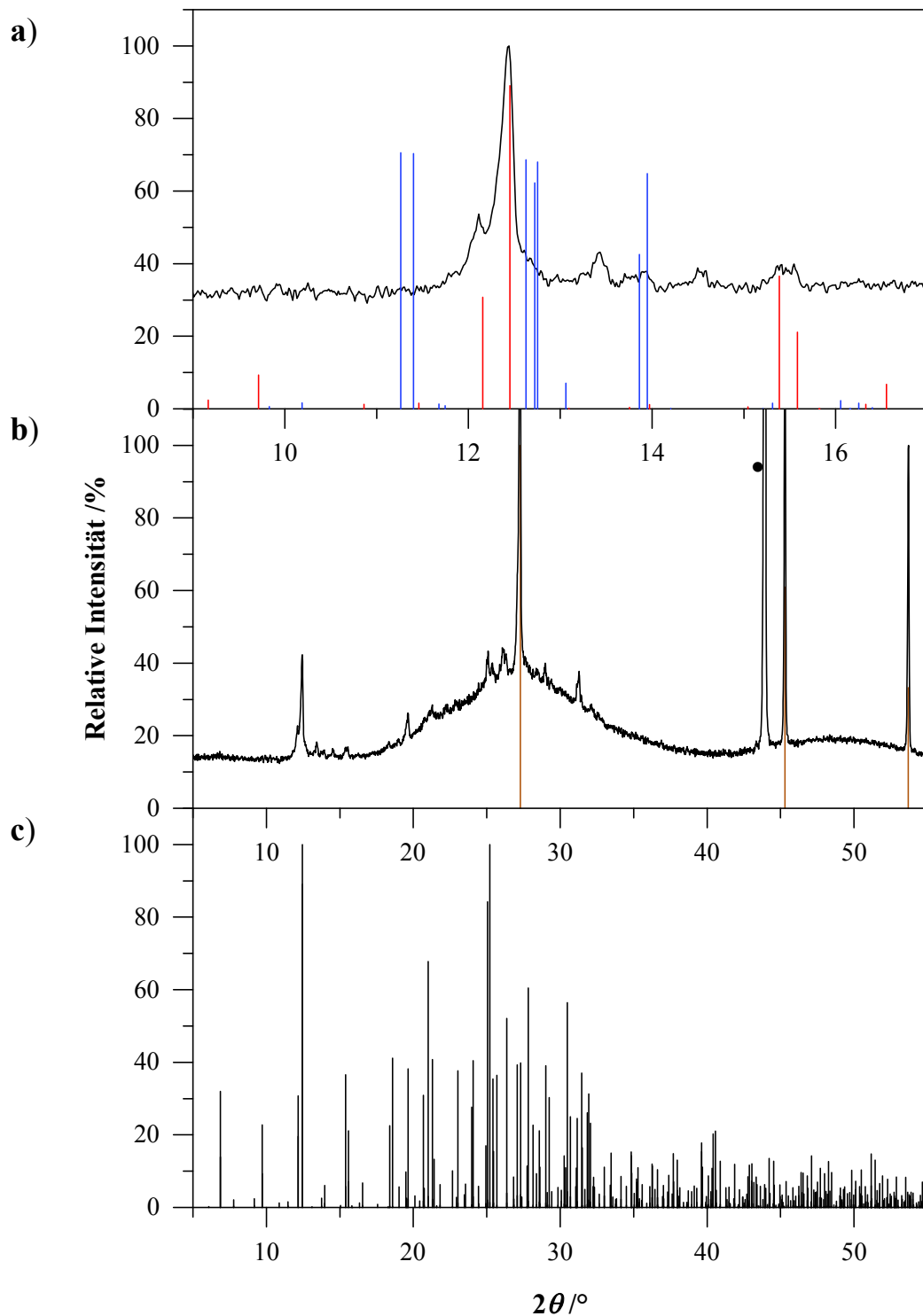


Abbildung 4-64. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ (Modell, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in **b**. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.

4.5.3 DTA-Analysen der Reaktionen von $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit K_3PO_4 und $2\text{A}_4\text{Ge}_9$ mit A_2SO_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Zur besseren Ermittlung der Temperatur von möglichen Temperschritten und Reaktionstemperaturen wurden DTA-Messungen der Edukt-Mischungen bestehend aus den Zintl-Phasen A_4Ge_9 und den Salzen K_3PO_4 bzw. A_2SO_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) im Verhältnis 2:1 durchgeführt.

Für die Mischung aus $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit K_3PO_4 zeigt die DTA-Messung im Thermogramm (**Anhang, Abbildung 8-10**, S. 263) keine Signale. Ein nach der Messung aufgenommenes Röntgen-Pulverdiffraktogramm (**Anhang, Abbildung 8-11**, S. 264) zeigt neben den Reflexen der Edukte, K_4Ge_9 und K_3PO_4 , keine weiteren Reflexe. Eine genauere Betrachtung des Ausschnittes im Bereich von $2\theta = 9 - 17^\circ$ des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (**Anhang, Abbildung 8-11**, S. 264) zeigt keine Reflexe die dem Doppelsalz $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ zuzuordnen wären, nur diejenigen von K_4Ge_9 , dass in der DTA-Messung keine Signale zeigt (vgl. **Abbildung 8-7 a**, Thermogramm von K_4Ge_9).

Die Reaktion von K_4Ge_9 mit K_3PO_4 verläuft sehr langsam. Dies zeigt sich auch bei den durchgeführten Synthesen, erst bei einer Reaktionszeit von 10 Wochen enthält das Röntgen-Pulverdiffraktogramm neben den Reflexen des Doppelsalz nur noch die des Eduktes K_3PO_4 (**Abbildung 4-57**). Unter dem Mikroskop betrachtet sind weiße Bestandteile erkennbar, bei denen es sich ausgehend von der Auswertung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms um K_3PO_4 handelt. Bei dieser Umsetzung wurde ein von 2:1 abweichendes Einwaage-Verhältnis von 4:3 gewählt. In der EDX-Analyse sowie bei der Aufnahme der Raman-Spektren waren nach wie vor Kristalle von K_4Ge_9 zu finden, auch wenn dieses im Röntgen-Pulverdiffraktogramm nicht mehr zu erkennen ist.

Für die Mischungen aus $2\text{A}_4\text{Ge}_9$ mit A_2SO_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) zeigen die DTA-Messungen in den Thermogrammen (**Abbildung 4-65**) mehrere Signale, davon einige deutlich exotherme in den jeweils ersten Aufheizkurven bei $666,4$ ((2), **a**), $685,7$ ((2), **b**) und $686,5^\circ\text{C}$ ((1), **c**) beginnend. Dem Schmelzpunkt von $\text{Ge}^{[1]}$ ($937,4^\circ\text{C}$) sind in den Thermogrammen die bei $930,2$ (5) und $929,5^\circ\text{C}$ (10) (**a**), $937,4$ (3) und $937,5^\circ\text{C}$ (6) (**b**) sowie $939,2$ (2) und $939,4^\circ\text{C}$ (4) (**c**) einsetzenden Signale zuzuordnen. Sowohl in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen der Synthesen als auch den nach den DTA-Messungen aufgenommenen (**Abbildung 4-76 bis Abbildung 4-78**) sind die Reflexe von Ge enthalten. Den bei $584,3$ ((1), **a**) und $662,3^\circ\text{C}$ ((1), **b**) einsetzenden Signalen der ersten Heizkurven sind die Phasenumwandlungen von K_2SO_4 ($T = 580^\circ\text{C}$) und Rb_2SO_4 ^[253] ($T = 657^\circ\text{C}$)

zuzuordnen. K_2SO_4 wechselt von der orthorhombischen RT-Phase $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ in die hexagonale HT-Phase $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$.^[145, 253-254] und Rb_2SO_4 wechselt von einer orthorhombischen RT-Phase zu einer hexagonalen, zu $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ isomorphen HT-Phase.^[146, 253, 255] Cs_2SO_4 besitzt ebenfalls eine Phasenumwandlung ($T = 660\text{ °C}$) zum $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Typ, im zu erwartenden Bereich ist im Thermogramm (**Abbildung 4-75 c**) kein Signal zu beobachten.^[146]

Eine Zuordnung der anderen Signale war nicht möglich, auch konnten diese nicht den $A_4\text{Ge}_9$ -Edukten ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) zugeordnet werden, da diese in den Thermogrammen bis Temperaturen von 950 °C keine Signale (vgl. **Anhang, Abbildung 8-7 a, b und c**, S. 261) zeigen. Nach *Queneau et al.*^[13-14] liegen der Schmelzpunkte von Rb_4Ge_9 bei 990 °C und der von Cs_4Ge_9 bei 1110 °C . Ebenso liegen die Schmelzpunkte der Edukte K_2SO_4 , Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 mit 1069 ^[154], 1050 ^[153] und 1010 °C ^[152] oberhalb des Messbereiches der Thermogramme von 150 bis 950 °C .

Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Proben nach den DTA-Messungen (**Abbildung 4-66 bis Abbildung 4-68**) zeigen die Reflexe der Doppelsalze, schwach die Reflexe der Edukte $A_4\text{Ge}_9$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und die Reflexe von Ge.

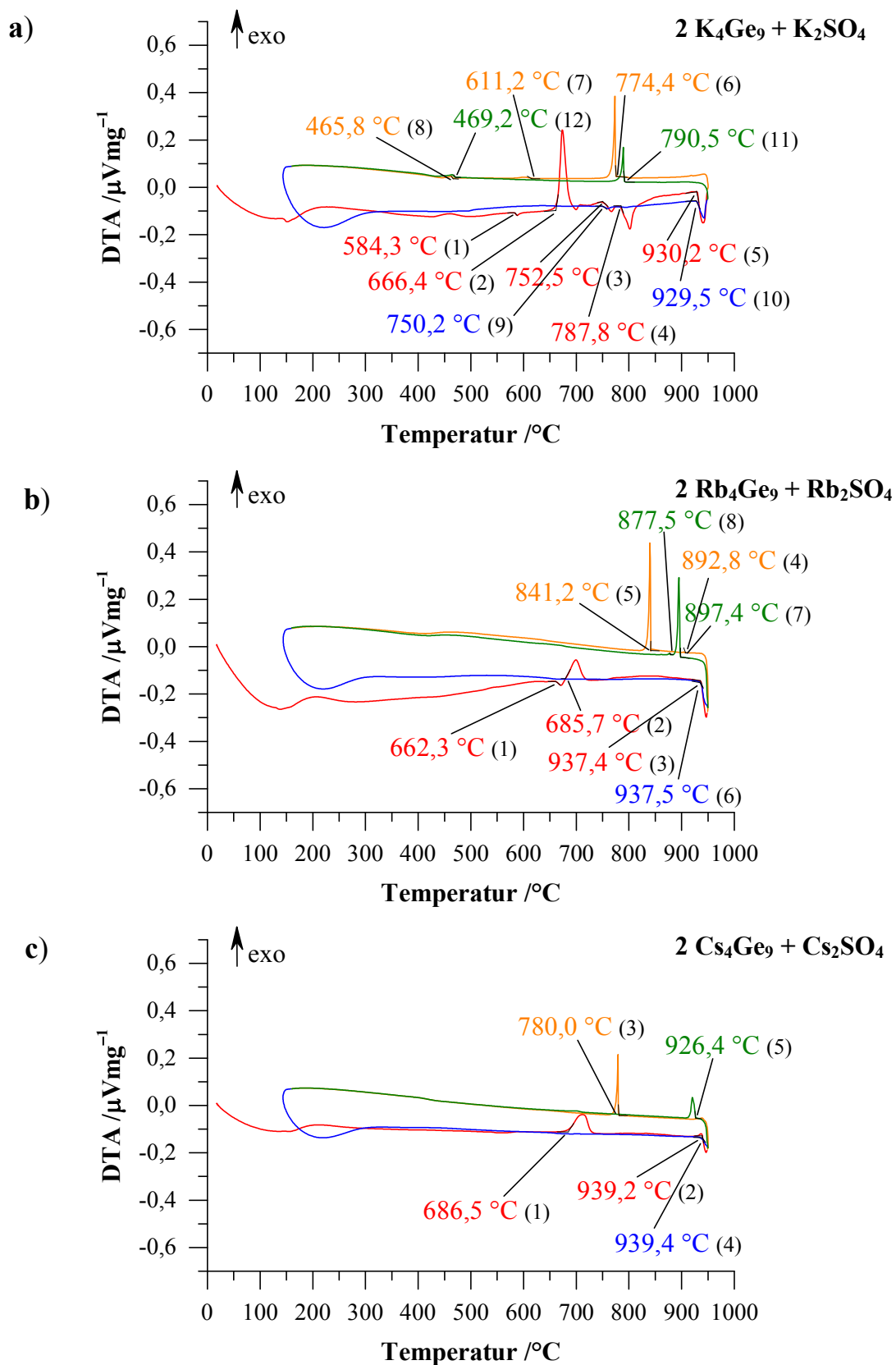


Abbildung 4-65. Thermogramme der Reaktionen von a) $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit K_2SO_4 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$), b) $2\text{Rb}_4\text{Ge}_9$ mit Rb_2SO_4 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$) und c) $2\text{Cs}_4\text{Ge}_9$ mit Cs_2SO_4 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.

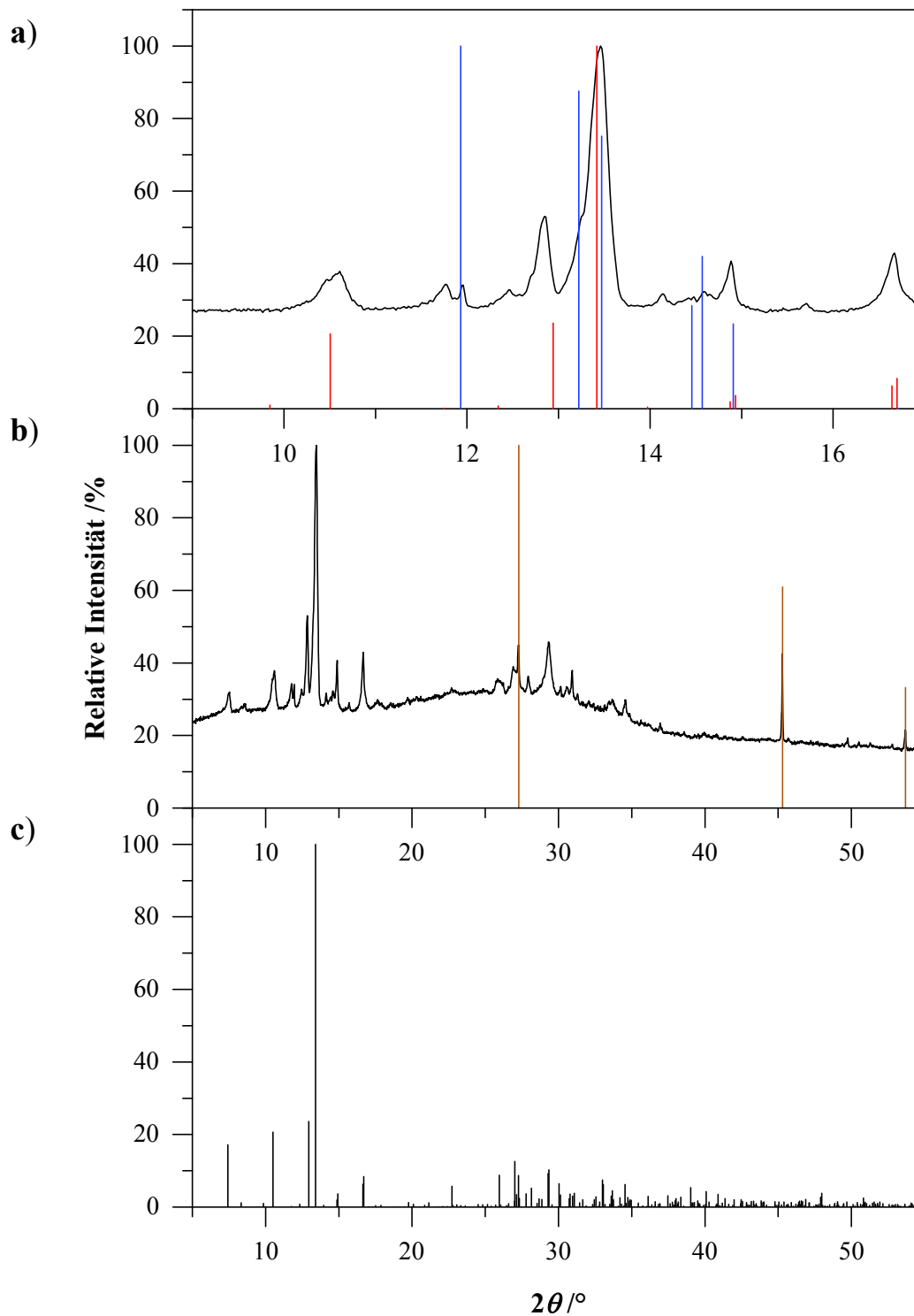


Abbildung 4-66. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2 K_4Ge_9$ mit K_2SO_4 nach der DTA-Messung und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in **b**.

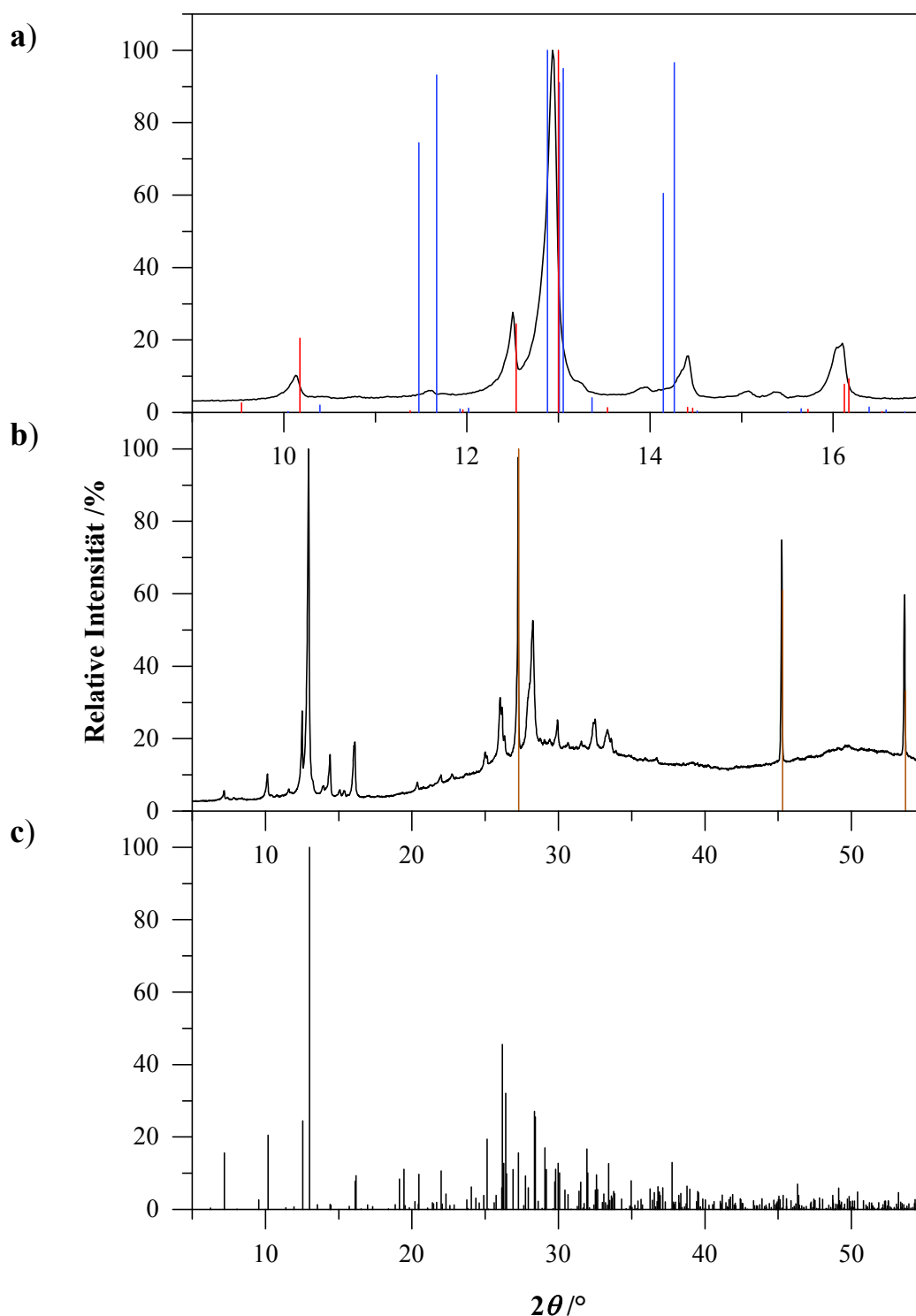


Abbildung 4-67. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2 \text{Rb}_4\text{Ge}_9$ mit Rb_2SO_4 nach der DTA-Messung und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a)** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in **b)**.

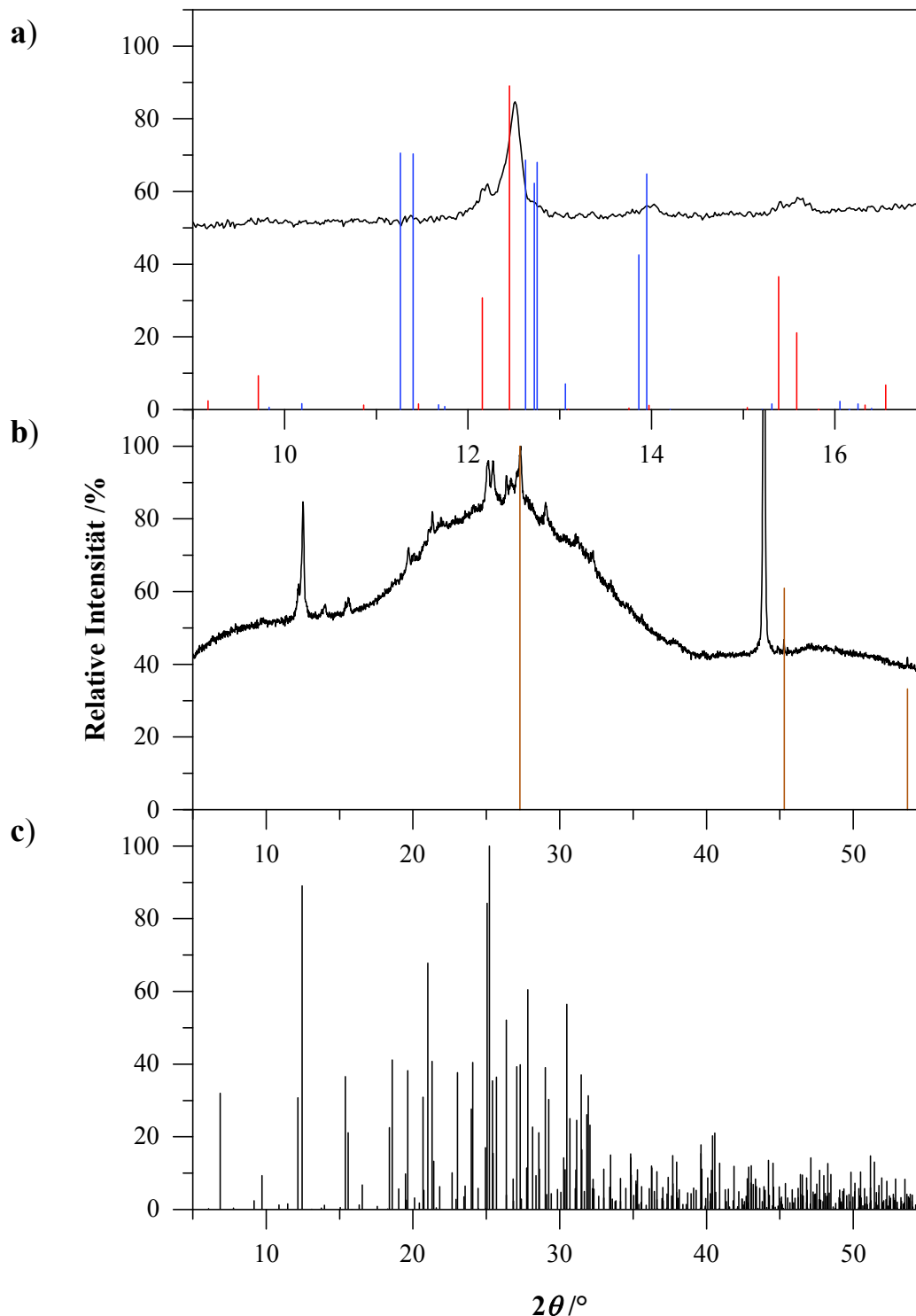


Abbildung 4-68. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2\text{Cs}_4\text{Ge}_9$ mit Cs_2SO_4 nach der DTA-Messung und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge (braun) in **b**. Der mit einem "*" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.

4.5.4 EDX-Analyse

Eine EDX-Analyse (**Anhang, Tabelle 8-12**, S. 298) bestätigt für fast alle gemessenen Einkristalle das Vorhandensein der Elemente *A*, Ge und P oder S. In den meisten der untersuchten Einkristalle wurde ein Verhältnis von Alkalimetall zu Germanium von 1:2 und ein Verhältnis von Germanium zu *M* (*M* = P, S) von 9:1 oder höher gefunden.

Für die gemischten Doppelsalze ($\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$) werden nur für $\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ beide Alkalimetalle gefunden.

Die Werte für $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ entstammen der Probe nach der DTA-Messung der Mischung der Edukte. Einmal wurden Einkristalle ohne Berücksichtigung von Niob (1) und einmal mit (2) gemessen. Hier hat ebenfalls eine Reaktion mit dem Ampullen-Material stattgefunden. Neben Niob wird aber auch ein Anteil an Schwefel gefunden. Messungen der direkten Syntheseprodukte wurden nicht durchgeführt, da hier keine Einkristalle unter dem Lichtmikroskop erkennbar waren und eine Pulverprobe nicht aussagekräftig hinsichtlich gebildeter Phasen wäre.

4.5.5 Raman-spektroskopische Untersuchung

Raman-spektroskopisch wurden Einkristalle und zum Teil Pulverproben der Doppelsalze $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ sowie $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ (*A* = K, Rb, Cs) untersucht und deren Schwingungsfrequenzen zugeordnet (Übersicht über die Schwingungsfrequenzen und deren Zuordnung, **Tabelle 4-16**, **Abbildung 4-70** bis **Abbildung 4-72**).

Alle untersuchten Einkristalle und Pulverproben zeigen die typischen Schwingungsfrequenzen der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster (starke Streckschwingung bei ca. 222 cm^{-1} , weitere Signale um 160 und 190 cm^{-1} , **Tabelle 4-2**).^[75, 99-101]

Die Banden bei 266 , 269 , 267 und 270 cm^{-1} (**Tabelle 4-16**) lassen sich amorphem Germanium (270 cm^{-1}) zuordnen.^[208, 210]

Für diese Doppelsalze wird im Vergleich mit den Raman-Spektren der $A_4\text{Ge}_9$ -Edukte (*A* = K, Rb, Cs) auch ein Rückgang der Intensität der Schwingungsbande bei ca. 147 cm^{-1} verzeichnet (vgl. **Kapitel 4.2.5**, S. 96, **Kapitel 4.3.5**, S. 123 und **Kapitel 4.4.5**, S. 142).

Tabelle 4-16. Gemessene Schwingungsfrequenzen von $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und deren Zuordnung. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter)

Verbindung	Raman $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Zuordnung
$\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$		
Abbildung 4-69 a	103 w, 146 sh, 164 m, 186 w, 223 s 266 w 331 w, 911 w	[Ge ₉]-Cluster Ge (amorph) PO ₄ -Tetraeder
$\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$		
Abbildung 4-69 b	103 sh, 143 sh, 163 m, 188 w, 223 s 329 w, 905 w	[Ge ₉]-Cluster PO ₄ -Tetraeder
$\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$		
Abbildung 4-69 c	143 sh, 164 m, 186 w, 222 s 269 w 326 w, 902 w	[Ge ₉]-Cluster Ge (amorph) PO ₄ -Tetraeder
$\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$		
Abbildung 4-70 a	143 sh, 163 m, 185 w, 223 s 267 w 326 w, 907 w	[Ge ₉]-Cluster Ge (amorph) PO ₄ -Tetraeder
$\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$		
Abbildung 4-70 b	139 sh, 151 sh, 164 m, 186 w, 222 s 326 w, 901 w	[Ge ₉]-Cluster PO ₄ -Tetraeder
$\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]^*$		
Abbildung 4-71	152 sh, 167 m, 193 w, 224 s 327 wb, 818 w 732 w	[Ge ₉]-Cluster NbO ₄ -Tetraeder —
$\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ (Pulverprobe)		
Abbildung 4-72 a	151 sh, 168 m, 191 w, 225 s 270 w vb, 300 w vb	[Ge ₉]-Cluster Ge
$\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$		
Abbildung 4-72 b	148 sh, 161 m, 189 w, 224 s 327 wb, 683 w, 718 w	[Ge ₉]-Cluster —
$\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$		
Abbildung 4-72 c	146 sh, 161 m, 191 w, 225 s 332 wb, 702 w, 746 w, 809 w	[Ge ₉]-Cluster —

* aus der Probe nach der DTA-Messung

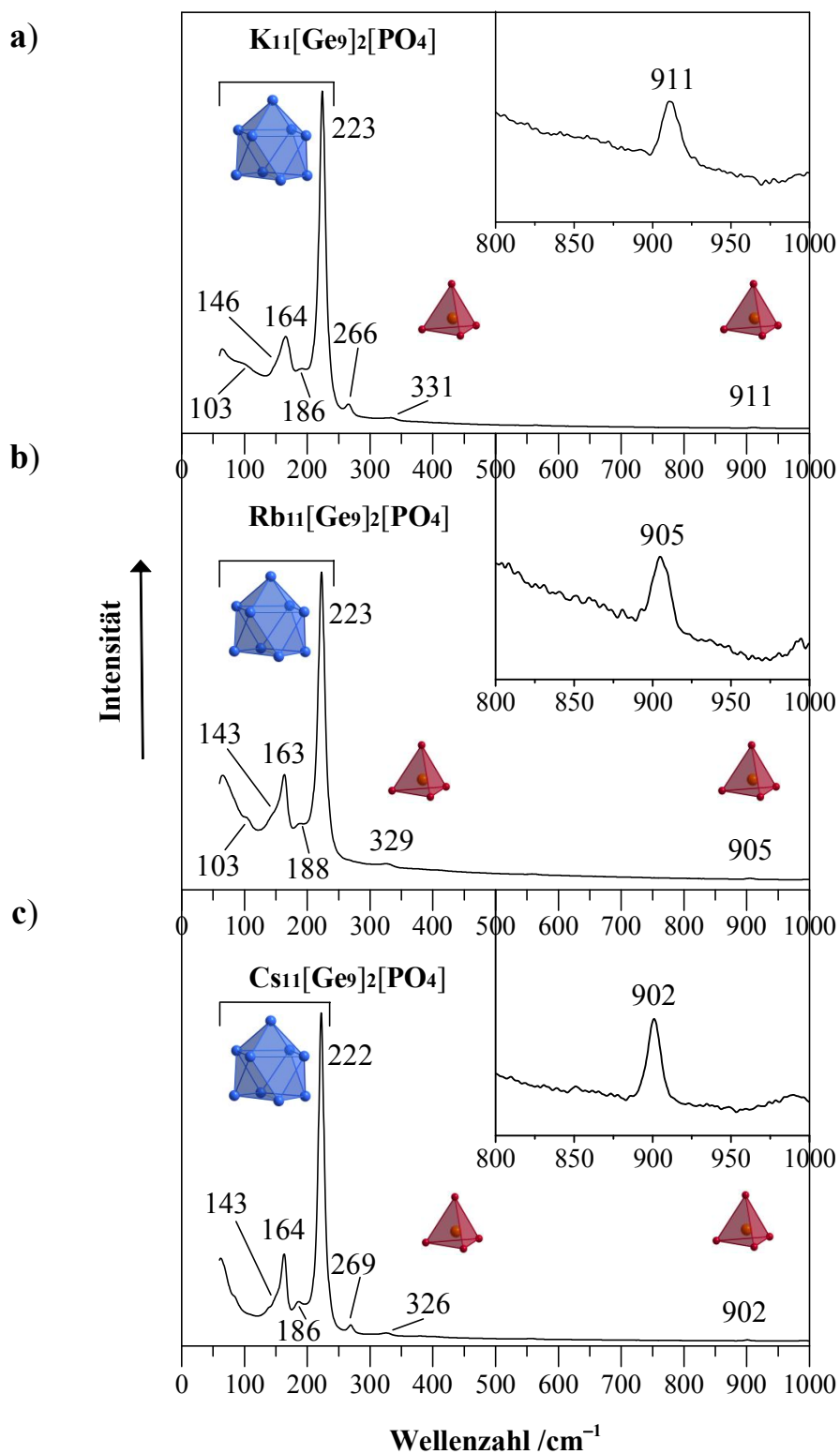


Abbildung 4-69. Raman-Spektren von **a)** $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und **b)** $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 10 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd) und **c)** $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} .

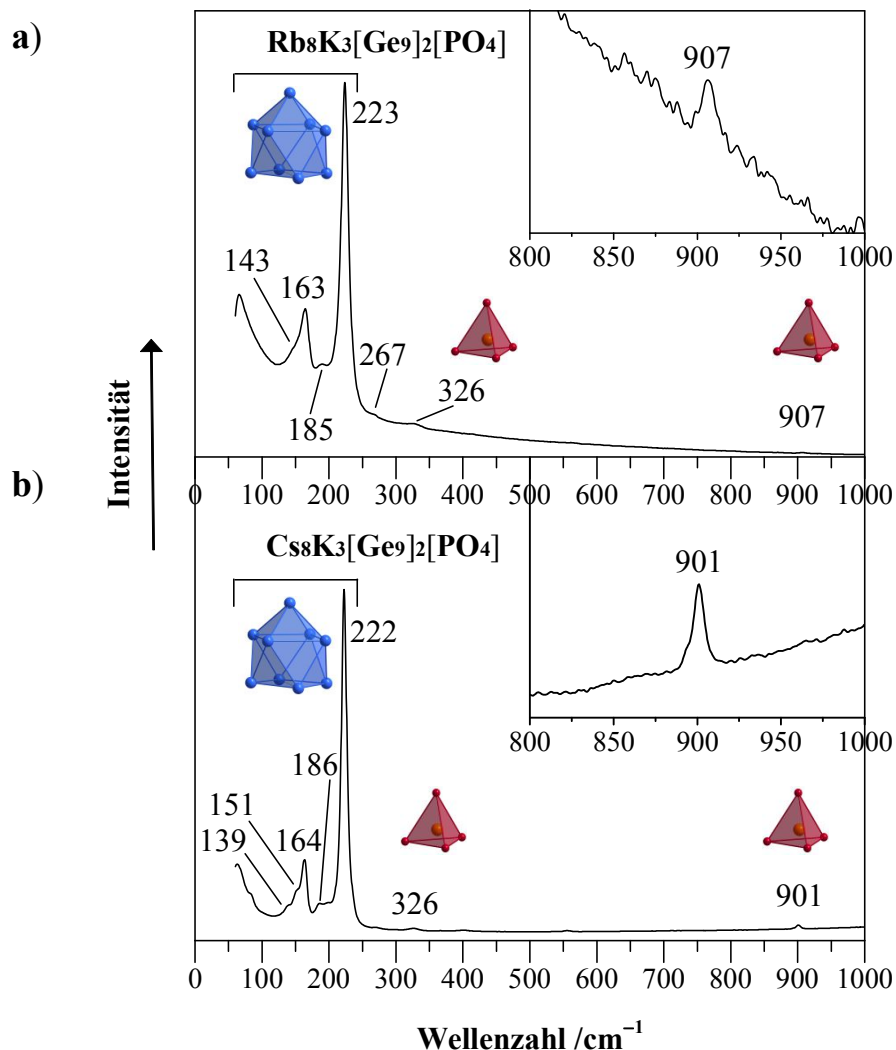


Abbildung 4-70. Raman-Spektren von a) $\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 5 CoAd) und b) $\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} .

Die Schwingungsfrequenzen der PO_4^{3-} -Anionen in $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (331, 911 cm^{-1}), $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (329, 905 cm^{-1}), $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (326, 902 cm^{-1}), $\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (326, 907 cm^{-1}) und $\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (326, 901 cm^{-1}) (**Tabelle 4-16**) liegen etwas (ca. 30 cm^{-1}) unterhalb der für ein isoliertes PO_4^{3-} -Anion (Werte aus Lösung bestimmt) zu erwartenden Frequenzen, die je nach Literatur (vgl. **Kapitel 5.2.3.4, Tabelle 5-2**, S. 211) bei 937 ($\nu_1(\text{A}_1)$)^[256] bzw. 938 ($\nu_1(\text{A}_1)$)^[224-226, 257] und 420 cm^{-1} ($\nu_2(\text{E})$) liegen. Im Vergleich mit der Raman-Messung des Eduktes K_3PO_4 (**Anhang, Abbildung 8-17**, S. 272, **Tabelle 8-8**, S. 267, 1032 (vw), 1009 (w), 922 (s), 567 (w), 416 (w), 409 cm^{-1} (w)) zeigt die total symmetrische Streckschwingung eine geringere Abweichung der Doppelsalze von dieser. Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen von K_3PO_4 mit den Werten aus der Literatur

(vier Bandengruppen bei ca. 410, 560, 920, 1030 cm^{-1} ^[118]) zeigt eine gute Übereinstimmung. Bei der Abweichung sind die andere Umgebung und die eventuell andere Bindungslänge mit zu berücksichtigen, die zu Abweichungen von einigen Wellenzahlen führen können.

Die Raman-Spektren von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (**Abbildung 4-69**), $\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (**Abbildung 4-70**) zeigen sowohl die charakteristischen Schwingungsbanden für einen $[\text{Ge}_9]$ -Cluster als auch für ein PO_4 -Tetraeder (**Tabelle 4-16**). Damit lässt sich zeigen, dass die Ge_9^{4-} - und PO_4^{3-} -Anionen in die Doppelsalze eingebaut wurden.

Die Kristalle der Raman-Messung von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ wurden aus der Probe nach der DTA-Messung entnommen, die auch schon für die EDX-Messung herangezogen wurde. Auch eine Pulverprobe des Ergebnisses der Synthese mit einer Reaktionszeit von 5 min wurde untersucht. Durch die Messung am Pulver wird hier bei 300 cm^{-1} die Schwingungsbande von Germanium (300 cm^{-1})^[208-210] (vgl. **Tabelle 4-16** und **Abbildung 4-72a**), das bei der Reaktion von K_4Ge_9 mit K_2SO_4 als Nebenphase gebildet wird (vgl. **Abbildung 4-62**), erhalten. Die Messung am Pulver zeigt neben den charakteristischen Schwingungsbanden für $[\text{Ge}_9]$ -Cluster nur die von amorphem und kristallinem Ge.

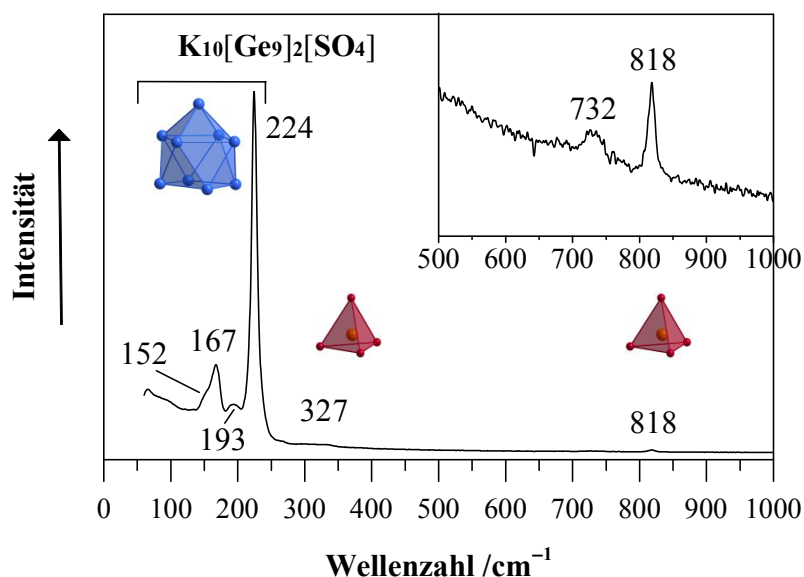


Abbildung 4-71. Raman-Spektrum von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ nach der DTA-Messung (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von 500 - 1000 cm^{-1} .

Durch die Ergebnisse der EDX-Messung lässt sich bereits erkennen, dass eine Reaktion mit dem Ampullenmaterial (Nb) der DTA-Tiegel stattgefunden hat und das Doppelsalz $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ entstanden ist. Dessen Schwingungsfrequenzen in Übereinstimmung mit denen für ein isoliertes NbO_4^{3-} -Anion (816 $\nu_1(A_1)$, 340 $\nu_2(E)$)^[140] sind, aus anderen Synthesen einerseits von $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (Raman-Spektrum, **Abbildung 4-30 a**) und andererseits von $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ (Raman-Spektrum, **Abbildung 4-55**), bei dem ebenfalls eine Reaktion mit dem Ampullenmaterial zum Doppelsalz $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ führte. Bei der EDX-Messung (**Anhang, Tabelle 8-12**, S. 298) liegen jedoch sowohl Schwefel als auch Niob nebeneinander vor, in einem Verhältnis von ungefähr 1:1. Eine Vermutung möglicherweise gebildeter NbS_4^{3-} -Tetraeder lässt sich durch das Verhältnis von S zu Nb von 1:1 der EDX-Messung und der Schwingungsbanden des Tetrathioanions NbS_4^{3-} (408 $\nu_1(A_1)$, 163 $\nu_2(E)$, 421 $\nu_3(F_2)$ und 163 cm^{-1} $\nu_4(F_2)$)^[258], die im Vergleich mit denen des Tetraoxoanions NbO_4^{3-} (816 $\nu_1(A_1)$, 340 $\nu_2(E)$, 650 $\nu_3(F_2)$ und 420 cm^{-1} $\nu_4(F_2)$)^[140] bei niedrigeren Wellenzahlen liegen, nicht bestätigen.

Bei der Messung der Kristalle der $A_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ -Doppelsalze ($A = K, Rb, Cs$) werden Banden bei 732 ($K_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$, nach DTA, **Abbildung 4-71**), 683, 718 ($Rb_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$, **Abbildung 4-72 b**) und 702, 746, 809 cm^{-1} ($Cs_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$, **Abbildung 4-72 c**) gemessen. Im Vergleich mit dem theoretischen Schwingungswerten für einen SO_4^{2-} -Tetraeder die je nach Literatur zwischen 980 - 983 ($\nu_1(A_1)$), 450 - 451 ($\nu_2(E)$), 1104 - 1105 ($\nu_3(F_2)$) und $611 - 625\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_4(F_2)$)^[224-226, 257, 259] (**Kapitel 5.2.3.4, Tabelle 5-2**, S. 211) liegen, mit Raman-Messungen der Edukte K_2SO_4 (1144 (w), 1104 (w), 1094 (w), 983 (s), 627 (w), 617 (w), 452 (w), 446 cm^{-1} (sh)), Rb_2SO_4 (1131 (w), 1100 (w), 1088 (w), 977 (s), 621 (w), 617 (w), 453 (w), 449 cm^{-1} (w)) und Cs_2SO_4 (1118 (w), 1090 (w), 1080 (w), 968 (s), 614 (w), 446 cm^{-1} (w)) (**Anhang, Tabelle 8-8, Abbildung 8-18**, S. 273) und im Vergleich der symmetrischen Streckschwingungen von Sulfaten in Kristallen (K: 983 cm^{-1} , Rb: 976 cm^{-1} , Cs: 968 cm^{-1})^[260] weichen die der gemessenen Doppelsalze zu niedrigeren Wellenzahlen ab. Wohingegen die der Edukte mit den theoretischen Werten für SO_4^{2-} -Anionen und denen in Kristallen der Alkalimetallsulfate übereinstimmen. Lediglich mit den antisymmetrischen Deformationsschwingungen, die für K_2SO_4 -Kristalle^[261] bei 707,1, 620,4, 523,3 und $447,9\text{ cm}^{-1}$ liegen, scheinen die der Doppelsalze übereinzustimmen.

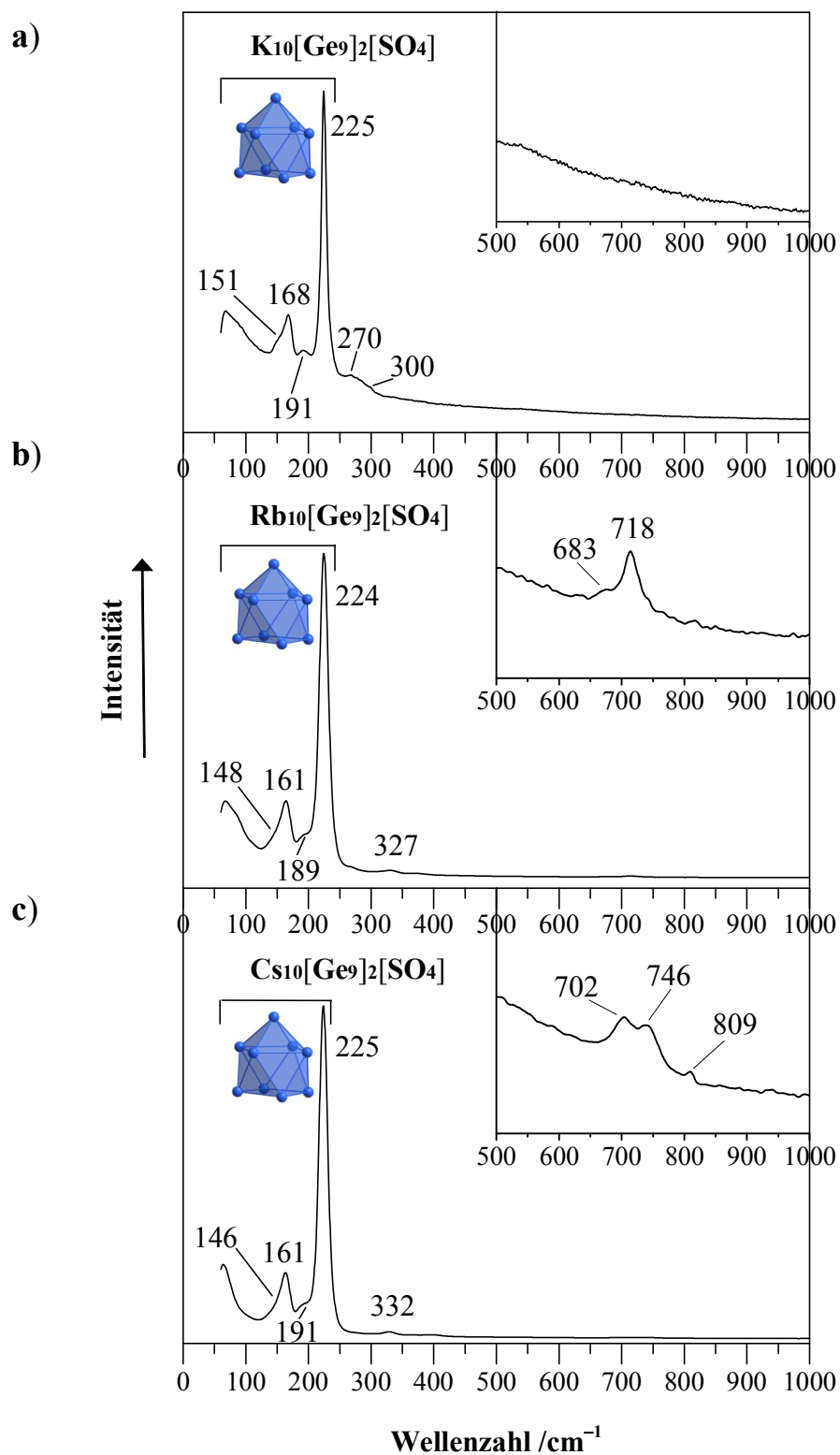


Abbildung 4-72. Raman-Spektren von **a) $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd), **b) $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 3500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und **c) $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 3500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 500 - 1000 cm^{-1} .

Die mögliche Existenz von SO_3^{2-} -Schwingungen wurde ebenfalls untersucht, indem eine Pulverprobe von Na_2SO_3 Raman-spektroskopisch untersucht (Raman-Spektrum von Na_2SO_3 , **Anhang, Abbildung 8-19**, S. 274, **Tabelle 8-8**, S. 267, Banden: 987 (s), 949 (m), 638 (w), 497 cm^{-1} (m)) und die gemessenen Werte mit den theoretischen Werten eines isolierten Sulfitions ($967\text{ cm}^{-1} \nu_1(\text{A}_1)$, $933\text{ cm}^{-1} \nu_3(\text{E})$, $620\text{ cm}^{-1} \nu_2(\text{A}_1)$ und $469\text{ cm}^{-1} \nu_4(\text{E})$)^[256] verglichen wurden. Auch die Werte für SO_3^{2-} scheinen nicht zu den Gemessenen zu passen.

Es könnte sich dabei auch um Schwingungen der Kapillare handeln. Schwingungen von Silicaten auch von höher Kondensierten werden Werten von 275 cm^{-1} (E), 460 cm^{-1} (F_2), 775 cm^{-1} (A_1) und 935 cm^{-1} (F_2) zugeschrieben.^[256] Die Raman-Spektren einer leeren Kapillare zeigten in einer Messung eine Bande bei ca. 700 cm^{-1} (**Anhang, Abbildung 8-27**, S. 280). Demzufolge könnten auch die Banden bei ca. 683 , 718 , 702 und 746 cm^{-1} (**Abbildung 4-71** und **Abbildung 4-72 b, c**) teilweise oder ganz von der Kapillare verursacht worden sein. Auch andere Autoren vermuten bei diversen nicht zuordbaren Banden, dass es sich um Raman-Linien des verwendeten Glases handeln könnte. So wurden von *R. Heerdt und J. Goubeau* vermutet, dass es sich bei den Frequenzen bei 495 , 595 und 1049 cm^{-1} um Raman-Linien des verwendeten Glases (gewöhnliches Raman-Röhrchen, Streuröhrchen) handeln könnte.^[262]

Ein Raman-Spektrum einer beim Messen zerbrochenen Kapillare einer Probe von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ (**Anhang, Abbildung 8-26**, S. 279) gewährt einen Einblick in das, was bei der Reaktion mit Luft abläuft. Zu erkennen sind zum Teil sehr breite Banden bei 153 und 266 cm^{-1} , die der Zersetzung des $[\text{Ge}_9]$ -Clusters zuzuordnen sind (Bande amorphes Ge: 270 cm^{-1} ^[208, 210]). Weitere Banden dieser Probe bei 1013 und 1061 cm^{-1} lassen sich eventuell den asymmetrischen Steckschwingungen ($1137,7$ und $1096,8\text{ cm}^{-1}$) von K_2SO_4 -Kristallen^[261] zuordnen.

4.5.6 Profilanpassung von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$

Profilanpassungen der gemessenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Doppelsalze $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (**Abbildung 4-73 a** und **b**) wurden durchgeführt und erfolgten in der Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$).

Die Profilanpassung von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ nach der Le-Bail-Methode liefert für die Zellparameter die Werte: $a = 13,6127(3)\text{ \AA}$, $b = 16,8824(5)\text{ \AA}$, $c = 16,8551(5)\text{ \AA}$,

$\beta = 90,112(2)^\circ$, $V = 3873,5(2) \text{ \AA}^3$. Für $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ ergeben sich nach der Le-Bail-Methode für die Zellparameter die Werte: $a = 14,0326(3) \text{ \AA}$, $b = 17,4280(3) \text{ \AA}$, $c = 17,3367(3) \text{ \AA}$ mit Winkel $\beta = 90,201(2)^\circ$, $V = 4239,8(2) \text{ \AA}^3$.

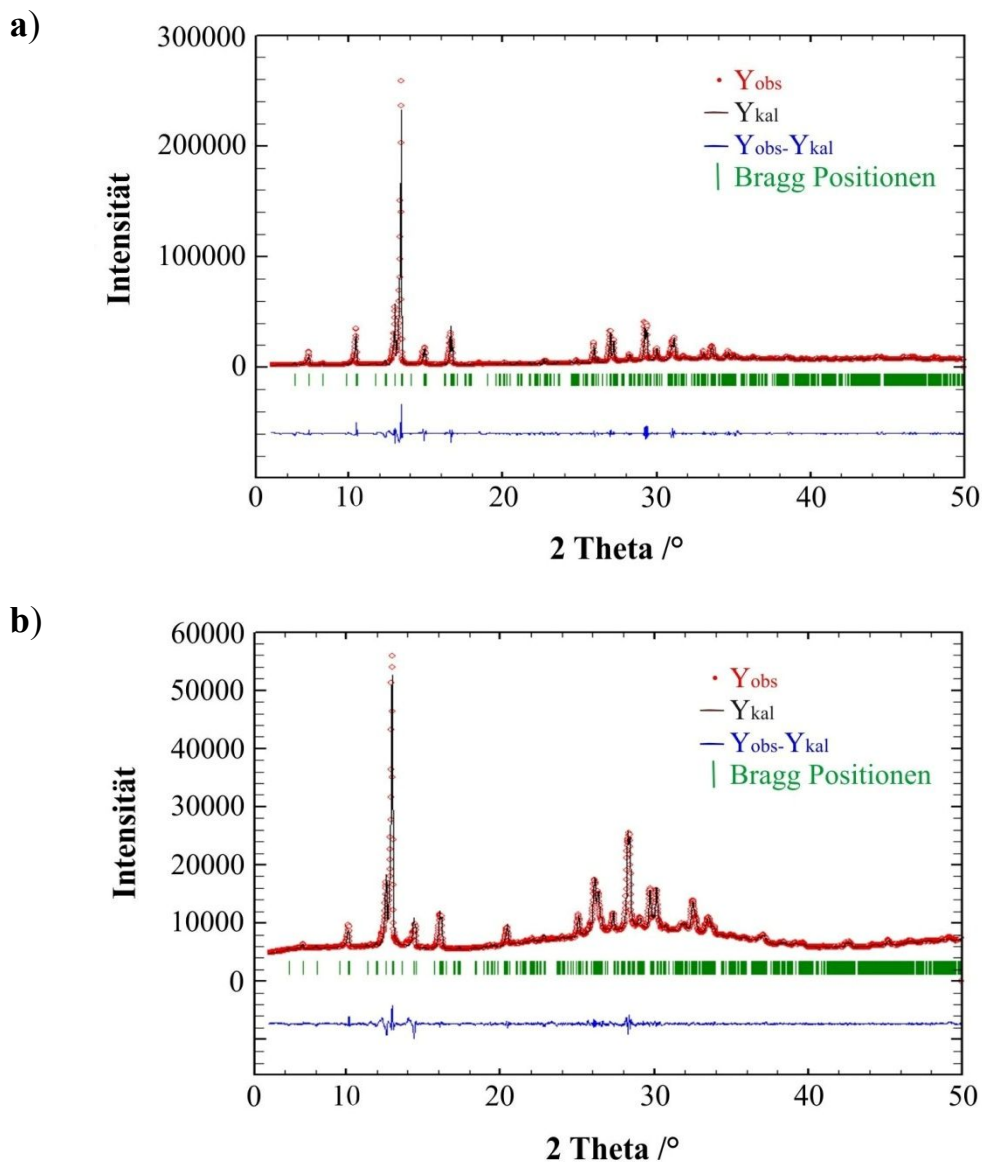


Abbildung 4-73. Röntgen-Pulverdiffraktogramme (Mythen1K Detektor, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 45 Sek/Schritt) und Profilanpassung von **a)** $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ ($R_p = 16,9$, $R_{wp} = 18,0$, $R_{\text{Bragg}} = 0,238$, Le Bail Methode) und **b)** $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ ($R_p = 12,7$, $R_{wp} = 9,74$, $R_{\text{Bragg}} = 0,491$, Le Bail Methode) im Bereich von $2\theta = 5 - 50^\circ$.

4.5.7 Bestimmung der Zellparameter

Langzeitmessungen der erhaltenen Einkristalle der Doppelsalze $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) wurden nicht durchgeführt, lediglich die Bestimmung der Zellparameter mit einer begrenzteren Anzahl an Beugungsbildern bei 130 K fand statt. Durch eine geringe Anzahl an Reflexen sind die zu gewinnenden Daten für eine Strukturlösung nicht ausreichend.

Kristalle, die Doppelsalze des Typs $A_{8+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ bilden, zeigen durch ihre hierarchische Strukturbeziehung zu Al_2Cu , dass tetragonal innenzentriert im C16-Strukturtyp kristallisiert (vgl. **Kapitel 2.2.2**, S. 19 und **Kapitel 2.3**, S. 26), die Werte einer pseudo tetragonal innenzentrierte Einheitszelle mit $a = c^*$ und $b, c = a^*$. Charakteristisch ist für diesen Strukturtyp zudem ein Verhältnis von c/a im Bereich zwischen 0,74 und 0,89 (vgl. **Kapitel 2.3**, S. 26). Eine Berechnung von a^*/c^* der Doppelsalze (**Tabelle 4-17**) zeigt Werte von 0,79 bis 0,82, die in Übereinstimmung mit diesem Merkmal eines Al_2Cu -Typs sind (vgl. **Kapitel 2.3**, S. 26).

Eine Auflistung der Zellparameter (Mittelwerte aus jeweils fünf Messungen) sowie die Abweichung deren Volumina von den Volumina aus der Summe der Einzelkomponenten zeigt **Tabelle 4-17**.

Tabelle 4-17. Übersicht über die Zellparameter der DS $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (Einkristalle, 130 K), der DS $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Profilanpassung, siehe **Kapitel 4.5.6**, S. 174) und die Volumina der korrespondierenden Zusammensetzung aus Einkristall- und Pulverdaten.

DS	$a^*, b^* / \text{Å}$	$c^* / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	$8x V(A_4\text{Ge}_9)/Z + 4x V(A_x\text{MO}_4)/Z / \text{Å}^3$	Abweichung /%
$\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]^*$	16,8551(5) 16,8824(5)	13,6127(3)	3873,5(2)	3797,89	+1,9
$\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]^*$	17,3367(3) 17,4280(3)	14,0326(3)	4239,8(2)	4149,00	+2,2
$\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$	17,34	14,03	4217,63	4149,00	+1,7
$\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$	17,91	14,31	4590,19	4478,86	+2,5
$\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$	17,14	13,92	4089,41	4078,22	+0,3
$\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$	17,80	14,25	4514,97	4314,92	+4,6
$\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$	17,15	14,07	4138,30	3970,22	+4,2
$\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$	17,86	14,32	4567,78	4274,02	+6,8

* Profilanpassung

Zusätzlich zu diesen Werten wurde für die Synthese aus Cs, Cs_4Ge_9 , P_2O_5 und HgO bei einer Einkristallmessung (130 K) eine große tetragonale Zelle mit $a = b = 35,571(2) \text{ Å}$,

$c = 28,750(2)\text{Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90,0^\circ$ und $V = 36377(5)\text{Å}^3$ gefunden, die eine vergrößerte Zelle eines Doppelsalzes mit $Z \approx 32$ zeigt. Weiterhin wurden bei einigen Messungen Zellparameter ($a = b = 24,31(2)\text{Å}$, $c = 13,98(2)\text{Å}$) erhalten, bei denen die a - und b -Achsen länger sind, als die dem Wert der Diagonalen ($\sqrt{2}a \approx 1,4a$) in der tetragonalen Einheitszelle der DS entsprechen.

Entsprechend der Zusammensetzung der Doppelsalze aus zwei Teilen $A_4\text{Ge}_9$ und einem Teil $A_x\text{MO}_4$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{P, S}$) sollten sich die Werte für die Volumina der Doppelsalze aus der Summe der Einzelkomponenten ergeben bzw. in der selben Größenordnung liegen (Berechnung der Volumina, **Tabelle 4-20** rechte Spalte). Für alle aufgelisteten Doppelsalze (**Tabelle 4-17**) liegt das Volumen mit +1,7 bis +6,8% über dem der Summe der Volumina der Randverbindungen. Zum Teil wurden die Zellparameter der Randverbindungen aus Einkristalldaten bei niedrigeren Temperaturen (Cs_4Ge_9 bei 173 K) bestimmt oder keine Angabe zur Messung gemacht (Cs_2SO_4). Durch die niedrigere Temperatur ergibt sich eine Abweichung des Zellvolumens, wodurch sich auch der erhöhte Wert der Abweichung zu dem der Kurzmessung erklären lassen könnte. Jedoch wurden die Zellparameter der DS alle bei Temperaturen von 130 K bestimmt und würden damit bei höheren Temperaturen bzw. RT ebenfalls höhere Werte zeigen. Die Zellparameter der Zintl-Phasen (K_4Ge_9 : Einkristall bei 293 K^[50]; Cs_4Ge_9 : Einkristall bei 173 K^[13-14]; Rb_4Ge_9 : Pulverdaten^[49]) und der $A_3\text{PO}_4$ - sowie $A_2\text{SO}_4$ -Verbindungen ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $A_3\text{PO}_4$ ^[118-119]: Neutronenbeugungsexperimente bei RT; K_2SO_4 ^[120]: Einkristall bei 296 K; oder Rb_2SO_4 ^[121] und Cs_2SO_4 ^[121] ohne Angabe der Messbedingungen) sind im **Anhang** in **Tabelle 8-1** (S. 247) und **Tabelle 8-2** (S. 249) zu finden.

Eine Volumenzunahme vom Kalium- zum Cäsium über das Rubidium-Doppelsalz wird für DS mit Phosphat- wie Sulfatanionen beobachten.

Für die Doppelsalze $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ und $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ sowie die $A_{12}E_{17}$ -Zintl-Phasen, für die die Phasen aus denen sie sich zusammensetzen bekannt sind, $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ und $\text{K}_{12}\text{Sn}_{17}$, betragen die Abweichungen der Volumina von denen der Summe der Volumina der Einzelkomponenten +0,5 bis max. +4,9% (vgl. **Kapitel 2.2.2**, S. 19).

4.5.8 Abschließende Betrachtung

Die Synthese der Doppelsalze $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $\text{Cs}_8\text{Rb}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ kann durch Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Raman-Spektroskopie,

EDX-Analyse, Profilanpassung und Bestimmung der Zellparameter an Einkristalle bestätigt werden. In den EDX-Messungen werden Alkalimetall, Germanium und Phosphor detektiert, in den Raman-Spektren sind sowohl die Schwingungsbanden der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster als auch die der PO_4 -Tetraeder vorhanden, Profilanpassungen der Doppelsalze $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ liefern Werte einer pseudo tetragonalen Einheitszelle und zeigen ein etwas größeres Volumen der korrespondierenden Zusammensetzung.

Die Synthese von $\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ lässt sich hingegen nicht bestätigen, EDX-Messungen zeigen keinen Anteil an Kalium, der Wert für die PO_4 -Streckschwingung (901 cm^{-1}) scheint auch eher zu dem von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (902 cm^{-1}) zu passen, es wurde jedoch keine Fehlergrenzen bestimmt, und der Mittelwert der Zellparameter aus Kurzmessungen zeigt eine höhere Abweichung (+4,6%) von der Summe der Volumina von $2\text{Cs}_4\text{Ge}_9$ mit K_3PO_4 , im Vergleich der Abweichungen der anderen $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ -Doppelsalze (+1,7 bis +2,5%).

Die Analyse der Reaktion von $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit K_2SO_4 der Probe nach der DTA-Messung mittels Raman-Spektroskopie und EDX zeigt, dass eine Reaktion mit dem Ampullenmaterial stattgefunden hat. Zu erkennen sind in den Messwerten der EDX-Messungen nicht nur Anteile an Nb sondern auch an S im ungefähren Verhältnis von 1:1. Eine Vermutung dass eventuell NbS_4^{3-} -Tetraeder eingebaut worden sind lässt sich anhand dieses Verhältnisses und anhand des aufgenommenen Raman-Spektrums und dessen Auswertung nicht bestätigen. Die DTA-Messung findet direkt in Nb-Tiegeln statt und ermöglicht somit die Reaktion mit dem Ampullenmaterial, die gegenüber anderen bevorzugt zu sein scheint. Alle Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Produkte der $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ -Doppelsalzsynthesen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) zeigen sehr breite Reflexe der Doppelsalze, zudem sind nicht alle Schwingungsbanden der Raman-Spektren zuzuordnen. Insbesondere Synthesen mit Kaliumsulfat liefern keine geeigneten Kristalle, daher sollten weitere Untersuchungen zu diesen DS sich auf die Synthesen mit Cäsiumsulfat und Rubidiumsulfat beschränken, da DS eher mit den Kationen Rubidium und Cäsium erhalten werden (vgl. **Kapitel 2.2.1**, S. 15 und **Kapitel 2.2.2**, S. 19). Zu versuchen wäre auch eine Reaktionstemperatur unterhalb der exothermen Signale der ersten Aufheizkurven ($666,4$, $685,7$ und $686,5\text{ °C}$) in den Thermogrammen der DTA-Messungen.

4.6 Vergleich und Diskussion der Zellparameter der $A_{8+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ -Doppelsalze

Die Zellparameter aller Bestimmungen, ob aus Einkristallstrukturlösung ($\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$), Profilanpassung ($\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$, $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$) oder mit einer geringen Anzahl an Beugungsbildern (vgl. **Tabelle 4-18**) zeigen wie die Doppelsalze $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]^{[101]}$ und $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)^[100-101] in hierarchischer Strukturbeziehung zum Al_2Cu -Strukturtyp Werte einer pseudo tetragonal innenzentrierten Einheitszelle mit $a = c^*$ und $b, c = a^*$. Al_2Cu kristallisiert in der tetragonalen innenzentrierten Raumgruppe $I4/mcm$ (Nr.140) mit $a = 6,064 \text{ \AA}$ und $c = 4,874 \text{ \AA}$.^[102] Ein weiteres Merkmal eines Al_2Cu - bzw. C16-Strukturtyps neben einer tetragonal raumzentrierten Zelle, ist ein Wert von c/a im Bereich zwischen 0,74 und 0,89 (vgl. **Kapitel 2.3**, S. 26). Für Al_2Cu ergibt $c/a = 0,80$ und für die hier diskutierten und synthetisierten Doppelsalze Werte von a^*/c^* im Bereich von 0,78 bis 0,82, die damit alle in Übereinstimmung mit den zu Erwartenden sind.

Ein Vergleich der Volumina zeigt für alle jeweils ein größeres Volumen, eine Zunahme des Volumens der Doppelsalze im Vergleich mit der Summe der Volumina der Randverbindungen ($V(A_{8+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]) > 8x V(A_4\text{Ge}_9)/Z + 4x V(A_x\text{MO}_4)/Z$; $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{P}, \text{S}$). Des weiteren kann man für alle eine Volumenzunahme vom Kalium- zum Cäsium über das Rubidium-Doppelsalz beobachten. Dies deckt sich sehr gut mit den Erkenntnissen der literaturbekannten DS $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[100]}$, $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[100]}$ und $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[101]}$. Allerdings gibt es für die Zunahme innerhalb der jeweiligen Gruppen des PSE ($\text{V} \rightarrow \text{Nb} \rightarrow \text{Ta}, \text{Cr} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{W}$) bei Doppelsalzen mit Übergangsmetallen der Gruppe 5 jedoch Ausnahmen. Von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ zu $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ ist diese Zunahme innerhalb der Gruppe nicht zu beobachten. Ein Vergleich mit dem Volumen des literaturbekannten Doppelsalzes $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$, zeigt für dieses das kleinste Volumen dieser Reihe, welches aber nur wenig geringer als das von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ ist. Dies könnte daran liegen, dass es sich bei $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ um Werte aus einer Einkristall-Strukturlösung handelt und nicht wie im Falle der anderen DS um Werte aus Zellbestimmungsmessungen von wenigen Minuten an mehreren Einkristallen als Mittelwert bestimmt.

Die Volumina der Verbindungen $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]^*$, $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]^\bullet$, $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]^*$ und $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]^*$ können nicht direkt mit den anderen verglichen werden, da sie durch andere Messmethoden ermittelt wurden. Jedoch beim Vergleich insgesamt sieht man dass sie sich im selben Rahmen bewegen.

Tabelle 4-18. Übersicht über die Zellparameter der $A_{8+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ -Doppelsalze ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Re}, \text{P}, \text{S}$) (130 K) und die Volumina der korrespondierenden Zusammensetzung aus Einkristall- und Pulverdaten.

DS	$a^*, b^* / \text{Å}$	$c^* / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$	$8x V(A_4\text{Ge}_9)/Z + 4x V(A_x\text{MO}_4)/Z / \text{Å}^3$	Abweichung /%
K₁₁[Ge₉]₂[VO₄]	16,99	13,64	3939,88	3797,90	+3,7
K₁₁[Ge₉]₂[VO₄]*	17,023(3) 17,026(3)	13,647(2)	3955(1)	3797,90	+4,1
K₁₁[Ge₉]₂[NbO₄]	17,29	13,64	4077,59	3895,70	+4,6
Rb₁₁[Ge₉]₂[NbO₄]	17,49	14,05	4297,89	4243,77	+1,3
Cs₁₁[Ge₉]₂[NbO₄]	18,16	14,20	4681,04	4551,65	+2,8
K₁₁[Ge₉]₂[TaO₄]	17,34	13,74	4131,28	4008,63	+3,1
Rb₁₁[Ge₉]₂[TaO₄]	17,75	14,12	4449,68	4243,77	+4,8
Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄]*	17,8794(3) 17,8589(3)	14,3674(3)	4587,6(2)	4577,27	+2,3
K₁₀[Ge₉]₂[CrO₄]	17,10	13,60	3976,78	3726,99	+6,7
Rb₁₀[Ge₉]₂[CrO₄]	17,65	14,03	4371,65	4055,30	+7,8
Cs₁₀[Ge₉]₂[CrO₄]	18,05	14,16	4613,36	4370,11	+5,6
K₁₀[Ge₉]₂[MoO₄]	17,25	13,61	4049,83	3768,32	+7,4
Rb₁₀[Ge₉]₂[MoO₄]	17,45	13,95	4245,38	4105,58	+3,4
Cs₁₀[Ge₉]₂[MoO₄]	17,91	14,36	4606,23	4423,72	+4,1
K₉[Ge₉]₂[ReO₄]	17,10	13,43	3927,06	3668,83	+7,0
Rb₈K[Ge₉]₂[ReO₄]	17,63	13,96	4339,00	3949,16	+9,8
Cs₈K[Ge₉]₂[ReO₄]	17,97	14,27	4608,08	4185,36	+10,1
K₁₁[Ge₉]₂[PO₄]*	16,8551(5) 16,8824(5)	13,6127(3)	3873,5(2)	3797,89	+1,9
Rb₁₁[Ge₉]₂[PO₄]*	17,3367(3) 17,4280(3)	14,0326(3)	4239,8(2)	4149,00	+2,2
Rb₁₁[Ge₉]₂[PO₄]	17,34	14,03	4217,63	4149,00	+1,7
Cs₁₁[Ge₉]₂[PO₄]	17,91	14,31	4590,19	4478,86	+2,5
Rb₁₀[Ge₉]₂[SO₄]	17,15	14,07	4138,30	3970,22	+4,2
Cs₁₀[Ge₉]₂[SO₄]	17,86	14,32	4567,78	4274,02	+6,8

* Werte aus Profilanpassungen (vgl. **Kapitel 4.2.6**, S. 102, **Kapitel 4.5.6**, S. 174)

• Werte aus Einkristallstrukturlösung (vgl. **Kapitel 4.2.4**, S. 85)

Innerhalb der Gruppe 6 zeigt sich nur von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ zu $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ ($V(\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]) = 4049,83 \text{ Å}^3 > V(\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]) = 3976,78 \text{ Å}^3$) eine Zunahme des Volumens, für die Rubidium und Cäsium-Verbindungen wird das Volumen mit dem höheren Homologen der Gruppe kleiner ($V(\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]) = 4245,38 \text{ Å}^3 < V(\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]) = 4371,65 \text{ Å}^3$). Ein Vergleich mit den literaturbekannten

Doppelsalzen mit Wolframat, $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]^{[100]}$, $Rb_{10}[Ge_9]_2[WO_4]^{[100]}$ und $Cs_{10}[Ge_9]_2[WO_4]^{[101]}$, zeigt für diese das kleinste Volumen, deren Zellparameter überwiegend aus Einkristallstrukturlösungen und bei anderen Temperaturen bestimmt worden sind. Ein Vergleich der Volumina der Ds mit Sulfat- und Phosphat-anionen zeigt ein größeres Volumen der $A_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ -Doppelsalze gegenüber den $A_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ -Doppelsalzen ($V(Rb_{11}[Ge_9]_2[PO_4]) = 4217,63 \text{ \AA}^3 > V(Rb_{10}[Ge_9]_2[SO_4]) = 4138,30 \text{ \AA}^3$), wie es auch unter Berücksichtigung der längeren P-O-Bindungslängen der A_xMO_4 -Verbindungen (vgl. **Anhang, Tabelle 8-3**, S. 251) zu erwarten ist.

Alles in allem kann lässt sich ein Trend erkennen, was die Zu- oder Abnahme der Volumina der Doppelsalze hinsichtlich ihrer Metallpartner und deren Stelle im PSE betrifft.

4.7 Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse der Doppelsalz-Synthesen mit Clustern der Tetrele Silizium und Zinn

Durchgeführt wurden zudem Synthesen zu Doppelsalzen mit $[E_4]$ - oder $[E_9]$ -Clustern der Tetrele Silizium und Zinn und Alkalimetall-Wolframat, -Vanadat, -Tantalat, -Molybdat und -Phosphat.

4.7.1 Synthese

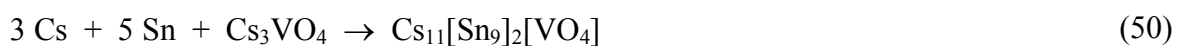
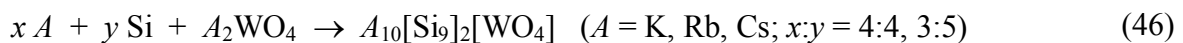
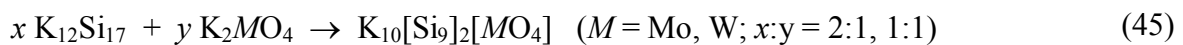
Für die Synthese der Doppelsalze mit Si-haltigen Clustern wurden entweder direkt die Alkalimetalle (K, Rb, Cs) und Silizium oder die Zintl-Phase $K_{12}Si_{17}$ herangezogen, da im System Alkalimetall Silizium keine 4:9-Phase bekannt ist. Das Verhältnis von Alkalimetall zu Silizium wurde entweder entsprechend dem Verhältnis von A zu Ge der Doppelsalze $A_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$) 8:18, 3:5 oder 4:4 entsprechend einem Doppelsalz mit Si_4 -Clustern gewählt. Für Synthesen zu Doppelsalzen mit $[Sn_9]$ -Clustern wurden entweder die A_4Sn_9 -Phasen ($A = K, Rb, Cs$) mit K_3VO_4 , Cs_3VO_4 und A_2WO_4 ($A = K, Rb, Cs$) im Verhältnis 2:1 bzw. 1:1 oder auch K_4Sn_9 mit K_2MoO_4 bzw. K_3PO_4 im Verhältnis 2:1 eingewogen. Eine andere Synthese erfolgte über die Einwaage von Alkalimetall und Zinn mit dem jeweiligen Salz (A_xMO_4) im Verhältnis 3:5:1 oder über Oxide (V_2O_5 , Ta_2O_5 ,

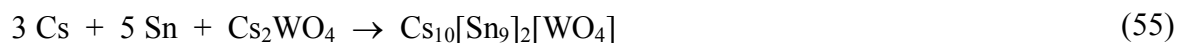
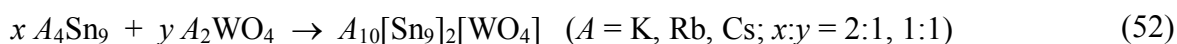
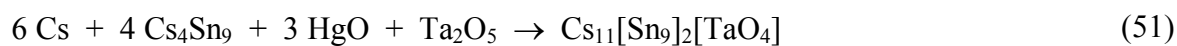
WO₃) mit HgO, Alkalimetall ($A = \text{K, Rb, Cs}$) und entsprechender Zintl-Phase ($A_4\text{Ge}_9$, $A = \text{K, Rb, Cs}$) in einem Verhältnis von 1:3:6:4 oder 1:1:2:2.

Für Synthesen Siliziumcluster-haltiger Doppelsalze lagen die Reaktionstemperaturen zwischen 700 und 1000 °C. Eine erste Reaktionstemperatur von 600 °C mit einer Reaktionszeit von 24 h wurde gewählt, wenn die Einwaage elementares Alkalimetall und Silizium miteinschloss, Einwaage von $A:\text{Si}:A_x\text{MO}_4$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) im Verhältnis 3:5:1. Erst nach diesem Schritt wurden diese Proben weiter auf eine Reaktionstemperatur zwischen 700 und 1000 °C aufgeheizt. Insgesamt wurden eher kürzere Reaktionszeiten zwischen 4 und 12 h, meistens eher von 8 h, verwendet. Die Temperaturen zum Tempern der Proben lagen zwischen 300 und 650 °C und zeitlich zwischen 100 und 120 h. Die Proben wurden entweder sehr langsam abgekühlt oder unter fließendem Wasser abgeschreckt.

Die Reaktionstemperaturen für die Synthesen zu Zinncluster-haltigen Doppelsalzen lagen in den ersten durchgeführten Reaktionen zwischen 900 und 1000 °C und wurden dann auf 750 °C gesenkt. Im Falle der Reaktion von elementarem Zinn und Alkalimetall wurde das Gemisch zunächst für 24 h auf 600 °C erhitzt. Für die anschließenden Reaktionsschritte wurden Reaktionszeiten zwischen 6 und 12 h gewählt. Temperschritte erfolgten bei Temperaturen von 600 bzw. 650 °C und Zeiten von meistens fünf Tagen. Auch bei diesen Proben wurde entweder eine langsame (30 °C/h) bis sehr langsam Abkühlrate (6 °C/h) gewählt oder unter fließendem Wasser die Proben noch im Ofenrohr befindend abgeschreckt.

Die Reaktionsschemata (RS) zeigen die durchgeführten Synthesen. Angegeben sind nur die stöchiometrischen Verhältnisse der Einwaagen nicht die der Produkte. Daher sind die Reaktionsgleichungen nicht ausgeglichen.





4.7.2 Röntgenographische Charakterisierung

Reaktionen von Alkalimetallen mit Si und A_2WO_4 ($\text{A} = \text{K, Rb, Cs}$) (RS (46)) sowie von $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ mit K_2WO_4 (RS (45)) führten bei hohen Temperaturen von 1000, 950 oder 900 °C zur Zersetzung der Edukte und lieferten elementare und binäre Phasen (Si, Si_2W , W bzw. Mo, MoSi_2). Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen von 700 °C wurden neben den binären Phasen Si, Si_2W , W, Mo und MoSi_2 , die binären Zintl-Phasen K_4Si_4 und $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ beobachtet.

Reaktionen von K_4Sn_9 mit K_2WO_4 , K_3VO_4 , K_2MoO_4 oder K_3PO_4 (RS (47), (52), (53) und (56)) bei 750 °C zeigten keine Umsetzungen. Nach der Synthese sind in den Röntgenpulverdiffraktogrammen nur die Reflexe der Edukte zu erkennen. Die Reaktionstemperatur wurde auf 750 °C gesenkt nachdem bei höheren Temperaturen meistens eine Zersetzung der Edukte zu Sn, W und Reaktionen zu Clathraten (K_8Sn_{25} (RS (47)), $\text{Rb}_8\text{Sn}_{44}$ (RS (48)), $\text{Cs}_8\text{Sn}_{44}$ (RS (49), (51)), $\text{Cs}_8\text{Sn}_{46}$ (RS (50)) stattfand.

4.7.3 DTA-Analyse der Reaktionen von $2 \text{ K}_4\text{Sn}_9$ mit K_2WO_4 und K_3VO_4

Für die Reaktionen von K_4Sn_9 mit K_2WO_4 und K_3VO_4 im Verhältnis 2:1 wurden DTA-Messungen (Thermogramme, **Abbildung 4-74 a** und **b**) durchgeführt.

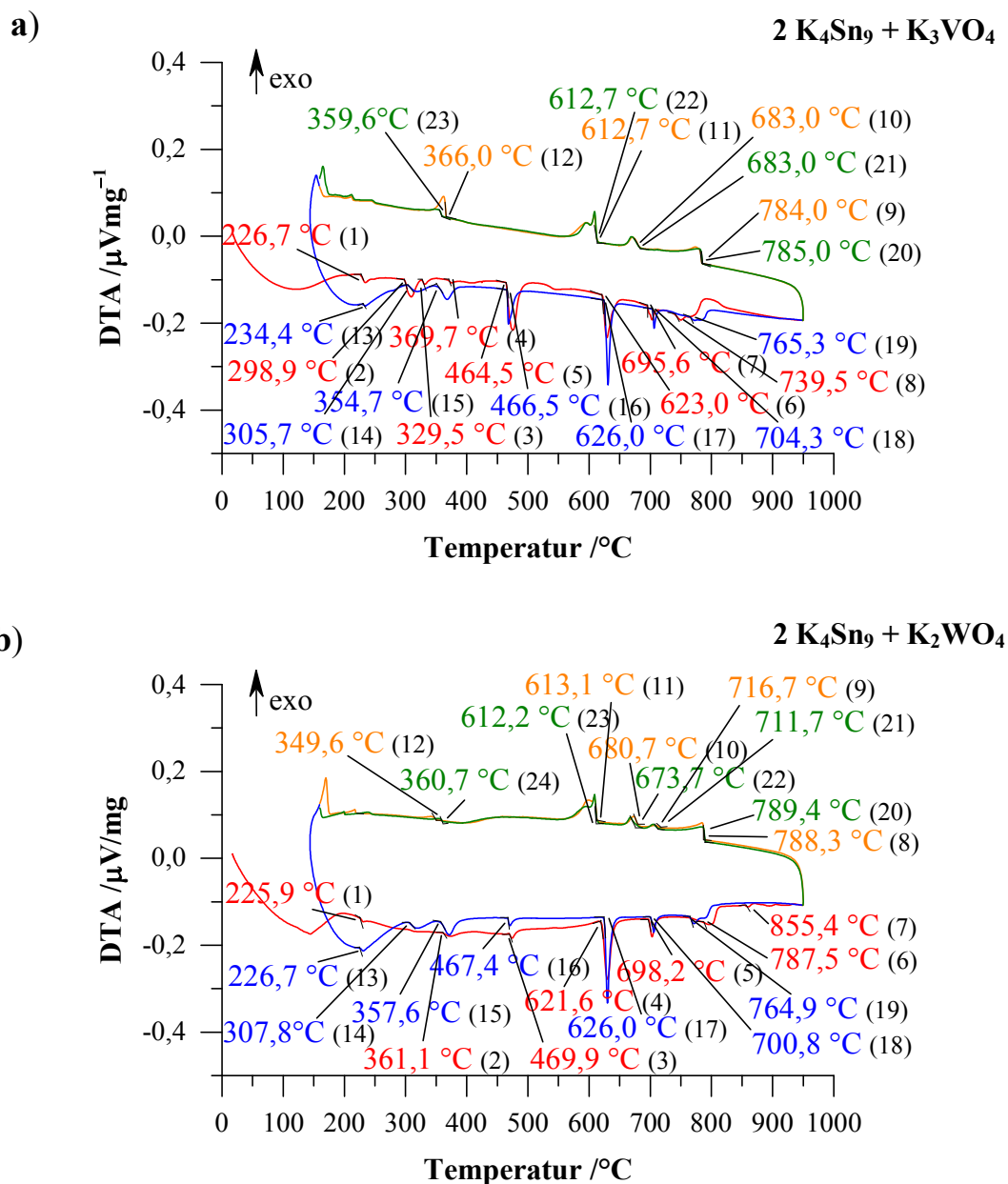


Abbildung 4-74. Thermogramme der Reaktionen von a) $2 \text{K}_4\text{Sn}_9$ mit K_3VO_4 (Rate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) und b) $2 \text{K}_4\text{Sn}_9$ mit K_2WO_4 (Rate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.

Die Thermogramme zeigen sehr viele Signale, von denen die meisten dem Edukte K_4Sn_9 (Kapitel 4.1.4, Abbildung 4-13 a, S. 63) zuzuordnen sind. Lediglich die bei $226,7$ (1), $329,5$ (3), $369,7$ (4), $739,5$ (8), $366,0$ (12), $234,4$ (13), und $359,6^{\circ}\text{C}$ (23) einsetzenden Signale (Thermogramm der Reaktion von $2 \text{K}_4\text{Sn}_9$ mit K_3VO_4 , Abbildung 4-74 a) sowie die bei $225,9$ (1), $361,1$ (2), $855,4$ (7), $349,6$ (12), $357,6$ (15) und $360,7^{\circ}\text{C}$ (24) einsetzenden Signale (Thermogramm der Reaktion von $2 \text{K}_4\text{Sn}_9$ mit K_2WO_4 , Abbildung 4-74 b) sind nicht K_4Sn_9 zuzuordnen. Bei diesen handelt es sich um den Schmelzpunkt von

Sn 231,91 °C^[1]: 226,7 (1) und 234,4 (13) in **a** und 225,9 (1) und 226,7 °C (13) in **b**, die Phasenumwandlung von K_2WO_4 ^[144-145] (monokline $\beta\text{-K}_2\text{MoO}_4$ -Strukturtyp \rightarrow orthorhombische Struktur) (**b**): 361,1 (2) und 357,6 °C (15), sowie um weitere Signale in **a**: 298,9 (2), 369,7 (4), 739,5 (8), 366,0 (12), und 359,6 °C (23), und **b**: 855,4 (7), 349,6 (12), und 360,7 °C (24).

K_2WO_4 besitzt eine Phasenumwandlungen bei 370 °C sowie eine weitere bei 435 °C (orthorhombische Struktur \rightarrow hexagonale $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4$ -Strukturtyp), die im entsprechenden Thermogramm der Reaktion von 2 K_4Sn_9 mit K_2WO_4 keinem Signal zuzuordnen ist.^[144-145]

Weitere Signale lassen sich nicht eindeutig zuordnen und sollten weiter untersucht werden. Es könnte sich eventuell um die Schmelzpunkte der sich bei der Reaktion bildenden Clathrate handelt. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme nach den DTA-Messungen zeigen die Reflexe von K_4Sn_9 und K_8Sn_{25} (**Abbildung 4-75**) bzw. K_4Sn_9 , Sn, W und $\text{K}_{7,4}\text{Sn}_{25}$ (**Abbildung 4-76**), für K_4Sn_9 die bereits bekannte Einheitszelle und nicht die bei der Edukt-Synthese erhaltene neue Modifikation (**Abbildung 4-11 a**). Die Phasenumwandlung, die für K_4Sn_9 beobachtet wurde, lässt sich auch bei den DTA-Messungen der Mischungen beobachten (bei ca. 625 °C). So zeigt eine thermische Analyse von $\text{Rb}_8\text{Sn}_{44}$ einen Schmelzpunkt bei ca. 475 °C.^[263] Thermische Analysen der sich bei der Reaktion bildenden Clathrate würden sicher weitere wichtige Kenntnisse in Bezug zur vorliegenden Auswertung beitragen.

DTA-Messungen der Mischungen von Rb_4Sn_9 mit Rb_2WO_4 oder Rb_3VO_4 bzw. Cs_4Sn_9 mit Cs_2WO_4 oder Cs_3VO_4 sollten ebenfalls durchgeführt werden um weitere Rückschlüsse über stattfindende Reaktionen zu erhalten. Nach *Corbett et al.*^[264] werden zu K_8Sn_{25} analoge binäre Rb und Cs-Verbindungen nicht gebildet.

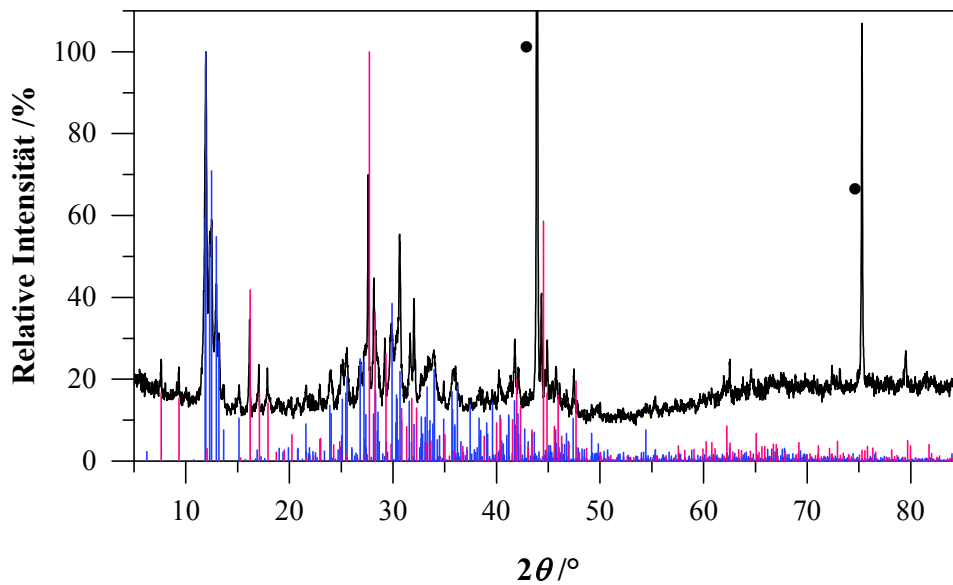


Abbildung 4-75. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung aus $2K_4Sn_9$ mit K_3VO_4 nach der DTA-Messung (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,5^\circ$, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_4Sn_9 (blau) und K_8Sn_{25} (als Model von $K_{7,4}Sn_{25}$ mit bekannten Zellparametern^[264], pink). Die mit einem "*" markierten Reflexe entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.

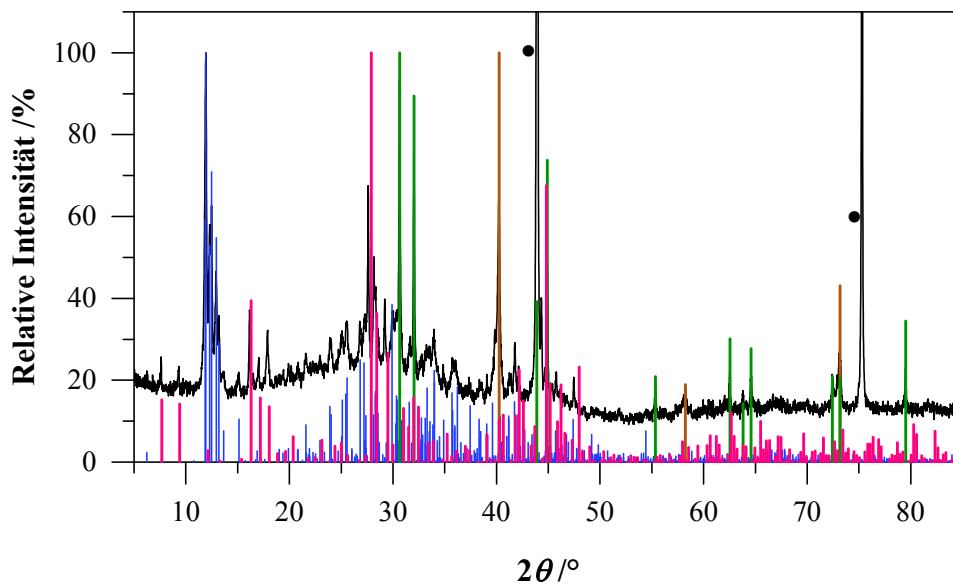


Abbildung 4-76. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung aus $2K_4Sn_9$ mit K_2WO_4 nach der DTA-Messung (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,5^\circ$, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_4Sn_9 (blau), $K_{7,4}Sn_{25}$ (pink), W (braun) und Sn (grün). Die mit einem "*" markierten Reflexe entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.

4.7.4 Abschließende Betrachtung und Ausblick

Bei den Reaktionen zu Doppelsalzen mit Zinnhaltigen-Clustern bilden sich unabhängig davon ob eine direkte Umsetzung der $A_4\text{Sn}_9$ -Zintl-Phasen mit $A_3\text{VO}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) (vgl. RS (47), (49)), oder eine Umsetzung über Einwaage der Oxide V_2O_5 bzw. Ta_2O_5 mit HgO als Sauerstofflieferant (vgl. RS (48), (51)), oder über eine Einwaage von elementarem Cäsium und Zinn mit Cs_3VO_4 (vgl. RS (50)), Clathrate (K_8Sn_{25} , $\text{Rb}_8\text{Sn}_{44}$, $\text{Cs}_8\text{Sn}_{44}$, $\text{Cs}_8\text{Sn}_{46}$). Auch thermische Analysen der Reaktionen von 2 K_4Sn_9 mit K_3VO_4 bzw. K_2WO_4 zeigen eine Reaktion zu Clathrathen (K_8Sn_{25} , $\text{K}_{7,4}\text{Sn}_{25}$).

Gebildet werden diese Clathrate durch eine Reaktion aus den Elementen bei Temperaturen von ca. 700°C ($\text{Rb}_8\text{Sn}_{43,96}$ ^[265], $\text{Rb}_8\text{Sn}_{44}$, $\text{Cs}_8\text{Sn}_{44}$ ^[263]) bis 1000°C ($\text{Cs}_8\text{Sn}_{44}$ ^[266], K_8Sn_{25} , $\text{K}_{7,4}\text{Sn}_{25}$ ^[264]). Clathrate kennzeichnen sich dadurch aus, dass ein Atom einen Käfig bildet, hier 20- und 24-atomige Käfige aus Zinn und ein anderes Atom, hier Alkalimetalle, sich in diese einlagert. Die 20-atomigen Käfige setzen sich aus Fünfecken zusammen und sind mit den 24-atomigen, die sich 12 Fünfecken und zwei Sechsecken zusammensetzen, über fünf Fünfecke miteinander verbunden und bilden dadurch die Struktur der Clathrate des Typ I aus. K_8Sn_{25} bzw. $\text{K}_{7,4}\text{Sn}_{25}$ enthalten ebenfalls Sn_{20} -Käfige die untereinander über drei Fünfecke miteinander verbunden sind.^[264] Die Alkalimetallatome befinden sich in den Mitten jedes dieser Käfige. Von besonderem Interesse sind Zinn-haltige Clathrate, da sie zur Anwendung als Thermoelektrika vielversprechend erscheinen. Unter den $A_8\text{Tt}_{46}$ Clathraten zeigen einige Zinn-haltige eine Besonderheit, denn ihre eigentliche Zusammensetzung ist $A_8\text{Sn}_{44}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).^[265] Die Bildung von Fehlstellen erweist sich bei den Zinn-haltigen Clathraten als energetisch günstiger und führt zu ihren halbleitenden und diamagnetischen Eigenschaften.^[265]

Genauer zu untersuchen wäre wieso sich die Clathrate ($\text{Rb}_8\text{Sn}_{44}$, $\text{Cs}_8\text{Sn}_{44}$, $\text{Cs}_8\text{Sn}_{46}$, K_8Sn_{25} , $\text{K}_{7,4}\text{Sn}_{25}$) gerade bei diesen Synthesen gebildet haben. Bei Reaktionstemperaturen von 750°C zeigte sich keine Reaktion, erst bei höheren Temperaturen erfolgte dann die Reaktion zu diesen Produkten.

Weitere Versuche zu Siliziumclusterhaltigen Doppelsalzen sollten nach Erkenntnis aus den bisherigen Synthesen bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Synthesen zu Zinnclusterhaltigen Doppelsalzen sollten eventuell nochmals mit längeren Reaktionszeiten und ebenfalls niedrigeren Temperaturen versucht werden.

Umsetzungen mit $A_4\text{Sn}_4$ -Phasen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) könnten eventuell erfolgreicher sein, da schon einige Doppelsalze mit Sn_4 -Cluster bekannt sind, z. B. $A_{12}[\text{Sn}_4]_2[\text{GeO}_4]^{[92]}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{Cs}_{20}[\text{Sn}_4]_2[\text{SiO}_4]_3^{[92]}$ oder auch $A_{23,6}[\text{Sn}_4][\text{SnO}_3]_{3,4}[\text{O}]_3^{[95]}$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$).

4.8 Beschreibung und Charakterisierung der Ergebnisse zu den Umsetzungen des Polyoxometallates $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ mit den binären Zintl-Phasen K_4E_9 ($E = \text{Ge}, \text{Sn}$)

Neben den zahlreichen Synthesen der $A_4\text{E}_9$, $A_4\text{E}_4$ oder auch $A_{12}\text{E}_{17}$ Zintl-Phasen mit Salzen der Zusammensetzung $A_x\text{MO}_y$ wurden auch Synthesen mit dem Polyoxometallat (POM) $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ durchgeführt. Aufgrund des bei dem eingesetzten POM vorliegenden größeren $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ -Clusters, im Gegensatz zum $[\text{E}_9]$ -Cluster von Ge und Sn (vgl. Radien die die Cluster einnehmen, **Kapitel 2.3**, S. 26 und **Kapitel 2.4.2**, S. 39), wird zusätzlich zu den Einwaage-Verhältnissen von K_4E_9 zu $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ von 2:1 und 1:1, auch 1:2 gewählt.

Die Reaktionstemperatur wurde aufgrund der von *Haber et al.*^[267] beschriebenen Stabilität von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ bis ca. 820 °C, bei 700 °C gewählt. Ab 820 °C wird eine Zersetzung des Salzes angenommen, durch die sich vermutlich durch Umgruppierung der Bronzetypp der Form PW_8O_{26} bildet.^[267-268] $\text{PW}_{12}\text{O}_{26}$ als Phosphat-Wolfram-Bronze, weist ein schachbrettartiges Netzwerk eckenverknüpfter Oktaeder ähnlich dem in ReO_3 auf, in denen WO_6 -Oktaeder durch PO_4 -Tetraeder ersetzt und über diese miteinander verknüpft sind. Im Gegensatz zur Literatur zeigt eine DTA-Analyse des Eduktes jedoch eine tiefere Zersetzungstemperatur bei ca. 572,0 °C (**Kapitel 5.3.3**, **Abbildung 5-4 a**, S. 225) an. Weitere Nachforschungen der zu diesem Thema vorhandenen Literatur lieferten Kenntnisse dazu, dass sich $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ doch bereits bei 592 °C zersetzen könnte.^[269] Jedoch sollte die Reaktionstemperatur auch nicht zu tief gewählt werden, da die Umsetzungen zu den bereits bekannten Doppelsalzen bei Temperaturen von 800 °C und höher stattfanden. Daher wurde bei den ersten Synthesen eine Reaktionstemperatur von zunächst 700 °C bei einer Reaktionszeit von 24 h gewählt. In den ersten Versuchen bei 700 °C zeigte sich jedoch bereits eine Zersetzung der eingesetzten Edukte zu Germanium und Wolframbronzen sowie zu weiteren Nebenphasen (Röntgen-Pulverdiffraktogramme, **Anhang**, **Abbildung 8-39 a, b** und **c**, S. 291). Um diese Zersetzung zu vermeiden wurde die Temperatur reduziert. Weitere Umsetzungen erfolgten bei einer Reaktionstemperatur

von 550 °C, unterhalb der Zersetzungstemperatur von $K_3PW_{12}O_{40}$ (572,0°C). Zum Erhalt einer größeren Kontaktfläche während der Reaktion, wurden bei diesen Reaktionen Tabletten gepresst. Hier wurden als Hauptphasen ebenfalls Ge und Wolframbronzen K_xWO_3 ($x = 0,26, 0,37, 0,475$) beobachtet (Röntgen-Pulverdiffraktogramme, **Anhang, Abbildung 8-40 a, b und c**, S. 292).

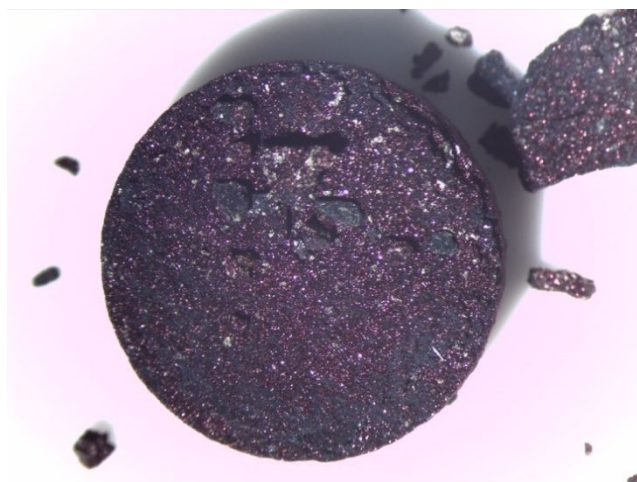


Abbildung 4-77. Lichtmikroskopische Aufnahme der Tablette nach der Reaktion von K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ bei 550 °C in einer Nb-Ampulle.

Eine lichtmikroskopische Aufnahme der gepressten Tablette nach erfolgter Reaktion von K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ in einer 1:1-Mischung beider Edukte bei 550 °C in einer Nb-Ampulle zeigt **Abbildung 4-77**. Die Tabletten der anderen beiden Mischungen (1:2 und 2:1) sahen ähnlich aus und enthielten ebenfalls jeweils glänzende violette Anteile (Wolframbronzen, K_xWO_3) und matte dunkelgraue Stellen (Germanium), die unter dem Lichtmikroskop zu erkennen waren (vgl. Röntgenpulverdiffraktogramme der Reaktionen, **Anhang, Abbildung 8-40**, S. 292). Gebildet wurden bei diesen Reaktionen die Wolframbronzen $K_{0,26}WO_3$, $K_{0,37}WO_3$ und $K_{0,475}WO_3$, sowie Ge und W.

Die meisten Produktgemische aller durchgeführten Umsetzungen zeigten bei Ansicht mit bloßem Auge eine blaue Färbung. Bei diesen handelt es sich um Wolframbronzen K_xWO_3 unterschiedlicher Zusammensetzung. Wolframbronzen mit einem Anteil von x zwischen 0,2 und 0,4 sind blau gefärbt. Mit größer werdendem Anteil an x geht die Färbung hin zu violett ($x \approx 6$).^[270] Die Farben der Wolframbronzen sind ihr charakteristischstes Merkmal. Daher finden sie auch Anwendung als Pigmente.^[271]

Eine DTA-Analyse der Reaktion von K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ zeigt durch ein exothermes Signal im Thermogramm (**Abbildung 4-78**), eine mögliche Zersetzung unterhalb von

500 °C. Die Anfangstemperatur dieses Signales (480,1 °C) liegt niedriger als die durch Messung ermittelte Zersetzungstemperatur des Eduktes $K_3PW_{12}O_{40}$, die bei 572,0 °C einsetzt. Eine Auswertung des Röntgen-Pulverdiffraktogramms (**Abbildung 4-79**) zeigt die Produkte Ge und $K_{0,26}WO_3$, weitere Phasen konnten nicht zugeordnet werden.

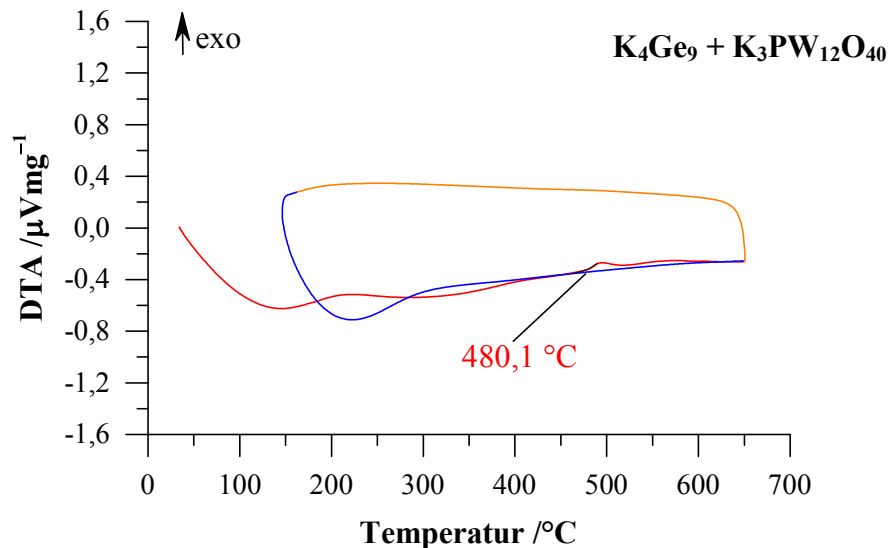


Abbildung 4-78. Thermogramm der Reaktion von K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ (Rate: 10 °C/min). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebene Temperatur entspricht dem Onset-Wert.

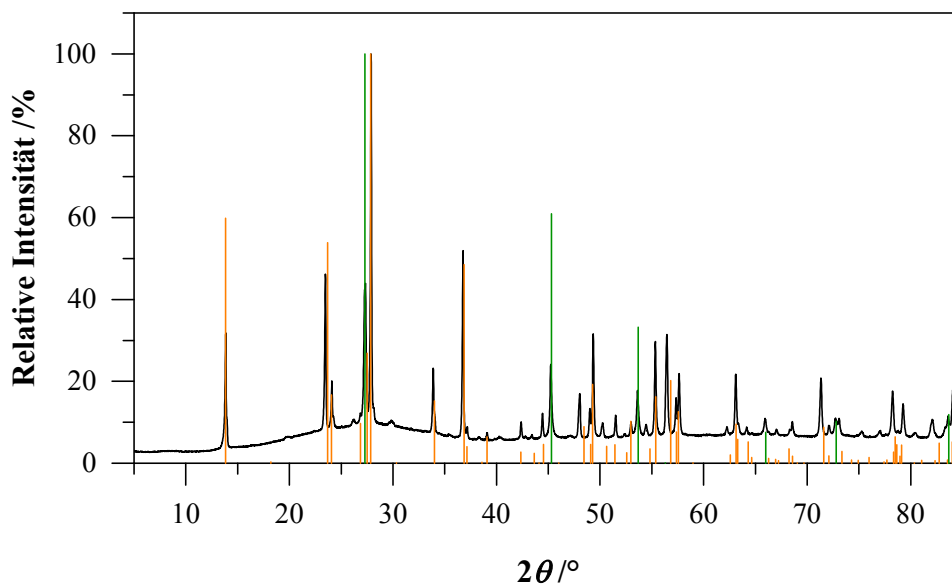


Abbildung 4-79. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ nach der DTA-Messung im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $K_{0,26}WO_3$ (orange) und Ge (grün).

Aus den bisherigen Ergebnissen folgernd wurde eine Reaktionstemperatur von 400 °C für weitere Umsetzungen gewählt. Auch hier wurden aufgrund der doch sehr niedrigen Temperatur Tabletten gepresst.

Bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C und einer Reaktionszeit von 672 h (**Kapitel 5.3.4, Tabelle 5-9**, S. 228) wurden als Produkte nicht umgesetztes Edukt ($\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), Ge, $\text{K}_{0,25}\text{WO}_3$ (zum Teil nur als Nebenphase) und eine weitere nicht zuzuordnende Phase (in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen mit Pfeilen markiert) erhalten. Mit Reflexen bei niedrigen 2θ -Werten ist dies ein Hinweis auf eine große Zelle, eventuell auf eine Zelle mit beiden Clustern. Diese sind bei einer Probenzusammensetzung von 1:1 und 1:2 von K_4Ge_9 zu $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ zu erkennen (**Abbildung 4-80** und **Abbildung 4-81**). Die Produktgemische hatten hier auch überwiegend eine blaue Färbung, ausgenommen die Reaktion aus einem Teil K_4Ge_9 mit einem Teil $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, dessen Produkt dunkelgrau ist. Eine Reaktionszeit von 672 h könnte eventuell zu kurz gewählt sein, nachdem das Edukt $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ zum Teil die Hauptphase in den Röntgen-Pulverdiffraktogrammen (**Abbildung 4-80** und **Abbildung 4-81**) ist. Lediglich eine Einwaage mit Überschuss K_4Ge_9 (K_4Ge_9 zu $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} = 2:1$) zeigte keine Reflexe der Edukte mehr sondern hauptsächlich Ge (**Anhang, Abbildung 8-41**, S. 293).

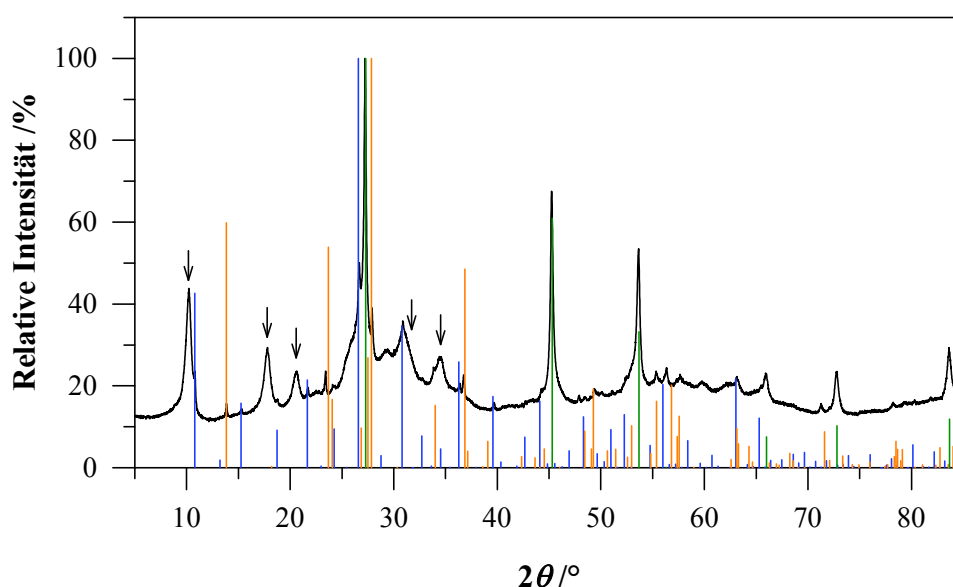


Abbildung 4-80. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von K_4Ge_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ bei 400 °C in Quarzampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Die Reflexe markiert mit ↓ gehören zu einer unbekannt Phase. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (blau), $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ (orange) und Ge (grün).

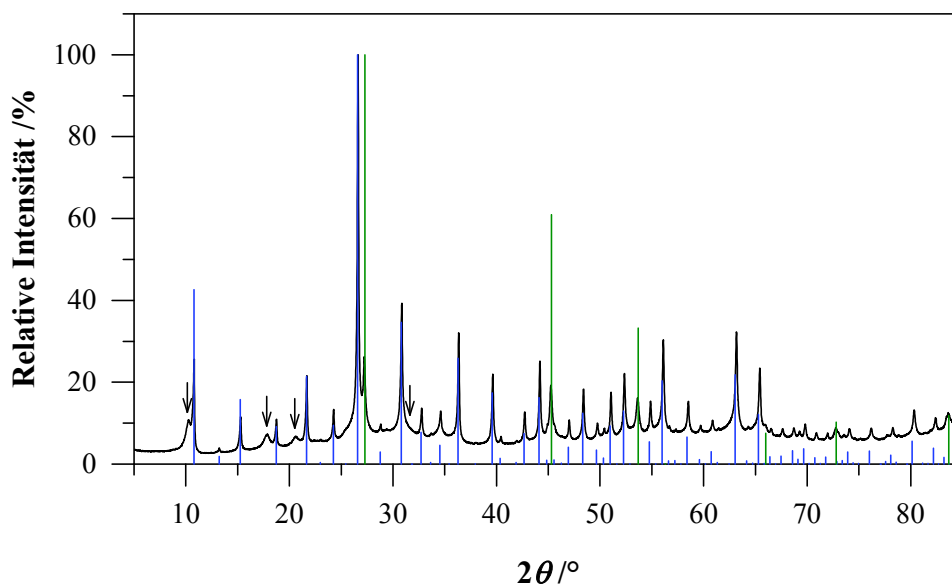


Abbildung 4-81. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von K_4Ge_9 mit $2K_3PW_{12}O_{40}$ bei $400^\circ C$ in Quarzampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Die Reflexe markiert mit ↓ gehören zu einer unbekannt Phase. Zum Vergleich dienen die Strichdiffraktogramme von $K_3PW_{12}O_{40}$ (blau) und Ge (grün).

Vom erhaltenen Produktgemisch der Reaktion aus einem Teil K_4Ge_9 mit zwei Teilen $K_3PW_{12}O_{40}$ (**Abbildung 4-81**) wurde eine DTA-Messung durchgeführt. Dazu wurden 93 mg des Gemisches eingewogen und die Messung bis $900^\circ C$ wie in **Kapitel 5.2.4** (S. 211) beschrieben durchgeführt. Diese Probe zeigt im Thermogramm (**Abbildung 4-82**) ein bei $540,9^\circ C$ einsetzendes endothermes Signal. Damit liegt es etwas unterhalb von $572,0^\circ C$, dem Signal der DTA-Messung von $K_3PW_{12}O_{40}$ (**Kapitel 5.3.3, Abbildung 5-4 a**, S. 225), dennoch könnte es sich dabei um die Zersetzung von $K_3PW_{12}O_{40}$ handeln. Ein nach der Messung aufgenommenes Röntgen-Pulverdiffraktogramm (**Abbildung 4-83**) zeigt die Reflexe von $K_{0,26}WO_3$, Ge und W sowie andere nicht zuzuordnende Reflexe als die der unbekannt Phase direkt nach der Reaktion aus K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ (**Abbildung 4-80**) oder K_4Ge_9 mit $2K_3PW_{12}O_{40}$ (**Abbildung 4-81**).

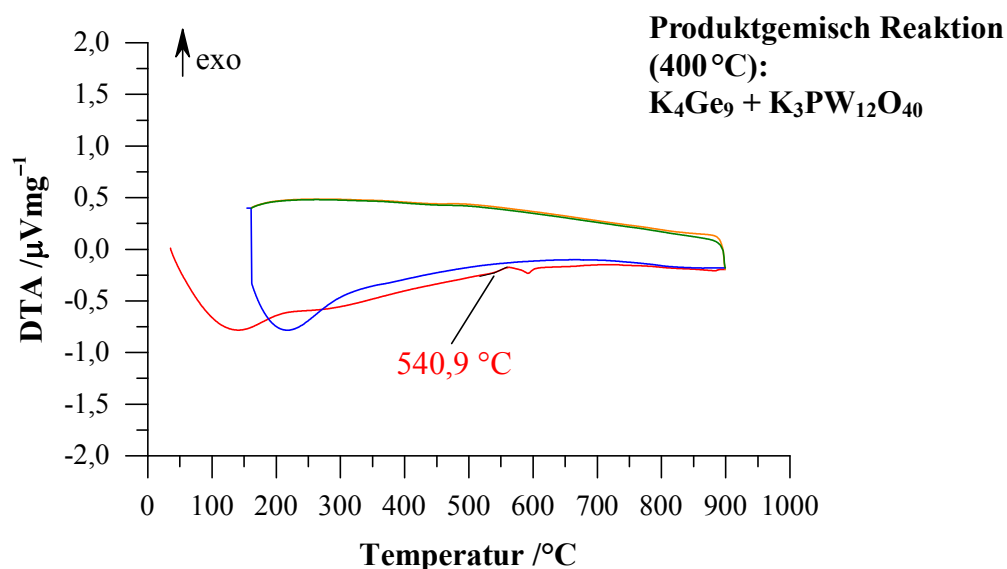


Abbildung 4-82. Thermogramm vom Produktgemisch der Reaktion von K₄Ge₉ mit K₃PW₁₂O₄₀ bei 400 °C (Rate: 10 °C/min). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebene Temperatur entspricht dem Onset-Wert.

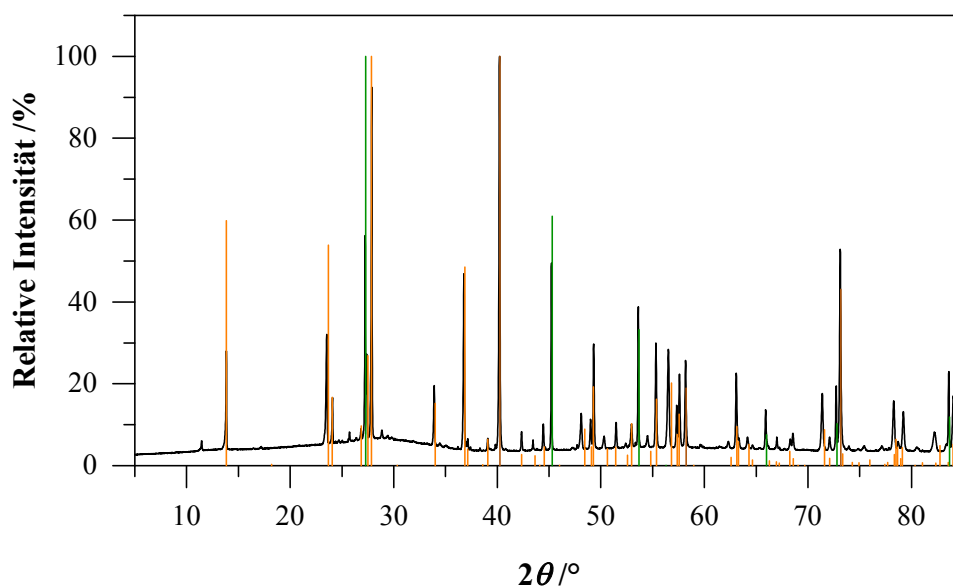


Abbildung 4-83. Röntgen-Pulverdiffraktogramm vom Produktgemisch der Reaktion von K₄Ge₉ mit K₃PW₁₂O₄₀ bei 400 °C in Quarzampullen nach der DTA-Messung im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen die Strichdiffraktogramme von K_{0,26}WO₃ (orange), Ge (grün) und W (braun).

Ausgehend davon wird das Produktgemisch der Reaktion von K₄Ge₉ mit K₃PW₁₂O₄₀ bei 400 °C weiter bei einer Temperatur von 500 °C über 12 h in einer Nb-Ampulle umgesetzt. Daraus wurden als Produkte Ge, W und K_{0,26}WO₃ erhalten (**Abbildung 4-84**). Die Reflexe der unbekannt Phase (vgl. **Abbildung 4-80**) sind nach dieser weiteren Umsetzung nicht mehr zu erkennen. Dafür können Reflexe einer anderen unbekannt Phase, vergleichbar

mit den nach der DTA-Messung beobachtbaren Reflexen, die nicht zuzuordnen waren (vgl. **Abbildung 4-83**) ausgemacht werden.

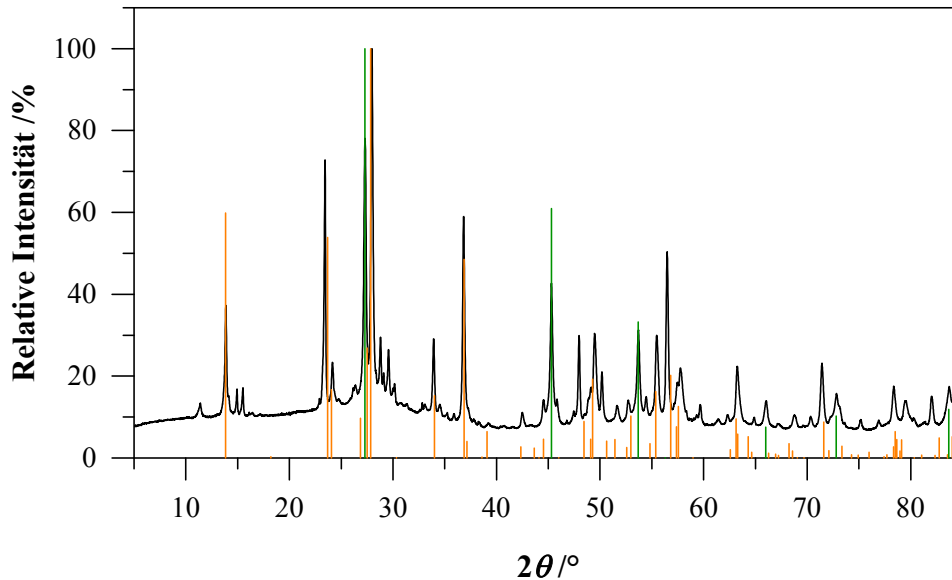
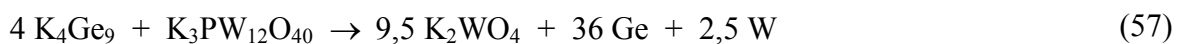


Abbildung 4-84. Röntgen-Pulverdiffraktogramm von K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ in der zweiten Umsetzung bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Nb-Ampulle im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen die Strichdiffraktogramme von $K_{0,26}WO_3$ (orange) und Ge (grün).

Eine Begutachtung der Probe unter dem Lichtmikroskop vor (Reaktion bei $400\text{ }^\circ\text{C}$) und nach der zweiten Umsetzung (Reaktion bei $500\text{ }^\circ\text{C}$) zeigte keine geeigneten Kristalle für eine röntgenographische Untersuchung.

Zusätzlich wurde eine Umsetzung aus vier Teilen K_4Ge_9 mit einem Teil $K_3PW_{12}O_{40}$ gewählt, diese zeigte eine vollständige Redoxreaktion zu den Produkten K_2WO_4 , Ge und W (Reaktionsschema (57) und **Abbildung 4-85**).



Beim Aufstellen einer Reaktionsgleichung (RS (57)) für die dabei ablaufende Reaktion zeigt sich, dass noch Phosphor und Sauerstoff übrig bleiben. Neben der nicht kompletten Reaktionsgleichung sind im Röntgen-Pulverdiffraktogramm Reflexe enthalten, die nicht zugeordnet werden konnten, markiert mit einem senkrechten Strich (**Abbildung 4-85**).

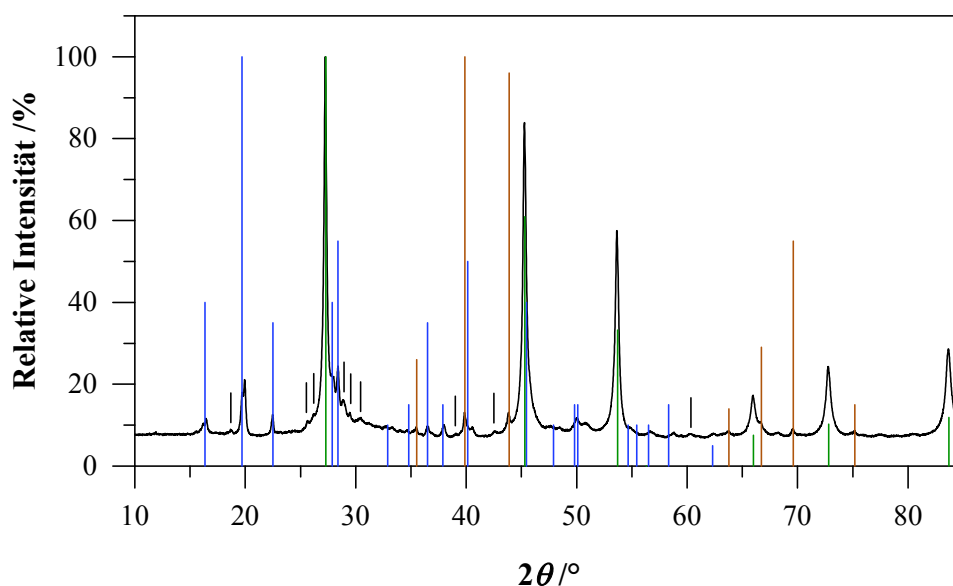


Abbildung 4-85. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $4\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ bei 400°C im Bereich von $2\theta = 10 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen die Strichdiffraktogramme von K_2WO_4 (blau), Ge (grün) und W (braun). Die Reflexe markiert mit | gehören zu nicht zuzuordnenden Phasen.

Es wurden neben Versuchen mit der Zintl Phase K_4Ge_9 auch mit K_4Sn_9 Reaktionen durchgeführt. Die Einwaage-Verhältnisse von 1:1, 2:1 und 1:2 von Zintl-Phase zu $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ wurden auch für diese Reaktionen gewählt. Die Synthesen bei 500°C wurden in Nb-Ampullen durchgeführt. Erhalten wurden hier als Hauptphasen Sn und Wolframbronzen (Röntgen-Pulverdiffraktogramme, **Anhang, Abbildung 8-42 a, b und c**, S. 294). Nach diesen Synthesen ist noch das Edukt $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in den Proben mit Überschuss an $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{K}_4\text{Sn}_9:\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} = 1:2$) oder gleicher Einwaage beider Edukte ($\text{K}_4\text{Sn}_9:\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} = 1:1$) enthalten (vgl. Röntgen-Pulverdiffraktogramme, **Anhang, Abbildung 8-42 a und c**, S. 294). Bei einer höheren Einwaage an K_4Sn_9 ($\text{K}_4\text{Sn}_9:\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} = 2:1$) ist davon nichts mehr zu erkennen (vgl. Röntgen-Pulverdiffraktogramm, **Anhang, Abbildung 8-42 b**, S. 294).

Eine DTA-Messung der Reaktion von K_4Sn_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Thermogramm, **Abbildung 4-86**) zeigt zum einen bei $241,7^\circ\text{C}$ (1) und $244,6^\circ\text{C}$ (3) einsetzende endotherme Signale, die dem Schmelzpunkt von Zinn ($231,91^\circ\text{C}^{[1]}$) zuzuordnen sind, und zum anderen ein bei $476,2^\circ\text{C}$ (2) einsetzendes schwaches exothermes Signal. Vermutlich handelt es sich beim exothermen Signal wie bei der DTA-Messung von K_4Ge_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ um eine Zersetzung. Ein nach der DTA-Messung aufgenommenes Röntgen-Pulver-diffraktogramm

(Abbildung 5-98) zeigt die Reflexe von $K_{0,26}WO_3$ und Sn sowie Reflexe von einer oder mehreren nicht zuzuordnenden Nebenphasen.

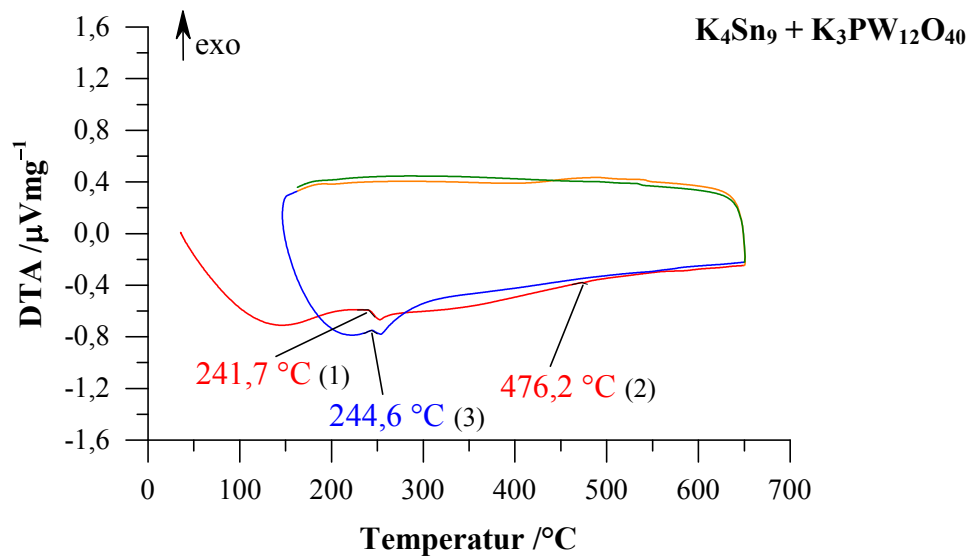


Abbildung 4-86. Thermogramm der Reaktion von K_4Sn_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ (Rate: 10 $^{\circ}C/min$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.

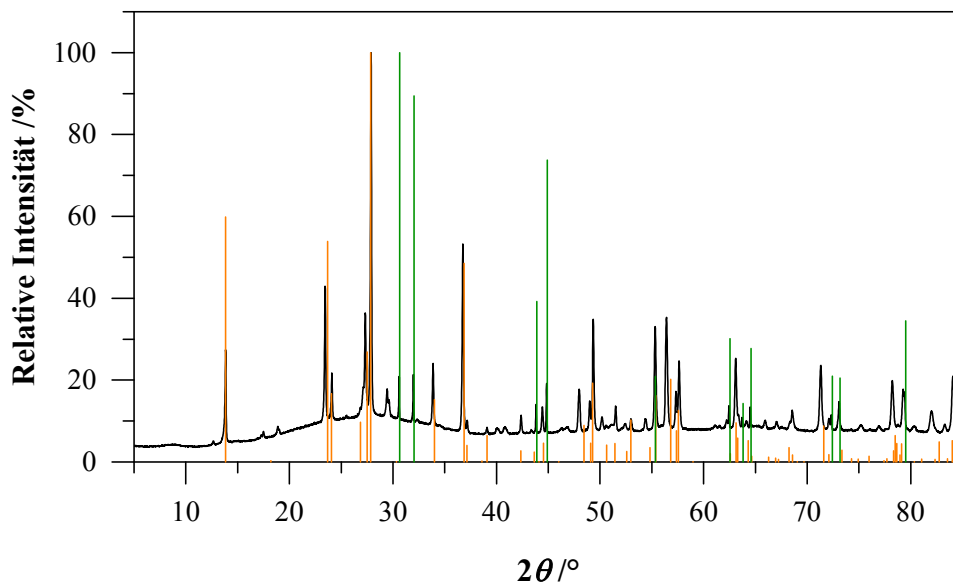


Abbildung 4-87. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von K_4Sn_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ nach der DTA-Messung im Bereich von $2\theta = 5 - 85^{\circ}$. Zum Vergleich dienen die Strichdiffratogramme von $K_{0,26}WO_3$ (orange) und Sn (grün).

Als weitere Nebenphasen könnten Oxide wie GeO_2 , WO_3 oder SnO_2 , ebenso wie andere binäre Phasen erhalten worden sein. Diese waren jedoch aufgrund der Vielzahl an sich teilweise überlagernder Reflexe nicht zuzuordnen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass überwiegend eine Zersetzung des Polyoxometallates $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ stattfand. Gebildet wurden Wolframbronzen, die aus allseitig eckenverknüpften WO_6 -Oktaedern aufgebaut sind.^[1, 271] Damit bedarf die Synthese eines möglichen Doppelsalzes mit $[\text{E}_9]$ -Clustern ($E = \text{Ge}, \text{Sn}$) der Zintl-Phasen K_4Ge_9 oder K_4Sn_9 mit dem Keggin-Cluster, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, weiterer Untersuchungen. Ein Problem dürfte die gewählte niedrige Reaktionstemperatur der Reaktionen sein, die durch Erhöhen der Reaktionszeit und der besseren Kontaktierung der Edukte mittels Pressen zu Tabletten weiter modifiziert werden sollte. Reaktionen mit dem Polyoxometallat $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ wurden nicht durchgeführt, da es eine geringere Stabilität (Signal im Thermogramm: $555,5^\circ\text{C}$, **Abbildung 5-4 b**, S. 225) im Vergleich zu $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Signal im Thermogramm: $572,0^\circ\text{C}$, **Abbildung 5-4 a**, S. 225) zeigt und eine noch niedrigere Reaktionstemperatur erfordern würde.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitsmethoden

5.1.1 Arbeiten unter Schutzgas

Aufgrund der Luft- und Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten Verbindungen und der erhaltenen Produkte wird unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Präparative Arbeiten finden in Handschuhkästen (Mbraun 20G, *M. Braun Inertgas Systeme GmbH*) unter Argon-Atmosphäre (4.8, *Westfalen AG*, 99,998 Vol.%) mit Wasser- und Sauerstoffgehalten unter 1 ppm statt.

5.1.2 Ampullen-Präparation

Die Synthesen wurden überwiegend als Festkörperreaktionen in Niob- oder Tantal-Ampullen durchgeführt. Zur Herstellung werden je nach Ansatz 4 - 6 cm lange Stücke eines Nb- bzw. Ta-Rohres (Durchmesser 10 mm; Wandstärke 0,5 mm) mit einem Rohrschneider abgetrennt und beidseitig entgratet. Für den unteren Verschluss der Ampullen werden passende Ampullenböden verwendet, die vom Zentralbereich Feinmechanik des Chemie Departments der TU München aus Nb- bzw. Ta-Blech (Dicke 0,5 mm) ausgestanzt werden. In einem nachfolgenden Schritt werden die Ampullen mit einem Lichtbogenofen (Wolfram Elektrode, *Edmund Bühler, Johanna Otto GmbH* Schweißgerät: *Lorch, Handy S200*, Modifizierung des Arbeitskreises) im Handschuhkasten mit dem gestanzten Boden verschweißt. Danach werden die Ampullen mit verdünnter Salpetersäure, destilliertem Wasser und Aceton gewaschen und bei jedem Schritt für 30 min im Ultraschallbad behandelt. Vor der Verwendung werden sie über Nacht im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet und anschließend dort gelagert. Nach Befüllen der Ampullen werden diese mit einer Rohrzanze oben zugeklemmt und mit Hilfe des Lichtbogenofens zugeschweißt. Zum Fluten der Schweißanlage wird Argon (4.8, *Westfalen*

AG, 99,998 Vol.%) verwendet. Die Ampulle wird dabei in einem mit Wasser gekühlten Verbindungsstück befestigt.

Neben Metallampullen aus Ta und Nb wurden bei den Untersuchungen der Polyoxometallate und deren Umsetzungen mit Zintl-Phasen Quarzampullen (Durchmesser 10,0 mm, Wandstärke 1,0 mm) verwendet. Für Arbeiten mit Quarz wird ein Knallgasbrenner (Sauerstoff 5.0, Wasserstoff 3.0, *Westfalen AG*, technisch) benötigt. Bei der Präparation der Quarzampullen werden zuerst 1 m Rohre mittels Rohrschneider halbiert und 15 bis 20 cm lange Stücke mit einem Knallgasbrenner vorbereitet. Die Reinigung erfolgt mit einer Kaliumhydroxid-Lösung in Isopropanol, danach mit entionisiertem Wasser und Aceton. Vor der Verwendung werden sie im Trockenschrank bei 120 °C gelagert. Nach Befüllen der Ampullen werden diese mittels eines Übergangsstücks an einer Schlenklinie angeschlossen. Nach dreimaligem wechselweisem Evakuieren und Fluten mit Argon werden die Quarzampullen im Vakuum abgeschmolzen und ca. 30 s bei rußender Flamme an der Abschmelzstelle getempert. Die Reaktionen in Quarzampullen finden in Muffelöfen statt.

5.1.3 Synthesen in Rohr- und Muffelöfen

Die Reaktionen erfolgen in Rohr- (Loba-1200-40-600, *HTM Reetz GmbH*, Berlin; Maximaltemperatur 1100 °C; Typ-K-Thermoelement, Innendurchmesser 45 mm, Länge 300 mm) oder Muffelöfen (*Nabertherm*, Maximaltemperatur: 1100 °C; Typ-K-Thermoelement).

Die Temperaturprofile der Synthesen in den Rohröfen werden mittels Temperaturregler der Firma *Eurotherm Deutschland GmbH* gesteuert. Als Reaktionsrohr dient ein ca. 70 cm langes Quarzrohr mit einem 30 cm langen oben offenen Innenrohr aus Quarz und NS45 Kern. Über eine Schliffkappe mit Hahn wird dieses mit Hilfe einer Schlenklinie vor dem Platzieren im Rohrofen dreimal evakuiert und mit Argon (4.8, *Westfalen AG*, 99,998 Vol.%) gespült. Im evakuierten Zustand wird das mit den Proben bestückte Reaktionsrohr mittig im vertikal ausgerichteten Rohrofen platziert. Reaktionen finden in evakuierten Quarzrohren statt, um eine Oxidation der Ampullen und eine Gasausbreitung mit steigendem Druck zu verhindern. Die Rohröfen verfügen über eine konstante Heizzone von 20 cm Länge, sind jedoch nicht mit einer aktiven Kühlung ausgestattet. Die eingestellten Temperaturen wurden mittels eines externen Thermoelements überprüft.

Die Steuerung der Synthesen im Muffelofen erfolgt über einen P330 Controller. Für Synthesen im Muffelofen werden Quarzampullen verwendet. Diese stehen während der Reaktion in einem Schutzmantel, aus Quarzglas oder Keramik, und Steinwolle.

Es werden jeweils mehrere Ampullen, auch verschiedener Zusammensetzungen zusammen in einem Rohr- oder Muffelofen erhitzt. So ergeben sich teils gleiche Temperaturprogramme für die in **Kapitel 5.3** (S. 214) beschriebenen Ansätze.

5.1.4 Verwendete Chemikalien

Die **Tabelle 5-1** zeigt eine Zusammenstellung aller in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, deren Hersteller und Reinheitsgrad. Kalium wird als unter Schutzflüssigkeit (Parafinöl) eingelegte Würfel bezogen. Vor der Verwendung wird das Öl zunächst durch mehrmaliges Waschen mit Petrolether entfernt, grob die Oxidschicht mit einem Messer entfernt und die Kalium-Würfel in ein Schlenkrohr überführt. Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit Argon wird so an einer Vakuumlinie der restliche Ether entfernt. Nach Überführen in den Handschuhkasten und Entfernen der restlichen Oxidschicht steht Kalium für Synthesen zur Verfügung. Alle Chemikalien werden zur weiteren Verwendung im Handschuhkasten gelagert. Mit Alkalimetall kontaminierte Abfälle und Spatel werden nach dem Ausschleusen aus dem Handschuhkasten zum Abreagieren mit Wasser übergossen, damit sie sich an Luft nicht entzünden. Die Entsorgung der HgO- /Hg- enthaltenden Rückstände und Labormaterialien erfolgt gesondert in den dafür vorgesehenen Behältern.

Tabelle 5-1. In der vorliegenden Arbeit verwendete Chemikalien.

Verbindung	Summenformel	Form	Hersteller	Reinheit /%
Cäsium	Cs	Ampulle	ABCR	99,98
Cäsiumchlorid	CsCl	Pulver	Alfa Aesar	99,9
Cäsiumchromat	Cs ₂ CrO ₄	Pulver	Alfa Aesar	99,9
Cäsiumsulfat	Cs ₂ SO ₄	Pulver	Alfa Aesar	99,997
Cäsium-orthovanadat	Cs ₃ VO ₄	Pulver	Alfa Aesar	99,9
Cäsiumwolframat	Cs ₂ WO ₄	Pulver	Alfa Aesar	99,9
Diamant	C	synthetisch, < 1 mm	Alfa Aesar	99,9
Germanium	Ge	Stücke < 3 cm	Evochem	99,999
Germaniumoxid	GeO ₂	Pulver	ChemPur	99,999
Kalium	K	Würfel unter Schutzflüssigkeit	MERCK	≥ 98
Kaliumchlorid	KCl	Pulver	AppliChem	99,5
Kaliumchromat	K ₂ CrO ₄	Pulver	Alfa Aesar	99,0
Kaliummolybdat	K ₂ MoO ₄	Pulver	Alfa Aesar	99,9
Kaliumorthovanadat	K ₃ VO ₄	Pulver	Alfa Aesar	99,9
Kaliumphosphat	K ₃ PO ₄	Pulver	Sigma Aldrich	98
Kaliumperhenat	KReO ₄	Pulver	ABCR	99,9
Kaliumsulfat	K ₂ SO ₄	Pulver	Alfa Aesar	99,99
Kaliumtantalat	KTaO ₃	Pulver	Alfa Aesar	99,998
Kaliumwolframat	K ₂ WO ₄	Pulver	Alfa Aesar	99,9
Manganoxid	MnO	Pulver	Alfa Aesar	99,99
Mangandioxid	MnO ₂	Pulver	Alfa Aesar	99,9
Molybdänoxid	MoO ₃	Pulver	Sigma Aldrich	99,5+
Nioboxid	Nb ₂ O ₅	Pulver	ChemPur	99,9
Phosphoroxid	P ₂ O ₅	Pulver	Carl Roth	98,5
Quecksilberoxid	HgO	Pulver	Alfa Aesar	99,0
Rubidium	Rb	Ampulle	unbekannt	99
Rubidiumchromat	Rb ₂ CrO ₄	Pulver	Sigma Aldrich	99,8
Rubidium-molybdänoxid	Rb ₂ MoO ₄	Pulver	Alfa Aesar	99,5
Rubidiumsulfat	Rb ₂ SO ₄	Pulver	Alfa Aesar	99,8
Rubidiumwolframat	Rb ₂ WO ₄	Pulver	ChemPur	99,9
Silicium	Si	Stücke < 10 mm	ChemPur	99,99
Tantal(V)oxid	Ta ₂ O ₅	Pulver	Alfa Aesar	99
Titanoxid	TiO ₂	Pulver	Alfa Aesar	99,9
Vanadiumoxid	V ₂ O ₅	Pulver	ChemPur	99,9
Wolframatophosphorsäure	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ ·nH ₂ O	Pulver	Sigma Aldrich	99,9
Zinn	Sn	Pulver	ChemPur	99,999
		Granalien (2 - 4 mm)	ChemPur	99,999

5.2 Analytik

5.2.1 Röntgen-Einkristalldiffraktometrie

Die Strukturbestimmung neuer Verbindungen erfolgt durch Röntgenbeugung an Einkristallen. Aufgrund der Luft- und Hydrolysesempfindlichkeit der in dieser Arbeit gemessenen Verbindungen werden die zur Messung geeigneten Einkristalle unter einem Lichtmikroskop (Leica M60, 40x Vergrößerung, mit integrierter Kamera IC80 HD) in einem Handschuhkasten in Perfluoropolyalkylether (*ABCR GmbH & Co. KG*, Viskosität 1600 cSt) auf einem Glasträger ausgewählt. Die ausgewählten Kristalle werden mit der Spitze eines Glasfadens aufgenommen und in Markröhrchen aus Spezialglas (*WJM-Glas/Müller GmbH*, Berlin; Durchmesser 0,3 mm, Länge 80 mm, Wandstärke 0,01 mm) überführt, diese zugeschmolzen und mit Wachs versiegelt. Unter Luftausschluss wird die Kapillare auf einem mit Stickstoffgas umspülten Goniometerkopf des Einkristalldiffraktometers justiert und vor dem Kollimator zentriert. Unter Kühlung im Stickstoffstrom (130 K) werden die Kristalle am Oxford Xcalibur3 Vierkreis-Diffraktometer mit κ -Geometrie, Molybdän Röntgenröhre (Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, Generatorleistung $40 \text{ mA} \times 50 \text{ kV}$) einem Graphit-Monochromator, und einem CCD-Flächendetektor (*Oxford Diffraction*) getestet. Die Messtemperatur und der Gasfluss werden über einen Kryostaten (*Oxford CRYOSYSTEM*) geregelt. Zuerst werden die Zellparameter (Gitterkonstanten, Winkel und Elementarzellvolumen) mit einer begrenzten Anzahl an Beugungsbildern bestimmt und diese Daten mit Strukturdaten verglichen. Wird eine Übereinstimmung mit den Strukturdaten der bereits gewonnenen Germanid-Wolframat, -Vanadat-Doppelsalze^[100-101] gefunden, erfolgte eine Langzeitmessung zur Bestimmung der Kristallstruktur. Gemessen wurde ein Kristall, der ermittelten empirischen Formel $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$, bei 130, 160, 190, 220 und 250 K. Die Datensammlung am Diffraktometer Xcalibur3 erfolgte mit dem Programm CrysAlis CCD^[272] und die Integration der gewonnenen Daten mit dem Programm CrysAlis RED^[273]. Zur Bestimmung der Raumgruppe der Elementarzelle diente das Programm XPREP^[274]. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden im Programm SHELXS-2014^[275] und die Verfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern auf Basis der kleinsten Fehlerquadrate von F^2 wurde mit SHELXL-2014^[276] durchgeführt. Die detaillierten Messparameter sind der Strukturlösung zu entnehmen. Die Abbildungen der Kristallstruktur werden durch Einladen der erhaltenen cif-Dateien (crystallographic information files) mit dem Programm Diamond (*Crystal Impact GbR*)^[277] erstellt.

5.2.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Zur Phasenidentifizierung wird ein Teil der luft- und hydrolyseempfindlichen Proben in einem Handschuhkasten im Achatmörser fein homogenisiert und in Markröhrchen aus Spezialglas (*WJM-Glas/ Müller GmbH*, Berlin; Durchmesser 0,3 mm, Länge 80 mm, Wandstärke 0,01 mm) gefüllt. Stark absorbierenden Verbindungen wird Diamantpulver und bei Reaktionen mit POMs (Polyoxometallaten) wird den Proben zur Verdünnung gemörserte Kapillare beigemischt. Die mittels heißem Wolframdraht in Kapillaren eingeschmolzenen und mit Wachs luftdicht verschlossenen Proben werden auf einem STOE STADI Gerät mit $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -Strahlung $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, Ge-Einkristall-Monochromator, Generatorleistung $30 \text{ mA} \times 50 \text{ kV}$ und einem L-PSD (linear position sensitive device) oder einem Mythen1K (*DECTRIS Ltd.*) Detektor bei RT in Debye-Scherrer-Geometrie in einem 2θ - Bereich von $5 - 90$ oder 95° 15 min lang gemessen. Für ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis werden Langzeitmessungen von 1 bis 13 h durchgeführt. Amorphe Bestandteile einer Probe werden nicht detektiert, da sie keine charakteristische Röntgenbeugung zeigen. Alle erhaltenen Röntgen-Pulverdiffraktogramme werden mit dem Programm Stoe WinXPOW^[278] bearbeitet und mit Daten aus der ICDD-Datenbank^[279] (International Center for Diffraction Data), mit aus Einkristallstrukturen berechneten Röntgen-Pulverdiffraktogrammen sowie mit erstellten theoretischen Modellen verglichen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Proben wurden diese winkelkorrigiert. Dazu wurde bei den Proben ohne Diamant ein Si-Standard vor der Probe gemessen und bei den Proben mit Diamant die Röntgen-Pulverdiffraktogramme bis zu 2θ -Winkeln von 95° aufgenommen. Die theoretischen Diffraktogramme der Doppelsalze wurden in Anlehnung an die Strukturmodelle bereits publizierter Doppelsalze, $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]^{[101]}$, $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]^{[101]}$, und $A_{10+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4]$ ($A = \text{K, Rb}$; $x = 0, 0,35$)^[100], erstellt. Ersetzt wurden in diesen lediglich die Zellparameter die entweder aus Profilanpassungen oder aus den Kurzmessungen der Einkristalle bestimmt wurden. Einkristalldaten wurden mithilfe des Programms FindIt^[280] aus der ICSD-Datenbank (International Crystal Structure Database) bezogen. Die graphische Darstellung aller Röntgen-Pulverdiffraktogramme erfolgt mit OriginPro 2016G^[281]. Die Diffraktogramme sind zur besseren Beurteilung möglicher Nebenphasen, vor allem aber der Zuordnung möglicher A_4E_9 , A_4E_4 oder $A_{12}E_{17}$ Eduktphasen, so dargestellt, dass sie aus drei einzelnen Abbildungen bestehen. Die mittlere zeigt die Messung, die obere einen Ausschnitt daraus im 2θ -Bereich von 9 bis 17° und die untere das Model. Unterhalb der Abbildungen sind

die sich ändernden Messbedingungen (Detektor, Gesamtmessbereich, Schrittweite, Zeit/Schritt, z.B. Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) in dieser Reihenfolge angegeben, soweit sie sich von den standardmäßig gewählten Messbedingungen (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$ bzw. $5 - 95^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 45 Sek/Schritt) unterscheiden. Zur besseren Darstellung und Hervorhebung der einzelnen Reflexe in einigen aufgenommenen Röntgen-Pulverdiffraktogrammen, insbesondere derer mit Zusatz von Diamant, als interner Standard, wurde auf den intensivsten Reflex der zu analysierenden Phasen skaliert.

Für Profilanpassungen vorgesehene Proben werden winkelkorrigiert, um die Vergleichbarkeit verschiedener Diffraktogramme zu gewährleisten. Dazu wurde entweder ein Standard (Diamant) der Probe beigemischt oder ein Standard (Si) vor der Probe gemessen. Profilanpassungen werden mit dem Programm FullProf^[282] durchgeführt. Aufgrund dessen, dass die Raumgruppe und damit die Gitterkonstanten der Doppelsalze bekannt sind, wird die *Le Bail* Methode^[283] zur Profilanpassung gewählt. Diese Methode dient zur Gewinnung integraler Intensitäten und ermöglicht eine Anpassung der Intensitäten unter Verwendung bekannter Gitterkonstanten.

Die Profilanpassung wird zur besseren Reflexanpassung und zum Erhalt der Zellparameter bei RT durchgeführt. Verfeinert wird der Nullpunktsfehler, bevor die Gitterparameter der jeweils enthaltenen Verbindungen zur Verfeinerung freigegeben werden. Wenn sinnvolle Ergebnisse erhalten werden können, erfolgt darüber hinaus auch eine Verfeinerung der Halbwertsbreitenparameter, Formparameter und der Peakasymmetrie. Zuletzt erfolgt die Verfeinerung des Untergrundes. Die Qualität der Messung wird durch die *R*-Werte, R_p , R_{wp} , R_{Bragg} unterhalb der Abbildungen angegeben. In den Abbildungen sind das experimentelle Diagramm durch rote Punkte, das Berechnete durch schwarze Striche, das Differenzdiagramm in blau und die berechneten Bragg-Positionen durch vertikale Linien in blau oder grün gekennzeichnet.

5.2.3 Schwingungsspektroskopie

Proben wurden mittels Raman- (R) und Infrarot-Spektroskopie (IR) schwingungsspektroskopisch untersucht. Durch diese beiden Spektroskopie-Methoden werden Informationen über Schwingungs- und Rotationszustände in Molekülen erhalten und durch den Bezug zwischen Schwingungsfrequenz und Struktur einzelne Baugruppen in

Festkörpern nachgewiesen. Sie beruhen auf unterschiedlichen Arten der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. Die Anregung erfolgt in der IR-Spektroskopie durch polychromatische Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich und die Raman-Spektroskopie beruht auf der Verwendung von monochromatischem Licht mittels Laser. Gemessen werden die Absorption der eingestrahlten Strahlung (IR) oder die Streustrahlung (R). Raman-aktiv sind Schwingungen wenn durch das eingestrahlte Licht Änderungen in der Polarisierbarkeit hervorgerufen werden und IR-aktiv mit einer Änderung des Dipolmoments.^[224-225, 284-285] Mittels mathematischen Formalismus der Gruppentheorie ist es möglich von Einheiten mit bekannter Symmetrie die Anzahl an Schwingungen zu ermitteln. Wird nicht nur das isolierte Molekül bzw. Anion betrachtet sondern die Gruppe im Festkörper, so werden nicht die Auswahlregeln für das isolierte Molekül sondern die der Punktlagensymmetrie (**Anhang, Tabelle 8-7**, S. 266) verwendet, die oft niedriger als die des isolierten Moleküls ist.^[248, 250] Durch das Auftreten von Überlagerungen der Banden und der Abhängigkeit der Intensitäten von Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich Banden nicht vollständig vorhersagen. Daher werden gemessene Spektren üblicherweise mit bekannten Spektren verglichen.^[251] Ein Problem stellt das bei Raman-Messungen insbesondere bei dunklen Substanzen stattfindende Aufheizen der Probe dar, sichtbar durch ein Ansteigen der Basislinie hin zu höheren Wellenzahlen, dem durch weniger Leistung entgegengewirkt werden kann.

5.2.3.1 Raman-Spektroskopie (R)

Zur Phasenidentifizierung mittels Raman-Spektroskopie werden entweder ein Teil der zu untersuchenden Probe in einem Handschuhkasten im Achatmörser fein homogenisiert oder fünf bis sechs ausgewählte Einkristalle in Markröhrchen aus Spezialglas (*WJM-Glas/Müller GmbH*, Berlin, Durchmesser 0,3 mm, Länge 80 mm, Wandstärke 0,01 mm) gefüllt, mit einem heißem Wolframdraht eingeschmolzen und mit Paraffinwachs luftdicht verschlossen. Außerhalb des Handschuhkastens wird die Oberfläche der Kapillare vorsichtig mit Ethanol gereinigt. Gemessen wurde bei RT an einem Senterra Raman Spektrometer (*Bruker Corporation*, USA) ausgestattet mit einem 785 nm Diodenlaser, 50x Vergrößerung, bei 0,1 bis 25 mW, einer Messzeit von 5 min bis 1 h an der Fakultät für Maschinenwesen der TUM in der Gruppe von Prof. Dr. Sonja Berensmeier.

Zur Reproduzierbarkeit der Ergebnisse werden Kurzzeitmessungen (ca. 5 min) an mehreren Kristallen einer Probe durchgeführt. Neben Messungen an Kristallen wurden teilweise auch Messungen an Pulvern durchgeführt, deren Spektren befinden sich im Anhang. Der Messbereich des Spektrometers liegt zwischen 60 und 3500 cm^{-1} oder 60 und 1500 cm^{-1} je nach gewähltem Gitter. Die Spektren werden mit der Software OPUS Version 7.2^[286] prozessiert und mit OriginPro 2016G^[281] dargestellt. Die gewählten Messbedingungen (Wellenlänge, Vergrößerung, Probenausschnitt, Laserleistung, Messbereich, Messdauer pro Spektrum, Anzahl addierter Spektren, z.B.: 785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20s, 5 CoAd) sind unter den abgebildeten Spektren angegeben. Die dargestellten Raman-Abbildungen zeigen nur die Ausschnitte der Messung in denen sich Banden ausmachen ließen. Zur besseren Beurteilung von vorhandenen MO_4 -Tetraedern ist in den Raman-Spektren der Doppelsalze im Bereich von 500 - 1000 cm^{-1} ein kleinerer Bereich in der oberen rechten Ecke hervorgehoben. Signale unterhalb von 100 cm^{-1} wurden bei den meisten gemessenen Schwingungsspektren nicht mit berücksichtigt und zugeordnet. Messungen waren erst ab 60 cm^{-1} möglich, weswegen es bei den Signalen im Bereich von 60 bis 100 cm^{-1} nicht immer möglich war zu unterscheiden, ob es sich bei diesen um ein Geräteartefakt oder um Signale der Proben handelt. Die Intensitäten der Banden wurden visuell abgeschätzt und die Banden mit Buchstaben (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter), die die jeweilige Intensität wiedergeben, versehen. Zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren wurden auch Messungen eingesetzter Edukte durchgeführt. Dazu wurden Kurzmessungen (3 min) der Edukte an pulverförmigen Proben in 0,3 mm Kapillaren bei einer Wellenlänge von 785 nm und einer Leistung von 1 mW durchgeführt (Wellenzahlen und Spektren, **Anhang, Tabelle 8-8, S. 267, Abbildung 8-12 bis Abbildung 8-19, S. 268ff**).

5.2.3.2 Infrarotspektroskopie (IR)

IR-spektroskopische Untersuchungen fanden an einem Bruker alpha FT-IR Spektrometer mit Platinum ATR Einheit (Diamant) in der Gruppe von Prof. Florian Kraus an der Philipps-Universität Marburg statt. Dazu wurden die Proben in einem Handschuhkasten im Achatmörser homogenisiert und gemessen. Der Aufnahmebereich des IR-Spektrums lag im Bereich von 400 - 4000 cm^{-1} . Die Darstellung der Spektren erfolgte mit dem Programm OriginPro 2016G^[281].

5.2.3.3 Schwingungsanalysen der Cluster in den Edukten A_4E_9 , A_4E_4 und $A_3PW_{12}O_{40}$

Für einen $[E_9]$ -Cluster mit C_{4v} -Symmetrie werden nach einer Schwingungsanalyse 21 Schwingungsmoden erwartet. Davon sind A_1 , B_1 , B_2 und E Raman-aktiv, A_1 und E sind Infrarot-aktiv und A_2 ist verboten (Gleichung (a)).^[75]

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_{4v}) = 4 A_1 (\text{R,IR}) + A_2 (-,-) + 3 B_1 (\text{R}) + 3 B_2 (\text{R}) + 5 E (\text{R,IR}) \quad (\text{a})$$

Demzufolge sollten 20 Schwingungsmoden Raman-aktiv sein. Bei den gemessenen literaturbekannten Raman-Spektren werden weniger breite Banden erhalten, die in Bezug auf die Frequenzen und Intensitäten in Übereinstimmung mit berechneten Spektren sind.^[75]

Für einen $[E_4]$ -Cluster mit T_d -Symmetrie werden nach einer Schwingungsanalyse sechs Grundschnwingungen erwartet (Gleichung (b)). Davon sind A_1 , E und F_2 Raman-aktiv und F_2 auch IR-aktiv.^[204]

$$\Gamma_{\text{vib}}(T_d) = A_1 (\text{R}) + E (\text{R}) + F_2 (\text{R,IR}) \quad (\text{b})$$

Die $A_4\text{Ge}_4$ -Phasen mit KGe -Struktur enthalten nun aber zwei kristallographisch unabhängige Cluster auf verschiedenen Lagen. Die einen isolierten Ge_4^{4-} -Anionen zeigen T_d -Symmetrie während die anderen D_{2d} -Symmetrie (siehe Gleichung (c)) aufweisen. Durch die unterschiedliche Symmetrie kommt es zu einer Aufspaltung der E und F Moden. $F_2(T_d)$ spaltet auf in B_2 und E und $E(T_d)$ spaltet auf in A_1 und B_1 . Von den Grundschnwingungen mit D_{2d} -Symmetrie sind A_1 , B_1 , B_2 und E Raman-aktiv und E und B_2 auch IR-aktiv.^[204]

$$\Gamma_{\text{vib}}(D_{2d}) = 2 A_1 (\text{R}) + B_1 (\text{R}) + B_2 (\text{R,IR}) + E (\text{R,IR}) \quad (\text{c})$$

Durch diesen Symmetrieunterschied resultieren nun nach den Auswahlregeln insgesamt acht Banden (siehe Gleichungen (b) und (c)).

Zu beobachten ist eine Aufspaltung der $\nu_3(F_2)$ -Schwingung in den literaturbekannten Raman-Spektren von K_4Ge_4 ^[75, 204], 185 und 200cm^{-1} , und von Rb_4Ge_4 ^[204], 183 und 199cm^{-1} . Bei den gemessenen literaturbekannten Raman-Spektren werden weniger als acht Banden erhalten, fünf für Rb_4Ge_4 und sieben für K_4Ge_4 .^[204]

Symmetrische Streck-schnwingungen in den Zintl-Phasen werden durch ihr strukturelles Umfeld und die jeweiligen Alkalimetallkationen nur wenig beeinflusst^[204] und ermöglichen somit die eindeutige Zuordnung dieser durch die charakteristischen

Gerüstschwingungen der $[\text{Ge}_9]$ - und $[\text{Ge}_4]$ -Cluster bei ca. 222 und 274 cm^{-1} ,^[82] der $[\text{Si}_9]$ - und $[\text{Si}_4]$ -Cluster bei ca. 392 bzw. 283 , 356 und 480 cm^{-1} ,^[216] und der $[\text{Sn}_9]$ -Cluster bei 145 (K_4Sn_9), 149 (Rb_4Sn_9) und 151 cm^{-1} (Cs_4Sn_9)^[79, 211].

Für ein α -Keggin Anion, $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{z-}$, mit tetraedrischer Geometrie wären 153 Schwingungsmoden zu erwarten, von denen 44 Raman-aktiv und 22 IR-aktiv sind (Gleichung (d)).^[195, 287]

$$\Gamma_{\text{vib}}(T_d) = 9 A_1(\text{R}) + 4 A_2 + 13 E(\text{R}) + 16 F_1 + 22 F_2(\text{R,IR}) \quad (\text{d})$$

Die T_d -Symmetrie des $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{z-}$ -Anions ergibt sich durch die Verknüpfung der MO_6 -Oktaeder zu M_3O_{13} -Gruppen und deren Bindung an den zentralen XO_4 -Tetraeder über dessen dreizählige Achse. In der Zuordnung der Banden sind die vier verschiedenen M -O-Bindungen (**Kapitel 2.4.2**, S. 39) zu berücksichtigen sowie, dass sich die M -Atome nicht mittig in den MO_6 -Oktaedern befinden, wohingegen alle M -Atome gleich sind. Eine geringere Anzahl an Banden wird für experimentelle Messungen in der Literatur im Vergleich mit den berechneten Banden beobachtet. Viele der berechneten Banden liegen nur wenige Wellenzahlen voneinander entfernt.^[287]

5.2.3.4 Schwingungsanalyse von isolierten MO_4 -Gruppen

Raman-Messungen wurden an Einkristallen der synthetisierten Doppelsalze vorwiegend zum Nachweis durchgeführt, ob entsprechende Tetraeder-Anionen MO_4 eingebaut wurden. Für MO_4 -Anionen, mit idealer T_d -Symmetrie werden vier Schwingungsmoden erwarten (Gleichung (e)), die alle Raman-aktiv sind (A_1 , E , $2F_2$), und nur F_2 IR-aktiv.^[226, 246, 288]

$$\Gamma_{\text{vib}}(T_d) = A_1(\text{R}) + E(\text{R}) + 2 F_2(\text{R,IR}) \quad (\text{e})$$

Bei den vier Schwingungsmoden handelt es sich um die symmetrische und antisymmetrische Streckschwingungen $\nu_1(A_1)$ und $\nu_3(F_2)$ und um symmetrische und antisymmetrische Deformationsschwingungen $\nu_2(E)$ und $\nu_4(F_2)$.^[225, 247-248, 288]

Raman-Schwingungen hängen von der Struktur, Symmetrie als auch von der Art und Stärke einer Bindung und der Masse der an der Bindung beteiligten Atome ab.^{[229, 250-251,}

^{284]} Die Banden sind umso intensiver je häufiger ein Strukturelement im Molekül vorkommt.^[284] Anhand der Arbeiten von *Hardcastle* und *Wachs* sind Streck-Schwingungen kurzer M -O-Bindungen ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$) bei Wellenzahlen über

800 cm⁻¹ zu beobachten. Umso länger die *M-O*-Bindung ist, umso mehr zu kleineren Wellenzahlen verschieben sich die Schwingungsbanden. Bei der Änderung der Struktur von einem Tetraeder zu einem Oktaeder liegen die Schwingungen durch längere *M-O*-Bindungen in den Oktaedern bei niedrigeren Wellenzahlen. Für sehr symmetrische Strukturen (Tetraeder und Oktaeder) liegen die Streckschwingungen bei niedrigen Wellenzahlen, durch eine Verzerrung werden höhere Werte erhalten.^[229, 231, 250-251]

Die zur Identifizierung am besten geeignete Schwingung ist die total symmetrische Streckschwingung ν_1 , die für gewöhnlich die intensivste und schärfste Bande der Raman-Spektren ist und damit als Anhaltspunkt zur Zuordnung der MO_4 -Gruppen dient.^[224-225, 248]

Die anderen Schwingungen sind zum Teil nur schwach (ν_2 , ν_3) oder mäßig stark (ν_3 , ν_4) ausgeprägt.^[248] Die total symmetrische Streckschwingung zeigt keine Aufspaltung durch unterschiedliche Lagesymmetrien,^[224] ist jedoch abhängig von der Temperatur und verschiebt sich mit steigender Temperatur um bis zu 10 cm⁻¹ zu niedrigeren Wellenzahlen.^[248]

Bei Angaben in der Literatur (**Tabelle 5-2**) handelt es sich überwiegend um Messwerte an gelösten Substanzen, in denen die Tetraeder quasi isoliert vorliegen.^[227-228, 248, 257, 259, 289]

Nicht alle Schwingungen, die für Tetraeder erwartet werden, lassen sich in Lösung beobachten. So ist die Ermittlung von ν_2 durch die geringe Intensität oft schwierig und wird daher in einigen Fällen nur als berechneter Wert angegeben (z. B. in MnO_4^- ^[228, 246], ReO_4^- ^[249]). Eine Berechnung liefert für $\nu_2(ReO_4^-)$ einen Wert von 343 cm⁻¹. Zu erkennen ist im Spektrum eine sehr breite Bande bei 331 cm⁻¹. Es liegt demnach durch das breite Signal vermutlich eine Überlagerung beider Schwingungsbanden (ν_2 und ν_4) vor.^[249] Durch die geringe Differenz in den Wellenzahlen der Banden ist keine Auflösung der Einzelbanden möglich.^[227]

Da nicht alle Spektren der verwendeten Edukte literaturbekannt sind wurden die Ergebnisse der durchgeführten Raman-Messungen nicht nur mit Werten aus der Literatur (**Tabelle 5-2**) sondern auch mit Messungen eingesetzter Edukte (**Anhang, Tabelle 8-8**, S. 267) verglichen. Die vorliegenden Werte geben nur eine kurze Übersicht der Vielzahl an Literaturstellen, bei denen die Werte zumeist identisch mit denen der Tabelle sind. In Publikationen nehmen Autoren oftmals Bezug auf die selben Werte .

Tabelle 5-2. Übersicht über Raman-Schwingungsfrequenzen (Literaturwerte) von MO_4 -Gruppen mit T_d -Punktsymmetrie und deren Zuordnung. Werte in cm^{-1} .

MO_4 -Gruppe	Literatur	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
VO_4^{3-}	[224-225]	827	341	780	341
	[226]	826	336	804	336
	[227-228]	824	340	790	340
NbO_4^{3-}	[140]	816	~340	650	420
CrO_4^{2-}	[224-225, 228, 247, 290]	847	348	884	368
	[291]	859	481	877	503
	[292]	848	350	887	369
	[248]	852	358	895	378
MoO_4^{2-}	[224-225]	897	338	841	338
	[140, 240]	885	374	803	337
	[241]	894	318	823	381
	[226-227]	897	317	837	317
WO_4^{2-}	[224-225, 247]	931	324	833	324
	[240]	903	383	799	335
	[226-227]	931	325	838	325
MnO_4^-	[228, 246]	845	355	910	395
	[247]	838	355	921	429
	[248]	840	350	905	386
	[227]	839	360	914	430
ReO_4^-	[249]	971	331	918	343
	[247]	971	332	916	332
	[227]	971	331	920	331
PO_4^{3-}	[224-226, 257]	938	420	1017	567
	[256]	937	420	1022	562
SO_4^{2-}	[224-226]	983	450	1105	611
	[257]	981	451	1104	613
	[259]	980	450	1105	625

5.2.4 Differenz-Thermoanalyse (DTA)

Die Differenz-Thermoanalyse erlaubt die Erfassung von Temperaturunterschieden zwischen Probe und Referenz, die parallel aufgeheizt oder abgekühlt werden, um Reaktionstemperatur, Schmelz-, Siede- und Kristallisationspunkte ermitteln zu können. Zur thermischen Analyse von eingesetzten Edukten und Mischungen zur Synthese der Doppelsalze wird die Differenz-Thermoanalyse an pulverförmigen Proben durchgeführt. Dabei wird der Wärmestrom in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Durch Aufnahme von Röntgen-Pulverdiffraktogrammen vor den Messungen (**Anhang, Abbildung 8-2 bis Abbildung 8-5**, S. 257ff) der Mischungen, die zur DTA-Analyse

verwendet wurden, konnte sichergestellt werden, dass sich beide Edukte im Tiegel befinden.

Die Analyse erfolgt an einem Netzsch DSC 404 C Pegasus ausgestattet mit einem DTA Trägersystem. Die zu untersuchenden Proben werden im Handschuhkasten in zuvor gereinigte Tiegel aus Niob eingewogen. Die Masse des leeren Tiegels, der Probe und eines leeren Referenztiegels werden bestimmt. Es werden zwischen 60 und 100 mg Probe dafür benötigt. Der gefüllte Tiegel wird mit einer Rohrzange fest zugeklemmt und mittels Lichtbogenofen zu geschmolzen. Nach dem Einbringen von Proben- und Referenztiegel in die Probenkammer des Gerätes wird diese dreimal evakuiert und mit Argon (4.8, *Westfalen AG*, 99,998 Vol.%) gespült. Unter einem kontinuierlichen Argonstrom (75 ml/min) wird das gewählte Temperaturprogramm gefahren. Für alle durchgeführten Messungen werden Aufheiz- und Abkühlraten von 5 oder 10 °C/min gewählt. Die jeweils gewählte Rate ist unterhalb der Thermogramme angegeben. In den Thermogrammen ist die extrapolierte Anfangstemperatur (Onset-Wert) angegeben, der den Beginn eines Vorgangs darstellt. Die Auswertung der Daten erfolgt mit dem Programm Netzsch Proteus-Thermal Analysis^[293]. Die DTA-Kurven werden aus den exportierten Daten mit Hilfe von OriginPro 2016G^[281] graphisch dargestellt.

5.2.5 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein qualitatives und halbquantitatives Verfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung der zu untersuchenden Probe. Da die Messungen nicht die Verwendung eines Standards vorsehen, können absolute Zusammensetzungen nicht ermittelt werden. Die Bestimmung relativer Massenverhältnisse ist für Elemente mit einer Ordnungszahl größer 11 möglich. Die Messung erfolgt an einem JOEL SEM 5900 LV Rasterelektronenmikroskop mit Si(Li)-Detektor. Dazu wird die zu untersuchende Probe im Handschuhkasten auf einen mit Kohlenstoff beschichteten Probenträger aus Aluminium aufgebracht. Die Probe wird bei der Messung unter Vakuum mit einer Spannung von 20,0 keV beschossen, wodurch Elektronen aus kernnahen Schalen aus ihrer Bahn herausgeschlagen werden und eine "Lücke" hinterlassen. Ein derartiger Zustand ist instabil, weshalb diese "Lücke" anschließend von einem Elektron einer höheren Schale aufgefüllt wird. Dabei wird eine für das Element spezifische Röntgenstrahlung emittiert, die von der Lage der vom Elektronenübergang betroffenen Schalen abhängig ist. Durch

Auftragen der gemessenen Röntgenenergie gegen die Signalintensität wird eine semiquantitative Aussage zur Zusammensetzung der Probe erhalten. Bei der Analyse wird an zwei bis drei verschiedenen Kristallen die Zusammensetzung gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse werden aufgrund der Hydrolyse- und Luftpfindlichkeit der Phasen nur qualitativ betrachtet. Messtechnisch bedingt ist auch eine große Standardabweichung, vor allem für das Element Germanium.

5.2.6 Elementaranalyse (EA)

Die Durchführung von Elementaranalysen erfolgt im hauseigenen Mikroanalytischen Labor der TU München, Abteilung Anorganische Chemie. Zur halbquantitativen Analyse der Probenzusammensetzung werden verschiedene Aufschlussverfahren, Photometrie, CHNS-Elementaranalyse (C = Kohlenstoff, H = Wasserstoff, N = Stickstoff und S = Schwefel), Potentiometrie und AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) angewendet.

Zwischen 150 und 200 mg der Substanz werden im Achat-Mörser im Handschuhkasten fein homogenisiert und im Schlenk-Kolben transportiert. Eine Elementaranalyse wird für die Polyoxometallate $K_3PW_{12}O_{40}$ und $Cs_3PW_{12}O_{40}$ durchgeführt.

P wird als Phosphormolybdänblau nach Aufschluss im Hachkolben bei 440 °C und W nach alkalischen Peroxid-Aufschluss in der Mikronickelbombe mit Ti(III)chlorid photometrisch am Spektrophotometer UV-160 (*Shimadzu*) bestimmt. Kalium wird in H_2SO_4/HNO_3 aufgeschlossen und mit einem Atomabsorptionsspektrometer AA 280 FS (*Varian*) analysiert.

5.3 Synthese

In diesem Kapitel werden die Reaktionen der Arbeit aufgeführt. Beschrieben werden die Durchführung, eingesetzten Mengen sowie die analytischen Messungen. Die komplette Auswertung und Diskussion der Ergebnisse erfolgt in den entsprechenden Kapiteln.

5.3.1 Darstellung und Charakterisierung der eingesetzten Zintl-Phasen

Die Darstellung der Zintl-Phasen erfolgte aus den Elementen in Nb- oder Ta-Ampullen. Die Edukte wurden stöchiometrisch entsprechend der jeweiligen Reaktionsgleichungen eingewogen. Die Alkalimetalle Kalium und Rubidium wurden zu kleinen Kugeln geformt (max. 5 mm Durchmesser) und Cäsium flüssig mittels gekürzter Pasteurpipetten abgewogen. Die Tetrelemente Germanium und Silizium wurden in Form kleiner Stücke mit max. 3 mm Kantenlänge und Zinn pulverförmig in die Ampullen eingeführt. Anschließend wurden diese mit einer Rohrzange oben S-förmig zugeklemmt und mit Hilfe des Lichtbogenofens zugeschweißt. Die **Tabelle 5-3** zeigt die Einwaagen für die Synthesen der Zintl-Phasen. Die **Tabelle 5-4** zeigt die Temperaturprogramme dieser Synthesen. Die Heizrate beträgt jeweils 60 °C/h und Start- und Endpunkt waren bei RT. Durchgeführt wurden die Synthesen in Rohröfen entsprechend der Beschreibungen in **Kapitel 5.1** (S. 199).

Tabelle 5-3. Einwaagen zur Synthese der hergestellten und eingesetzten binären Zintl-Phasen. ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $E = \text{Si, Ge, Sn}$)

Zintl-Phase A_xE_y	Einwaage A	Einwaage E
K₄Ge₄	0,626 g (16 mmol)	1,162 g (16,0 mmol)
Rb₄Ge₄	1,026 g (12 mmol)	0,872 g (12,0 mmol)
K₄Ge₉	0,313 g (8 mmol)	1,308 g (18,0 mmol)
Rb₄Ge₉	0,684 g (8 mmol)	1,308 g (18,0 mmol)
Cs₄Ge₉	1,063 g (8 mmol)	1,308 g (18,0 mmol)
K₄Sn₉	0,235 g (6 mmol)	1,603 g (13,5 mmol)
Rb₄Sn₉	0,342 g (4 mmol)	1,068 g (9,0 mmol)
Cs₄Sn₉	0,532 g (4 mmol)	1,068 g (9,0 mmol)
K₁₂Si₁₇	0,938 g (24 mmol)	0,955 g (34,0 mmol)
K₁₂Ge₁₇	0,469 g (12 mmol)	1,235 g (17,0 mmol)

Tabelle 5-4. Übersicht über die Ofenprogramme zur Synthese der Zintl-Phasen. ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $E = \text{Si, Ge, Sn}$)

Nr.	Zintl-Phase A_xE_y	Zieltemperatur /°C	Zeit bei Zieltemperatur /h	Kühlrate /°C/h
(1)	$\text{K}_4\text{Ge}_4, \text{Rb}_4\text{Ge}_4$	900	24	30
(2)	$\text{K}_4\text{Ge}_9, \text{Rb}_4\text{Ge}_9,$ Cs_4Ge_9 $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$	900	10	60
(3)	$\text{K}_4\text{Sn}_9, \text{Rb}_4\text{Sn}_9,$ Cs_4Sn_9	550	48	60
(4)	$\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$	800	15	60

Heizrate: 1,0°C/min; Start- und Endtemperatur: RT.

(1), (2), (3): Nb-Ampulle; (4): Ta-Ampulle.

Die Auswaagen waren nahezu quantitativ bis auf unvermeidbare in den Ampullen verbleibende Reste. Die erhaltenen dunkelgrauen Produkte wurden im Handschuhkasten komplett homogenisiert. Die Charakterisierung und Analyse der erhaltenen Zintl-Phasen erfolgte mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie, Raman-Spektroskopie und Differenzthermoanalyse (DTA). Zur ersten Charakterisierung wurde jeweils ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Den Cs und Sn enthaltenden Verbindungen wird Diamant als interner Standard beigemischt, in den Diffraktogrammen jeweils mit einem "•" markiert. Die erhaltenen Pulverdiffraktogramme wurden mit berechneten Liniendiagrammen aus Einkristalldaten der Verbindungen verglichen. Bei Übereinstimmung mit den berechneten Pulverdiffraktogrammen wurden die Zintl-Phasen für die Synthesen eingesetzt. Die Messbedingungen für die Pulverdiffraktogramme und Raman-Spektren sind jeweils unter den Abbildungen angegeben. Die Raman-Messungen der Edukte erfolgten an pulverförmigen Proben analog der Beschreibung in **Kapitel 5.2.3.1** (S. 206). DTA-Messungen der synthetisierten Zintl-Phasen wurden ebenfalls durchgeführt. Die Durchführung erfolgte analog der Beschreibung in **Kapitel 5.2.4** (S. 211). Nachfolgende Tabelle (**Tabelle 5-5**) zeigt die Übersicht über die Einwaagen und den Messbereich der durchgeführten Messungen.

Tabelle 5-5. Einwaagen zu den DTA-Messungen der Zintl-Phasen und den Messbereich der durchgeführten Messungen. ($A = K, Rb, Cs$; $E = Si, Ge, Sn$)

Zintl-Phase A_xE_y	Einwaage	Messbereich
K_4Ge_4	75 mg (0,168 mmol)	150 - 950 °C
Rb_4Ge_4	82 mg (0,130 mmol)	150 - 950 °C
K_4Ge_9	79 mg (0,098 mmol)	150 - 950 °C
Rb_4Ge_9	77 mg (0,077 mmol)	150 - 950 °C
Cs_4Ge_9	74 mg (0,062 mmol)	150 - 950 °C
$K_{12}Ge_{17}$	75 mg (0,044 mmol)	150 - 950 °C
K_4Sn_9	85 mg (0,069 mmol)	150 - 900 °C
Rb_4Sn_9	74 mg (0,053 mmol)	150 - 900 °C
Cs_4Sn_9	82 mg (0,051 mmol)	150 - 900 °C

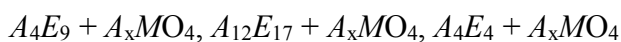
Von der Zintl-Phase $K_{12}Si_{17}$ wurde keine DTA-Messung durchgeführt. Es waren nur Tiegel aus Niob vorhanden. Reaktionen der Si enthaltenden Phasen mit diesem Ampullen-Material wurden bereits beobachtet.

5.3.2 Versuchsbeschreibungen zur Synthese der Doppelsalze

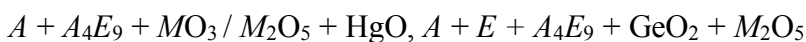
In dieser Arbeit sollten entsprechend der bereits bekannten Germanid-Oxometallat-Doppelsalze, $Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]^{[101]}$, $Cs_{10}[Ge_9]_2[WO_4]^{[101]}$, und $A_{10+x}[Ge_9]_2[W_{1-x}Nb_xO_4]$ ($A = K, Rb$; $x = 0, 0,35$)^[100], neue sogenannte „Doppelsalze“ mit Zintl-Anionen und Oxometallaten synthetisiert werden, entsprechend der allgemeinen Formel $A_{8+x}[E_9]^{4-}_2[MO_4]^{x-}$ ($A = K, Rb, Cs$; $E = Ge, Sn, Si$; $M = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, P, S$) (verwendete Chemikalien, **Tabelle 5-1**). Durchgeführt wurden Synthesen mit den Tetrelen Ge, Si, Sn elementar oder in Form von Zintl-Phasen A_4E_9 , $A_{12}E_{17}$, A_4E_4 und Salzen oder Oxiden der Übergangsmetalle V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn und Re (K_3VO_4 , Cs_3VO_4 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , K_2CrO_4 , Rb_2CrO_4 , Cs_2CrO_4 , K_2MoO_4 , Rb_2MoO_4 , MoO_3 , K_2WO_4 , Rb_2WO_4 , MnO , MnO_2 und $KReO_4$), sowie den Nichtmetallen P und S (K_3PO_4 , P_2O_5 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4).

Folgende Auflistung zeigt eine Übersicht der Synthesen, die durchgeführt wurden:

(1) Synthesen aus den Zintl-Phasen A_4E_9 , $A_{12}E_{17}$ und A_4E_4 und den einzelnen Salzen im Verhältnis von 2:1, 1:1 oder weiteren Verhältnisse dieser zueinander:



(2) Synthesen aus den binären Zintl-Phasen A_4E_9 mit den Übergangsmetalloxiden bzw. Nichtmetalloxid, Quecksilberoxid oder Germaniumoxid als Sauerstofflieferanten und elementarem Alkalimetall zum Ausgleich:



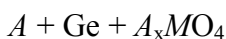
z. B. $2Cs + 2Cs_4Ge_9 + MoO_3 + HgO, 16Rb + 6Ge + 7Rb_4Ge_9 + 3GeO_2 + 2Ta_2O_5$

(3) Synthesen mit Alkalimetall, Germanium, Germaniumoxid und Übergangsmetalloxid bzw. Nichtmetalloxid in verschiedensten Verhältnissen zueinander:



z. B. $28Cs + 33Ge + 3GeO_2 + 2P_2O_5, 44Rb + 69Ge + 3GeO_2 + 2Nb_2O_5$

(4) Synthesen mit Alkalimetall, Germanium und dem entsprechenden Alkalimetallsalz in verschiedensten Verhältnissen zueinander:



z. B. $3Rb + 5Ge + Rb_2MoO_4$

Genauere Angaben zu den Zusammensetzungen stehen in den einzelnen Kapiteln des Ergebnis-Teils mit Angabe der genauen Einwaagen im Anhang (Übersicht über eingesetzte Edukte, Einwaage-Verhältnisse, Einwaagen und gewähltes Temperaturprogramm, **Anhang, Tabelle 8-5**, S. 253). Die Reaktionen fanden in Nb- oder Ta-Ampullen statt, größtenteils jedoch in Korundtiegeln (KT), die in Niob-Ampullen eingeschlossen waren. Die Reaktionstemperatur wurde im Bereich von 700 - 950 °C, in einigen Fällen auch 600 °C zur ersten Umsetzung gewählt, wenn Alkalimetalle und Germanium elementar mit eingewogen wurden. Die Temperatur von Temperschritten wurde zwischen 300 - 700 °C gewählt. Die Heizrate lag bei 120 °C/h und die Kühlrate zum Temperschritt falls vorhanden bei jeweils 6 °C/h (vgl. Übersicht Temperaturprogramme, **Anhang, Tabelle 8-4**, S. 252). Bei Angabe von mehreren Temperaturprogramme wurden die Synthesen vermehrt durchgeführt (Nummern stehen in **Tabelle 8-5** untereinander) bzw. ein weiteres Mal bei der entsprechenden Temperatur zur Reaktion gebracht (Nummern stehen in der Tabelle nebeneinander). Experimentell wurden zunächst die Alkalimetalle direkt in die Ampullen oder Korundtiegel (KT) eingewogen und die Einwaagen der anderen Edukte daran angepasst. Die pulverförmigen bzw. festen Edukte wurden mittels Spatel vermischt bzw. im Achat-Mörser homogenisiert und dazu gegeben. Eingewogen wurden insgesamt zwischen 0,3 und ca. 0,6 g entweder direkt in die Ampullen oder zunächst in KT, die dann in die Ampullen gegeben wurden. Nach dem Befüllen der Ampullen wurde analog **Kapitel**

5.1 (S. 199) weiter verfahren. Nach Durchlaufen des Temperaturprogramms wurden die Ampullen in den Handschuhkasten überführt, dort geöffnet, eine Kapillare befüllt und zunächst eine Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgenommen.

Die erhaltenen Phasen wurden mit Hilfe von Röntgen-Pulverdiffraktometrie und -Einkristalldiffraktometrie, Raman-Spektroskopie sowie energiedispersiver Röntgenanalyse analysiert. Von einigen Reaktionen wurden Differenz-Thermoanalysen durchgeführt. Zudem erfolgten Profilanpassungen zur Bestimmung der Zellparameter aus Röntgen-Pulverdiffraktogrammen.

DTA-Messungen der Mischungen zur Synthese der Doppelsalze wurden, zur besseren Wahl einer geeigneten Reaktionstemperatur und einer geeigneten Temperatur zum längeren Tempern, durchgeführt. Dazu wurden 2:1 Mischungen der Reaktionspartner in größerem Maßstab hergestellt und davon kleinere Mengen in Nb-Tiegel für DTA-Messungen eingewogen. Nachfolgende **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zeigt eine Übersicht über die Messungen und die entsprechenden Einwaagen. Gegliedert ist die Tabelle gemäß der Reihenfolge im Kapitel Ergebnisse.

Tabelle 5-6. Übersicht über die durchgeführten DTA-Messungen einiger Mischungen zur Synthese der Doppelsalze mit Verweis auf die Thermogramme.

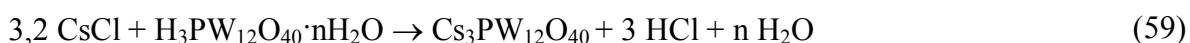
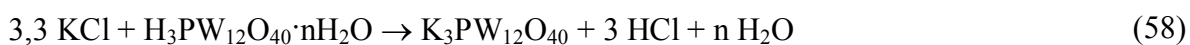
DTA-Mischung	Einwaage Edukte	Einwaage DTA
2 Rb₄Ge₉ + Rb₂MO₄ Abbildung 4-43, S. 120	Rb ₄ Ge ₉ Rb ₂ MoO ₄	0,517 g (0,519 mmol) 0,086 g (0,259 mmol) 71 mg
2 K₄Ge₉ + KReO₄ Abbildung 4-53, S. 140	K ₄ Ge ₉ KReO ₄	0,532 g (0,657 mmol) 0,095 g (0,328 mmol) 77 mg
2 K₄Ge₉ + K₃PO₄ Abbildung 8-10, S. 263	K ₄ Ge ₉ K ₃ PO ₄	0,884 g (1,091 mmol) 0,116 g (0,547 mmol) 74 mg
2 K₄Ge₉ + K₂SO₄ Abbildung 4-65 a, S. 259	K ₄ Ge ₉ K ₂ SO ₄	0,492 g (0,607 mmol) 0,053 g (0,304 mmol) 85 mg
2 Rb₄Ge₉ + Rb₂SO₄ Abbildung 4-65 b, S. 259	Rb ₄ Ge ₉ Rb ₂ SO ₄	0,882 g (0,886 mmol) 0,118 g (0,442 mmol) 81 mg
2 Cs₄Ge₉ + Cs₂SO₄ Abbildung 4-65 c, S. 259	Cs ₄ Ge ₉ Cs ₂ SO ₄	0,694 g (0,586 mmol) 0,106 g (0,293 mmol) 81 mg
2 K₄Sn₉ + K₃VO₄ Abbildung 4-74 a, S. 184	K ₄ Sn ₉ K ₃ VO ₄	0,822 g (0,671 mmol) 0,078 g (0,336 mmol) 86 mg
2 K₄Sn₉ + K₂WO₄ Abbildung 4-74 b, S. 184	K ₄ Sn ₉ K ₂ WO ₄	0,883 g (0,721 mmol) 0,118 g (0,362 mmol) 74 mg

Die erhaltenen Thermogramme und die dazugehörigen Auswertungen sind den einzelnen Unterkapiteln des Ergebnis-Teils zu entnehmen. Die Pulverdiffraktogramme der jeweiligen Mischungen vor der DTA-Messung sind im Anhang (**Abbildung 8-2** bis **Abbildung 8-5**,

S. 257ff) zu finden. Hier können in allen aufgenommenen Diffraktogrammen nur die eingesetzten Edukte den Reflexen zugeordnet werden.

5.3.3 Darstellung und Charakterisierung der Polyoxometallate $K_3PW_{12}O_{40}$ und $Cs_3PW_{12}O_{40}$

Die Polyoxometallate $A_3PW_{12}O_{40}$ ($A = K, Cs$) werden durch Kondensationsreaktionen von KCl bzw. CsCl mit der Heteropolysäure $H_3PW_{12}O_{40}$ im wässrigen Medium (Reaktionsschema (58) und (59)) synthetisiert.



In einem Becherglas werden 4,84 g (1,68 mmol; 1,0 Äq) $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ in 10 mL dest. Wasser und in einem weiteren Becherglas werden 0,41 g (5,50 mmol; 1,1 Äq) KCl bzw. 0,90 g (5,35 mmol; 1,1 Äq) CsCl. in 5 mL dest. Wasser unter Rühren gelöst. Die zweite Lösung wird langsam unter Rühren zur ersten Lösung zugetropft. Die dickflüssige weiße Suspension zur Synthese von $Cs_3PW_{12}O_{40}$ wird mit weiteren 5 mL H_2O verdünnt. Beide Reaktionslösungen werden ca. 24 h bei RT gerührt. Anschließend werden sie bei 3000 upm für 5x 5 min bzw. für 5x 10 min abzentrifugiert und mit insgesamt 30 mL dest. Wasser gewaschen. Die weißen hygroskopischen Pulver werden eine Woche bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet (Ausbeute: 4,16 g; 1,39 mmol; 82,5% $K_3PW_{12}O_{40}$; 2,89 g; 0,88 mmol; 52,5% $Cs_3PW_{12}O_{40}$). Anschließend können die Pulver gemörsert, weiter unter Vakuum getrocknet und dann in den Handschuhkasten überführt werden.

Zur ersten Charakterisierung werden die Proben, denen aus amorphem Glas bestehende gemörserte Kapillare beigemischt wird, in eine Kapillare eingefüllt und ein Röntgen-Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Die **Abbildung 5-1** zeigt die Pulverdiffraktogramme von $K_3PW_{12}O_{40}$ (**a**) und $Cs_3PW_{12}O_{40}$ (**b**) stellvertretend für die durchgeführten Edukt-Synthesen. Die aufgenommenen Messungen stimmen mit den Literaturdaten überein^[175] und werden damit für weitere Synthesen eingesetzt.

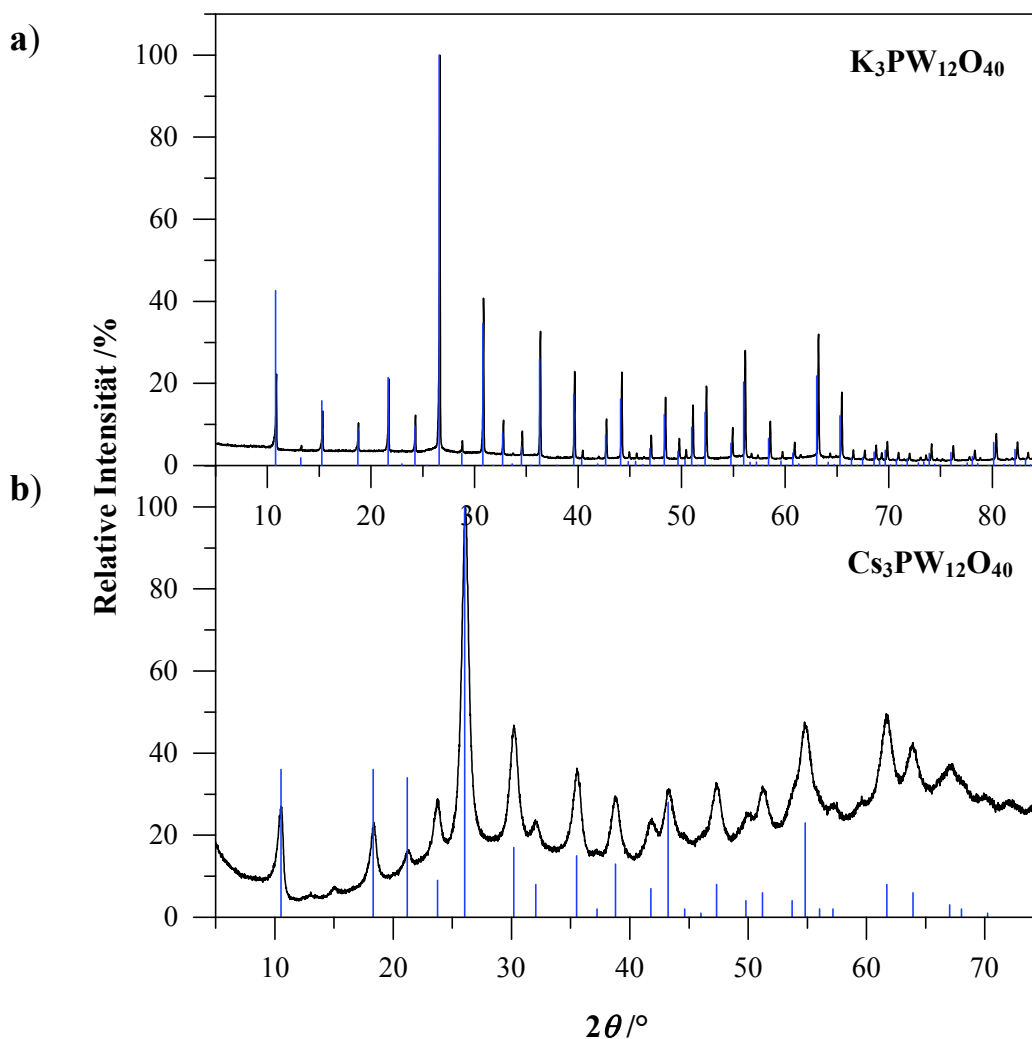


Abbildung 5-1. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von **a)** $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$ und **b)** $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ im Bereich von $2\theta = 5 - 75^\circ$. Dem berechneten Diffraktogramm von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ^[175] liegt der Datensatz eines Einkristalls zugrunde. Die Reflex-Positionen für $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ wurden der ICDD-Datenbank entnommen (PDF: 00-050-1857).

Raman- und IR-Messungen der Verbindungen $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ erfolgten an pulverförmigen Proben analog der Beschreibung in den **Kapiteln 5.2.3.1** (S. 206) und **5.2.3.2** (S. 207) (Spektren, **Abbildung 5-2** und **Abbildung 5-3**, Zuordnung und Literaturwerte (IR) der Verbindung $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, **Tabelle 5-7**). Eine Schwingungsanalyse von Keggin-Anionen gestaltet sich schwierig aufgrund deren Größe und deren strukturellen Aufbaus. Zu erwarten wären für ein α -Keggin Anion $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{z-}$ mit tetraedrischer Geometrie 153 Schwingungsmoden von denen 44 Raman-aktiv und 22 IR-aktiv sind (vgl. **Kapitel 5.2.3.3**, S. 208).^[195, 287] Zu erkennen sind in den Spektren und der Auflistung der Schwingungsbanden der experimentell durchgeführten Messungen der

Literatur^[269, 294] eine geringere Anzahl mit größeren Halbwertsbreiten die auf eine Überlagerung mehrerer Banden hindeuten. Eine Berechnung der Banden zeigt für $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, dass viele Banden nur wenige Wellenzahlen voneinander entfernt liegen, damit erscheint in Messungen eine Überlappung der Banden mit höher Wahrscheinlichkeit stattzufinden.^[287]

Tabelle 5-7. Gemessene Raman- und IR-Schwingungsfrequenzen von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, sowie Literaturwerte der IR-Schwingungsfrequenzen von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (rechte Spalte), deren Zuordnung und Schwingungstyp. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr)

Raman $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ Abbildung 5-2	IR $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		Raman $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ Abbildung 5-3	IR $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	Zuordnung
	$\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	$\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ^[269]			
86, m	—	—	89, m	—	δ (W-O-W)
106, s	—	—	105, s	—	δ (W-O-W)
146, m	—	—	146, m	—	δ (W-O-W)
158, m	—	—	158, m	—	δ (W-O-W)
218, s	—	—	216, s	—	sym. W-O _a Streckschwingung
239, m	—	—	232, m	—	—
264, w	—	—	245, w	—	—
386, w	—	—	381, w	—	δ (W-O _c -W)
—	526, m	526,40	—	524, m	ν_σ (W-P-W)
543, m b	—	—	539, m b	—	—
—	597, w	—	—	597, w	δ (O-P-O) Deformations- schwingung
—	779, s vb	804,84	—	781, s vb	asym. W-O _c -W Streckschwingung
905, w	889, m	890,85	905, w	889, m	asym. W-O _b Streckschwingung
992, s	983, s	983,22	994, m	983, m	asym. W-O _d Streckschwingung
1003, s	—	—	1010, s	—	sym. W-O _d Streckschwingung
1019, m	—	—	—	—	P-O-Schwingung
—	1080, m	1080,82	—	1079, m	asym. P-O _a Streckschwingung

Messbedingungen:

$\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Raman); SPex Ramalog Spektrometer, Ar Laser Spectra-physics 165.^[294]

$\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (IR): 1730-FTIR (P.E. U.S.A.) Spektrophotometer, KBr-Presslinge.^[269]

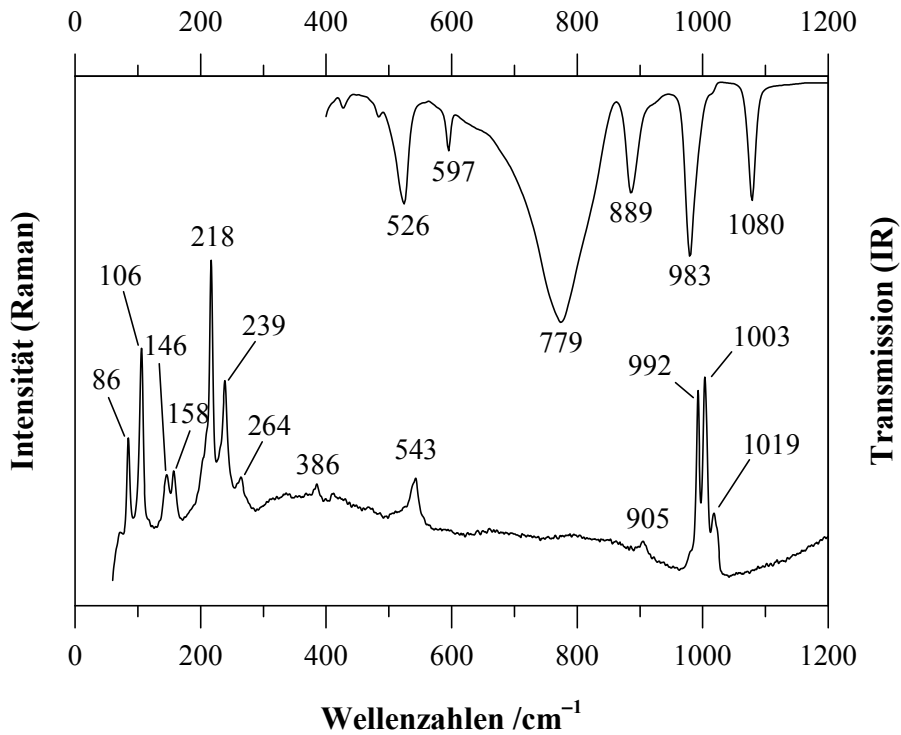


Abbildung 5-2. Raman- (unten, 785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 10 CoAd) und IR-Spektrum (oben, 4000 - 400 cm^{-1}) von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ im Bereich von 60 - 1200 cm^{-1} .

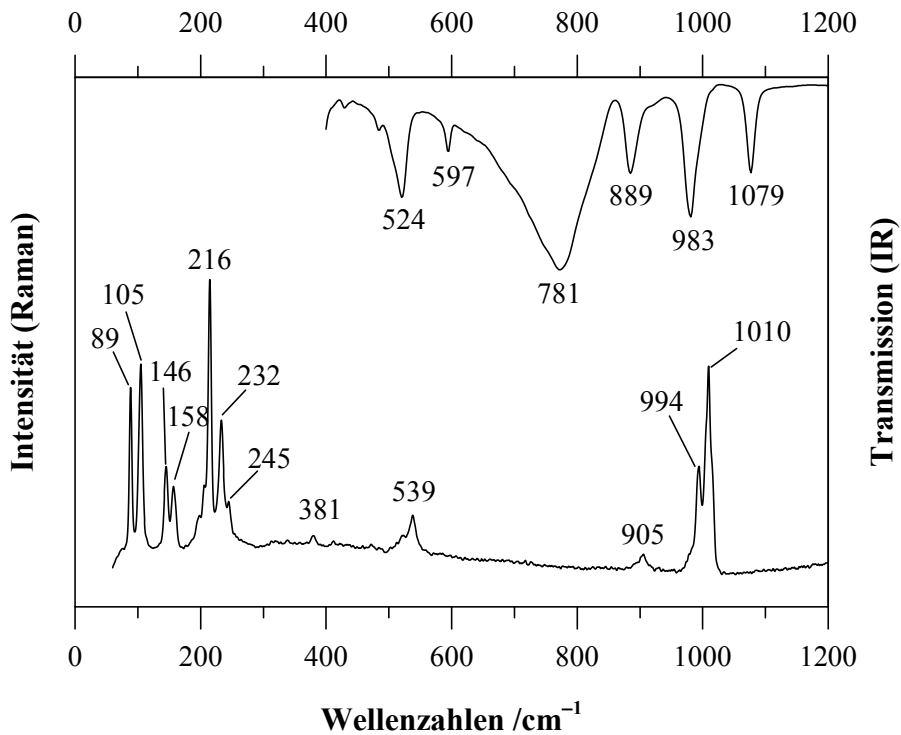


Abbildung 5-3. Raman- (unten, 785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 30 s, 10 CoAd) und IR-Spektrum (oben, 4000 - 400 cm^{-1}) von $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ im Bereich von 60 - 1200 cm^{-1} .

Beide Polyoxometallate ($K_3PW_{12}O_{40}$ und $Cs_3PW_{12}O_{40}$) zeigen sehr ähnliche Raman- als auch IR-Spektren. Durch die sich aufgrund der Keggin-Struktur ergebenden unterschiedlichen Verknüpfungen über Kanten und Ecken der WO_6 - bzw. W_3O_{13} -Einheiten, ergeben sich mehrere Werte für W-O-Schwingungsbanden. Bedingt durch die Verknüpfung der Baueinheiten lassen sich die Sauerstoffatome in vier Gruppen einteilen: (O_a) Sauerstoffatome, an drei W-Atome und das Zentralatom P gebunden; zwei unterschiedlich Verbrückende, (O_b) zwischen W_3O_{13} -Einheiten und (O_c) innerhalb dieser; (O_d) freie Sauerstoffatome, an den Ecken des Cluster befindlich. Die W-O-Streckschwingungen liegen im IR-Spektrum zwischen 800 und 1000 cm^{-1} und im Raman-Spektrum überwiegend bei über 900 cm^{-1} . Schwingungsfrequenzen über 1000 cm^{-1} im IR-Spektrum sind der asymmetrischen Streckschwingung des PO_4 -Tetraeders in der Mitte des Keggin-Anions $PW_{12}O_{40}^{3-}$ zuzuordnen.^[295-297] Weiterhin sind einige Banden bei niedrigeren Wellenzahlen zu beobachten bei denen es sich überwiegend um äußere Gerüstschwingungen und Librationsbewegungen bzw. Deformationsschwingungen handelt.

Ein Vergleich der Raman- und IR-Spektren von $K_3PW_{12}O_{40}$ mit den Spektren- und Werten der Literatur zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.^[195, 269, 287, 294] Es sind keine Signale zu erkennen, die auf Wasser hindeuten. Demzufolge muss die enthaltene Wassermenge, falls noch vorhanden, sehr niedrig sein.

Die Zusammensetzung und der Wassergehalt der Verbindungen wurde mittels Elementaranalyse (EA) (**Kapitel 5.2.6**, S. 213) unter $1,5\text{ H}_2\text{O}$ pro Molekül geschätzt. Für diese wurden einige mg der hygroskopischen Proben von $K_3PW_{12}O_{40}$ und $Cs_3PW_{12}O_{40}$ in Schlenkkolben überführt und so zum hauseigenen Mikroanalytischen Labor transportiert. Da die Verbindungen hygroskopisch sind, ist es schwer sie wasserfrei zu erhalten. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der theoretisch erwarteten Werte mit den Gemessenen (**Tabelle 5-8**). Bestimmt werden konnten nicht alle Elemente, bei diesen ist nur der theoretisch erwartete Wert angegeben.

Tabelle 5-8. Experimentelle und theoretisch erwartete Werte der Elementaranalyse (EA) von $K_3PW_{12}O_{40}$ und $Cs_3PW_{12}O_{40}$ in %.

Polyoxometallat	Elemente	Gemessene Werte	Theoretisch erwartete Werte
$K_3PW_{12}O_{40}$	K	4,39	4,99
	P	1,26	1,32
	W	94,35	93,61
$Cs_3PW_{12}O_{40}$	Cs	—	15,18
	P	1,12	1,19
	W	82,83	83,62

DTA-Messungen zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften von $Cs_3PW_{12}O_{40}$ und $K_3PW_{12}O_{40}$ wurden wie in **Kapitel 5.2.4** (S.211) beschrieben bis 900 bzw. 950 °C durchgeführt und mit den Literaturdaten der Verbindung $K_3PW_{12}O_{40}$ verglichen. Für diese wurden 105 mg (0,035 mmol) $K_3PW_{12}O_{40}$ und 98 mg (0,030 mmol) $Cs_3PW_{12}O_{40}$ eingewogen. Die Messungen zeigen im Messbereich jeweils ein exothermes Signal, dies jedoch nur beim ersten Aufheizen (**Abbildung 5-4 a** und **b**).

Es sind nur sehr schwache exotherme Signale in der jeweils ersten Heizkurve bei 572,0 °C ($K_3PW_{12}O_{40}$, **a**) und bei 555,6 °C ($Cs_3PW_{12}O_{40}$, **b**) sichtbar, bei denen es sich vermutlich bereits um eine Zersetzung von $K_3PW_{12}O_{40}$ und $Cs_3PW_{12}O_{40}$ handelt (vgl. Pulverdiffraktogramme nach der DTA-Messung, **Abbildung 5-5 a** und **b**). Weitere Effekte die sich in den Thermogrammen (**Abbildung 5-4**) beobachten lassen, sind so auch bei anderen DTA-Messungen, in deren Thermogrammen zu erkennen und damit nicht spezifisch für die durchgeführte Messung. Das Produkt von $K_3PW_{12}O_{40}$ nach der DTA-Messung ist blau, dies lässt auf eine Zersetzung zu einer Wolframbronze^[270], K_xWO_3 mit einem Anteil von x zwischen 0,2 und 0,4 schließen. Zu erkennen ist eine Zersetzung von $K_3PW_{12}O_{40}$ in die beiden Phasen $K_{0,26}WO_3$, eine Wolframbronze, und $K_{1,4}P_4W_{14}O_{50}$, eine Phosphat-Wolfram-Bronze (**Abbildung 5-5**). $K_{1,4}P_4W_{14}O_{50}$ ^[298] bildet als Phosphat-Wolfram-Bronze ein schachbrettartiges Netzwerk eckenverknüpfter Oktaeder ähnlich dem in ReO_3 , in denen WO_6 -Oktaeder durch PO_4 -Tetraeder ersetzt und über diese miteinander verknüpft sind. Nach der DTA-Messung von $Cs_3PW_{12}O_{40}$ ist nach wie vor Edukt zu erkennen sowie eine beginnende Zersetzung zu $Cs_{0,29}WO_3$ und W zu beobachten. Nach *Haber et al.*^[267] setzt eine Zersetzung von $K_3PW_{12}O_{40}$, ermittelt über DTA-TG-Messungen (TG = Thermogravimetrie) in Kombination mit in situ Röntgen-Pulverdiffraktogrammen im Temperaturbereich von 500 bis 910 °C, erst bei ca. 820 °C ein. TGA-DT-Messungen in Kombination mit IR-Spektroskopie und Röntgen-Pulverdiffraktometrie nach *Comuzzi et al.*^[294] zeigen, dass eine Zersetzung bis ca. 900 °C nicht stattfindet. Die POM-Verbindung

$\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sollte laut *Comuzzi et al.* bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ stabil sein,^[294] und damit auch stabiler als $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, dies scheint nicht der Fall zu sein, da das Signal von $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in der DTA-Messung niedriger liegt als in der Verbindung mit Kalium. Hinweise auf eine Wasserabspaltung, die zwischen $100\text{ }^\circ\text{C}$ und $200\text{ }^\circ\text{C}$ zu erwarten wäre, sind nicht zu erkennen. Diese Beobachtung bestärkt die Ergebnisse der IR-Messung und der EA, die auf eine niedrige Wassermenge hindeuten.

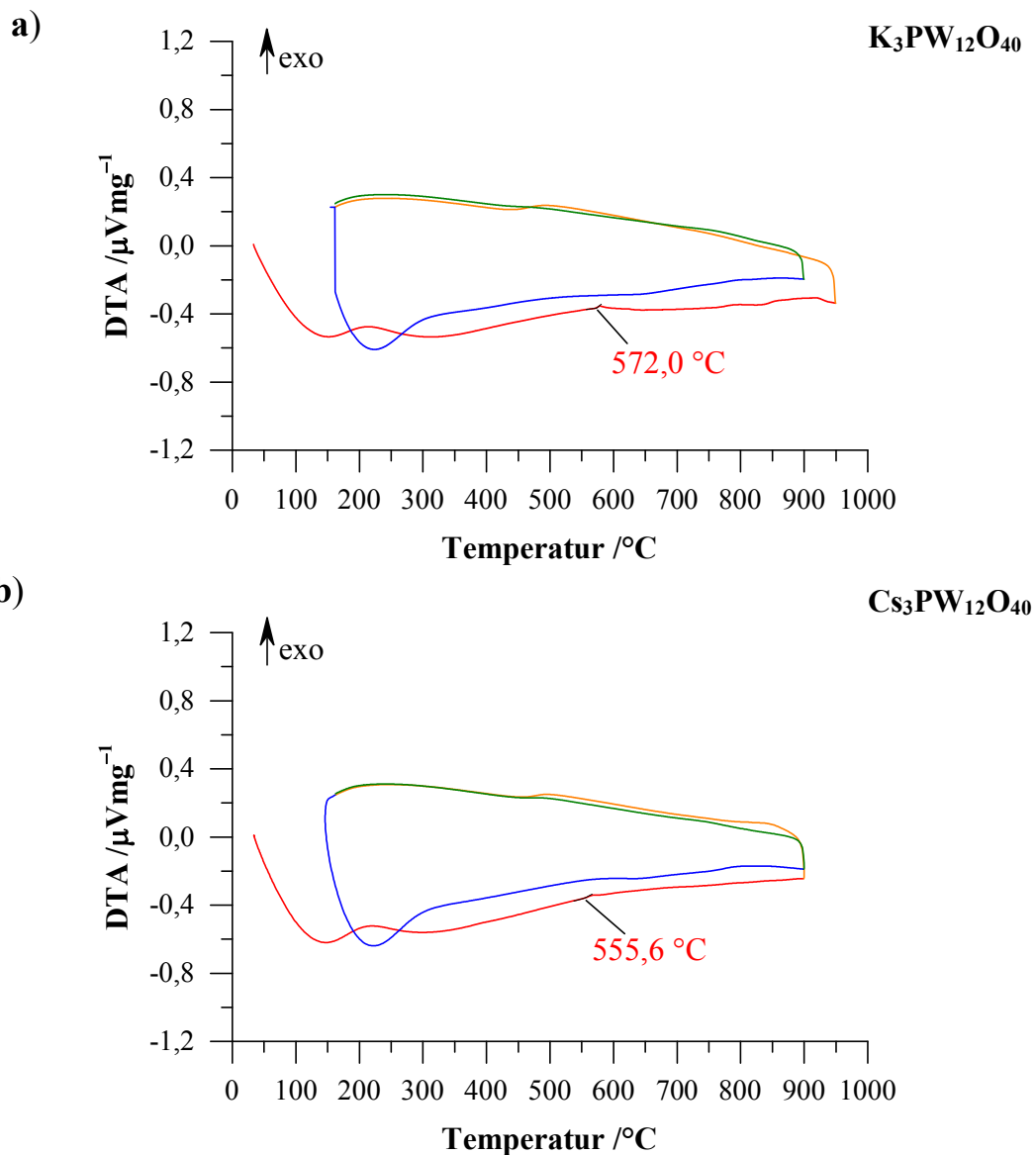


Abbildung 5-4. Thermogramme der Edukte **a)** $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Rate: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) und **b)** $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Rate: $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.

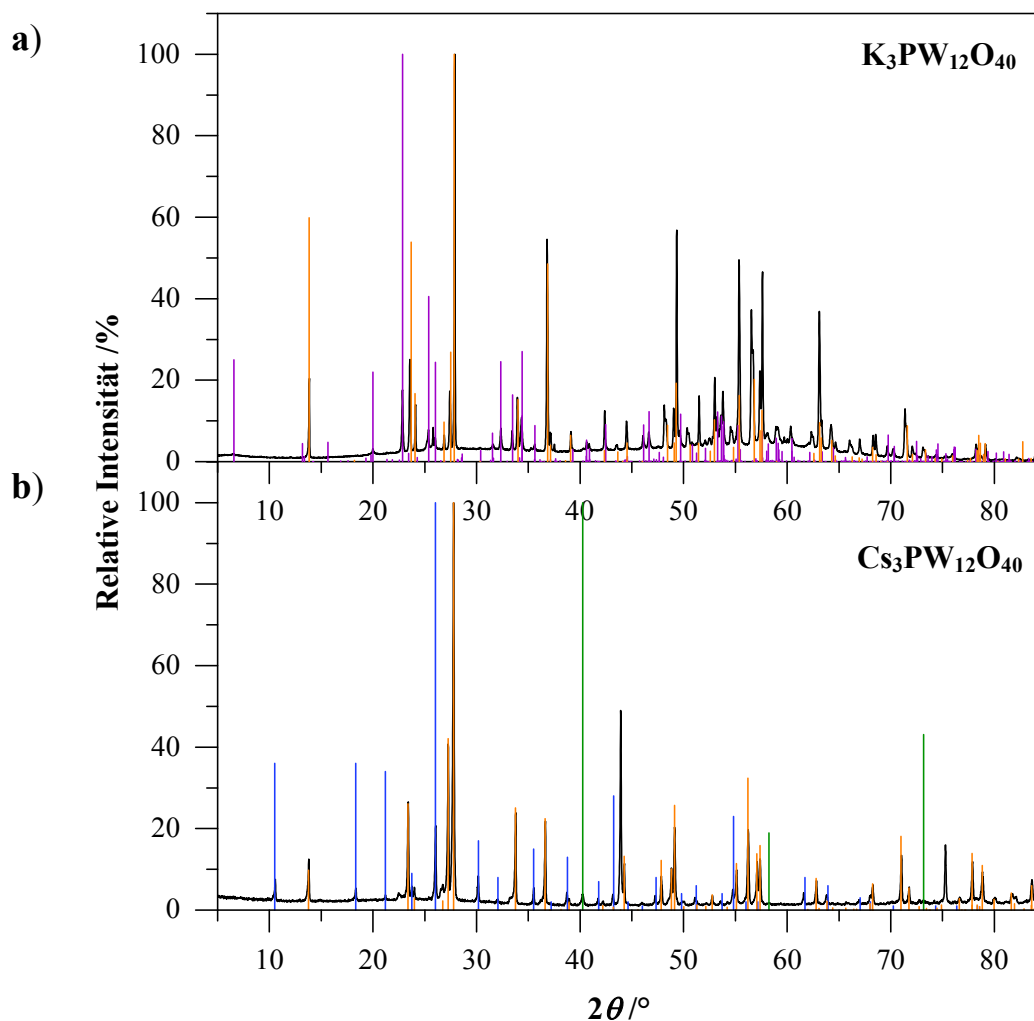


Abbildung 5-5. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von **a)** $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und **b)** $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) nach der DTA-Messung im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{1,4}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ (violett, **a**), $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$ (orange, **a**), $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (blau, **b**) $\text{Cs}_{0,29}\text{WO}_3$ (orange, **b**) und W (grün, **b**).

Um Erkenntnisse zum Verhalten von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ bei höheren Temperaturen, bei 500, 700 und 1000°C zu erhalten, wurden jeweils 0,3 g (0,100 mmol) $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in Nb-Ampullen für die Reaktionen bei 500 und 700°C und in Ta-Ampullen für die Reaktion bei 1000°C abgewogen. Diese dann in Quarzampullen eingeschmolzen und die Proben bei den entsprechenden Temperaturen in Muffelöfen in 3 (500°C), 4 (700°C) oder 6h (1000°C) aufgeheizt, für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und anschließend in Flüssigstickstoff abgeschreckt. Es wurde für die verschiedenen Temperaturen stets derselbe Muffelofen verwendet und die Reaktionen nacheinander durchgeführt.

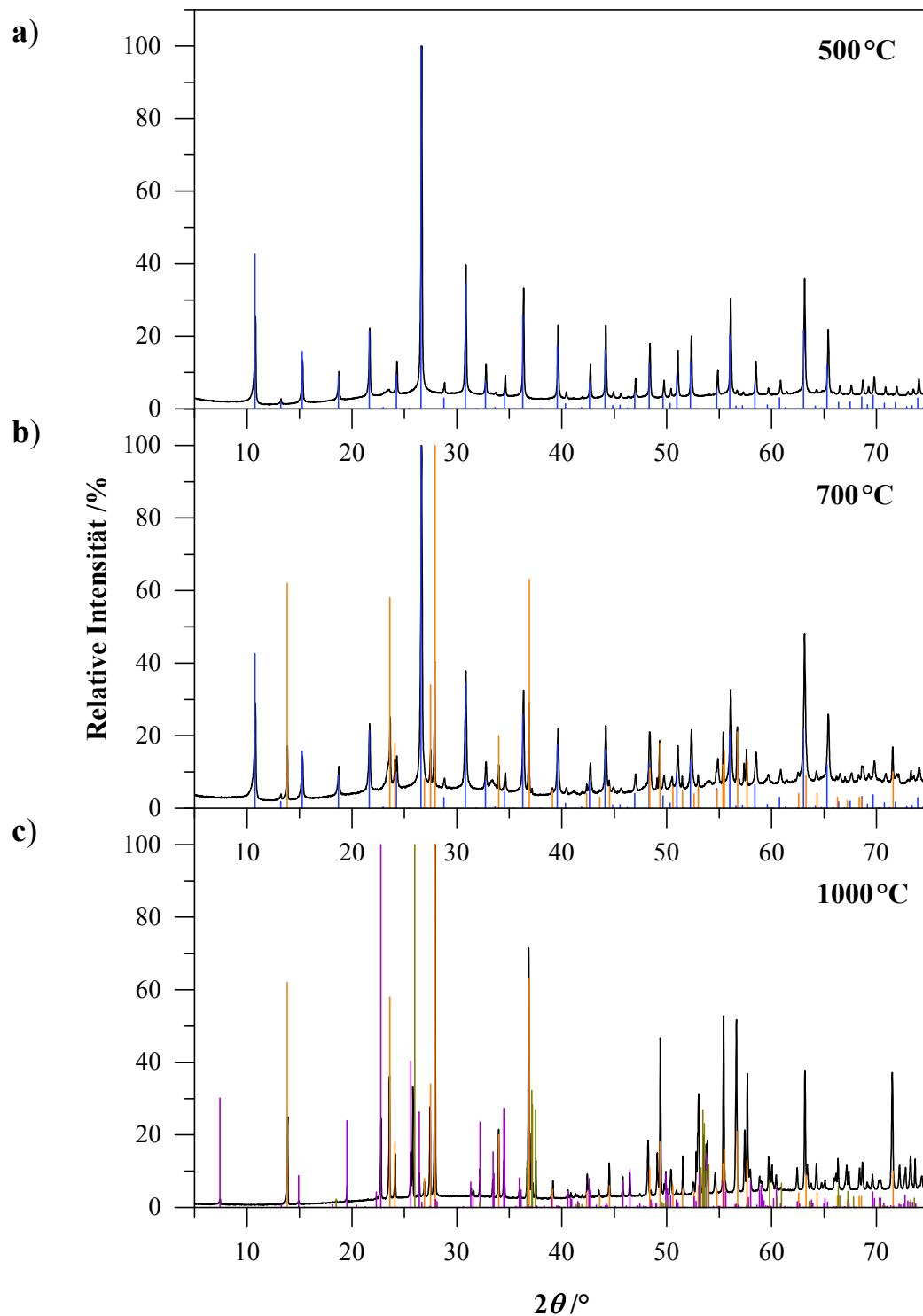


Abbildung 5-6. Röntgen-Pulverdiffraktogramme von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ **a)** bei 500°C , **b)** bei 700°C und **c)** bei 1000°C im Bereich von $2\theta = 5 - 75^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (blau, **a** und **b**), $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$ (orange, **b** und **c**), $\text{K}_{1,012}\text{P}_2\text{W}_6\text{O}_{22}$ (violett, **c**) und WO_2 (olivgrün, **c**).

Die Farben der Proben reichten von hellblau bei 500 °C, über dunkelblau mit weißen Anteilen bei 700 °C zu dunkelrotbraun bei 1000 °C. Von den erhaltenen Phasen wurden dann Röntgen-Pulverdiffraktogramme (**Abbildung 5-6 a, b und c**) aufgenommen. Zu erkennen ist, dass bei 500 °C weiterhin $K_3PW_{12}O_{40}$ vorhanden ist, bei 700 °C bereits eine Zersetzung zu $K_{0,3}WO_3$ und bei 1000 °C eine komplette Zersetzung zu $K_{0,3}WO_3$, $K_{1,012}P_2W_6O_{22}$ und WO_2 stattfindet. $K_{1,012}P_2W_6O_{22}$ ^[299] bildet wie $K_{1,4}P_4W_{14}O_{50}$ (siehe DTA-Messung von $K_3PW_{12}O_{40}$) als Mitglied der Familie der Phosphat-Wolfram-Bronzen ein schachbrettartiges Netzwerk eckenverknüpfter WO_6 -Oktaeder in denen diese teilweise durch PO_4 -Tetraeder ersetzt und über diese miteinander verknüpft sind, mit leichter Verzerrung durch unterschiedliche Bindungslängen.

5.3.4 Umsetzungen des Polyoxometallates $K_3PW_{12}O_{40}$ mit den binären Zintl-Phasen K_4Ge_9 und K_4Sn_9

Eine Übersicht über die Ofenprogramme, die eingesetzten Ampullen für die Reaktion und die Einwaagen der Reaktionen zeigen **Tabelle 5-9** und **Tabelle 5-10**. Gewählt wurden Einwaagen im Verhältnis von K_4E_9 ($E = Ge, Sn$) zu $K_3PW_{12}O_{40}$ von 1:1, 2:1, 1:2 sowie im Falle von K_4Ge_9 zusätzlich ein Einwaage-Verhältnis von 4:1. Die Edukte wurden zunächst stöchiometrisch eingewogen und im Achat-Mörser homogenisiert. Zum Teil wurden Tabletten (Presse SPECAC, $d = 6 \text{ mm}$, $p = 1 \text{ t/cm}^2$, $t = 10 \text{ min}$) gepresst, um einen guten Kontakt zwischen den Partikeln während der Reaktion sicherzustellen. Ein Ofenprogramm wurde jeweils für die drei Einwaage-Verhältnisse von 1:1, 2:1 und 1:2 gewählt.

Tabelle 5-9. Übersicht über die verwendeten Ofenprogramme der durchgeführten Umsetzungen von K_4E_9 ($E = Ge, Sn$) mit $K_3PW_{12}O_{40}$.

Nr.	Start- und Endtemperatur /°C	Heizrate /°C/h	Reaktionstemperatur /°C	Reaktionszeit /h	Kühlrate /°C/h
(1)	RT	120	700	12	120
(2)	RT	120	550	48	120
(3)	RT	120	400	672	120
(4)	RT	120	500	48	120
(5)	RT	120	500	12	30

I, II, IV, V: Nb-Ampulle; III: Quarzampulle; II, III: Tabletten.

Tabelle 5-10. Übersicht über die Einwaagen und jeweils gewählten Ofenprogramme der Umsetzungen von K_4E_9 ($E = \text{Ge, Sn}$) mit $K_3PW_{12}O_{40}$.

Ansatz- nummer	Einwaage- Verhältnis	Einwaage		Ofenprogramm- Nr.
		K_4Ge_9	$K_3PW_{12}O_{40}$	
1	1:1	0,107 g (0,132 mmol)	0,394 g (0,132 mmol)	(1)
2	2:1	0,176 g (0,217 mmol)	0,324 g (0,108 mmol)	(1)
3	1:2	0,060 g (0,074 mmol)	0,440 g (0,147 mmol)	(1)
4	1:1	0,064 g (0,079 mmol)	0,236 g (0,079 mmol)	(2)
5	2:1	0,105 g (0,130 mmol)	0,195 g (0,065 mmol)	(2)
6	1:2	0,036 g (0,044 mmol)	0,264 g (0,088 mmol)	(2)
7, 10	1:1	0,064 g (0,079 mmol)	0,236 g (0,079 mmol)	(3)
8	2:1	0,105 g (0,130 mmol)	0,195 g (0,065 mmol)	(3)
9	1:2	0,036 g (0,044 mmol)	0,264 g (0,088 mmol)	(3)
11	4:1	0,156 g (0,193 mmol)	0,144 g (0,048 mmol)	(3)
7.2		0,103 g		(5)
		K_4Sn_9	$K_3PW_{12}O_{40}$	
1	1:1	0,087 g (0,071 mmol)	0,213 g (0,071 mmol)	(4)
2	2:1	0,135 g (0,110 mmol)	0,165 g (0,055 mmol)	(4)
3	1:2	0,051 g (0,042 mmol)	0,249 g (0,084 mmol)	(4)

Die Reaktionen zwischen K_4Ge_9 und $K_3PW_{12}O_{40}$ sowie zwischen K_4Sn_9 und $K_3PW_{12}O_{40}$ wurden mittels DTA-Messung untersucht. Dazu wurden 1:1 Mischungen der Reaktionspartner in größerem Maßstab hergestellt und davon kleinere Mengen in die Nb-Tiegel für DTA-Messungen eingewogen. Bei der Reaktion von K_4Ge_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ wurden 0,107 g (0,132 mmol) K_4Ge_9 und 0,394 g (0,132 mmol) $K_3PW_{12}O_{40}$ abgewogen und miteinander im Achat-Mörser vermengt. Davon wurden 0,102 g für die DTA-Messung eingewogen. Bei der Reaktion von K_4Sn_9 mit $K_3PW_{12}O_{40}$ wurden 0,146 g (0,119 mmol) K_4Sn_9 und 0,355 g (0,119 mmol) $K_3PW_{12}O_{40}$ abgewogen und miteinander im Mörser vermengt. Davon wurden 0,093 g für die DTA-Messung eingewogen. Die Messungen wurden bis 650 °C durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse ist dem **Kapitel 4.8** (S. 188) zu entnehmen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Doppelsalze, die sowohl $[E_4]$ - oder $[E_9]$ -Zintl-Cluster ($E = \text{Si, Ge, Sn}$), isolierte MO_4 -Tetraeder, wobei M ein Übergangsmetall ($V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re$) oder ein Nichtmetall (P, S) ist, und Alkalimetallkationen ($A = K, Rb, Cs$) enthalten, synthetisiert und untersucht.

Untersuchungen von *S. Ponou* und *V. Hlukhyy* zeigten, dass eine Kombination der $A_4\text{Ge}_9$ -Zintl-Phasen ($A = K, Rb, Cs$) mit Orthovanadat und Wolframat zu neuen Verbindungen führten. Es gelang ihnen die Doppelsalze $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$, $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ und $A_{10+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{W}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_4]$ zu synthetisieren und zu charakterisieren. Analog zu diesen sollten neue Vertreter dieser Reihe synthetisiert werden.

Die neuen Verbindungen wurden durch Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen hergestellt. Mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie und -Einkristalldiffraktometrie, energiedispersiver Röntgenanalyse sowie Raman- und IR-Spektroskopie wurden diese anschließend untersucht. Differenz-Thermoanalysen dienten zur Optimierung der Synthesebedingungen.

Die eingesetzten bekannten Edukte $A_4\text{Ge}_9$ und $A_4\text{Sn}_9$ ($A = K, Rb, Cs$), K_4Ge_4 , Rb_4Ge_4 , $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ und $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$ wurden eingehend untersucht, wobei für K_4Sn_9 eine neue Modifikation durch Herabsetzen der Synthesetemperatur gefunden wurde. In der Literatur wird die kristallographisch strukturell charakterisierte K_4Sn_9 -Verbindung als eine hexagonal dichtesten Packung der $[\text{Sn}_9]$ -Cluster diskutiert. In der neu entdeckten Modifikation bilden die $[\text{Sn}_9]$ -Cluster eine dem " Cr_3Si -Typ" analoge Packung wie sie auch in Cs_4Ge_9 vorliegt.

Verbindungen mit Natrium wurden dabei nicht untersucht. Durch das kleine Volumen eines K^+ -Kations sind nur wenige DS dieser Art bekannt. Aus dieser Gegebenheit heraus und das auf Grund des noch kleineren Volumens eines Na^+ -Kations, die Wahrscheinlichkeit ein DS mit Na zu synthetisieren sehr gering ist, wurden Synthesen zu DS mit Natrium in der vorliegenden Arbeit ausgeklammert. Zudem wurde in der vorliegenden Arbeit der Schwerpunkt auf die Synthese von Doppelsalze mit Clustern des Tetrelements Germanium und auf sein leichteres sowie schwereres Homologe gelegt.

Die Doppelsalze $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$, $A_{10}[Ge_9]_2[CrO_4]$, $A_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]$, $A_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$), $A_8K_3[Ge_9]_2[PO_4]$, $A_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ ($A = Rb, Cs$) sowie $Cs_8K_2[Ge_9]_2[MoO_4]$ und $Cs_8Rb_2[Ge_9]_2[MoO_4]$ konnten im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich hergestellt werden, wobei $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ in einkristalliner Form anfiel.

Die Kristallstruktur von $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ wurde mittels Röntgen-Einkristalldiffraktometrie gelöst und lässt sich anhand ihrer Strukturmerkmale in die Reihe der bereits bekannten Doppelsalze einordnen. Sie kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Setzt sich entsprechend der Zusammensetzung aus Cs_4Ge_9 und der hypothetischen Verbindung " Cs_3TaO_4 " zusammen, enthält zwei kristallographisch unabhängige $[Ge_9]$ -Cluster A und B sowie isolierte TaO_4 -Tetraeder (C), die einer ABCBA-Schichtabfolge in a -Richtung folgen und zeigt eine hierarchische Verwandtschaft zur Struktur von Al_2Cu . $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ ist eine von wenigen Verbindung mit isolierten TaO_4 -Tetraedern. Verbindungen in denen Ta tetraedrisch von Sauerstoff umgeben ist, sind selten und enthalten verzerrte TaO_4 -Tetraeder (z.B. $YTaO_4$ und $GdTaO_4$). Verbindungen mit über Ecken und Kanten miteinander verknüpften TaO_6 -Oktaedern sind häufiger.

Die Doppelsalze $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$, $A_{10}[Ge_9]_2[CrO_4]$, $A_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]$, $A_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$), $A_8K_3[Ge_9]_2[PO_4]$, $A_{10}[Ge_9]_2[SO_4]$ ($A = Rb, Cs$) sowie $Cs_8K_2[Ge_9]_2[MoO_4]$ und $Cs_8Rb_2[Ge_9]_2[MoO_4]$ wurden mittels Zellparameterbestimmung an Einkristallen bei 130 K bestimmt und charakterisiert. Jedoch zeigten die Einkristalle nur eine geringe Anzahl an Reflexen/Datenpunkten, die für eine Strukturlösung und Verfeinerung nicht ausreichten. Verglichen wurden diese Zellparameter mit isotypen Verbindungen, der bereits publizierten Doppelsalze: $Cs_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$, $Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ und $A_{10+x}[Ge_9]_2[W_{1-x}Nb_xO_4]$.

Einkristalle von Doppelsalzen, gebildet aus A_4Ge_9 -Zintl-Phasen und A_xMO_4 -Salzen, $A_{8+x}[Ge_9]_2[MO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$; $M = V, Ta, Nb, Cr, Mo, Re, P, S$), zeigen durch ihre hierarchische Strukturbeziehung mit der Struktur von Al_2Cu ($I4/mcm$, $a = 6,064 \text{ \AA}$, $c = 4,874 \text{ \AA}$) die Zellparameter einer pseudo tetragonal innenzentrierten Einheitszelle mit $a = c^*$ und $b, c = a^*$. Ein Vergleich des Verhältnisses der einzelnen Zellparameter von Al_2Cu mit denen der Doppelsalze (vgl. **Tabelle 4-11**, **Tabelle 4-13**, **Tabelle 4-15** und **Tabelle 4-17**), die in etwa dreimal so groß wie die von Al_2Cu sind, ergibt für die Doppelsalze $c^*/a^* \approx 0,80$ und für Al_2Cu $c/a = \text{\AA} 4,874 / 6,064 \text{ \AA} = 0,80$. Werte wie sie für einen Al_2Cu - bzw. C16-Strukturtyp zu erwarten sind.

Weiterhin konnten diese über den Vergleich mit isotypen Verbindungen mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie charakterisiert werden.

Die Zellparameter für $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, $K_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ und $Rb_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ (vgl. **Tabelle 4-11**, S. 103 und **Tabelle 4-17**, S. 176) wurden mittels Profilanpassung ermittelt und zeigen wie die bekannten Doppelsalze $Cs_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$, $Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$ und $A_{10+x}[Ge_9]_2[W_{1-x}Nb_xO_4]$ ($A = K, Rb; x = 0, 0,35$) monokline bzw. pseudo tetragonale Einheitszellen mit teils nur leicht voneinander abweichenden Werten für die a^* - und b^* -Achse und β -Winkeln nur leicht über 90° .

Die Raman-Spektren von $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$, $Rb_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$, $Cs_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$, $K_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$, $Rb_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$, $Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$, $Rb_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]$, $Cs_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]$, $Cs_8K_2[Ge_9]_2[MoO_4]$, $Cs_8Rb_2[Ge_9]_2[MoO_4]$, $Cs_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$, $K_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$, $Rb_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$, $Cs_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$, $Rb_8K_3[Ge_9]_2[PO_4]$ und $Cs_8K_3[Ge_9]_2[PO_4]$ zeigen die charakteristischen Frequenzen wie sie für die $[Ge_9]$ -Cluster als auch die MO_4 -Tetraeder zu erwarten sind.

Gegenüber den Randphasen A_4E_9 und A_xMO_y zeigen die Doppelsalze nur kleine Abweichungen in den Schwingungsfrequenzen. Dabei ist auch zu berücksichtigen, dass sich die z. T. dunkelroten Proben während der Messung erwärmen. Bei der Änderung der Struktur können durch DS-Bildung Verzerrungen auftreten, sehr symmetrische Strukturen haben kleinere Wellenzahlen, unterschiedliche Kationen können die Raman-Frequenzen verändern, wie das die Alkalimetallsulfate zeigen.

Die charakteristischen Banden der $[Ge_9]$ -Cluster, bei ca. $160, 190$ und 224 cm^{-1} , waren in allen Raman-Spektren vorhanden. Während die der MO_4 -Tetraeder nicht immer erkennbar waren oder bei Werten die nicht in näherer Übereinstimmung mit den zu erwartenden Banden lagen. In einigen Fällen konnten die Schwingungen der MO_4 -Tetraeder durch Erhöhen der Laserleistung angeregt werden. Das Vorliegen der MO_4 -Tetraeder wurde allerdings aus dem Vorliegen der X-Ray-Daten vermutet.

Zu beobachten ist, dass die mittelstarken Banden der A_4Ge_9 -Phasen ($A = K, Rb, Cs$) bei ca. 147 cm^{-1} in den meisten der aufgenommenen Raman-Spektren der potentiellen Doppelsalze nur noch als Schultern zu erkennen sind. Zusätzlich zu diesem Rückgang wird oftmals eine schwache Banden bei ca. 330 cm^{-1} beobachtet, die sich in vielen dieser Fälle der symmetrischen $\nu_2(E)$ oder antisymmetrischen $\nu_4(F_2)$ Deformationsschwingung der MO_4 -Tetraeder zuordnen lässt.

Messungen an Pulverproben, sofern sie durchgeführt wurden (vgl. Spektren der Doppelsalze $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ und $A_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$), **Anhang, Abbildung 8-20ff**, S. 275ff) zeigen ähnliche Schwingungsfrequenzen zu denen an Kristallen, keine typischen Banden im Bereich von 800 bis 1000 cm^{-1} für einen MO_4 -Tetraeder, einen Rückgang der Bande bei 147 cm^{-1} und teils schwache Banden bei ca. 330 cm^{-1} .

Eine Bestimmung der Element-Verhältnisse im EDX zeigt für die Doppelsalze $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$, $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$, $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ und $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ trotz fehlender MO_4 -Streckschwingungen im Raman, die Anwesenheit von M ($M = \text{Cr}, \text{Mo}$ und S) und ein Verhältnis Germanium zu M von 13:1 oder größer (vgl. **Anhang, Tabelle 8-10**, S. 296 und **Tabelle 8-12**, S. 298). Zu berücksichtigen ist bei den EDX-Messungen jedoch die Hydrolyse- und Luftempfindlichkeit der Proben sowie eine messtechnisch bedingte große Standardabweichung.

In den meisten der untersuchten Einkristalle wurde ein Verhältnis von Alkalimetall zu Germanium von 1:2 oder darüber gefunden. Ebenso zeigte sich ein Verhältnis von Germanium zu M von 10:1 oder höher. Es sind aber nicht immer alle gewünschten Elemente detektiert worden.

Für die gemischten Doppelsalze ($\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$, $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$, $\text{Rb}_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$, $\text{Cs}_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$, $\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$) werden beide Alkalimetalle mit einem Wert der dem theoretischen entspricht gefunden. Eine Kombination von Cs_4Ge_9 und K_3PO_4 zum Doppelsalz $\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ zeigt in der EDX-Messung keine Anteile an Kalium.

In den Fällen $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ und $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ konnte HgO erfolgreich als Sauerstoff-Quelle eingesetzt werden, bei anderen Umsetzungen bildete sich mit $A_4\text{Ge}_9$ -Phasen $\text{K}_8\text{Hg}_{3,19}\text{Ge}_{42,81}$ bzw. $\text{Rb}_8\text{Hg}_{3,03}\text{Ge}_{42,97}$. Dies konnte in weiteren Synthesen durch Verwendung von GeO_2 umgangen werden.

Insgesamt betrachtet zeigen viele der synthetisierten Verbindungen, die Kombination von MO_4^{x-} -Anionen mit Ge_9^{4-} -Anionen. Eine Berechnung der Verhältnisse der Radien der MO_4 -Tetraeder der K_xMO_4 -Verbindungen (M -O-Bindungslängen vgl. **Anhang, Tabelle 8-3**, S. 251) mit denen des $[\text{Ge}_9]$ -Clusters in K_4Ge_9 ergibt Werte zwischen 1,32 ($r(\text{MoO}_4)/r(\text{Ge}_9)$) und 1,50 ($r(\text{SO}_4)/r(\text{Ge}_9)$). Diese Werte könnten eine Erklärung dafür sein, dass sich Synthesen mit Chromat ($r(\text{CrO}_4)/r(\text{Ge}_9) = 1,42$), Permanganat ($r(\text{MnO}_4)/r(\text{Ge}_9) = 1,42$) und Sulfat ($r(\text{SO}_4)/r(\text{Ge}_9) = 1,50$) als schwieriger erweisen,

obwohl hier eine gewisse Abweichung innerhalb der Größen nicht zur Änderung vom hierarchischen Al_2Cu -Strukturtyp führt (vgl. Al_2Cu : $r(\text{Al})/r(\text{Cu}) = 1,12$). So zeigt z. B. das Verhältnis der $[\text{Ge}_9]$ -Cluster zu WO_4^- oder VO_4^- -Tetraedern in literaturbekannten Doppelsalzen $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ Werte von 1,36 und 1,38. Demzufolge scheint das Größenverhältnis für die Synthese zu Doppelsalzen mit CrO_4^{2-} , MnO_4^- oder SO_4^{2-} -Tetraedern weniger gut geeignet.

Durch die Verwandtschaft der Strukturen der $A_{9+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ -Doppelsalze zur Struktur von Al_2Cu , bei der die $[\text{Ge}_9]$ -Cluster die Al-Positionen und die MO_4 -Tetraeder die Cu-Positionen besetzen, während sich die Alkalimetallkationen in den Tetraeder-Lücken befinden, bieten sich auch Übergangsmetalle mit einer kleineren maximalen Oxidationszahl, die mehr Gegenionen benötigen, an. Mit 11 Kationen wie sie in $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ und $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ vorhanden sind, sind die Tetraeder-Lücken einer entsprechend Al_2Cu vorliegenden Anionen-Packung nicht komplett besetzt. Platz könnten bis zu 17 Kationen finden. Ein solches Beispiel wäre das Oxometallatanion TiO_4^{4-} mit Titan in der Oxidationszahl +4, dass dann $A_{12}[\text{Ge}_9]_2[\text{TiO}_4]$ -Doppelsalze ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) ausbilden könnte. Ein anderes Beispiel wäre SiO_4^{4-} . Das Synthesen zu Doppelsalze mit SiO_4 -Tetraeder funktionieren zeigte bereits das Doppelsalze $\text{Cs}_{20}[\text{Sn}_4]_2[\text{SiO}_4]_3$ mit Sn_4 -Tetraedern. Doppelsalze mit den größeren Zintl-Clustern, den $[\text{E}_9]^{4-}$ -Clusteranionen, und SiO_4^{4-} -Anionen sind bisher nicht bekannt.

Synthesen zu Doppelsalzen mit $[\text{Ge}_4]$ -Clustern führten zu Doppelsalzen mit $[\text{Ge}_9]$ -Clustern, Reaktionen von $\text{K}_{12}\text{Ge}_{17}$ bzw. K_4Ge_4 mit K_2WO_4 zu $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ und K_4Ge_4 mit K_3VO_4 zu $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$. Ein Vergleich der Verhältnisse der $[\text{Ge}_4]$ - bzw. $[\text{Ge}_9]$ -Clustern, die in den $A_4\text{Ge}_4$ und $A_4\text{Ge}_9$ -Verbindungen ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) dieselbe Anordnung der Clusteranionen zeigen, zum WO_4 -Tetraeder ergibt Werte von 1,10 und 1,36. Demzufolge scheint die Größe zwischen tetraedrisch gebauten Anionen zu ähnlich um in der Struktur von Al_2Cu zu kristallisieren. Bekannte Doppelsalze mit E_4^- und MO_4^- -Tetraedern zeigen eine andere Anordnung der Anionen im Kristall.

Thermische Untersuchungen zu den Polyxometallaten $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und Reaktionen von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ mit K_4Ge_9 bzw. K_4Sn_9 zeigen Zersetzungen zu Wolframbronzen, Oxiden, Wolfram, Germanium und Zinn. Ein Vergleich der unterschiedlichen Clustergrößen der Reaktionspartner zueinander: $r(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}) = 7,38 \text{ \AA} \approx 1,5x$ ($r(\text{Ge}_9) = 4,48 \text{ \AA}$ bzw. $r(\text{Sn}_9) = 4,94 \text{ \AA}$), erklärt dies. In den literaturbekannten

Doppelsalzen, $A_{10}[E_9]_2[WO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$) und $Cs_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, liegt das Verhältnis des größeren zum kleineren Clusters bei niedrigeren Werten. Demzufolge scheint eine Synthese zu den Doppelsalzen mit den $[E_9]$ -Clustern ($E = Ge, Sn$) der Zintl-Phasen K_4Ge_9 oder K_4Sn_9 mit dem Keggin-Cluster von $K_3PW_{12}O_{40}$ aufgrund des Größenunterschieds in einer Al_2Cu -Packung der Anionen nicht zu funktionieren.

Trotz dessen, dass $[E_9]$ -Cluster in binären A_4E_9 oder $A_{12}E_{17}$ -Zintl-Phasen ($A = Na, K, Rb, Cs$; $E = Si, Ge, Sn, Pb$) zu finden sind, sind präzise Strukturuntersuchungen aufgrund von Fehlordnungen der Cluster nicht immer möglich.

Theoretische Untersuchungen des von *S. Ponou* in seiner Dissertation beschriebenen $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$, zeigen für dieses DS Eigenschaften eines Halbleiters und einen kovalenten Bindungscharakter der Ge-Ge-, O-W- und O-K-Bindungen.^[300] Erwähnt wurde bereits in den Veröffentlichungen zu den Germanid-Oxometallat-Doppelsalzen, $Cs_{11}[Ge_9]_2VO_4$, $Cs_{10}[Ge_9]_2WO_4$, und $A_{10+x}[Ge_9]_2[W_{1-x}Nb_xO_4]$ ($A = K, Rb$; $x = 0, 0,35$), dass in diesen die halbleitenden Eigenschaften des Germanids mit den Eigenschaften der Übergangsmetalloxide kombiniert werden konnten.

Für zukünftige Reaktionen kann eine Synthese durch die direkten Umsetzung der Zintl-Phasen mit den jeweiligen Salzen erfolgsversprechend sein, da hier vermeintliche Nebenreaktionen, über die Oxide umgangen werden. Zudem benötigen Synthesen mit Tantalaten aufgrund der geringen Reaktivität der Oxide und der geringen Diffusionsrate höhere Temperaturen und mehr Zeit. Auch im Hinblick auf die Bildung von Nebenphasen sollte die direkte Umsetzung der Zintl-Phasen mit den Salzen erfolgen, da hier in den meisten Fällen weniger gebildet werden. Jedoch sind nicht alle diese Verbindungen bisher bekannt, siehe " Rb_3NbO_4 ", " Cs_3NbO_4 ", " Rb_3TaO_4 " und " Cs_3TaO_4 ".

Wichtig ist vor allem, dass vor der Durchführung weiterer Synthesen, insbesondere mit neuen Einwaagekombinationen, DTA-Messungen zur Syntheseoptimierung durchgeführt werden. Dadurch lassen sich spezifischere Reaktionstemperaturen oder Temperschritte für die jeweiligen Reaktionen ermitteln.

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, New York, **2007**.
- [2] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2004**.
- [3] R. F. Weinland, O. Köppen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1899**, 22 (1), 266-276.
- [4] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85 (17), 742-760.
- [5] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, 12 (9), 694-712.
- [6] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, 112 (4), 682-704.
- [7] J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39 (4), 670-690.
- [8] W. Klemm, E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 319 (5-6), 297-311.
- [9] P. Eckerlin, E. Wölfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, 280 (5-6), 320-331.
- [10] W. Klemm, H. Sodomann, P. Langmesser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 241 (2-3), 281-304.
- [11] D. T. Cromer, *Acta Cryst.* **1959**, 12 (1), 36-41.
- [12] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. B* **1932**, 16, 195-205.
- [13] V. Queneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, 109 (16), 1818-1820.
- [14] V. Queneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36 (16), 1754-1756.
- [15] H. Schäfer, H. Axel, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1965**, 20 (10), 1010.
- [16] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215 (1), 347-377.
- [17] G. Schmid, *Angew. Chem.* **1978**, 90 (6), 417-424.
- [18] G. Schmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, 17 (6), 392-400.
- [19] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [20] S. Scharfe, T. F. Fässler, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, 368 (1915), 1265-1284.
- [21] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2011**, 123 (16), 3712-3754.
- [22] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (16), 3630-3670.
- [23] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (39), 9245-9246.
- [24] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (37), 10990-10991.
- [25] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, 42 (19), 5789-5791.
- [26] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem.* **2000**, 112 (2), 345-348.
- [27] C. Downie, Z. Tang, A. M. Guloy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39 (2), 338-340.
- [28] T. Goebel, Y. Prots, F. Haarmann, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223 (3), 187-188.
- [29] H. G. von Schnering, M. Schwarz, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220, 525-527.
- [30] X. Ma, F. Xu, T. M. Atkins, A. M. Goforth, D. Neiner, A. Navrotsky, S. M. Kauzlarich, *Dalton Trans.* **2009**, 46, 10250-10255.
- [31] H. G. Von Schnering, J. Llanos, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220 (3), 324-326.
- [32] Y. Grin, M. Baitinger, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 214 (4), 453-454.

-
- [33] M. Baitinger, H. G. von Schnering, Y. Grin, R. Kniep, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 214 (4), 453-454.
- [34] M. Baitinger, H. G. von Schnering, Y. Grin, R. Kniep, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 214 (4), 457-458.
- [35] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Cryst.* **1953**, 6 (2), 197-205.
- [36] C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **1995**, 50 (5), 802-808.
- [37] M. Baitinger, K. Peters, M. Somer, W. Carillo-Cabrera, Y. Grin, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 214 (4), 455-456.
- [38] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (22), 6860-6861.
- [39] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, 36 (18), 4078-4081.
- [40] S. J. Kim, Dissertation: Substitution Effects in Binary Intermetallic Compounds: Investigations in the System Alkali and Alkaline-Earth Metal-Tin and Alkaline-Earth Metal-Bismuth, TUM, München, **2007**.
- [41] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16 (4), 903-907.
- [42] J. M. Goicoechea, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (8), 2654-2658.
- [43] C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99 (22), 7163-7169.
- [44] V. Angilella, C. Belin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87 (1), 203-204.
- [45] T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, 215 (1), 139-142.
- [46] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220, 49-52.
- [47] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33 (24), 5380-5381.
- [48] V. Queneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (13), 3263-3264.
- [49] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, 361 (1-2), 206-221.
- [50] S. Ponou, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633 (3), 393-397.
- [51] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *Acta Cryst. C* **2002**, 58 (4), i45-i46.
- [52] E. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (15), 3889-3891.
- [53] C. Belin, H. Mercier, V. Angilella, *New J. Chem.* **1991**, 15, 931.
- [54] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2006**, 118 (21), 3538-3541.
- [55] A. Spiekermann, S. D. Hoffmann, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (21), 3459-3462.
- [56] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, G. Renner, *Angew. Chem.* **1998**, 110 (12), 1754-1756.
- [57] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, G. Renner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37 (12), 1664-1666.
- [58] E. N. Esenturk, J. Fettinger, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (28), 9178-9186.
- [59] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1793-1796.
- [60] T. F. Fässler, *Angew. Chem.* **2001**, 113 (22), 4289-4293.
- [61] T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40 (22), 4161-4165.
- [62] J. Rosdahl, T. F. Fässler, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005 (14), 2888-2894.
- [63] V. Queneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, 37 (6), 1358-1360.
- [64] R. Demchyna, S. Leoni, H. Rosner, U. Schwarz, *Z. Kristallogr.* **2006**, 221 (5-7), 420-434.
- [65] P. W. Stephens, L. Mihaly, P. L. Lee, R. L. Whetten, S.-M. Huang, R. Kaner, F. Deiderich, K. Holczer, *Nature* **1991**, 351 (6328), 632-634.

- [66] R. M. Fleming, A. P. Ramirez, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, R. C. Haddon, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, *Nature* **1991**, 352 (6338), 787-788.
- [67] S. Hoffmann, D. Kasinathan, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2010**, 49 (6), 2577-2579.
- [68] R. M. Fleming, M. J. Rosseinsky, A. P. Ramirez, D. W. Murphy, J. C. Tully, R. C. Haddon, T. Siegrist, R. Tycko, S. H. Glarum, P. Marsh, G. Dabbagh, S. M. Zahurak, A. V. Makhija, C. Hampton, *Nature* **1991**, 352 (6337), 701-703.
- [69] O. Zhou, D. E. Cox, *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, 53 (11), 1373-1390.
- [70] T. F. Fässler, R. Hoffmann, S. Hoffmann, M. Wörle, *Angew. Chem.* **2000**, 112 (12), 2170-2174.
- [71] T. F. Fässler, R. Hoffmann, S. Hoffmann, M. Wörle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39 (12), 2091-2094.
- [72] P. W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Janossy, S. Pekker, G. Oszlanyi, L. Forro, *Nature* **1994**, 370, 636-639.
- [73] G.-W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata, M. Shiro, *Nature* **1997**, 387, 583-586.
- [74] R. D. Johnson, M. S. de Vries, J. Salem, D. S. Bethune, C. S. Yannoni, *Nature* **1992**, 355 (6357), 239-240.
- [75] H. G. von Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carillo-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, A. Schmeding, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623 (7), 1037-1039.
- [76] H.-G. von Schnering, M. Somer, M. Kaupp, W. Carrillo-Cabrera, M. Baitinger, A. Schmeding, Y. Grin, *Angew. Chem.* **1998**, 110 (17), 2507-2509.
- [77] H. G. von Schnering, M. Somer, M. Kaupp, W. Carillo-Cabrera, M. Baitinger, A. Schmeding, Y. Grin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37 (17), 2359-2361.
- [78] S. Ponou, V. Hlukhyy, T. F. Fässler, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [79] H. G. von Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, Y. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1037-1039.
- [80] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 328 (5-6), 283-293.
- [81] Y. Komura, *Acta Cryst.* **1962**, 15, 770-778.
- [82] W. Carillo-Cabrera, R. Cardoso Gil, M. Somer, Ö. Persil, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629 (4), 601-608.
- [83] J. Witte, H. G. von Schnering, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 260-273.
- [84] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1983**, 95 (12), 1026-1027.
- [85] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1983**, 22 (12), 998.
- [86] H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1986**, 98 (6), 558-559.
- [87] H. G. von Schnering, M. Schwarz, R. Nesper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25 (6), 566-567.
- [88] H. G. von Schnering, J. Llanos, Y. Grin, W. Carillo-Cabrera, E. M. Peters, K. Peters, *Z. Kristallogr. NCS* **1998**, 213, 661.
- [89] V. Hlukhyy, H. He, L.-A. Jantke, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18 (38), 12000-12007.
- [90] A. J. Lehner, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **2013**, 68, 761-777.
- [91] J. B. Willems, Dissertation: Doppelsalze aus Zintl-Phasen mit Erdalkalimetallhalogeniden, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, **2005**.
- [92] C. Hoch, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628 (7), 1541-1548.
- [93] S. Hoffmann, T. F. Fässler, C. Hoch, C. Röhr, *Angew. Chem.* **2001**, 113 (23), 4527.

-
- [94] S. Hoffmann, T. F. Fässler, C. Hoch, C. Röhr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (23), 4398-4400.
- [95] G. Frisch, C. Hoch, C. Röhr, K.-D. Becker, D. Niemeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629* (10), 1661-1672.
- [96] V. Saltykov, J. Nuss, U. Wedig, D. L. V. K. Prasad, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637* (7-8), 834-839.
- [97] V. Saltykov, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637* (9), 1163-1168.
- [98] S. Hoffmann, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (19), 7968-7972.
- [99] S. Ponou, Dissertation: *Germanides, Germanide-Tungstate Double Salts and Substitution Effects in Zintl Phases*, TUM, München, **2006**.
- [100] V. Hlukhyy, T. F. Fässler, S. Ponou, S. Lidin, N. P. Ivleva, R. Niessner, *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (7), 4058-4065.
- [101] V. Hlukhyy, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (3), 742-747.
- [102] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, *J. Less-Common Metals* **1972**, *27*, 169-186.
- [103] Y. Grin, F. R. Wagner, M. Armbrüster, M. Kohout, A. Leithe-Jasper, U. Schwarz, U. Wedig, H. G. von Schnering, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 1707-1719.
- [104] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441-451.
- [105] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (19), 5806-5812.
- [106] A. A. Guarnieri, A. M. Moreira, C. B. Pinheiro, N. L. Speziali, *Physica B* **2003**, *334* (3-4), 303-309.
- [107] F. X. N. M. Kools, A. S. Koster, G. D. Rieck, *Acta Cryst. B* **1970**, *26* (12), 1974-1977.
- [108] M. M. Umanskii, D. M. Kheiker, L. S. Zevin, *Kristallografiya* **1959**, *4*, 372-381.
- [109] W. J. Kitchingman, A. Birch, S. C. Tjong, *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 473-475.
- [110] E. A. Owen, L. Pickup, I. O. Roberts, *Z. Kristallogr.* **1935**, *91* (1-6), 70-76.
- [111] T. Ohba, Y. Kitano, Y. Komura, *Acta Cryst. C* **1984**, *40* (1), 1-5.
- [112] W. Rong-Yao, L. Qi-Guang, *Phys. Stat. Sol.* **1986**, *96* (2), 397-406.
- [113] R. L. Berry, G. V. Raynor, *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 178-186.
- [114] M. E. Straumanis, L. S. Yu, *Acta Cryst. A* **1969**, *25*, 676-682.
- [115] W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, D. R. M. Walton, *Nature* **1991**, *353*, 147-149.
- [116] Y. Guo, N. Karasawa, W. A. Goddard III, *Nature* **1991**, *351*, 464-467.
- [117] R. Olazcuaga, J. M. Reau, G. le Flem, P. Hagenmuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *412* (3), 271-280.
- [118] V. I. Voronin, Yu. S. Ponosov, I. F. Berger, N. V. Proskurnina, V. G. Zubkov, A. P. Tyutyunnik, S. N. Bushmeleva, A. M. Balagurov, D. V. Sheptyakov, E. I. Burmakin, G. Sh. Shekhtman, E. G. Vovkotrub, *Inorg. Mater.* **2006**, *42* (8), 908-913.
- [119] V. I. Voronin, I. F. Berger, N. V. Proskurnina, D. V. Sheptyakov, B. N. Goshchitskii, E. I. Burmakin, S. S. Stroev, G. Sh. Shekhtman, *Inorg. Mater.* **2008**, *44* (6), 646-652.
- [120] K. Ojima, Y. Nishihata, A. Sawada, *Acta Cryst. B* **1995**, *51*, 287-293.
- [121] D. Liu, H. M. Lu, J. R. Hardy, F. G. Ullman, *Phys. Rev. B* **1991**, *44* (14), 7387-7393.
- [122] W. H. Zachariasen, G. E. Ziegler, *Z. Kristallogr.* **1931**, *80* (1-6), 164-173.
- [123] S. Aleksovska, S. C. Nyburg, L. Pejov, V. M. Petrusovski, *Acta Cryst. B* **1998**, *54*, 115-120.
- [124] W. Gonschorek, T. Hahn, *Z. Kristallogr.* **1973**, *138* (1-4), 167-176.

- [125] B. M. Gatehouse, P. J. Leverett, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 5, 849-854.
- [126] A. S. Koster, F. X. N. M. Kools, G. D. Rieck, *Acta Cryst. B* **1969**, 25, 1704-1708.
- [127] H. Shigematsu, K. Nomura, K. Hishiyama, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, Y. Kawamura, T. Miyoshi, Y. Matsushita, M. Tanaka, H. Mashiyama, *Ferroelectrics* **2011**, 414, 195-200.
- [128] R. Hoppe, D. Fischer, J. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625 (7), 1135-1142.
- [129] P. Rögner, K.-J. Range, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48 (2), 233-234.
- [130] J. C. Brown, B. M. Powell, S. N. Stuart, *Acta Cryst.* **1993**, C49 (2), 214-216.
- [131] P. Rögner, K.-J. Range, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 685-687.
- [132] J. Beintema, *Z. Kristallogr.* **1937**, 97 (1-6), 300-322.
- [133] F. Emmerling, M. Idilbi, C. Röhr, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57 (6), 599-604.
- [134] T. Bremm, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 608 (2), 56-59.
- [135] R. S. Weis, T. K. Gaylord, *Appl. Phys. A* **1985**, 37, 191-203.
- [136] E. T. Keve, A. C. Skapski, *J. Solid State Chem.* **1973**, 8, 159-165.
- [137] N. V. Rannev, B. M. Shchedrin, Yu. N. Venevtsev, *Ferroelectrics* **1976**, 13, 523-525.
- [138] I. Hartenbach, F. Lissner, T. Nikelski, S. F. Meier, H. Müller-Bunz, T. Schleid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, (631), 2377-2382.
- [139] J.-M. Jehng, I. E. Wachs, *Chem. Mater.* **1991**, 3 (1), 100-107.
- [140] G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **1973**, 7 (2), 169-171.
- [141] H. Zhang, Y. Wang, L. Chi, *J. Lumin.* **2010**, 130, 2089-2092.
- [142] G. Meyer, R. Hoppe, *Rev. Chim. Mineral.* **1975**, 12 (5), 454-465.
- [143] M. Miyake, H. Morikawa, S.-I. Iwai, *Acta Cryst. B* **1980**, 36, 532-536.
- [144] A. W. M. van den Akker, A. S. Koster, G. D. Rieck, *J. Appl. Cryst.* **1970**, 3 (5), 389-392.
- [145] F. Tuinstra, A. J. van den Berg, *Phase Transitions* **1983**, 3 (4), 275-282.
- [146] H. F. Fischermeister, *Monatshefte für Chemie* **1962**, 93 (2), 420-434.
- [147] K.-J. Range, P. Rögner, A. M. Heyns, L. C. Prinsloo, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 1513-1520.
- [148] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Enke, Stuttgart, **1981**, 3. umgearbeitet Auflage, Band III.
- [149] K. Minato, M. Takano, K. Fukuda, S. Sato, H. Ohashi, *J. Alloys Compd.* **1997**, 255 (1-2), 18-23.
- [150] Sicherheitsdatenblatt von Kaliummolybdat, Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland, 05.05.2015.
- [151] Sicherheitsdatenblatt von Kaliumchromat, ScienceLab.com, Inc., Houston, Texas, USA, erstellt am 10.10.2005, letztes Update 21.05.2013.
- [152] Sicherheitsdatenblatt zu Cäsiumsulfat, ROTH, Karlsruhe, Deutschland, 19.09.2011.
- [153] Sicherheitsdatenblatt zu Rubidiumsulfat, ACROS ORGANICS, Geel, Belgien, 15-Dez-2011.
- [154] Sicherheitsdatenblatt zu Kaliumsulfat, MERCK, Darmstadt, Deutschland, 30.01.2011.
- [155] Sicherheitsdatenblatt von Kaliumphosphat, Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland, 02.05.2016.
- [156] P. A. G. O'Hare, H. R. Hoekstra, *J. Chem. Thermodynamics* **1973**, 5, 851-856.
- [157] R. Hoppe, H. M. Seyfert, *Z. Naturforsch. B* **1973**, 28 (2), 507-508.
- [158] C. C. Addison, M. G. Barker, R. M. Lintonbon, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1465-1468.
- [159] A. Reisman, F. Holtzberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77 (8), 2115-2119.

-
- [160] J. S. de Andrade, A. G. Pinheiro, I. F. Vasconcelos, J. M. Sasaki, J. A. C. de Paiva, M. A. Valente, A. S. B. Sombra, *J. Phys. Condens. Matter* **1999**, *11*, 4451-4460.
- [161] J. L. Casson, K. T. Gahagan, D. A. Scrymgeour, R. K. Jain, J. M. Robinson, V. Gopalan, R. K. Sander, *J. Opt. Soc. Am. B.* **2004**, *21* (11), 1948-1952.
- [162] B. Ohtani, T. Atsumi, S. Nishimoto, T. Kagiya, *Chem. Lett.* **1988**, *17* (2), 295-298.
- [163] M. Sun, N. Xu, Y. W. Cao, J. N. Yao, E. G. Wang, *J. Mater. Res.* **2000**, *15* (4), 927-933.
- [164] V. Skvortsova, N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, U. Ulmanis, *J. Alloys Compd.* **2007**, *442* (1-2), 328-330.
- [165] K. P. F. Siqueira, A. Dias, *Materials Research* **2014**, *17*, 167-173.
- [166] Y. Kolytyn, S. I. Nikitenkob, A. Gedanken, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (4), 1107-1110.
- [167] A. Wolf, W. Bonrath, H. Pauling, R. Pernin, A. Thum, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 646-650.
- [168] K. Tanabe, *Catal. Today* **2003**, *78* (1-4), 65-77.
- [169] M. Ziolek, *Catal. Today* **2003**, *78* (1-4), 47-64.
- [170] K. B. Mabrouk, T. H. Kauffmann, H. Aroui, M. D. Fontana, *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44*, 1603-1608.
- [171] E. J. Popovci, F. Imre-Lucaci, L. Muresan, M. Stefan, E. Bica, R. Grecu, E. Indrea, *J. Optoelectron. Adv. M.* **2008**, *10* (9), 2334-2337.
- [172] J. T. Rhule, C. L. Hill, D. A. Judd, *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 327-357.
- [173] Y. P. Jeannin, *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 51-76.
- [174] E. Papaconstantinou, *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 1-31.
- [175] F. Goubin, L. Guenee, P. Deniard, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, Y. Montardi, S. Jobic, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177* (12), 4528-4534.
- [176] A. J. Bridgeman, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2935-2941.
- [177] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, *103* (1), 56-70.
- [178] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30* (1), 34-48.
- [179] S. A. Jansen, D. J. Singh, S.-H. Wang, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 146-155.
- [180] J. Berzelius, *Pogg. Ann.* **1826**, *6*, 369.
- [181] G. Jander, H. Wendt, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 16. Aufl., S. Hirzel Verlag Stuttgart, **2006**.
- [182] W. G. Klemperer, C. G. Wall, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 297-306.
- [183] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359-387.
- [184] De-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1736-1758.
- [185] L. C. W. Baker, D. C. Glick, *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 3-49.
- [186] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 239-271.
- [187] L. Chalkley, *J. Phys. Chem.* **1952**, *56* (9), 1084-1086.
- [188] M. Misono, *Catal. Rev. Sci.* **1987**, *29*, 269-321.
- [189] A. Proust, R. Thouvenot, P. Gouzerh, *Chem. Commun.* **2008**, 1837-1852.
- [190] N. Casan-Pastor, P. Gomez-Romero, *Front. Biosci.* **2004**, *9*, 1759-1770.
- [191] J. M. Maestre, X. Lopez, C. Bo, J.-M. Poblet, N. Casan-Pastor, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3749-3758.
- [192] M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Marti-Gastaldo, A. Gaita-Arino, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (28), 8874-8875.
- [193] J. F. Keggin, *Nature* **1933**, *131* (3321), 908-909.
- [194] J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London Ser A* **1934**, *144*, 75-101.
- [195] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, R. Franck, *Spectrochim. Acta A* **1976**, *32* (3), 587-597.

- [196] D. H. Brown, *Spectrochim. Acta* **1963**, 19 (2), 585-587.
- [197] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51 (10), 2868-2880.
- [198] S. M. Al-Zahrani, B. Y. Jibril, A. E. Abasaed, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 175, 259-265.
- [199] W. Rui, M. Tao, W. Dan, V. Korchak, *Petroleum & Coal* **2011**, 53 (3), 229-232.
- [200] H. Zhang, L. Duan, Y. Lan, E. Wang, C. Hu, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8053-8058.
- [201] E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, *Chem. Rev.* **1998**, 98 (1), 273-296.
- [202] K.-W. Kwon, B. H. Lee, M. Shim, *Chem. Mater.* **2006**, 18 (26), 6357-6363.
- [203] S. Scharfe, T. F. Fässler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4479-4483.
- [204] M. Somer, U. Aydemir, M. Baitinger, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632 (7), 1281-1286.
- [205] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilib.* **1997**, 18 (3), 287-288.
- [206] J. Sangster, A. D. Pelton, *J. Phase Equilib.* **1997**, 18 (3), 298-300.
- [207] J. E. Smith, M. H. Brodsky, B. L. Crowder, M. I. Nathan, A. Pinczuk, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 26 (11), 642-646.
- [208] P. Alfaro-Calderon, M. Cruz-Irisson, C. Wang-Chen, *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, 3, 55-59.
- [209] J. H. Parker Jr., D. W. Feldman, M. Ashkin, *Phys. Rev.* **1967**, 155 (3), 712-714.
- [210] C. E. Finlayson, A. Amezcua-Correa, P. J. A. Sazio, N. F. Baril, J. V. Badding, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90 (13), 132110-1 - 132110-3.
- [211] F. Fendt, C. Koch, M. Neumeier, S. Gärtner, R. M. Gschwind, N. Korber, *Chem. Eur. J.* **2015**, 21 (41), 14539-14544.
- [212] J. Sangster, C. W. Bale, *J. Phase Equilib.* **1998**, 19 (1), 67-69.
- [213] J. Sangster, C. W. Bale, *J. Phase Equilib.* **1998**, 19 (1), 82-84.
- [214] J. Sangster, C. W. Bale, *J. Phase Equilib.* **1998**, 19 (1), 64-66.
- [215] A. W. Hull, *Phys. Rev.* **1917**, 10 (6), 661-696.
- [216] M. Neumeier, F. Fendt, S. Gärtner, C. Koch, T. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (16), 4483-4486.
- [217] G. Kliche, M. Schwarz, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1987**, 99 (4), 350-352.
- [218] G. Kliche, M. Schwarz, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, 26 (4), 349-351.
- [219] A. Kaltzoglou, S. Ponou, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008 (29), 4507-4510.
- [220] G. M. Wollten, *Acta Cryst.* **1967**, 23 (6), 939-944.
- [221] A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, *Polyhedron* **2001**, 20, 2269-2277.
- [222] M. Boca, J. Moncol, Z. Netroiova, D. Velic, M. Jerigova, T. S. Nunnery, C. J. Baily, B. Kubikova, F. Simko, P. Janderka, *Solid State Sci.* **2011**, 13, 2190-2195.
- [223] H. Hartl, F. Pickhard, F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627 (12), 2630-2638.
- [224] W. P. Griffith, *Nature* **1969**, 224 (5216), 264-266.
- [225] W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. A* **1970**, (0), 286-291.
- [226] E. E. Coleyshaw, W. P. Griffith, R. J. Bowell, *Spectrochim. Acta A* **1994**, 50 (11), 1909-1918.
- [227] N. Weinstock, H. Schulze, A. Müller, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59 (9), 5063-5067.
- [228] B. Krebs, A. Müller, *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, 22 (1-4), 290-295.
- [229] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95 (13), 5031-5041.
- [230] A. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, *Phys. Stat. Sol.* **1987**, 143(b), K161.
- [231] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *Solid State Ionics* **1991**, 45 (3-4), 201-213.

-
- [232] P. Ayyub, M. S. Multani, V. R. Palkar, R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. B* **1986**, *34* (11), 8137-8140.
- [233] H. Marfels, *Naturwissenschaften* **1969**, *56* (5), 283.
- [234] S. Stecura, *J. Less-Common Metals* **1971**, *25*, 1-10.
- [235] W. C. Hickam, *J. Less-Common Metals* **1968**, *14* (3), 315-322.
- [236] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **1987**, *8* (1), 53-56.
- [237] K. Toriumi, Y. Saito, *Acta Cryst.* **1978**, *B34* (11), 3149-3156.
- [238] R. J. M. Konings, E. H. P. Cordfunke, *Thermochim. Acta.* **1988**, *124*, 157-162.
- [239] R. L. Carter, C. E. Bricker, *Spectrochim. Acta* **1971**, *27A* (4), 569-580.
- [240] J. F. Scott, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48* (2), 874-876.
- [241] V. P. Mahadevan, T. Pradeep, M. J. Bushiri, R. S. Jayasree, V. U. Nayar, *Spectrochim. Acta* **1997**, *53A* (6), 867-876.
- [242] A. J. Morris, C. H. L. Kennard, F. H. Smith, H. Montgomery, *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, *10*, 529-532.
- [243] H. Sitepu, B. H. O'Connor, D. Li, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 158-167.
- [244] A. W. Searcy, R. A. McNees, Jr. J. M. Criscione, J. M. Criscione, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76* (21), 5287-5289.
- [245] T. Siegrist, F. Hulliger, W. Petter, *J. Less. Common Metals* **1983**, *90* (1), 143-151.
- [246] B. Krebs, A. Müller, H. W. Roesky, *Mol. Phys.* **1967**, *12* (5), 469-474.
- [247] F. Gonzalez-Vilchez, W. P. Griffith, *J. C. S. Dalton* **1972**, (13), 1416-1421.
- [248] S. J. A. Pope, Y. D. West, *Spectrochim. Acta A* **1995**, *51* (12), 2027-2037.
- [249] H. H. Claassen, A. J. Zielen, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22* (4), 707-709.
- [250] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* **1990**, *21* (10), 683-691.
- [251] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* **1995**, *26* (6), 397-405.
- [252] J. A. McGinnety, *Acta Cryst. B* **1972**, *28* (9), 2845-2852.
- [253] V. M. Gaba, *Acta Phys. Pol. A* **2010**, *117* (1), 129-132.
- [254] W. Kurtz, *Z. Naturforsch. A* **1992**, *47* 1039-1046.
- [255] A. G. Nord, *Acta Cryst. B* **1974**, *30*, 1640-1641.
- [256] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1954**, *275* (4-5), 225-240.
- [257] H. Schulze, N. Weinstock, A. Müller, G. Vandrish, *Spectrochim. Acta A* **1973**, *29* (9), 1705-1709.
- [258] A. Müller, K. H. Schmidt, K. H. Tytko, J. Bouwma, F. Jellinek, *Spectrochim. Acta* **1972**, *28A* (2), 381-391.
- [259] R. E. Hester, K. Krishnan, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49* (10), 4356-4360.
- [260] S. Montero, R. Schmölz, S. Haussühl, *J. Raman Spectrosc.* **1974**, *2*, 101-113.
- [261] A. Periasamy, S. Muruganand, M. Palaniswamy, *RASAYAN J. Chem.* **2009**, *2* (4), 981-989.
- [262] R. Heerdt, J. Goubeau, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, *255* (6), 309-315.
- [263] A. Kaltzoglou, T. F. Fässler, M. Christensen, S. Johnsen, B. Iversen, I. Presniakov, A. Sobolev, A. Shevelkov, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5630-5637.
- [264] J.-T. Zhao, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, *33* (25), 5721-5726.
- [265] F. Dubois, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3264-3265.
- [266] H. G. von Schnering, R. Kröner, M. Baitinger, K. Peters, R. Nesper, Y. Grin, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, *215*, 205-206.
- [267] J. Haber, L. Matachowski, D. Mucha, J. Stoch, P. Sarv, *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (19), 6695-6703.
- [268] U. B. Mioc, R. Z. Dimitrijevic, M. Davidovic, Z. P. Nedic, M. M. Mitrovic, Ph. Colomban, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 3705-3718.
- [269] Y. P. Wang, B. B. Zhou, L. Y. Liu, *J. Alloys Compd.* **2008**, *463* (1-2), 333-337.

- [270] P. G. Dickens, M. S. Whittingham, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1968**, 22, 30-44.
- [271] M. Wilsey, *EIR* **1993**, 20 (17), 22-23.
- [272] *CrysAlis CCD*, Version 1.171.33.34d, Oxford Diffraction: Abdingdon, UK, **2009**.
- [273] *CrysAlis RED*, Version 1.171.33.34d, Oxford Diffraction: Abdingdon, UK, **2009**.
- [274] *XPREP, Programm zur Bestimmung der Raumgruppe* Bruker Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI, **2000**.
- [275] G. M. Sheldrick *SHELXS-2014. Programm für die Bestimmung von Kristallstrukturen*, Göttingen, **2014**.
- [276] G. M. Sheldrick *SHELXL-2014. Programm für Kristallstrukturverfeinerung*, Göttingen, **2014**.
- [277] Brandenburg, K. *Diamond*, Version 3.2e, Crystal Impact GbR: Bonn, **2010**.
- [278] *WinXPOW*, 3.0.2.1 (10-Nov-2011), STOE & Cie GmbH: Darmstadt, Germany, **2009**.
- [279] Powder Diffraction File PDF-2. JCPDS - International Centre for Diffraction Data: Newtown square, PA, USA, 2010.
- [280] *FindIt, Inorganic Crystal Structure Database* (Version 1.7.0), Fachinformationszentrum Karlsruhe: Karlsruhe, Germany, **2010**.
- [281] *OriginPro 2016G*, OriginLab Cooperation: Northampton, MA, **1991-2015**.
- [282] Juan Rodriguez-Carvajal, Javier Gonzales-Plates *FullProf Suite 2.05*, Institute Laue-Langevin: Grenoble, France, **2011**.
- [283] A. Le Bail, *Powder Diffraction* **2005**, 20 (4), 316-326.
- [284] A. Fadini, F.-M. Schnepel, *Schwingungsspektroskopie: Methoden, Anwendungen* Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1985**.
- [285] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2005**, 7. überarbeitete Auflage.
- [286] *OPUS*, 7.2, Bruker Optik GmbH: USA, **2012**.
- [287] A. J. Bridgeman, *Chem. Phys.* **2003**, 287 (1-2), 55-69.
- [288] E. J. Baran, M. E. Escobar, L. L. Fournier, R. R. Filgueira, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 472 (1), 193-199.
- [289] G. Michel, R. Machiroux, *J. Raman Spectrosc.* **1983**, 14 (1), 22-27.
- [290] H. Stammreich, D. Bassi, O. Sala, *Spectrochim. Acta* **1958**, 12 (4), 403-405.
- [291] C. S. Venkateswaran, *Proc. Indian Acad. Sci.* **1938**, 7 (2), 144-155.
- [292] W. Kiefer, H. J. Bernstein, *Mol. Phys.* **1972**, 23 (5), 835-851.
- [293] *Netzsch Proteus-Thermal Analysis*, Version 4.8.2, Netzsch-Gerätebau GmbH: Selb, Germany, **2006**.
- [294] C. Comuzzi, A. Primavera, A. Trovarelli, G. Bini, F. Cavani, *Top. Catal.* **1999**, 9, 251-262.
- [295] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (2), 207-216.
- [296] A. P. Jalil, N. Tabet, M. Faiz, N. M. Hamdan, Z. Hussain, *Appl. Catalysis A: General* **2004**, 257, 1-6.
- [297] M. Fournier, R. Thouvenot, C. Rocchiccioli-Deltcheff, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87 (2), 349-356.
- [298] B. Domenges, M. Goreaud, Ph. Labbe, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1983**, 50 (2), 173-179.
- [299] P. Roussel, S. Drouard, D. Groult, P. Labbé, J. Dumas, C. Schlenker, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 973-978.
- [300] S. Azam, A. H. Reshak, *Solid State Sci.* **2014**, 32, 26-34.
- [301] R. H. Busey, O. L. Keller Jr., *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 215-225.

8 Anhang

Strukturdaten zu den A_4E_4 , A_4E_9 und $A_{12}E_{17}$ Verbindungen ($A = K, R, Cs$; $E = Ge, Sn, Si$) (Kapitel 2.1, S. 7)

Tabelle 8-1. Übersicht der Zellparameter einiger Verbindungen der Zusammensetzungen A_4E_4 , A_4E_9 und $A_{12}E_{17}$ ($A = K, Rb, Cs$) der Tetrelemente Silicium, Germanium, Zinn.

	$K_4Si_4^{[29]}$	A_4Si_4 $Rb_4Si_4^{[29]}$	$Cs_4Si_4^{[29]}$
Raumgruppe / Kristallsystem	$P\bar{4}3n$ kubisch	$P\bar{4}3n$ kubisch	$P\bar{4}3n$ kubisch
$a = b = c / \text{\AA}$	12,620	13,042	13,510
Winkel /°	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
$V / \text{\AA}^3$	2009,9	2218,4	2465,8
Z	8	8	8
Strukturtyp	$KGe^{[80]}$	$KGe^{[80]}$	$KGe^{[80]}$
Anionen-Packung	$Cr_3Si^{[49]}$	$Cr_3Si^{[49]}$	$Cr_3Si^{[49]}$
Art der Messung	PD (Zellparameter)	PD (Zellparameter)	PD (Zellparameter)
Messtemperatur /K	293	293	293
	$K_4Ge_4^{[31]}$	A_4Ge_4 $Rb_4Ge_4^{[31]}$	$Cs_4Ge_4^{[31]}$
Raumgruppe / Kristallsystem	$P\bar{4}3n$ kubisch	$P\bar{4}3n$ kubisch	$P\bar{4}3n$ kubisch
$a = b = c / \text{\AA}$	12,784	13,198	13,654
Winkel /°	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
$V / \text{\AA}^3$	2089,3	2298,9	2545,5
Z	8	8	8
Strukturtyp	$KGe^{[80]}$	$KGe^{[80]}$	$KGe^{[80]}$
Anionen-Packung	Cr_3Si	Cr_3Si	Cr_3Si
Art der Messung	PD (Zellparameter)	PD (Zellparameter)	PD (Zellparameter)
Messtemperatur /K	296	296	296
	$K_4Sn_4^{[33]}$	A_4Sn_4 $Rb_4Sn_4^{[34]}$	$Cs_4Sn_4^{[34]}$
Raumgruppe / Kristallsystem	$I4_1/acd$ tetragonal	$I4_1/acd$ tetragonal	$I4_1/acd$ tetragonal
$a = b / \text{\AA}$	11,409	11,757	12,122
$c / \text{\AA}$	18,649	19,215	19,820
Winkel /°	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
$V / \text{\AA}^3$	2427,45	2656,03	2912,41
Z	8	8	8
Strukturtyp	$NaPb$	$NaPb$	$NaPb$
Anionen-Packung	$bcc^{[35]}$	$bcc^{[35]}$	$bcc^{[35]}$
Art der Messung	PD (Zellparameter)	PD (Zellparameter)	PD (Zellparameter)
Messtemperatur /K	295	295	295

	K_4Ge_9 ^[50]	A_4Ge_9 Rb_4Ge_9 ^[13-14]	Cs_4Ge_9 ^[13-14]
Raumgruppe / Kristallsystem	<i>R3c</i> trigonal	<i>P4₁</i> tetragonal	<i>P4₁</i> tetragonal
<i>a</i> / Å	21,208	15,154	15,507
<i>b</i> / Å	21,208	15,154	15,507
<i>c</i> / Å	25,096	30,82	31,399
Winkel /°	$\alpha = \beta = 90$ $\gamma = 120$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
<i>V</i> / Å ³	9775,4	7077,6	7551,0
Z	24	16	16
Anionen-Packung	Cr ₃ Si	Cr ₃ Si ^[50]	Cr ₃ Si ^[50]
Art der Messung	EK	PD ^[49]	EK
Messtemperatur /K	293		173

	K_4Sn_9 ^[49, 51]	A_4Sn_9 Rb_4Sn_9 ^[78]	Cs_4Sn_9
Raumgruppe / Kristallsystem	<i>P2₁/c</i> monoklin	— monoklin	—
<i>a</i> / Å	14,238	32,7909	—
<i>b</i> / Å	8,3554	31,8451	—
<i>c</i> / Å	16,487	32,8108	—
β /°	95,261	90,467	—
<i>V</i> / Å ³	1953,2	34260,87	—
Z	4	4	—
Anionen-Packung	<i>hcp</i>	Cr ₃ Si	—
Art der Messung	EK	EK	—
Messtemperatur /K	293		—

	$K_{12}Si_{17}$ ^[49]	$A_{12}Si_{17}$ $Rb_{12}Si_{17}$ ^[48-49]	$Cs_{12}Si_{17}$ ^[49]
Raumgruppe / Kristallsystem	<i>P2₁/c</i> monoklin	<i>P2₁/c</i> monoklin	— hexagonal
<i>a</i> / Å	23,689	24,445	28,723
<i>b</i> / Å	13,572	14,017	—
<i>c</i> / Å	44,509	46,038	70,60
β /°	91,248	91,32	—
<i>V</i> / Å ³	14310	15770	50486
Z	4	16	48
Anionen-Packung	MgZn ₂	MgZn ₂	6 Kagomé-Netze
Art der Messung	EK	EK	EK
Messtemperatur /K	kA	173 ^[48]	kA

	$K_{12}Ge_{17}$ ^[79]	$A_{12}Ge_{17}$ $Rb_{12}Ge_{17}$ ^[49, 79]	$Cs_{12}Ge_{17}$ ^[49, 79]
Raumgruppe / Kristallsystem	<i>P2₁</i> monoklin	— hexagonal	— hexagonal
<i>a</i> / Å	22,655	29,156	14,585
<i>b</i> / Å	13,831	—	—
<i>c</i> / Å	23,966	142,703	23,720
β /°	90,76	—	—
<i>V</i> / Å ³	7502	105060	4369,8
Z	8	96	4
Anionen-Packung	MgZn ₂	12 Kagomé-Netze	MgZn ₂
Art der Messung	EK	EK	EK
Messtemperatur /K	kA	kA	kA

	α -K ₁₂ Sn ₁₇ ^[48-49]	A ₁₂ Sn ₁₇ Rb ₁₂ Sn ₁₇ ^[49]	Cs ₁₂ Sn ₁₇ ^[49]
Raumgruppe / Kristallsystem	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> monoklin C-zentriert	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ orthorhombisch	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ orthorhombisch
<i>a</i> / Å	25,71	15,041	15,52
<i>b</i> / Å	14,77	15,393	15,93
<i>c</i> / Å	48,19	21,478	22,17
Winkel / °	$\beta = 91,64$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
<i>V</i> / Å³	18292	4970	5481
Z	16	4	4
Anionen-Packung	MgZn ₂	MgCu ₂	MgCu ₂
Art der Messung	kA ^[48]	SC	PD
Messtemperatur /K	kA ^[48]	kA	PD

EK: Einkristalldaten, PD: Daten aus Pulvermessungen, kA: keine Angabe.

Strukturdaten zu den Edukte bzw. Randverbindungen

Tabelle 8-2. Übersicht über die Zellparameter, Raumgruppen, Messarten und Messtemperaturen der Randverbindungen der durchgeführten Doppelsalz-Synthesen.

Salz / Literatur	Zellparameter	Art der Messung	Mess- temperatur	Raumgruppe / Kristallsystem
K₃VO₄^[117]	$a = 5,93 \text{ \AA}; c = 8,11 \text{ \AA}; \alpha, \beta,$ $\gamma = 90^\circ; Z = 2;$ $V = 285,19 \text{ \AA}^3;$	PD	—	$I\bar{4}2m$ (Nr. 121) tetragonal
K₃NbO₄^[142]	$a = 8,605 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 637,2 \text{ \AA}^3;$	PD	—	— kubisch flächenzentriert
Rb₃NbO₄^[142]	$a = 8,90 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 704,97 \text{ \AA}^3;$	PD	—	— kubisch flächenzentriert
Cs₃NbO₄^[142]	$a = 9,19 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 776,15 \text{ \AA}^3;$	PD	—	— kubisch flächenzentriert
K₃TaO₄^[234]	$a = 14,19 \text{ \AA}, b = 17,04 \text{ \AA},$ $c = 12,41 \text{ \AA}, \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 16; V = 3000,69 \text{ \AA}^3$	PD	—	— orthorhombisch, raumzentriert
Rb₃TaO₄^[142]	$a = 8,90 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 704,97 \text{ \AA}^3$	PD	—	— kubisch flächenzentriert
Cs₃TaO₄^[142]	$a = 9,29 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 801,77 \text{ \AA}^3$	PD	—	— kubisch flächenzentriert
K₂CrO₄^[122]	$a = 5,92 \text{ \AA}, b = 10,40 \text{ \AA},$ $c = 7,61 \text{ \AA}, \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 468,53 \text{ \AA}^3$	EK	kA	<i>Pm</i> cn (Nr. 62) orthorhombisch

Salz / Literatur	Zellparameter	Art der Messung	Mess- temperatur	Raumgruppe / Kristallsystem
Rb₂CrO₄ ^[123]	$a = 7,976 \text{ \AA}, b = 10,692 \text{ \AA},$ $c = 6,057 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 516,5 \text{ \AA}^3$	EK	297 K	<i>Pnam</i> (Nr. 62) orthorhombisch
Cs₂CrO₄ ^[242]	$a = 8,427 \text{ \AA}, b = 6,300 \text{ \AA},$ $c = 11,200 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 594,61 \text{ \AA}^3$	EK (Neutronen- beugung)	RT	<i>Pnma</i> (Nr. 62) orthorhombisch
K₂MoO₄ ^[125]	$a = 12,348 \text{ \AA}, b = 6,081 \text{ \AA},$ $c = 7,538 \text{ \AA}; \alpha, \gamma = 90^\circ$ $\beta = 115,74^\circ; Z = 4;$ $V = 509,85 \text{ \AA}^3$	EK, PD	kA	<i>C2/m</i> (Nr. 12) monoklin
Rb₂MoO₄ ^[107]	$a = 12,821 \text{ \AA}, b = 6,253 \text{ \AA},$ $c = 7,842 \text{ \AA}; \alpha, \gamma = 90^\circ,$ $\beta = 115,64^\circ; Z = 4;$ $V = 566,78 \text{ \AA}^3$	PD	25 °C	<i>C2/m</i> (Nr. 12) monoklin
Cs₂MoO₄ ^[124]	$a = 11,608 \text{ \AA}, b = 6,562 \text{ \AA},$ $c = 8,510 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 648,22 \text{ \AA}^3$	PD	—	<i>Pnma</i> (Nr. 62) orthorhombisch
K₂WO₄ ^[106]	$a = 12,391 \text{ \AA}, b = 6,122 \text{ \AA},$ $c = 7,561 \text{ \AA}; \alpha, \gamma = 90^\circ;$ $\beta = 115,939^\circ; Z = 4;$ $V = 515,14 \text{ \AA}^3$	PD (RV)	RT	<i>C2/m</i> (Nr. 12) monoklin
Rb₂WO₄ ^[107]	$a = 12,841 \text{ \AA}, b = 6,285 \text{ \AA},$ $c = 7,854 \text{ \AA}; \alpha, \gamma = 90^\circ;$ $\beta = 115,82^\circ; Z = 4;$ $V = 570,58 \text{ \AA}^3$	PD	25 °C	<i>C2/m</i> (Nr. 12) monoklin
Cs₂WO₄ ^[107]	$a = 6,598 \text{ \AA}, b = 11,647 \text{ \AA},$ $c = 8,513 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 654,2 \text{ \AA}^3$	PD	25 °C	<i>Pmcn</i> (Nr. 62) orthorhombisch
KMnO₄ ^[128]	$a = 9,128 \text{ \AA}, b = 5,728 \text{ \AA},$ $c = 7,436 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 388,79 \text{ \AA}^3$	PD	—	<i>Pnma</i> (Nr. 62) orthorhombisch
CsMnO₄ ^[128]	$a = 10,063 \text{ \AA}, b = 5,8012 \text{ \AA},$ $c = 7,9435 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 463,72 \text{ \AA}^3$	PD	—	<i>Pnma</i> (Nr. 62) orthorhombisch
KReO₄ ^[130]	$a = 5,6817 \text{ \AA}, c = 12,7118 \text{ \AA};$ $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ; Z = 4;$ $V = 410,36 \text{ \AA}^3$	PD (Neutronen- beugung)	298 K	<i>I4₁/a</i> (Nr. 88) tetragonal
RbReO₄ ^[129]	$a = 5,8401 \text{ \AA}, c = 13,265 \text{ \AA};$ $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ; Z = 4;$ $V = 452,42 \text{ \AA}^3$	EK	297 K	<i>I4₁/a</i> (Nr. 88) tetragonal
CsReO₄ ^[131]	$a = 5,755 \text{ \AA}, b = 5,996 \text{ \AA},$ $c = 14,310 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ; Z$ $= 4; V = 493,87 \text{ \AA}^3$	EK	297 K	<i>Pnma</i> (Nr. 62) orthorhombisch

Salz / Literatur	Zellparameter	Art der Messung	Mess- temperatur	Raumgruppe / Kristallsystem
K_3PO_4 ^[118]	$a = 11,237 \text{ \AA}, b = 8,104 \text{ \AA},$ $c = 5,922 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 539,42 \text{ \AA}^3$	PD (Neutronen- beugung, RV)	25 °C	<i>Pnma</i> (Nr. 62) orthorhombisch
Rb_3PO_4 ^[119]	$a = 11,7362 \text{ \AA}, b = 8,1046 \text{ \AA},$ $c = 6,1516 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 610,2 \text{ \AA}^3$	PD (Neutronen- beugung, RV)	RT	<i>Pnma</i> (Nr. 62) orthorhombisch
Cs_3PO_4 ^[119]	$a = 12,3177 \text{ \AA}, b = 8,8948 \text{ \AA},$ $c = 6,4197 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 703,36 \text{ \AA}^3$	PD (Neutronen- beugung, RV)	RT	<i>Pnma</i> (Nr. 62) orthorhombisch
K_2SO_4 ^[120]	$a = 5,7704 \text{ \AA}, b = 10,0712 \text{ \AA},$ $c = 7,4776 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 434,56 \text{ \AA}^3$	EK	296 K	<i>Pnam</i> (Nr. 62) orthorhombisch
Rb_2SO_4 ^[121]	$a = 7,4028 \text{ \AA}, b = 10,0531 \text{ \AA},$ $c = 5,797 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 431,42 \text{ \AA}^3$	kA	—	<i>Pnam</i> (Nr. 62) orthorhombisch
Cs_2SO_4 ^[121]	$a = 7,8133 \text{ \AA}, b = 10,5292 \text{ \AA},$ $c = 6,0597 \text{ \AA}; \alpha, \beta, \gamma = 90^\circ;$ $Z = 4; V = 498,52 \text{ \AA}^3$	kA	—	<i>Pnam</i> (Nr. 62) orthorhombisch

EK: Einkristalldaten, PD: Daten aus Pulvermessungen, kA: keine Angabe, LT: Tieftemperatur-Modifikation, RV: Rietveld-Analyse.

Tabelle 8-3. M-O-Bindungslängen und durchschnittliche M-O-Bindungslängen (\emptyset) in den MO_4 -Tetraedern der $A_x\text{MO}_4$ -Verbindungen ($A_3\text{VO}_4$, $A_2\text{WO}_4$, $A_2\text{MoO}_4$, $A_2\text{CrO}_4$, $A_3\text{PO}_4$, $A_2\text{SO}_4$, $A\text{MnO}_4$, $A\text{ReO}_4$) bei RT.

	K	Rb	Cs
V(+V)-O	1,623 Å ^[117]	—	—
W(+VI)-O	1,756 - 1,807 Å ^[126] \emptyset 1,79 Å ^[126]	1,818 - 1,882 Å ^[107]	—
Mo(+VI)-O	1,742 - 1,785 Å ^[125] \emptyset 1,76 Å ^[125]	1,802 - 1,893 Å ^[107]	1,765 - 1,778 Å ^[124]
Cr(+VI)-O	1,587 - 1,613 Å ^[122] \emptyset 1,60 Å ^[122]	1,630 - 1,634 Å ^[123]	1,644 - 1,657 Å ^[242]
P(+V)-O	1,523 - 1,536 Å ^[118]	1,539 - 1,551 Å ^[119]	1,538 - 1,609 Å ^[119]
S(+VI)-O	1,467 - 1,478 Å ^[120] \emptyset 1,47 Å ^[123]	1,469 - 1,474 Å ^[121] \emptyset 1,47 Å ^[123]	1,471 - 1,476 Å ^[121] \emptyset 1,47 Å ^[123]
Mn(+VII)-O	1,592 - 1,609 Å ^[128]	1,598 - 1,605 Å ^[128]	1,601 - 1,606 Å ^[128]
Re(+VII)-O	— 1,732 Å ^[130]	— 1,722 Å ^[129]	1,705 - 1,717 Å ^[131] \emptyset 1,714 Å ^[131]

Synthesebedingungen (Temperaturprogramme, Edukte, Einwaagen)

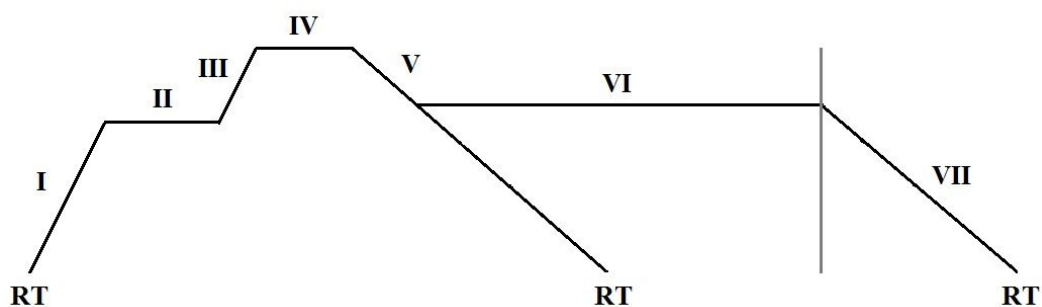


Abbildung 8-1. Schematische Zeichnung von Temperaturprogrammen (TP) zur Synthese der DS.

Tabelle 8-4. Übersicht über einige Temperaturprogramme (TP) zur Synthese der Doppelsalze.

Nr.	I °C/h	II °C, h	III °C/h	IV °C, h	V °C/h	VI °C, h	VII °C/h
(1)	120	—	120	950, 12	6	—	6
(2)	120	—	120	900, 8	6	400, 120	—
(3)	120	—	120	950, 12	6	650, 120	120
(4)	120	600, 24	120	900, 12	6	—	6
(5)	120	—	120	900, 12	6	—	6
(6)	120	—	120	900, 120	6	—	6
(7)	120	—	120	900, 24	30	—	30
(8)	120	—	120	900, 1008	30	—	30
(9)	120	—	120	900, 672	30	—	30
(10)	120	—	120	900, 12	30	—	30
(11)	120	—	120	900, 48	12	—	12
(12)	120	—	120	850, 12	30	—	30
(13)	120	—	120	900, 72	12	—	12
(14)	120	—	120	950, 12	6	600, 120	6
(15)	120	—	120	950, 30	12	—	12
(16)	120	750, 24	120	950, 8	6	700, 96	6
(17)	120	—	120	900, 12	6	600, 120	12

Tabelle 8-5. Übersicht über eingesetzte Edukte, deren Einwaage-Verhältnis, Einwaage und gewähltes Temperaturprogramm (TP) ($A = K, Rb, Cs$; $E = Ge, M = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, P$ oder S).

A, E, M	Edukte			Verhältnisse	Ofenprogramm
K, Ge, V					
Abbildung 4-19, S. 78	K	0,142 g	3,632 mmol	10:18:1	(16)
	Ge	0,474 g	6,525 mmol		
	K ₃ VO ₄	0,084 g	0,362 mmol		
K, Ge, Nb					
Abbildung 8-28, S. 281	K	0,041 g	1,049 mmol	16:6:7:3:2	(7), (7)
Abbildung 4-20, S. 79	Ge	0,029 g	0,399 mmol		
	K ₄ Ge ₉	0,374 g	0,462 mmol		
	GeO ₂	0,021 g	0,201 mmol		
	Nb ₂ O ₅	0,035 g	0,132 mmol		
Rb, Ge, Nb					
Abbildung 8-29, S. 282	Rb	0,071 g	0,831 mmol	16:6:7:3:2	(7), (7)
Abbildung 4-21, S. 80	Ge	0,023 g	0,317 mmol		
	Rb ₄ Ge ₉	0,362 g	0,364 mmol		
	GeO ₂	0,016 g	0,153 mmol		
	Nb ₂ O ₅	0,028 g	0,105 mmol		
Cs, Ge, Nb					
Abbildung 8-30, S. 283	Cs	0,110 g	0,828 mmol	16:6:7:3:2	(7), (7)
Abbildung 4-22, S. 81	Ge	0,023 g	0,317 mmol		
	Cs ₄ Ge ₉	0,428 g	0,361 mmol		
	GeO ₂	0,016 g	0,153 mmol		
	Nb ₂ O ₅	0,028 g	0,105 mmol		
K, Ge, Ta					
Abbildung 4-23, S. 82	K	0,042 g	1,074 mmol	16:6:7:3:2	(6)
	Ge	0,031 g	0,427 mmol		
	K ₄ Ge ₉	0,386 g	0,476 mmol		
	GeO ₂	0,023 g	0,220 mmol		
	Ta ₂ O ₅	0,061 g	0,138 mmol		
Abbildung 8-31 a, S. 284	K ₄ Ge ₉	0,257 g	0,317 mmol	2:1	(10)
Abbildung 8-31 b, S. 284	KTaO ₃	0,043 g	0,160 mmol		(7)
Rb, Ge, Ta					
Abbildung 4-24, S. 83	Rb	0,076 g	0,889 mmol	16:6:7:3:2	(6)
	Ge	0,024 g	0,330 mmol		
	Rb ₄ Ge ₉	0,386 g	0,388 mmol		
	GeO ₂	0,018 g	0,172 mmol		
	Ta ₂ O ₅	0,048 g	0,109 mmol		
Cs, Ge, Ta					
Abbildung 4-25, S. 84	Cs	0,046 g	0,346 mmol	6:4:3:1	(1)
	Cs ₄ Ge ₉	0,274 g	0,231 mmol		
	HgO	0,038 g	0,175 mmol		

<i>A, E, M</i>	Edukte			Verhältnisse	Ofen- programm
	Ta ₂ O ₅	0,025 g	0,057 mmol		
K, Ge, Cr					
Abbildung 4-33 , S. 110	K ₄ Ge ₉	0,242 g	0,299 mmol	1:1	(2)*
	K ₂ CrO ₄	0,058 g	0,299 mmol		
Rb, Ge, Cr					
Abbildung 4-34 , S. 111	Rb ₄ Ge ₉	0,233 g	0,234 mmol	1:1	(10)
	Rb ₂ CrO ₄	0,067 g	0,234 mmol		
Cs, Ge, Cr					
Abbildung 8-32 , S. 285	Cs ₄ Ge ₉	0,258 g	0,218 mmol	2:1	(11), (13)
Abbildung 4-35 , S. 112	Cs ₂ CrO ₄	0,042 g	0,110 mmol		
K, Ge, Mo					
Abbildung 4-36 , S. 113	K ₄ Ge ₉	0,262 g	0,323 mmol	2:1	(12)
	K ₂ MoO ₄	0,038 g	0,160 mmol		
Rb, Ge, Mo					
Abbildung 4-37 , S. 114	Rb ₄ Ge ₉	0,257 g	0,258 mmol	2:1	(12)
	Rb ₂ MoO ₄	0,043 g	0,130 mmol		
Cs, Ge, Mo					
Abbildung 4-38 , S. 115	Cs	0,029 g	0,218 mmol	2:2:1:1	(12)
	Cs ₄ Ge ₉	0,255 g	0,215 mmol		
	HgO	0,030 g	0,139 mmol		
	MoO ₃	0,015 g	0,104 mmol		
Cs, K, Ge, Mo					
Abbildung 4-39 , S. 116	Cs ₄ Ge ₉	0,273 g	0,230 mmol	2:1	(5)
	K ₂ MoO ₄	0,027 g	0,113 mmol		
Cs, Rb, Ge, Mo					
Abbildung 4-40 , S. 117	Cs ₄ Ge ₉	0,263 g	0,264 mmol	2:1	(5)
	Rb ₂ MoO ₄	0,037 g	0,112 mmol		
K, Ge, W					
Abbildung 4-42 , S. 119	K ₁₂ Ge ₁₇	0,274 g	0,161 mmol	2:1	(3)*
	K ₂ WO ₄	0,026 g	0,080 mmol		
Abbildung 4-41 , S. 118	K ₄ Ge ₄	0,173 g	0,387 mmol	1:1	(15)
	K ₂ WO ₄	0,127 g	0,389 mmol		
K, Ge, Mn					
Abbildung 8-33 , S. 286	K	0,010 g	0,256 mmol	1:1:2:1	(1)
	K ₄ Ge ₉	0,179 g	0,221 mmol		
	HgO	0,097 g	0,448 mmol		
	MnO ₂	0,021 g	0,242 mmol		
Abbildung 4-49 , S. 136	K	0,075 g	1,918 mmol	4,5:5:1:1	(4), (5)
	Ge	0,155 g	2,134 mmol		
	GeO ₂	0,045 g	0,430 mmol		
	MnO ₂	0,038 g	0,437 mmol		
Cs, Ge, Mn					

<i>A, E, M</i>	Edukte			Verhältnisse	Ofen- programm
Abbildung 8-34 , S. 286	Cs	0,026 g	0,196 mmol	1:1:2:1	(I)
	Cs ₄ Ge ₉	0,228 g	0,192 mmol		
	HgO	0,084 g	0,388 mmol		
	MnO ₂	0,017 g	0,195 mmol		
Abbildung 8-35 , S. 287	Cs	0,133 g	1,001 mmol	4,5:8:2:1	(4)
	Ge	0,129 g	1,776 mmol		
	GeO ₂	0,046 g	0,440 mmol		
	MnO	0,016 g	0,226 mmol		
K, Ge, Re					
Abbildung 4-50 , S. 137	K ₄ Ge ₉	0,255 g	0,315 mmol	2:1	(II)
	KReO ₄	0,046 g	0,159 mmol		
Rb, K, Ge, Re					
Abbildung 4-51 , S. 138	Rb ₄ Ge ₉	0,262 g	0,263 mmol	2:1	(II)
	KReO ₄	0,038 g	0,131 mmol		
Cs, K, Ge, Re					
Abbildung 4-52 , S. 139	Cs ₄ Ge ₉	0,267 g	0,225 mmol	2:1	(II)
	KReO ₄	0,034 g	0,114 mmol		
K, Ge, P					
Abbildung 8-36 , S. 288	K ₄ Ge ₉	0,251 g	0,310 mmol	4:3	(8), (9)
Abbildung 4-57 , S. 153	K ₃ PO ₄	0,049 g	0,231 mmol		
Rb, Ge, P					
Abbildung 8-37 , S. 289	Rb	0,213 g	2,492 mmol	44:69:3:2	(4)
	Ge	0,283 g	3,896 mmol		
	GeO ₂	0,020 g	0,191 mmol		
	P ₂ O ₅	0,018 g	0,127 mmol		
Abbildung 4-58 , S. 154	Rb	0,086 g	1,006 mmol	16:6:7:3:2	(7)
	Ge	0,027 g	0,372 mmol		
	Rb ₄ Ge ₉	0,436 g	0,438 mmol		
	GeO ₂	0,020 g	0,191 mmol		
	P ₂ O ₅	0,018 g	0,127 mmol		
Cs, Ge, P					
Abbildung 8-38 , S. 290	Cs	0,395 g	2,972 mmol	28:33:3:2	(4)
	Ge	0,255 g	3,510 mmol		
	GeO ₂	0,033 g	0,315 mmol		
	P ₂ O ₅	0,031 g	0,218 mmol		
Abbildung 4-59 , S. 155	Cs	0,091 g	0,685 mmol	16:6:7:3:2	(7)
	Ge	0,019 g	0,262 mmol		
	Cs ₄ Ge ₉	0,362 g	0,305 mmol		
	GeO ₂	0,014 g	0,134 mmol		
	P ₂ O ₅	0,012 g	0,085 mmol		
Rb, K, Ge, P					
Abbildung 4-60 , S. 156	Rb ₄ Ge ₉	0,259 g	0,260 mmol	4:3	(14)

<i>A, E, M</i>	Edukte			Verhältnisse	Ofen- programm
	K ₃ PO ₄	0,041 g	0,193 mmol		
Cs, K, Ge, P					
Abbildung 4-61 , S. 157	Cs ₄ Ge ₉	0,264 g	0,223 mmol	4:3	(14)
	K ₃ PO ₄	0,036 g	0,170 mmol		
K, Ge, S					
Abbildung 4-62 , S. 158	K ₄ Ge ₉	0,271 g	0,334 mmol	2:1	(17)
	K ₂ SO ₄	0,029 g	0,166 mmol		
Rb, Ge, S					
Abbildung 4-63 , S. 159	Rb ₄ Ge ₉	0,265 g	0,266 mmol	2:1	(17)
	Rb ₂ SO ₄	0,036 g	0,135 mmol		
Cs, Ge, S					
Abbildung 4-64 , S. 160	Cs ₄ Ge ₉	0,260 g	0,219 mmol	2:1	(17)
	Cs ₂ SO ₄	0,040 g	0,111 mmol		

Ofenprogrammnummern nebeneinander: mehrere Programme, selbe Probe
zwei Alkalimetalle: gemischte Proben, erst Alkalimetall mit dem größeren Anteil
* Abgeschreckt mit fließendem Leitungswasser

DTA-Messungen und Röntgen-Pulverdiffraktogramme

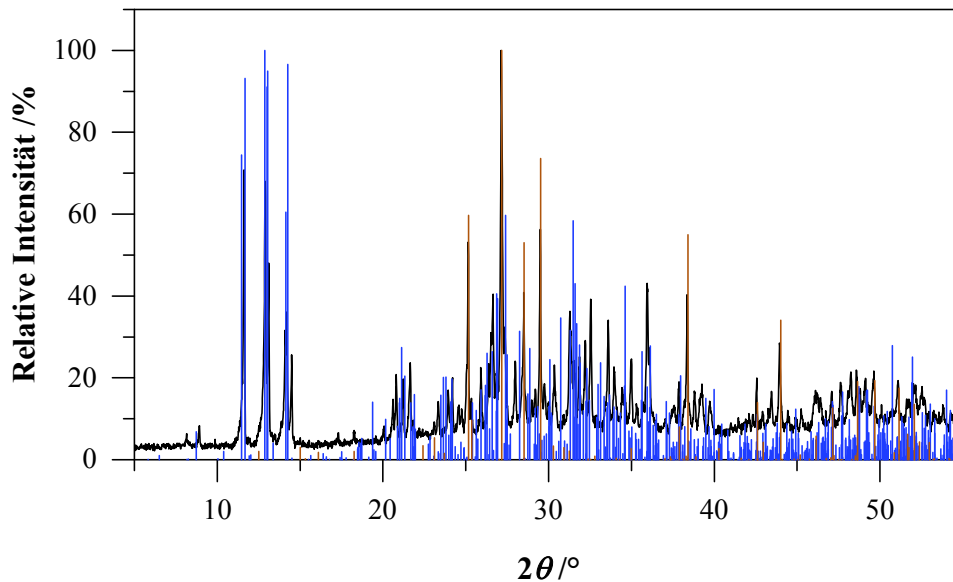
Röntgen-Pulverdiffraktogramme einiger Reaktionsmischungen vor den DTA-Messungen
(Kapitel 5.3.2, S. 216)

Abbildung 8-2. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung von $2\text{Rb}_4\text{Ge}_9$ mit Rb_2MoO_4 vor der DTA-Messung (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von Rb_4Ge_9 (blau) und Rb_2MoO_4 (braun). (Kapitel 4.3.3, S. 120)

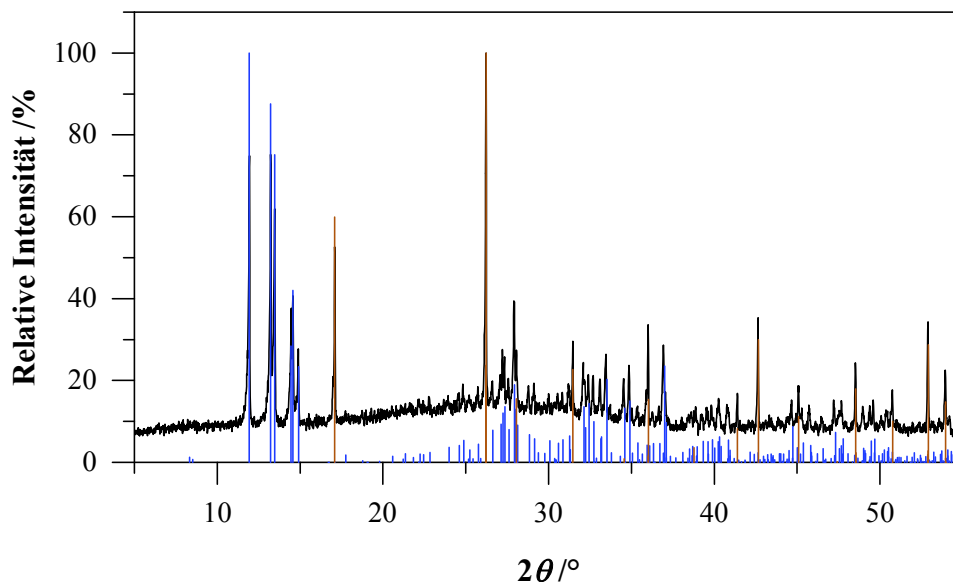


Abbildung 8-3. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung von $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit KReO_4 vor der DTA-Messung (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_4Ge_9 (blau) und KReO_4 (braun). (Kapitel 4.4.3, S. 140)

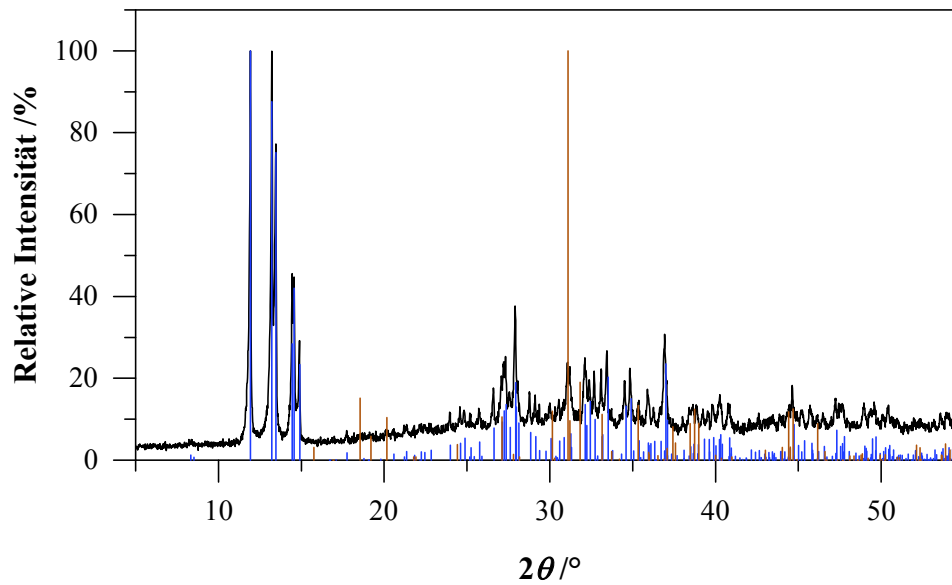


Abbildung 8-4. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischung von $2K_4Ge_9$ mit K_3PO_4 vor der DTA-Messung (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_4Ge_9 (blau) und K_3PO_4 (braun). (Kapitel 4.5.3, S. 161)

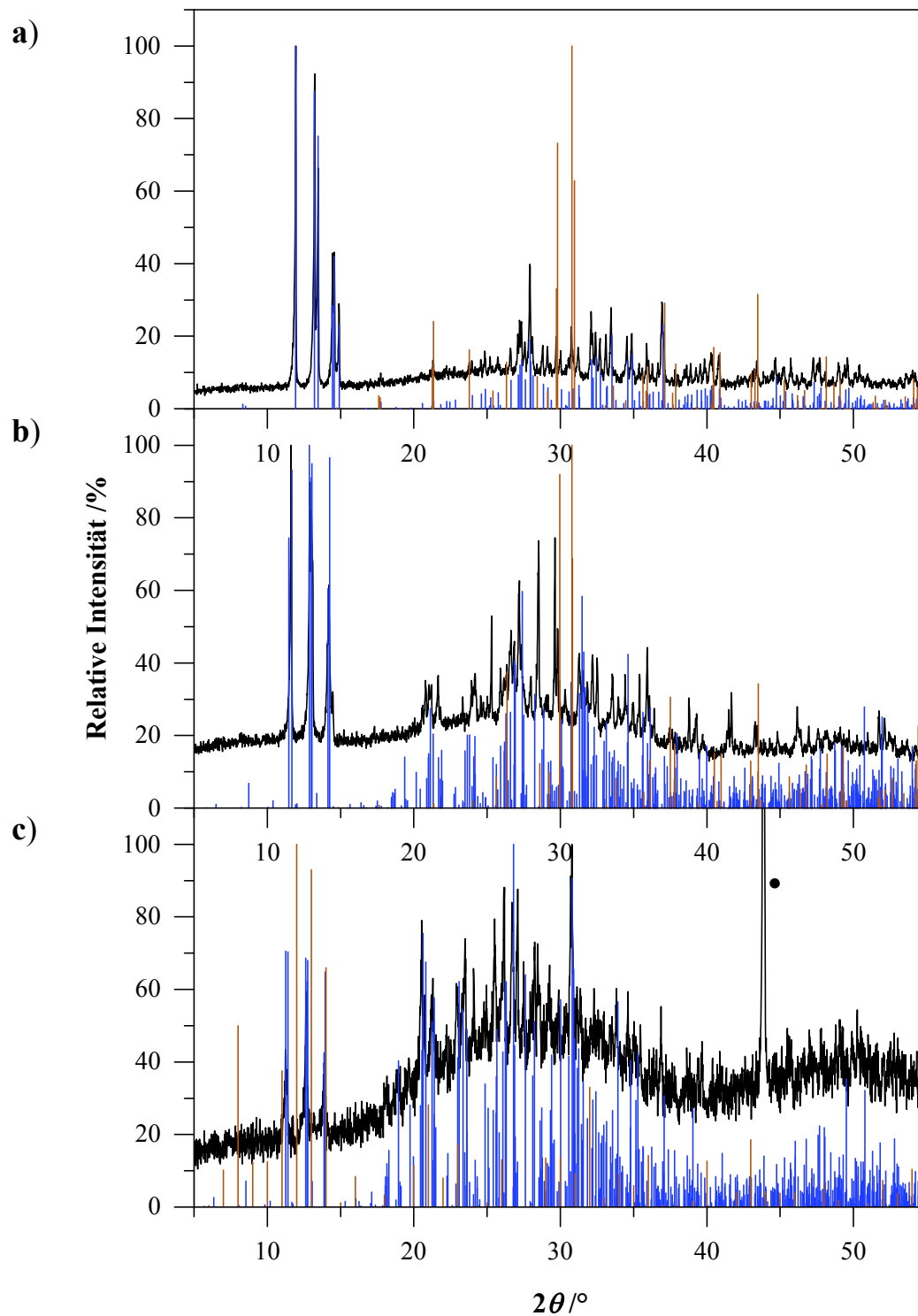


Abbildung 8-5. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Mischungen **a)** $2K_4Ge_9$ mit K_2SO_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt), **b)** $2Rb_4Ge_9$ mit Rb_2SO_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,5^\circ$, 10 Sek/Schritt) und **c)** $2Cs_4Ge_9$ mit Cs_2SO_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) vor den DTA-Messungen im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von A_4Ge_9 (blau) und A_2SO_4 (braun). Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient. (Kapitel 4.5.3, S. 161)

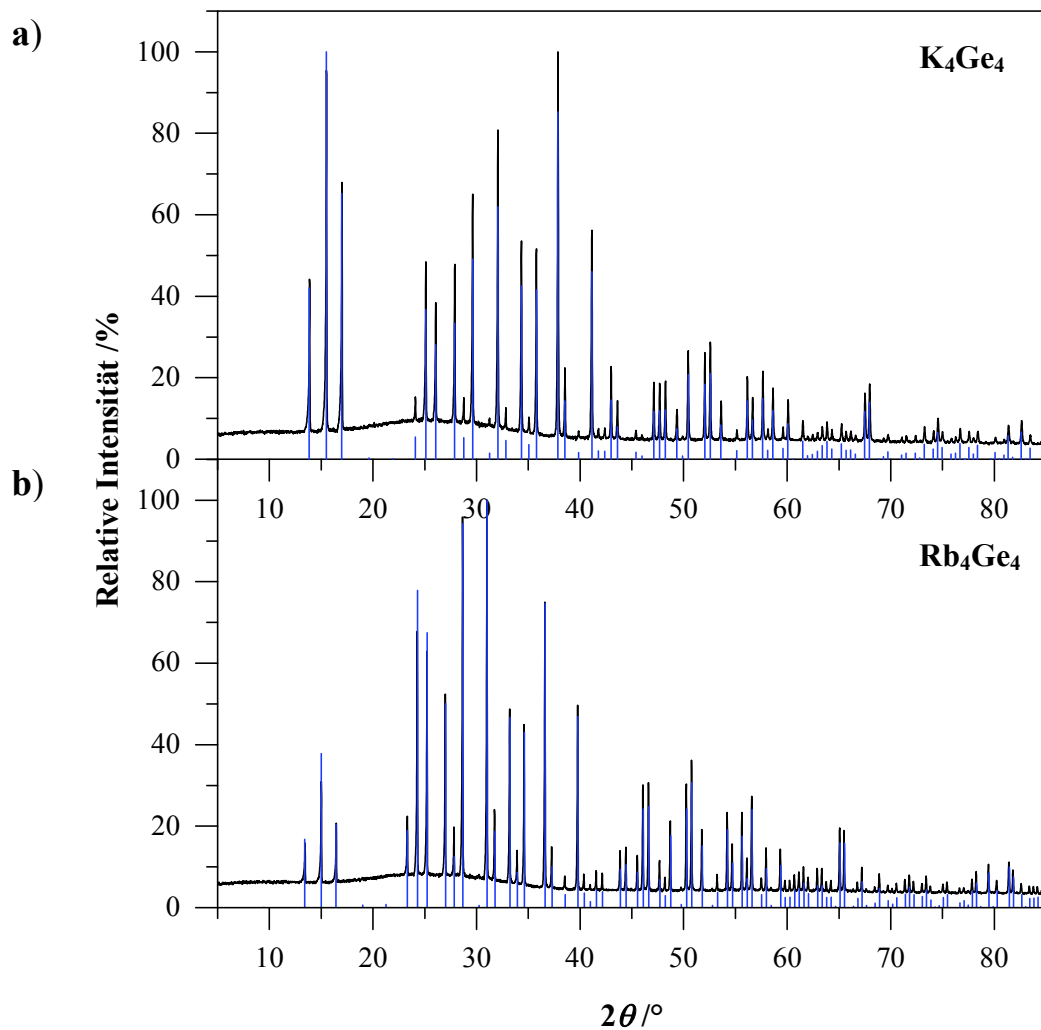


Abbildung 8-6. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von **a) K_4Ge_4** (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) und **b) Rb_4Ge_4** (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) nach den DTA-Messungen im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Den berechneten Diffraktogrammen liegen Datensätze von Einkristallen zugrunde.^[31] (Kaptiel 4.1.1, S. 48)

DTA-Messungen und Röntgen-Pulverdiffraktogramme nach den DTA-Messungen der Edukte $A_4\text{Ge}_9$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (Kapitel 4.1.2, S. 53)

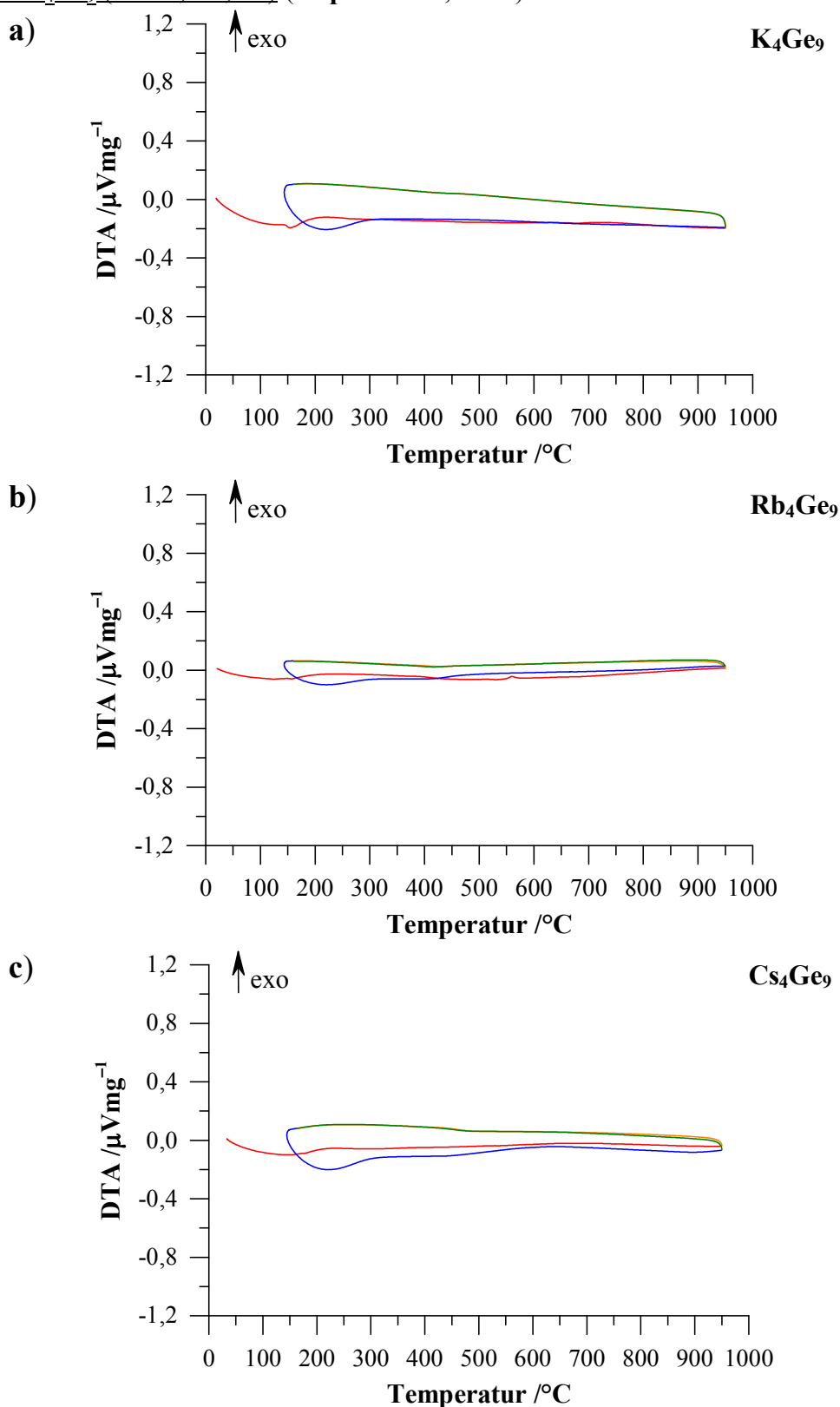


Abbildung 8-7. Thermogramme der Edukte a) K_4Ge_9 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$), b) Rb_4Ge_9 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$) und c) Cs_4Ge_9 (Rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.

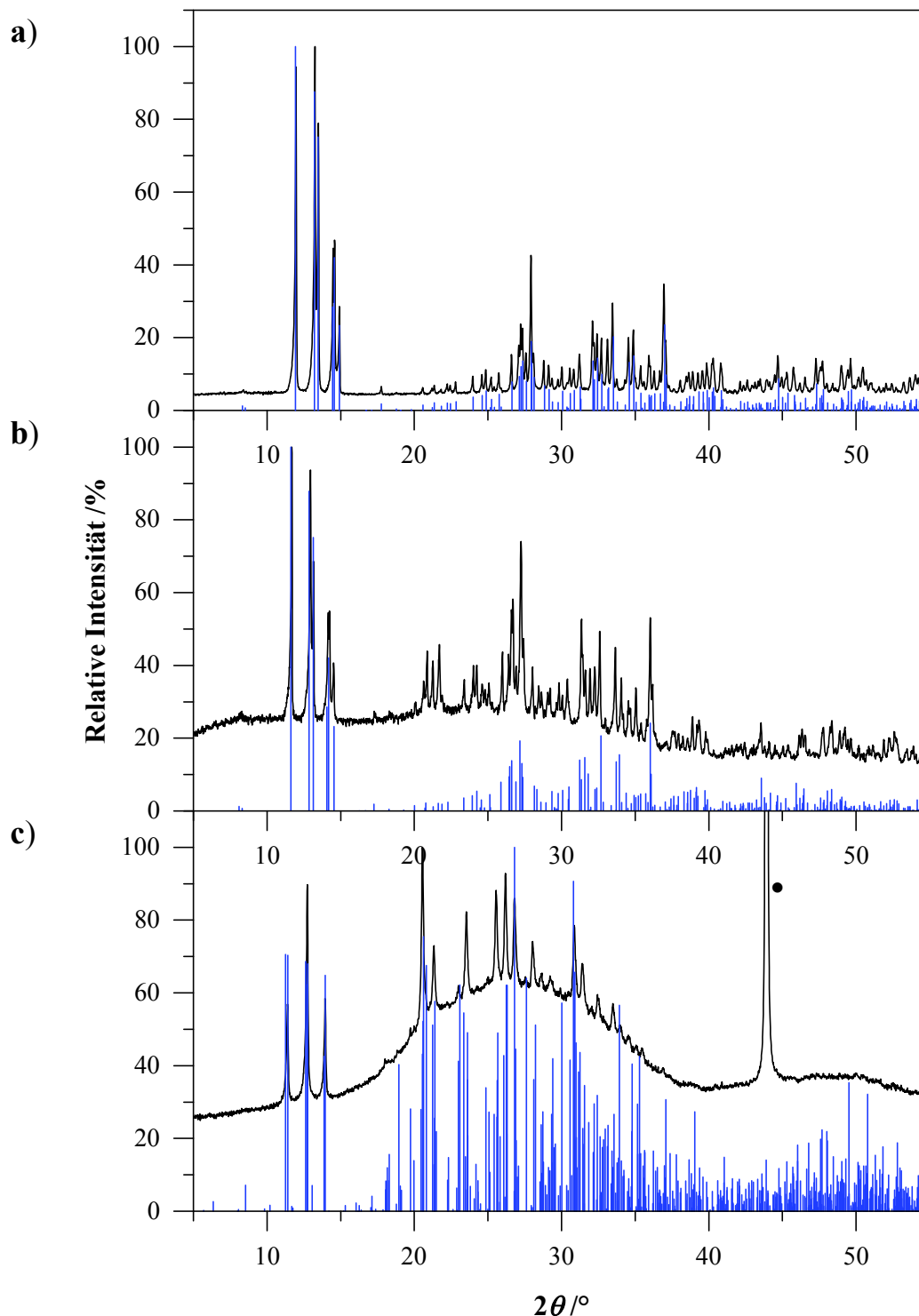


Abbildung 8-8. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramme von **a)** K_4Ge_9 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt), **b)** Rb_4Ge_9 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) und **c)** Cs_4Ge_9 nach den DTA-Messungen im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Den berechneten Diffraktogrammen von K_4Ge_9 ^[50] und Cs_4Ge_9 ^[13-14] liegen Datensätze von Einkristallen zugrunde. Das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Rb_4Ge_9 ^[13-14] wurde mit bekannten Zellparametern als Model von K_4Ge_9 erstellt. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

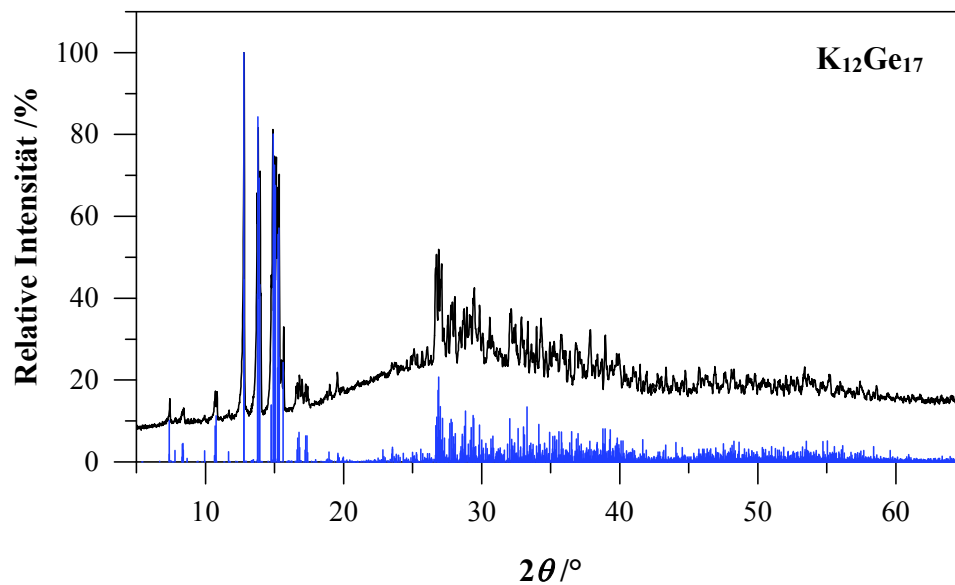


Abbildung 8-9. Gemessene (schwarz) und berechnete (blau) Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{12}Ge_{17}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite $0,4^\circ$, 30 Sek/Schritt) nach der DTA-Messung im Bereich von $2\theta = 5 - 65^\circ$. Das berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm wurde mit bekannten Zellparametern^[79] als Model von $K_{12}Si_{17}$ erstellt.

DTA-Messung der Reaktion von $2 K_4Ge_9$ mit K_3PO_4 und Röntgen-Pulverdiffraktogramm nach der DTA-Messung (Kapitel 4.5.3, S. 161)

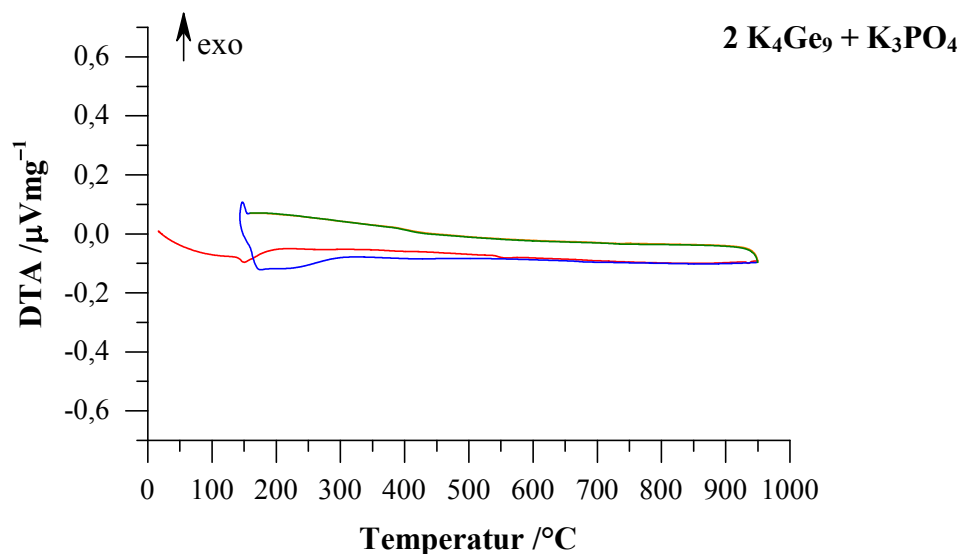


Abbildung 8-10. Thermogramm der Reaktion von $2K_4Ge_9$ mit K_3PO_4 (Rate: $10^\circ C/min$). Die erste Aufheizkurve ist rot, die erste Abkühlkurve orange, die zweite Aufheizkurve blau und die zweite Abkühlkurve grün dargestellt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen den Onset-Werten.

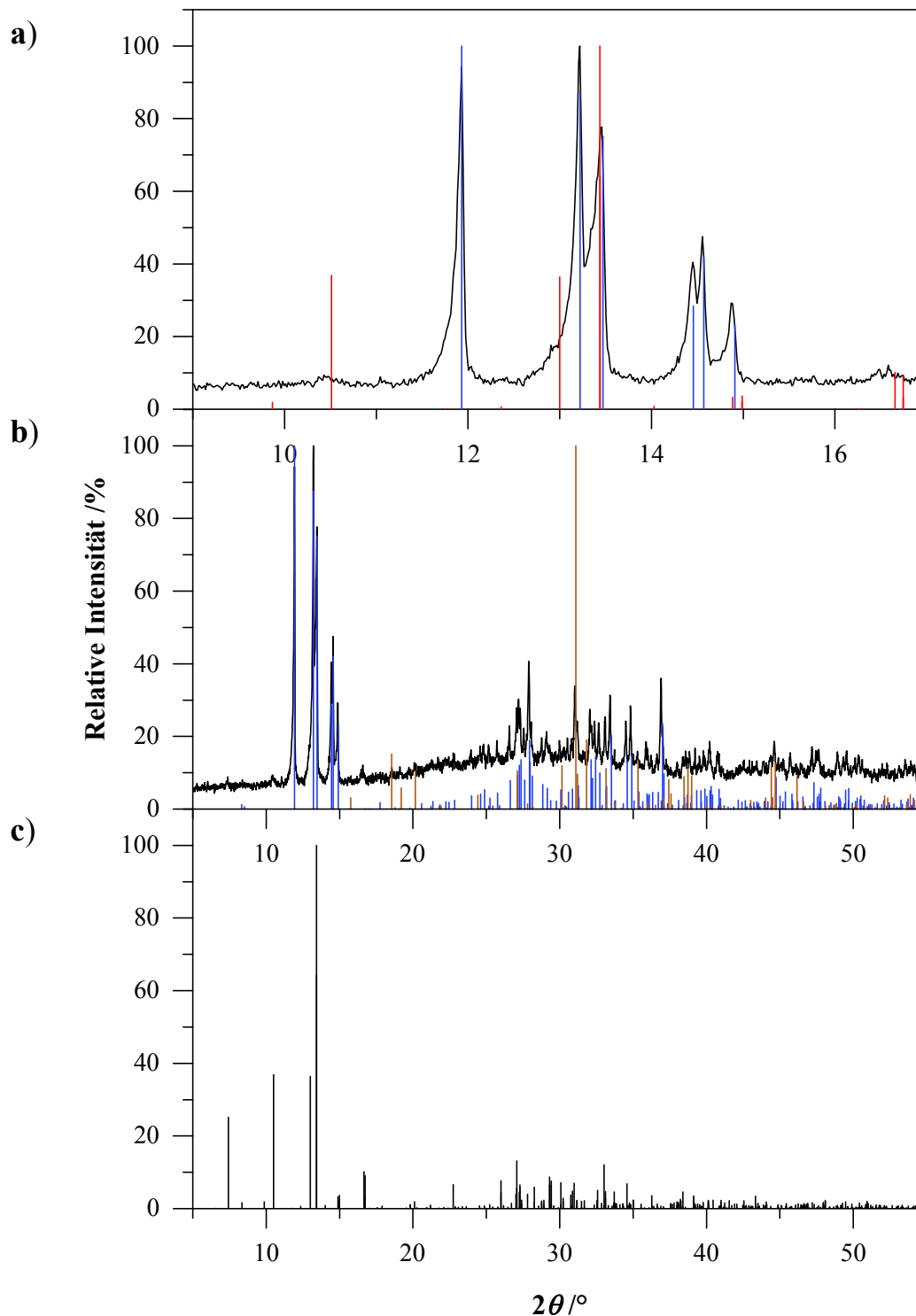


Abbildung 8-11. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit K_3PO_4 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) nach der DTA-Messung und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) und K_3PO_4 (braun) in **b**.

Tabelle mit Literaturwerten der Schwingungsfrequenzen von MO_4 -Gruppen in Kristallen bzw. Festkörpern und deren Lage-Symmetrie (Kapitel 5.2.3.4, S. 209)

Tabelle 8-6. Übersicht über die internen Schwingungen einiger Beispiele mit den entsprechenden MO_4 -Gruppen. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter)

MO_4 -Gruppe	Literatur	Raman $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$		Lage-Symmetrie
VO_4^{3-}	[225]	894, 843, 820, 380, 320, 260	YVO ₄	D_{2d}
NbO_4^{3-}	[140]	832 s, 715 w, 695 w, 675 w, 650 w, 560 w, 480 w, 455 w, 435 w, 385 w, 350 s, 340 s	YNbO ₄	C_2
TaO_4^{3-}	[140]	825 s, 720 w, 705 m, 670 m, 655 w, 480 w, 450 w, 375 w, 345 s, 320 s	YTaO ₄	C_2
CrO_4^{2-}	[239]	918, 903, 881, 878, 876, 867, 851, 396, 392, 387, 386, 350, 346, 345	K ₂ CrO ₄ (Einkristall)	C_s
	[239]	907, 893, 877, 875, 865, 846, 392, 388, 384, 381, 346, 344, 342	Rb ₂ CrO ₄ (Einkristall)	C_s
	[239]	895, 881, 869, 861, 840, 385, 383, 382, 376, 342, 338	Cs ₂ CrO ₄ (Einkristall)	C_s
MoO_4^{2-}	[248]	843, 833, 809, 896, 891, 378, 340, 330, 320, 302	Na ₂ MoO ₄ (Pulver)	T_d
WO_4^{2-}	[301]	928 vs, 813 m, 373 vw, 312 s	Na ₂ WO ₄ (Pulver)	T_d
MnO_4^-	[248]	918, 913, 905, 844, 402, 398, 394, 352	KMnO ₄ (Pulver)	C_s
ReO_4^-	[301]	966 vs, 924 m, 897 s, 350 m, 337 m, 332 w	KReO ₄ (Pulver)	S_4
PO_4^{3-}	[225]	1056, 1023, 997, 578, 481, 330, 292	YPO ₄	D_{2d}
SO_4^{2-}	[261]	1267, 1138, 1097, 978, 930, 707, 620, 523, 448	K ₂ SO ₄ (Einkristalle)	C_s

[225] Cary 81 Laser Raman-Spektrometer, Helium-Neon-Laser, Stahlhülsen, 140 - 1200 cm^{-1} , mikrokristalline Proben.

[248] Perkin-Elmer 1760 FT Raman-Spektrometer, Nd:YAG Laser, 1064 nm, 250 - 3000 cm^{-1} , Auflösung 1 cm^{-1} .

[140] Keine Angabe zu den Messbedingungen im Paper, lediglich bei RT gemessen.

[241] Kapillaren, A1401 Spex Raman-Spektrometer, Spectra Physics Model 165.08 Argon-Ionen-Laser, 514,5 nm, Auflösung > 3 cm^{-1} .

[239] Spex Model 1400 double grating spectrometer, Helium-Neon Laser (Spectra Physics Model 125), 80 mV, 6328 Å.

[301] Cary Model 81 Spektrophotometer, 4358 Å, Mercury exciting line.

[261] Dilor DZ-24 Spektrometer, 200 - 4000 cm^{-1} .

Aufspaltung der einzelnen Schwingungsbanden durch unterschiedliche Lagesymmetrien

Tabelle 8-7. Auswahlregeln einiger Lage-Symmetrien.^[224, 248, 262, 288]

Lagesymmetrie MO_4^{x-} -Gruppen	ν_1	ν_2	ν_3, ν_4
T_d	A ₁	E	F ₂
T	A	E	F
D_{2d}	A ₁	A ₁	B ₂
	—	B ₁	E
S_4	A	A	B
	—	B	E
C_{3v}	A ₁	E	A ₁
	—	—	E
D_2	A	A	B ₁
	—	A	B ₂
	—	—	B ₃
C_{2v}	A ₁	A ₁	A ₁
	—	A ₂	B ₁
	—	—	B ₂
C_2	A	A	A
	—	B	A
	—	—	B
C_s	A'	A'	A'
	—	A''	A'
	—	—	A''

Raman-Messungen einiger Edukte A_xMO_4 ($A = K, Rb, Cs; M = V, Cr, Mo, W, Re, P, S$)
(Kapitel 5.2.3.1, S. 206)

Tabelle 8-8. Übersicht über die Ergebnisse der Raman-Messungen eingesetzter Edukte. (s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter)

Edukte	Abbildung	Raman $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
K_3VO_4	Abbildung 8-12 a	875 m, 862 w, 847 sh, 829 s , 773 m, 744 w, 399 w, 377 w, 361 sh, 346 m, 325 m, 253 w, 237 w, 141 w
Cs_3VO_4	Abbildung 8-12 b	938 s , 928 w, 910 m, 886 w, 871 m, 861 m, 851 w, 845 w, 838 w, 815 m, 802 sh, 653 m, 476 wb, 458 w b, 374 w, 357 m, 353 m, 332 m, 239 sh, 231 m, 220 m, 182 w b
K_2CrO_4	Abbildung 8-13 a	918 w, 905 m, 879 m, 867 m, 852 s , 395 m, 387 m, 349 m, 119 w
Rb_2CrO_4	Abbildung 8-13 b	909 vw, 896 m, 877 m, 866 w, 847 s , 393 m, 385 w, 347 s , 127 vw, 115 vw
Cs_2CrO_4	Abbildung 8-13 c	885 m, 870 m, 862 m, 840 s , 386 m, 379 m, 343 s , 108 w, 89 w
K_2MoO_4	Abbildung 8-14 a	906 vw, 888 s , 851 m, 820 m, 727 w, 369 w, 346 w, 335 w, 315 m, 150 w, 134 w, 116 vw
Rb_2MoO_4	Abbildung 8-14 b	885 s , 840 m, 820 m, 814 m, 361 w, 339 w, 331 w, 318 s , 313 s , 118 vw, 109 vw, 97 w
K_2WO_4	Abbildung 8-15 a	923 s , 849 m, 822 m, 796 vw, 355 w, 325 s , 316 sh, 144 w, 131 w
Rb_2WO_4	Abbildung 8-15 b	921 s , 838 m, 821 m, 816 m, 349 w, 323 s , 314 w sh, 105 w, 94 w
Cs_2WO_4	Abbildung 8-15 c	899 b , 707 vb, 358 b , 226 b w
$KReO_4$	Abbildung 8-16	967 s , 924 m, 897 m, 351 m , 335 m, 331 sh, 108 w
K_3PO_4	Abbildung 8-17	1032 vw, 1009 w, 922 s , 567 w, 416 w, 409 w
K_2SO_4	Abbildung 8-18 a	1144 w, 1104 w, 1094 w, 983 s , 627 w, 617 w, 452 w, 446 sh
Rb_2SO_4	Abbildung 8-18 b	1131 w, 1100 w, 1088 w, 977 s , 621 w, 617 w, 453 w, 449 w
Cs_2SO_4	Abbildung 8-18 c	1118 w, 1090 w, 1080 w, 968 s , 614 w, 446 w
Na_2SO_3	Abbildung 8-19	987 s , 949 m, 638 w, 497 m

Hervorhebung der intensivsten Banden durch fettgedruckte Werte.

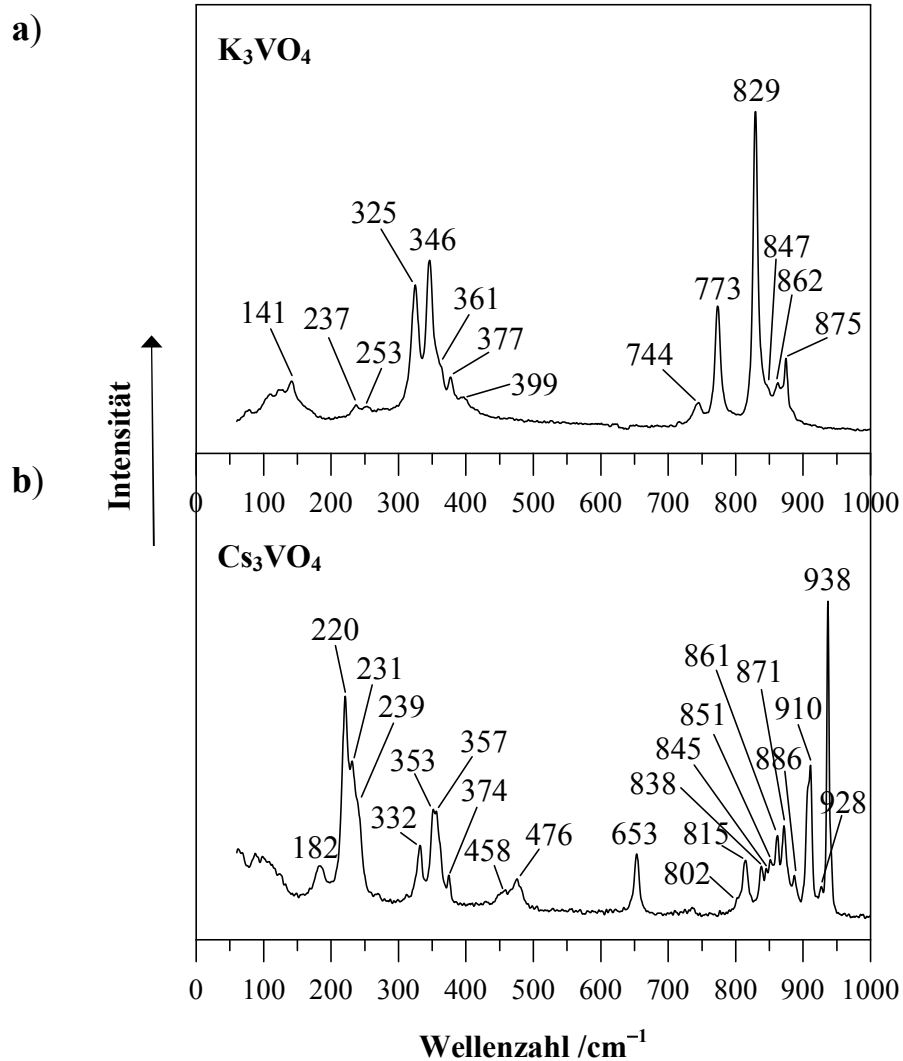


Abbildung 8-12. Raman-Spektren von a) $\underline{\text{K}_3\text{VO}_4}$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und b) $\underline{\text{Cs}_3\text{VO}_4}$ (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . (Kapitel 4.2.5, S. 96)

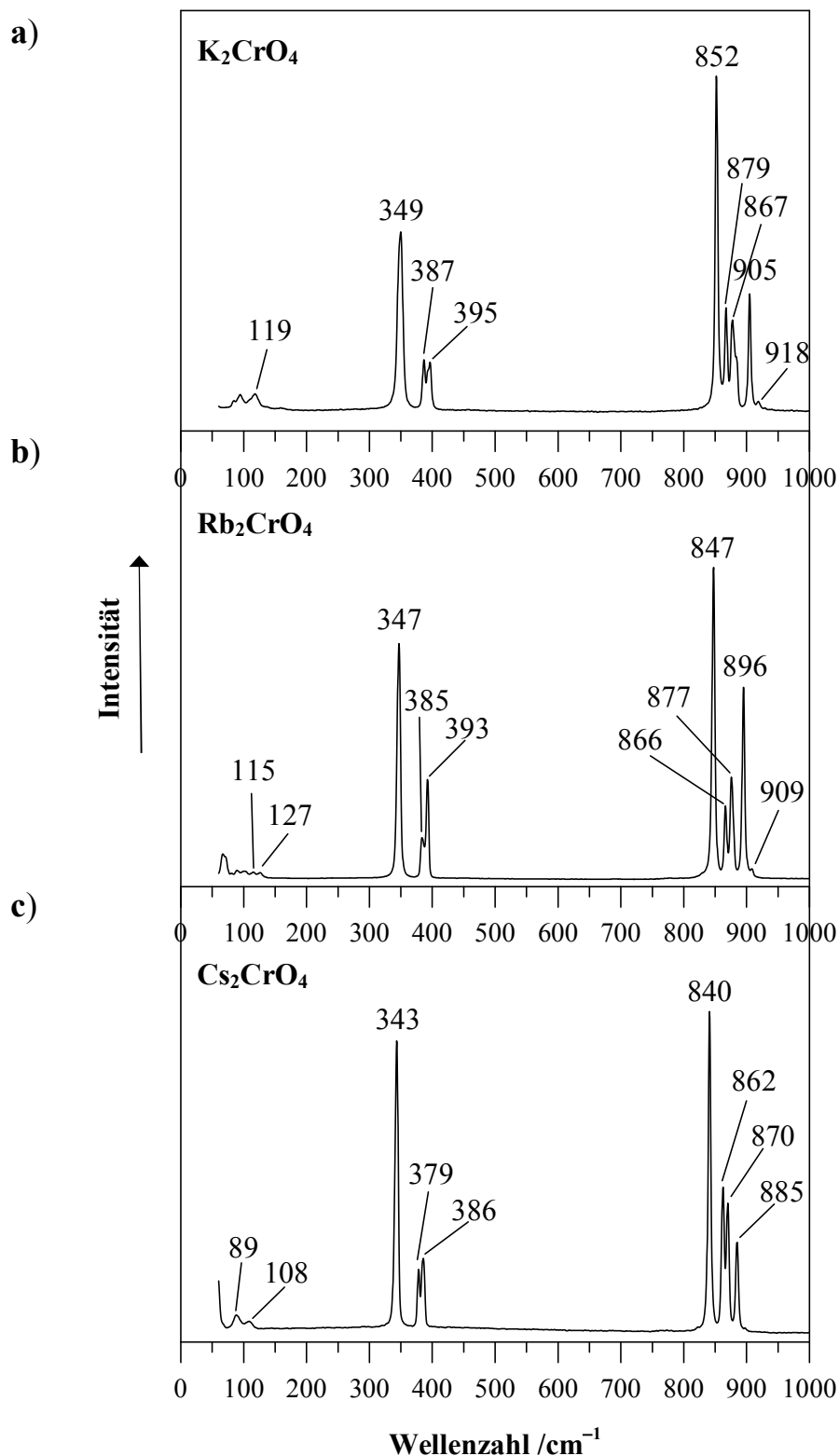


Abbildung 8-13. Raman-Spektren von **a) K_2CrO_4** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd), **b) Rb_2CrO_4** (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und **c) Cs_2CrO_4** im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd). (**Kapitel 4.3.5**, S. 123). In Übereinstimmung mit Literaturwerten (A_2CrO_4 -Einkristalle ($A = K, Rb, Cs$))^[239]. (vgl. **Tabelle 8-6**, S. 265).

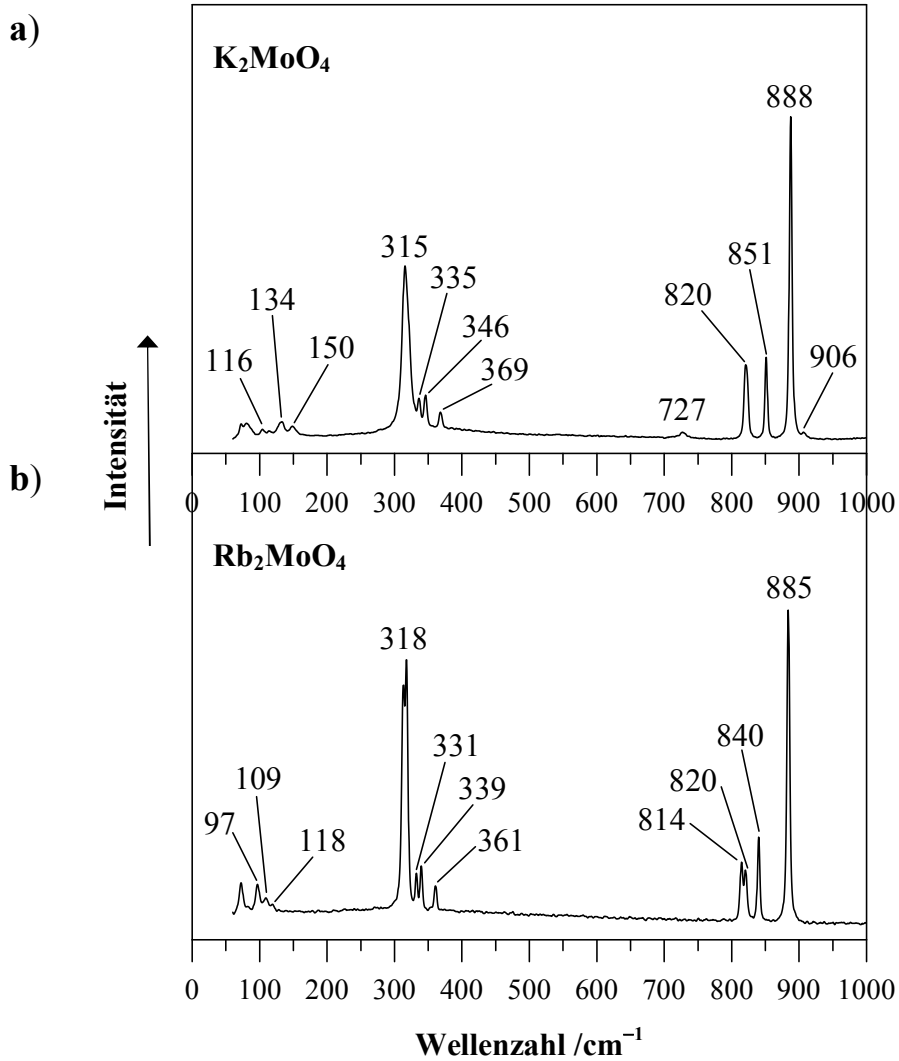


Abbildung 8-14. Raman-Spektren von **a)** K₂MoO₄ (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 1 mW, 60 - 1500 cm⁻¹, 20 s, 5 CoAd) und **b)** Rb₂MoO₄ (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 1 mW, 60 - 1500 cm⁻¹, 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm⁻¹. (**Kapitel 4.3.5**, S. 123)

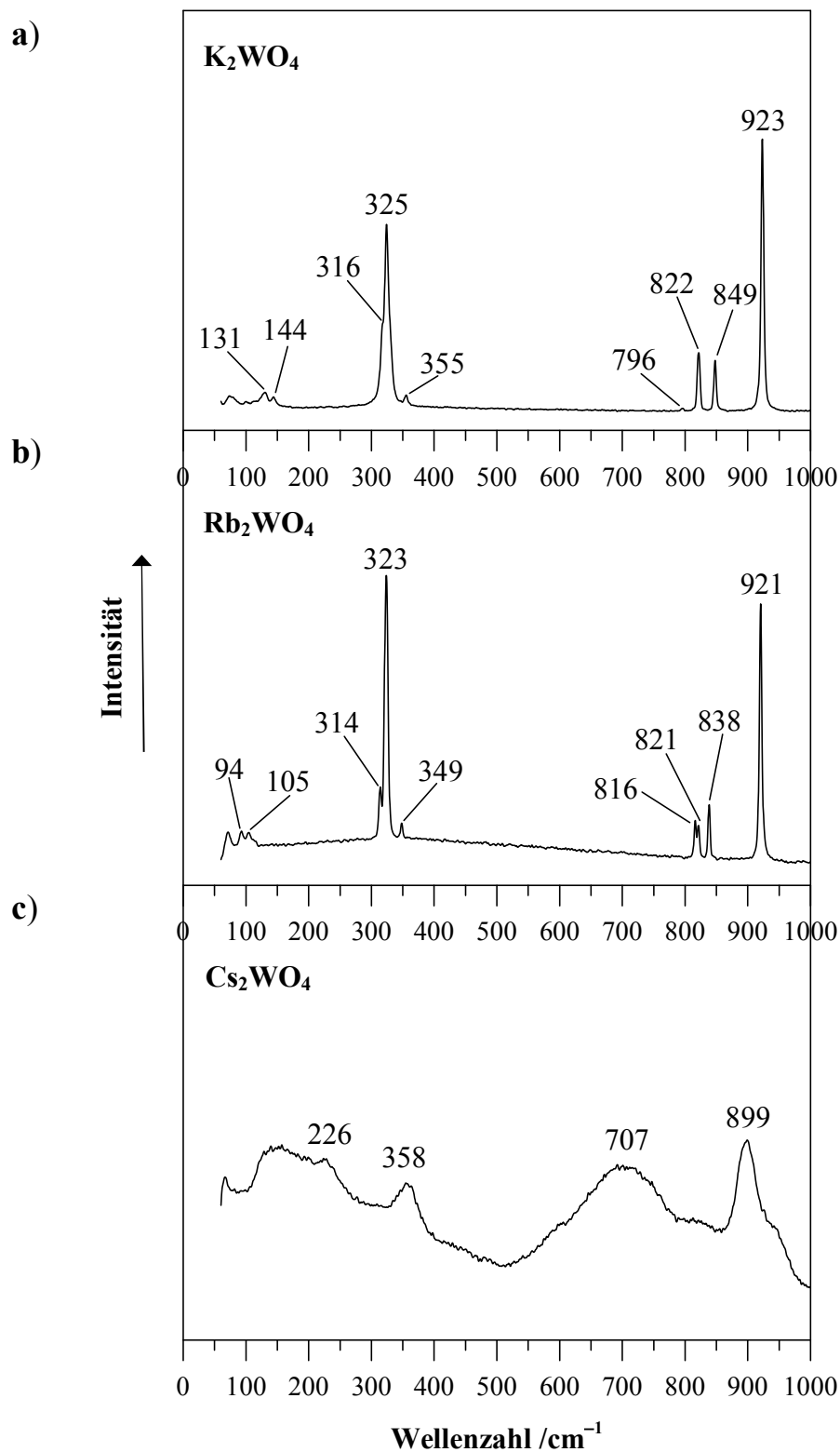


Abbildung 8-15. Raman-Spektren von a) K_2WO_4 (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd), b) Rb_2WO_4 (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und c) Cs_2WO_4 im Bereich von 60 - 1050 cm^{-1} (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd). (Kapitel 4.3.5, S. 123)

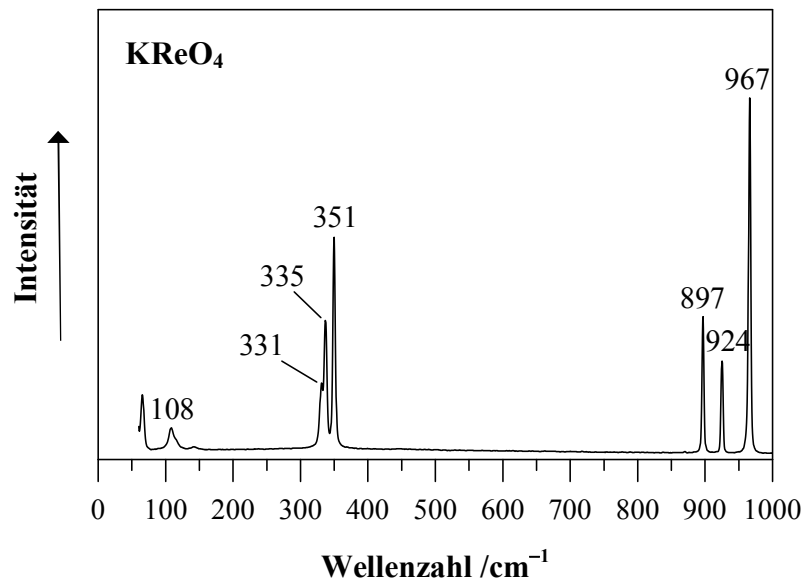


Abbildung 8-16. Raman-Spektrum von KReO_4 (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . In Übereinstimmung mit Literaturwerten (KReO_4 , Pulver)^[301]. (Kapitel 4.4.5, S. 142)

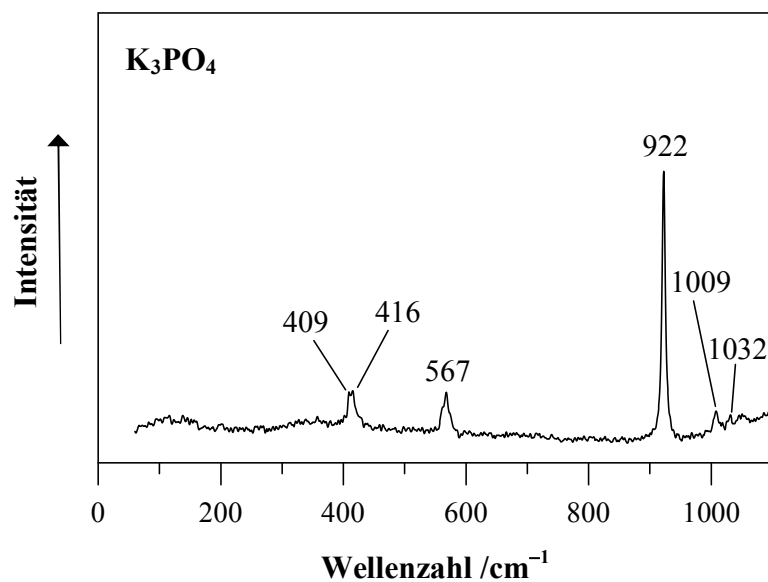


Abbildung 8-17. Raman-Spektrum von K_3PO_4 (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 10 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1100 cm^{-1} . In Übereinstimmung mit Literaturwerten^[118]. (Kapitel 4.5.5, S. 167)

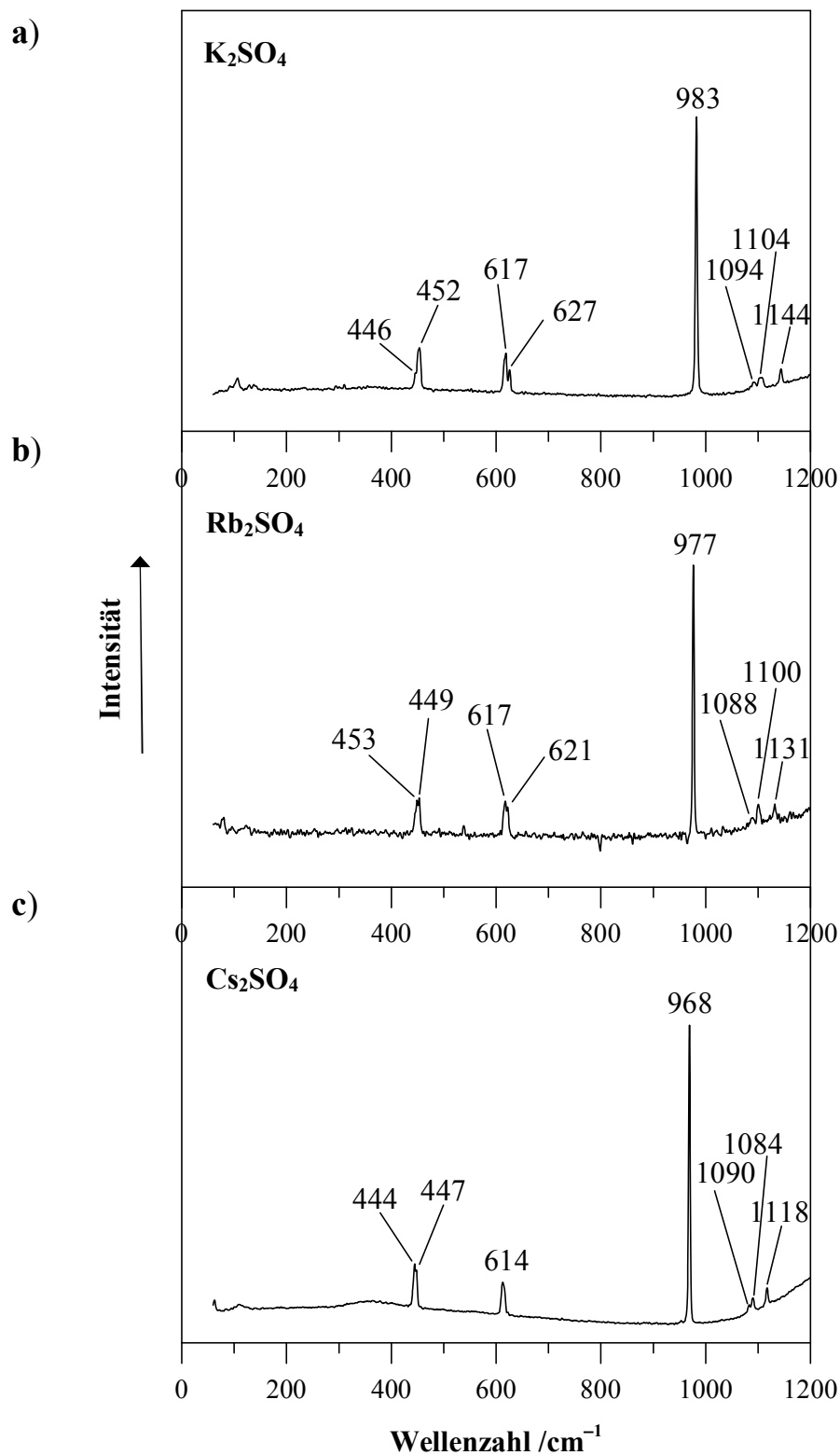


Abbildung 8-18. Raman-Spektren von **a) K₂SO₄** (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 1 mW, 60 - 1500 cm⁻¹, 20 s, 5 CoAd), **b) Rb₂SO₄** (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 1 mW, 60 - 1500 cm⁻¹, 20 s, 5 CoAd) und **c) Cs₂SO₄** im Bereich von 60 - 1200 cm⁻¹ (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 1 mW, 60 - 1500 cm⁻¹, 20 s, 5 CoAd). K₂SO₄ in Übereinstimmung mit Literaturwerten (K₂SO₄-Einkristalle)^[261]. (Kapitel 4.5.5, S. 167)

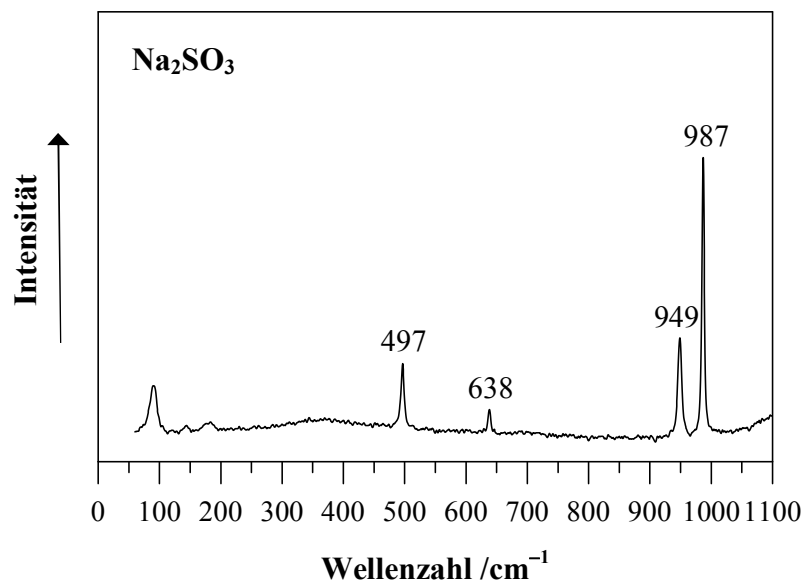


Abbildung 8-19. Raman-Spektrum von Na_2SO_3 (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 10 s, 10CoAd) im Bereich von 60 - 1100 cm^{-1} . (Kapitel 4.5.5, S. 167)

Weitere Raman-Spektren von Doppelsalzen

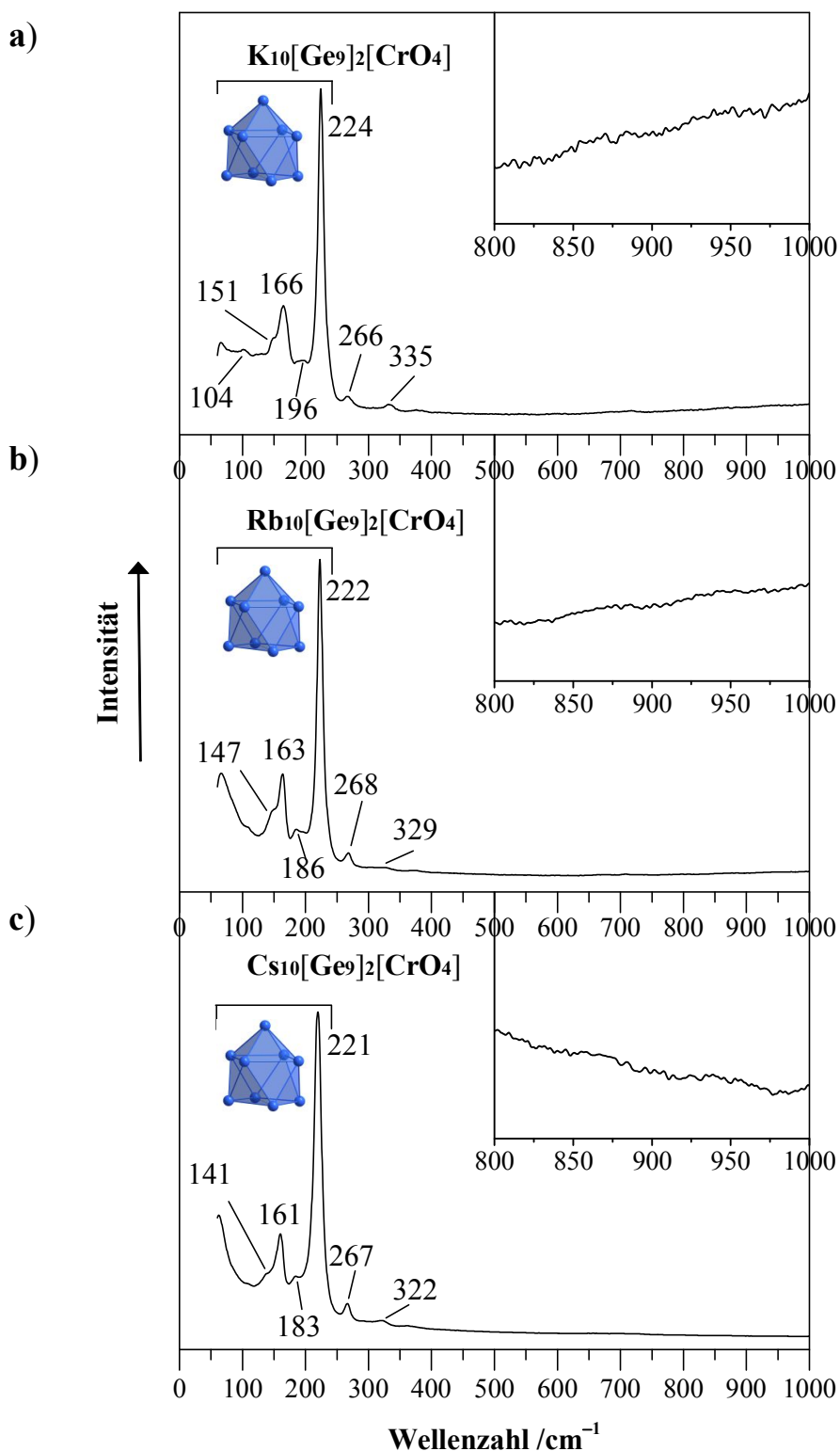


Abbildung 8-20. Raman-Spektren von a) $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd), b) $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und c) $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 10 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) und im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} . (Kapitel 4.3.5, S. 123). 266, 268, 267 cm^{-1} : amorphes Ge (270 cm^{-1}).^[208, 210]

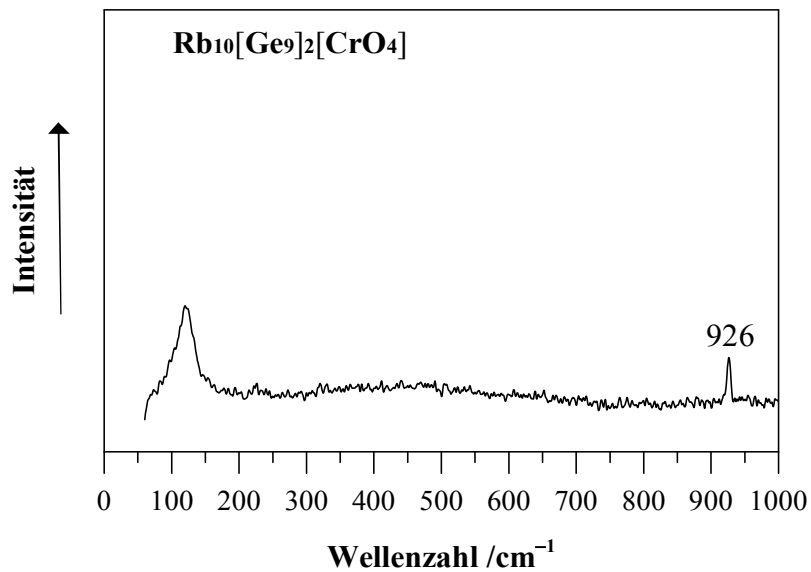


Abbildung 8-21. Raman-Spektrum von Rb₁₀[Ge₉]₂[CrO₄] (zerbrochene Kap.) (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 1 mW, 60 - 1500 cm⁻¹, 10 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm⁻¹. (Kapitel 4.3.5, S. 123)

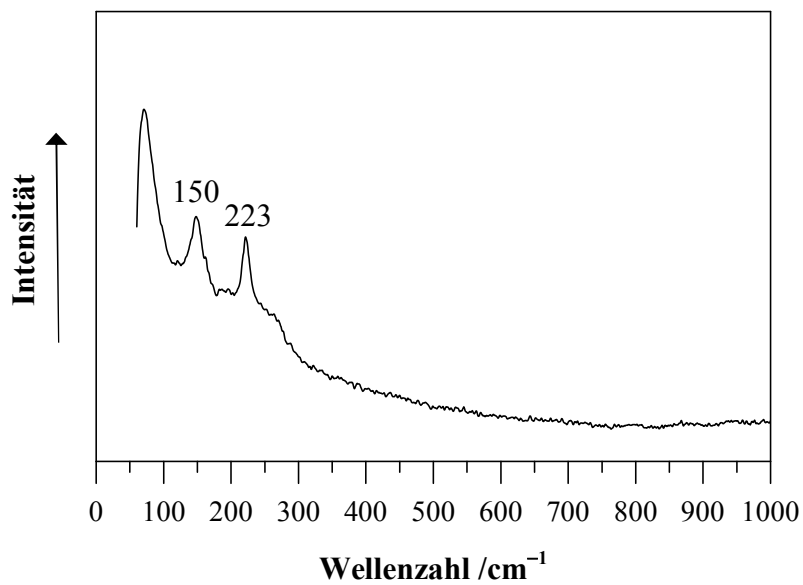


Abbildung 8-22. Raman-Spektrum von Rb₁₀[Ge₉]₂[CrO₄] (785 nm, 50x, 50x1000 μm, 12,5 mW, 60 - 1500 cm⁻¹, 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm⁻¹. (Kapitel 4.3.5, S. 123)

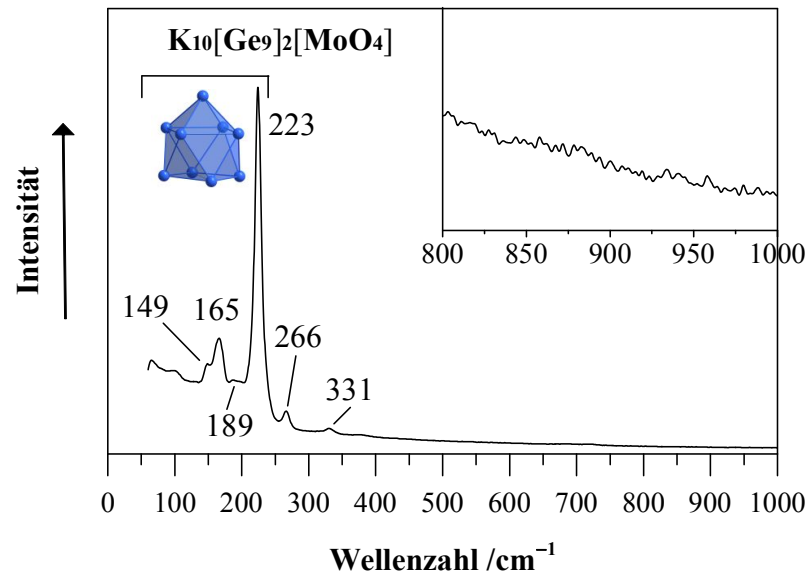


Abbildung 8-23. Raman-Spektrum von $K_{10}[Ge_9]_2[MoO_4]$ (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 2,5 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von 800 - 1000 cm^{-1} . (Kapitel 4.3.5, S. 123). 266 cm^{-1} : amorphes Ge (270 cm^{-1}).^[208, 210]

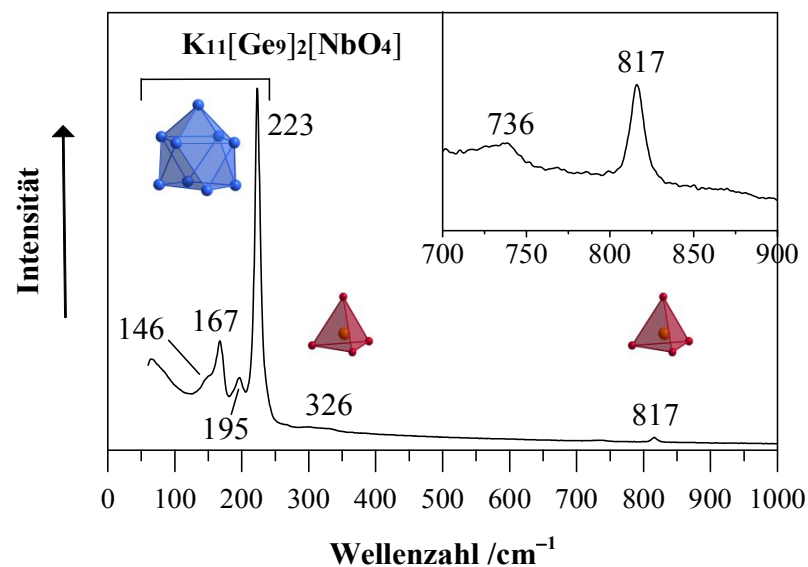


Abbildung 8-24. Raman-Spektrum von $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (aus der Synthese zu $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$, Messung am Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 0,1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1000 cm^{-1} . Ausschnitt (oben rechts) im Bereich von 700 - 900 cm^{-1} . (Kapitel 4.4.5, S. 142)

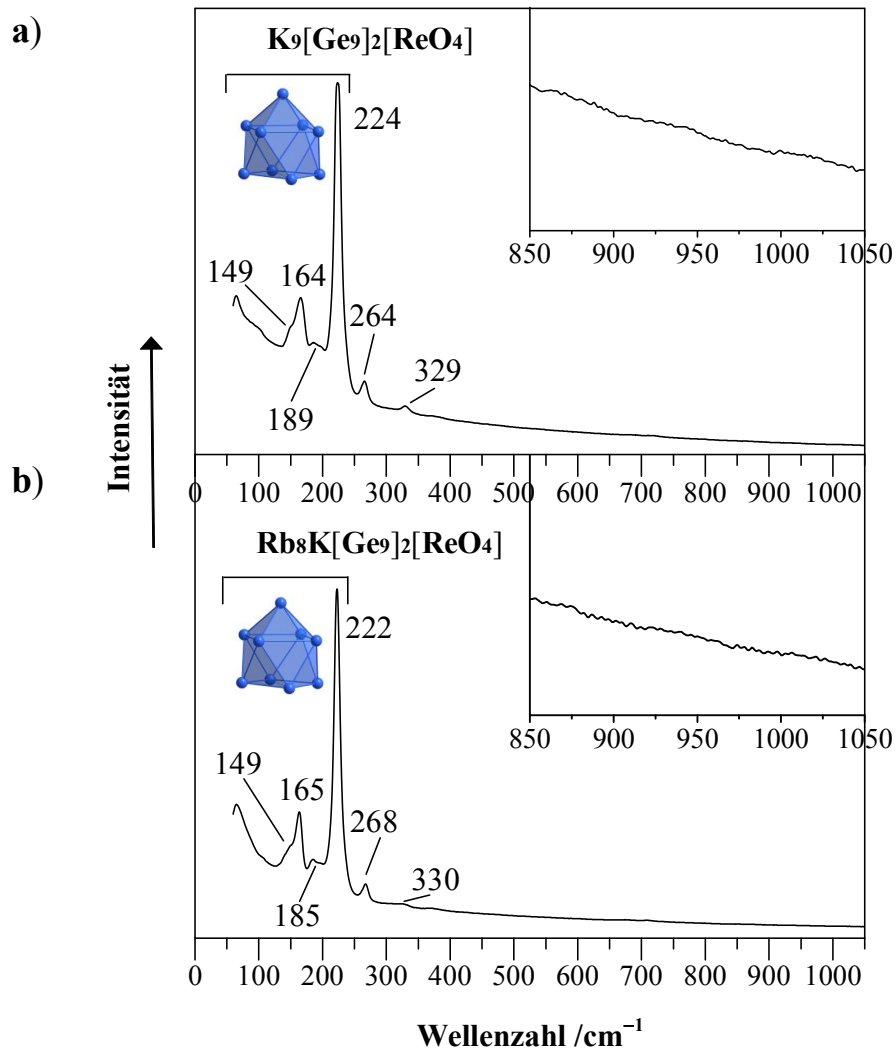


Abbildung 8-25. Raman-Spektren von a) $\text{K}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 0,1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 90 s, 2 CoAd) und b) $\text{Rb}_8\text{K}[\text{Ge}_9]_2[\text{ReO}_4]$ (Pulver) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 0,25 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1050 cm^{-1} . Ausschnitte (oben rechts) im Bereich von 850 - 1050 cm^{-1} . (**Kapitel 4.4.5**, S. 142). 264, 268 cm^{-1} : amorphes Ge (270 cm^{-1}).^[208, 210]

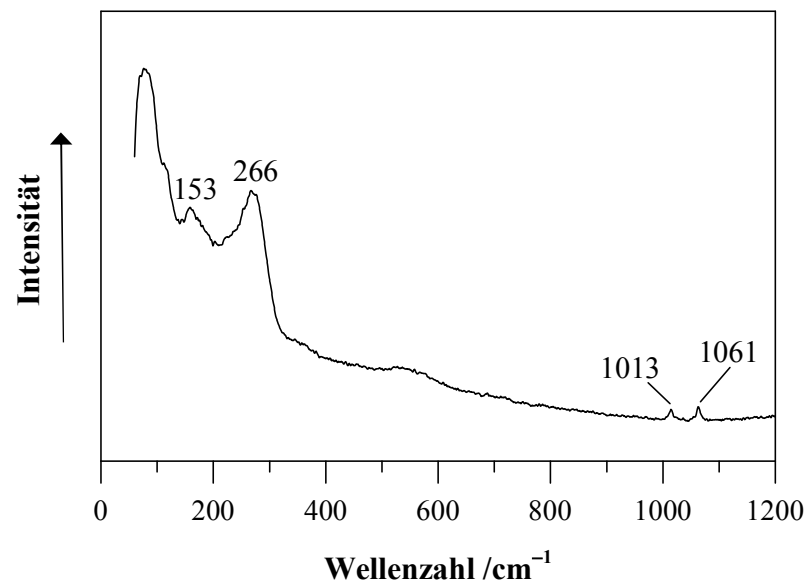


Abbildung 8-26. Raman-Spektrum von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ (zerbrochene Kap.) (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 1 mW, 60 - 3500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1200 cm^{-1} . (Kapitel 4.5.5, S. 167)

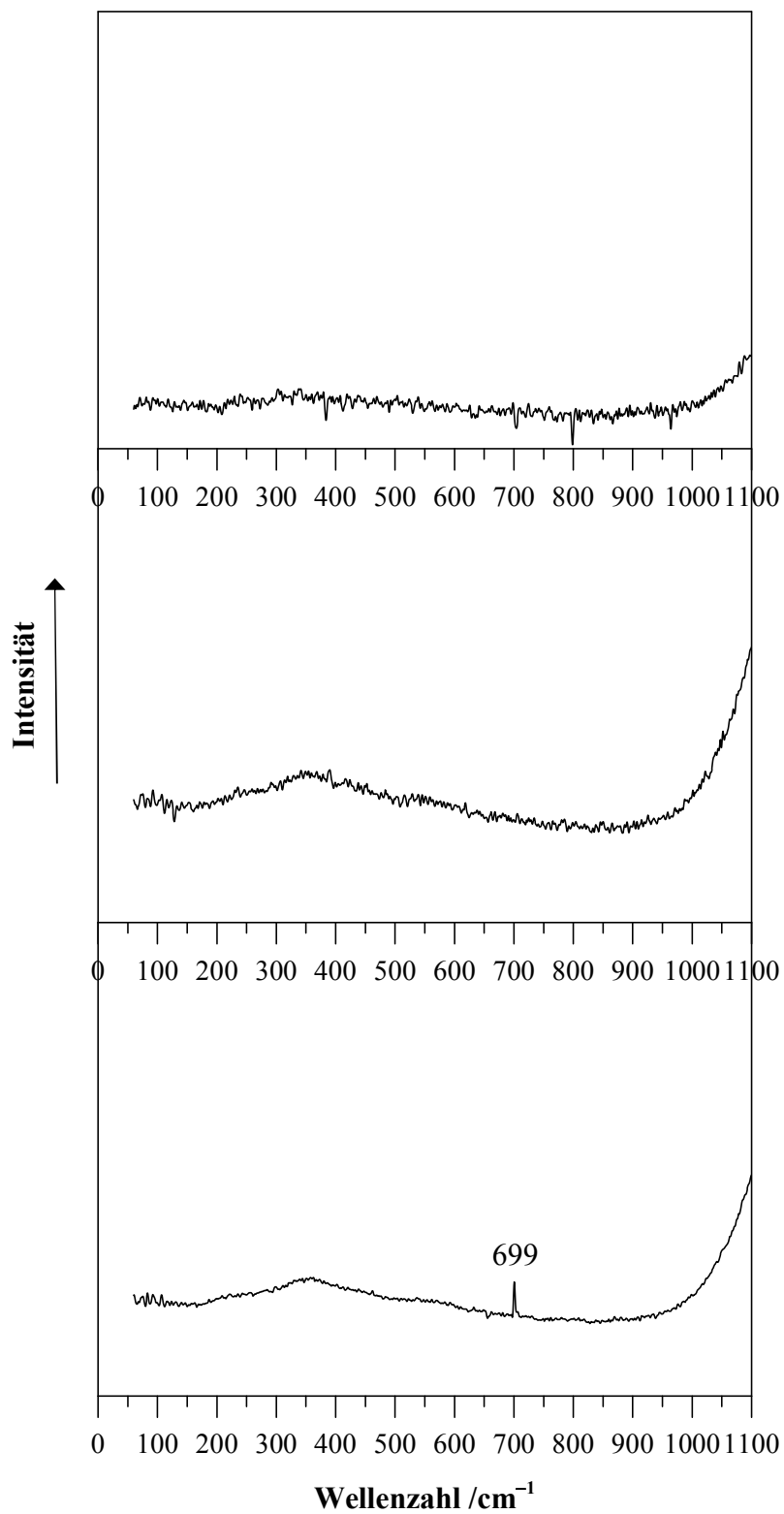


Abbildung 8-27. Raman-Spektren leerer Kapillaren (785 nm, 50x, 50x1000 μm , 0,1 mW, 60 - 1500 cm^{-1} , 20 s, 5 CoAd) im Bereich von 60 - 1100 cm^{-1} . (**Kapitel 4.5.5**, S. 167)

Röntgen-Pulverdiffraktogramme

zu Kapitel 4.2, S. 74

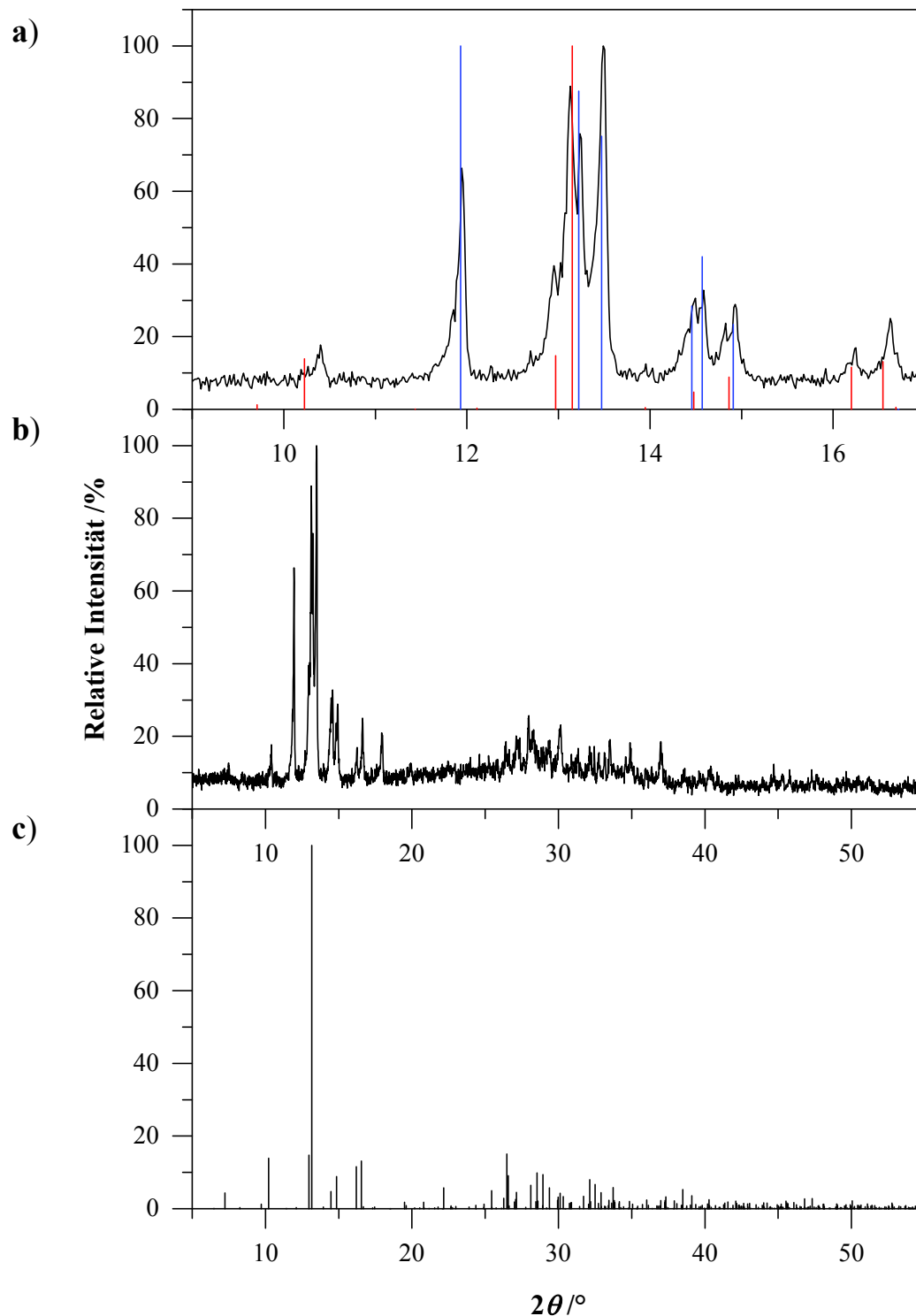


Abbildung 8-28. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (nach dem ersten Programm-Durchlauf im Ofen, Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a)** gezeigt.

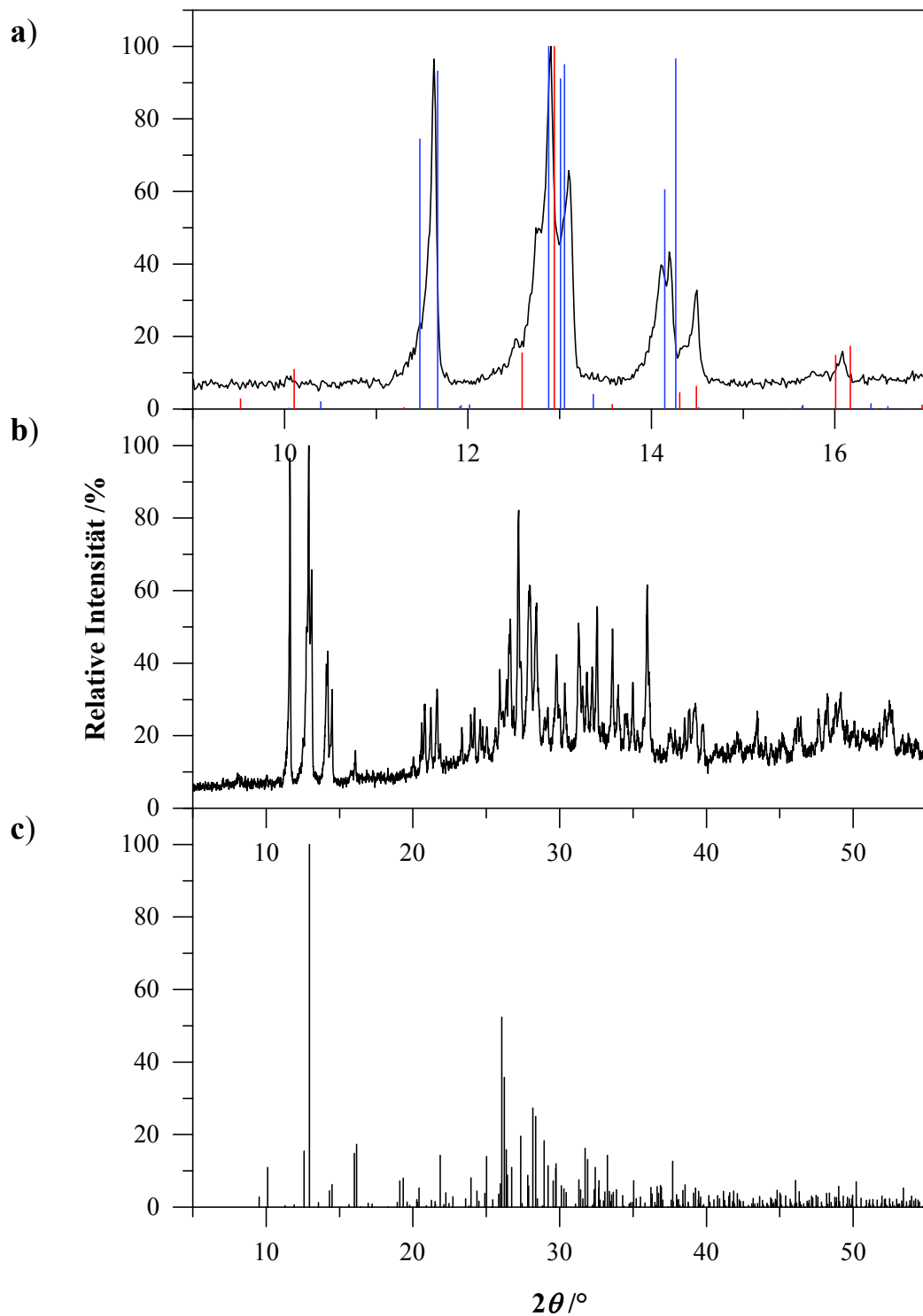


Abbildung 8-29. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (nach dem ersten Programm-Durchlauf im Ofen, Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Model, blau) sind in **a)** gezeigt.

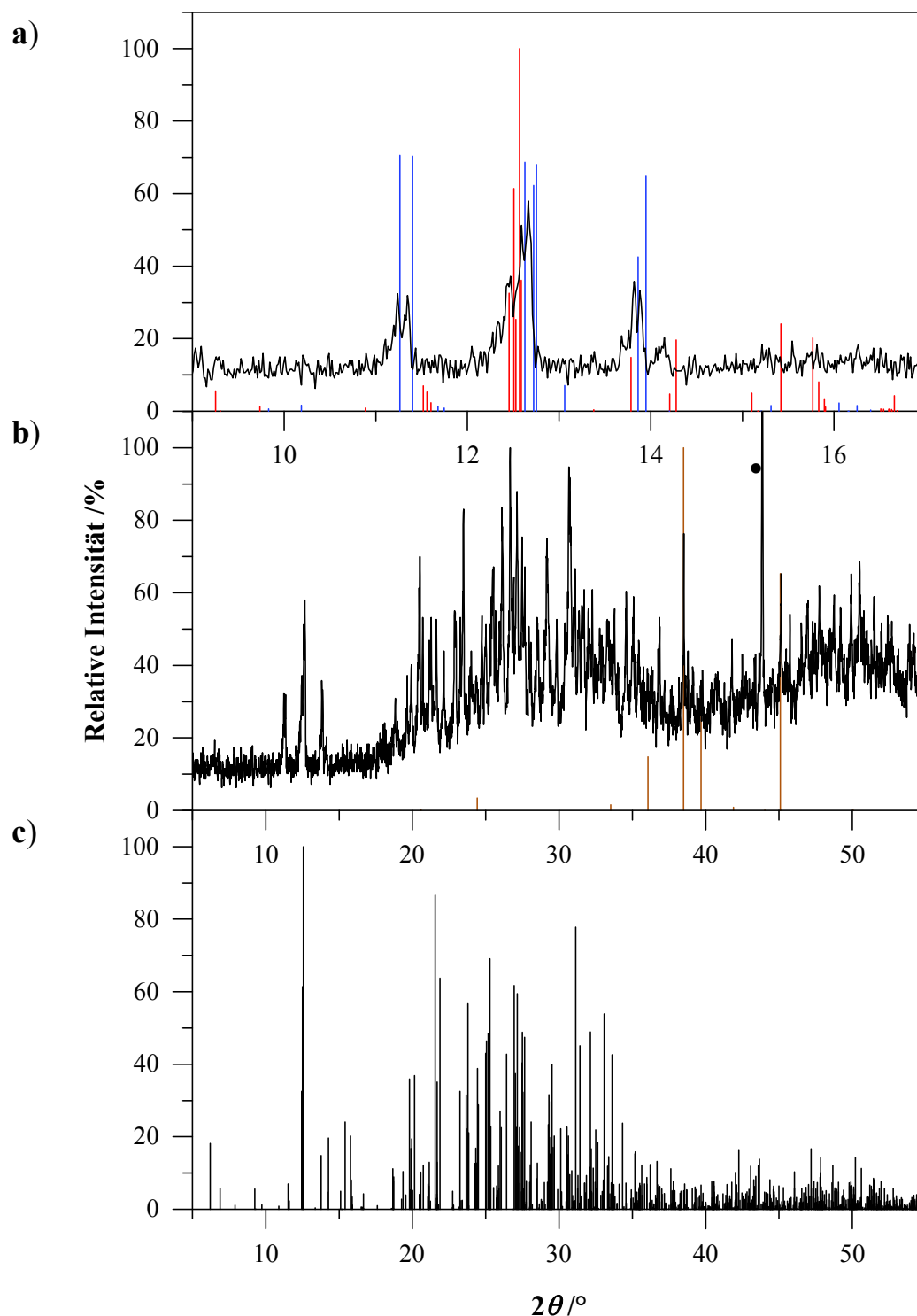


Abbildung 8-30. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (nach dem ersten Programm-Durchlauf im Ofen, Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{VO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{NbO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Ge_2Nb (braun) in **b**. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

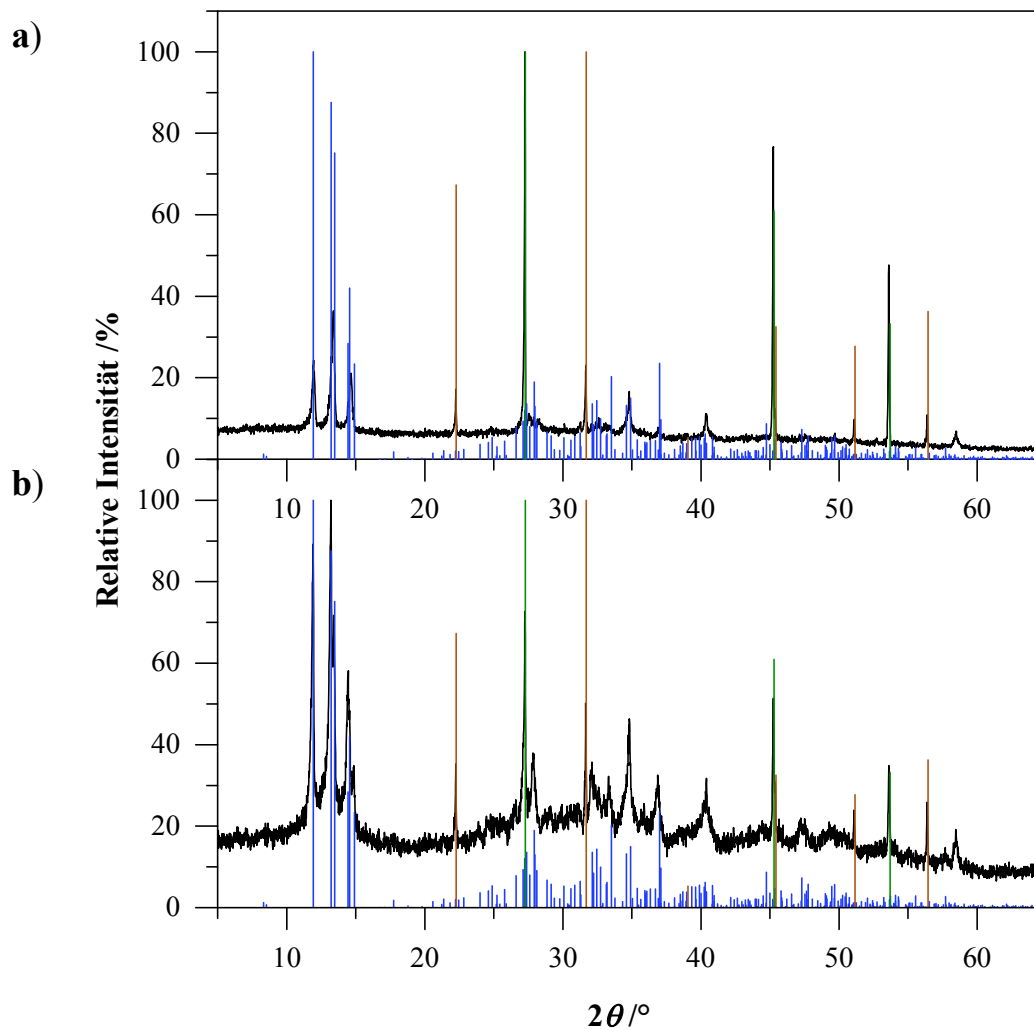


Abbildung 8-31. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Reaktion von $2 \text{K}_4\text{Ge}_9$ mit KTaO_3 mit einer Reaktionszeit von **a) 12h** (Mythen1K, $2\theta = 5-90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und **b) 24h** (Mythen1K, $2\theta = 5-90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 65^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_4Ge_9 (blau), KTaO_3 (braun) und Ge (grün).

zu Kapitel 4.3, S. 106

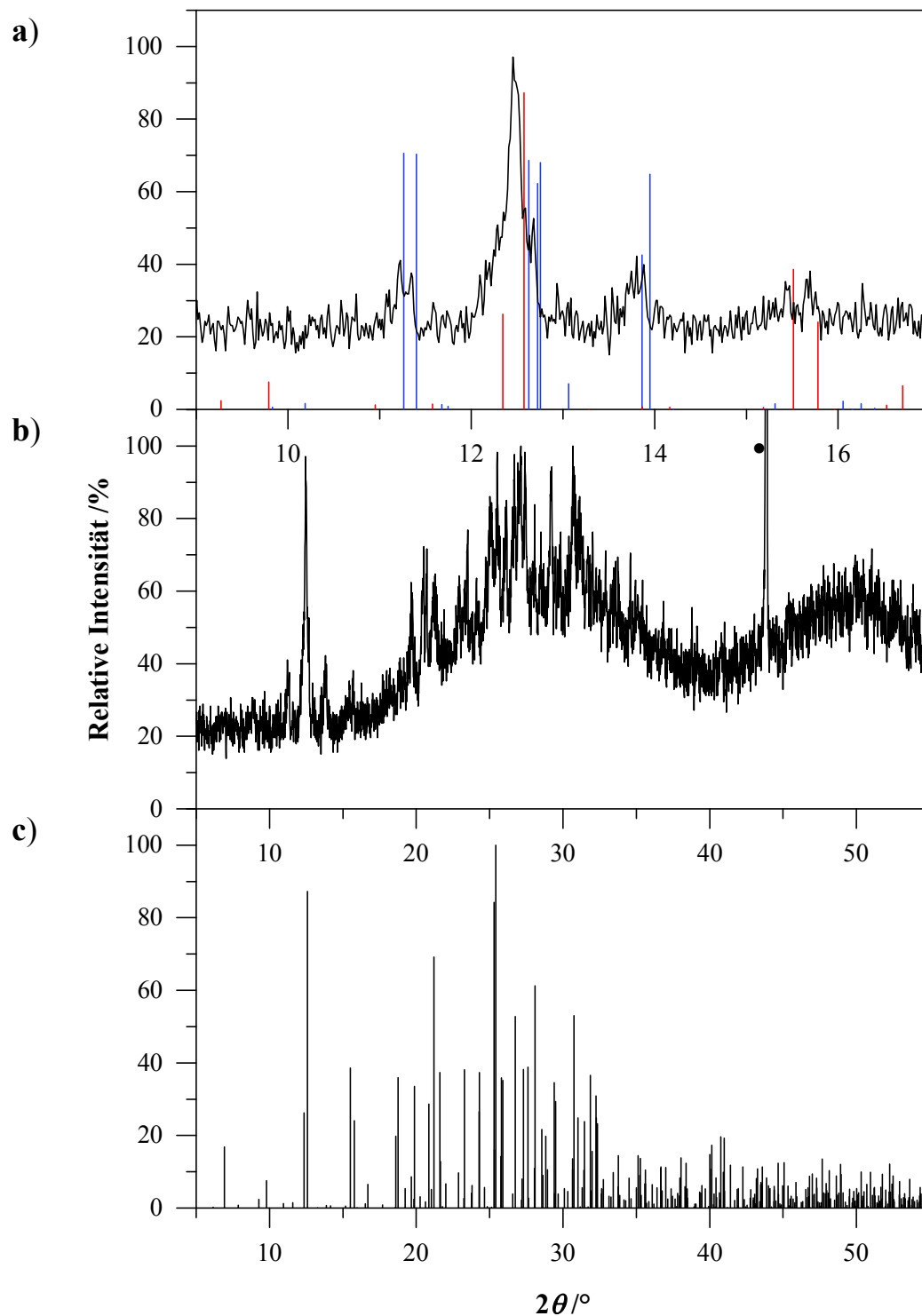


Abbildung 8-32. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (nach dem ersten TP, Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt. Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

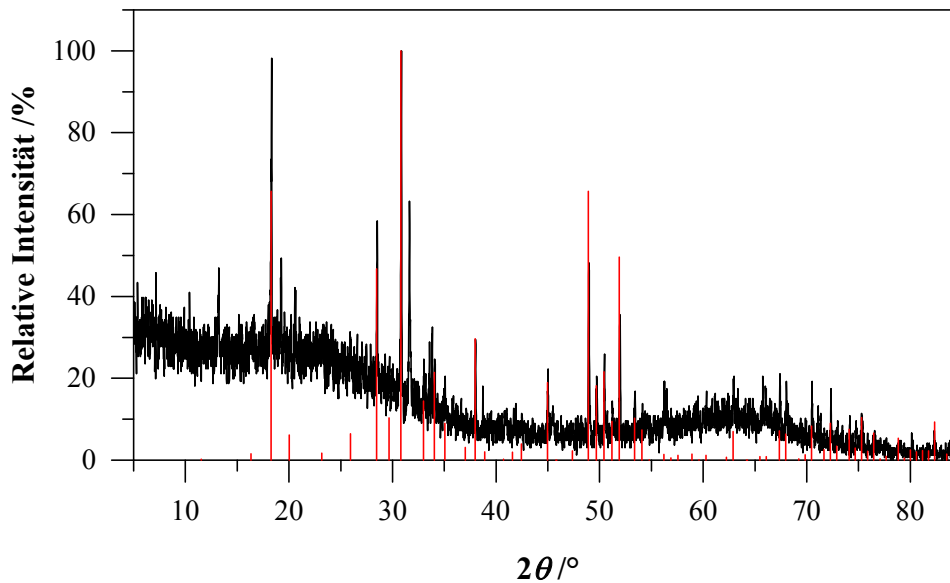


Abbildung 8-33. Röntgen-Pulverdiffraktogramm zur Synthese von $\text{K}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$ aus K, K_4Ge_9 , HgO und MnO_2 im Verhältnis 1:1:2:1 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dient das Strichdiffraktogramm von $\text{K}_8\text{Hg}_{3,19}\text{Ge}_{42,81}$ ^[219] (rot).

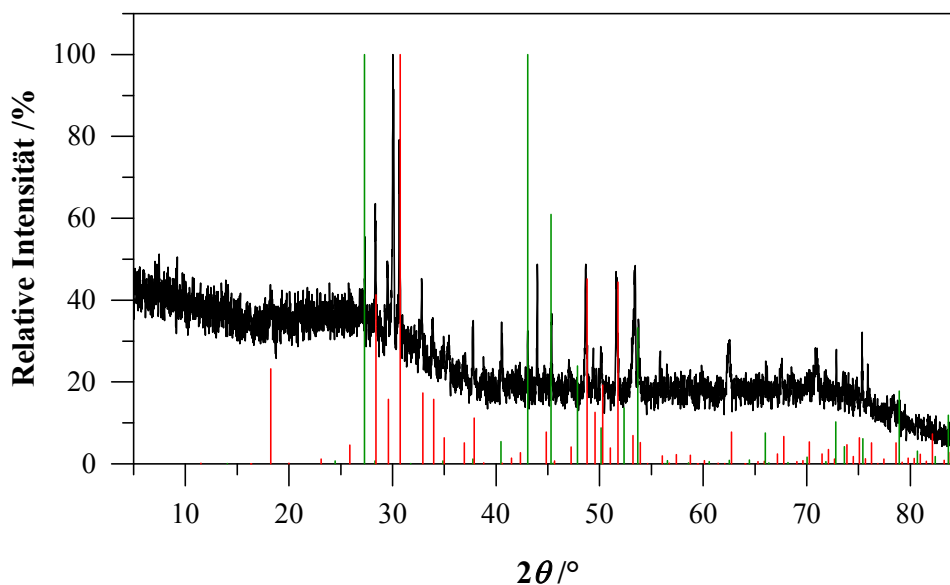


Abbildung 8-34. Röntgen-Pulverdiffraktogramm zur Synthese von $\text{Cs}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$ aus Cs, Cs_4Ge_9 , HgO und MnO_2 im Verhältnis 1:1:2:1 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen die Strichdiffraktogramme von Ge (grün), Mn (braun) und zum von $\text{Rb}_8\text{Hg}_{3,03}\text{Ge}_{42,97}$ (rot).

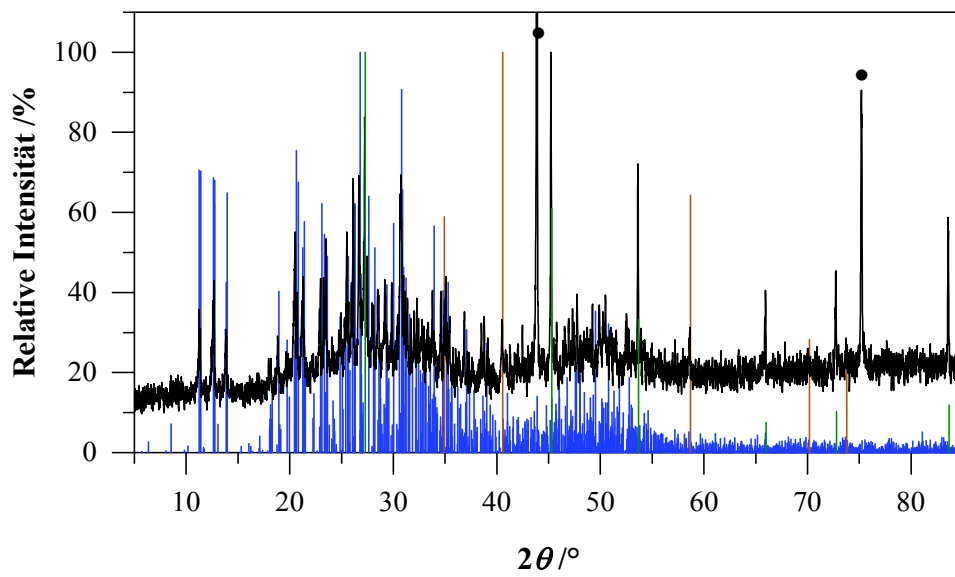


Abbildung 8-35. Röntgen-Pulverdiffraktogramm zur Synthese von $\text{Cs}_9[\text{Ge}_9]_2[\text{MnO}_4]$ aus Cs, Ge, GeO_2 und MnO im Verhältnis 4,5:8:2:1 (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von Cs_4Ge_9 (blau), MnO (braun) und Ge (grün). Der mit einem "•" markierte Reflex entspricht dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interer Standard dient.

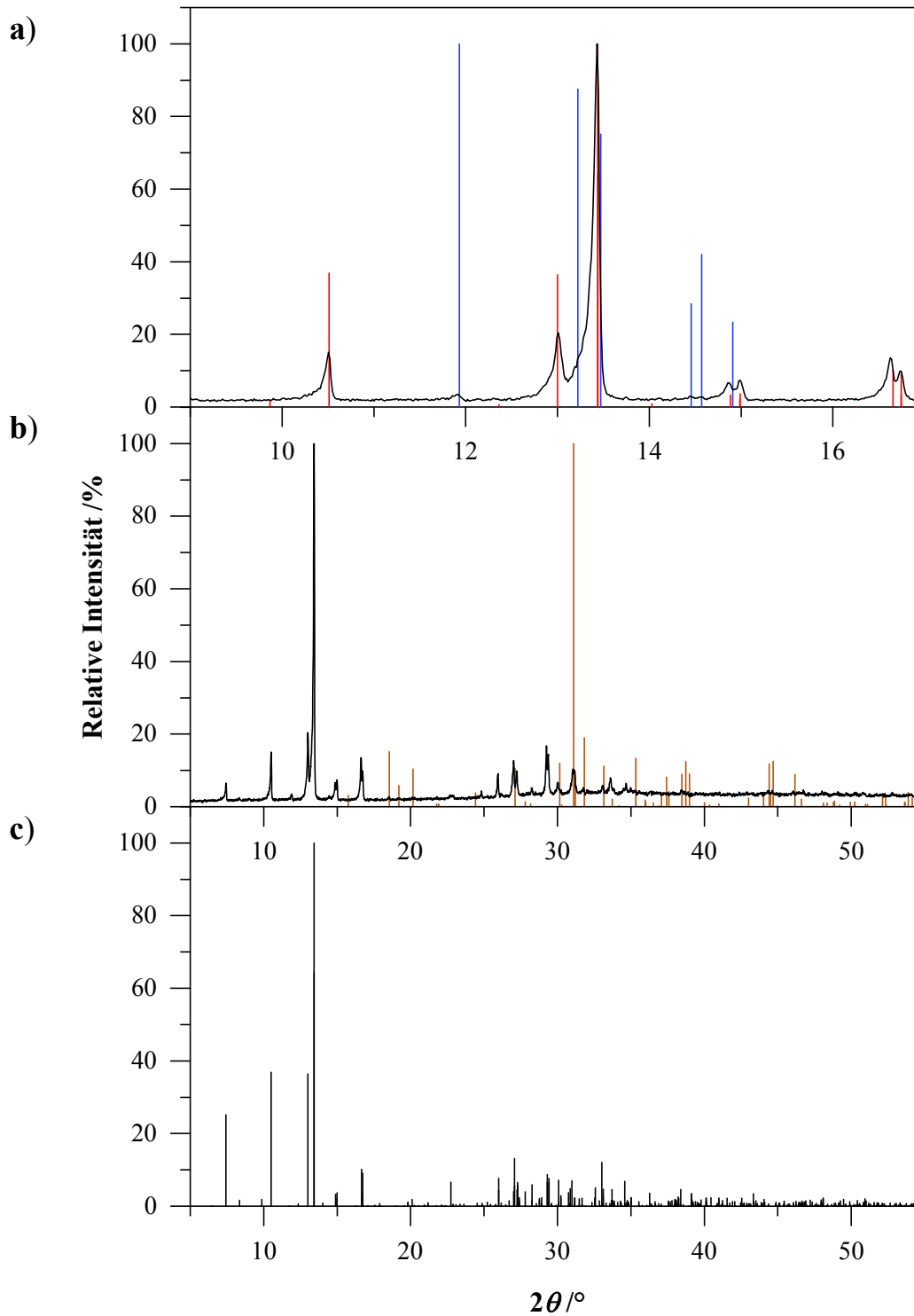


Abbildung 8-36. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (nach dem ersten Programm-Durchlauf im Ofen, nach sechs Wochen, Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $K_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $K_{10}[Ge_9]_2[WO_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $K_{11}[Ge_9]_2[PO_4]$ (Model, rot) und K_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a** gezeigt und das Strichdiffraktogramm von K_3PO_4 (braun) in **b**.

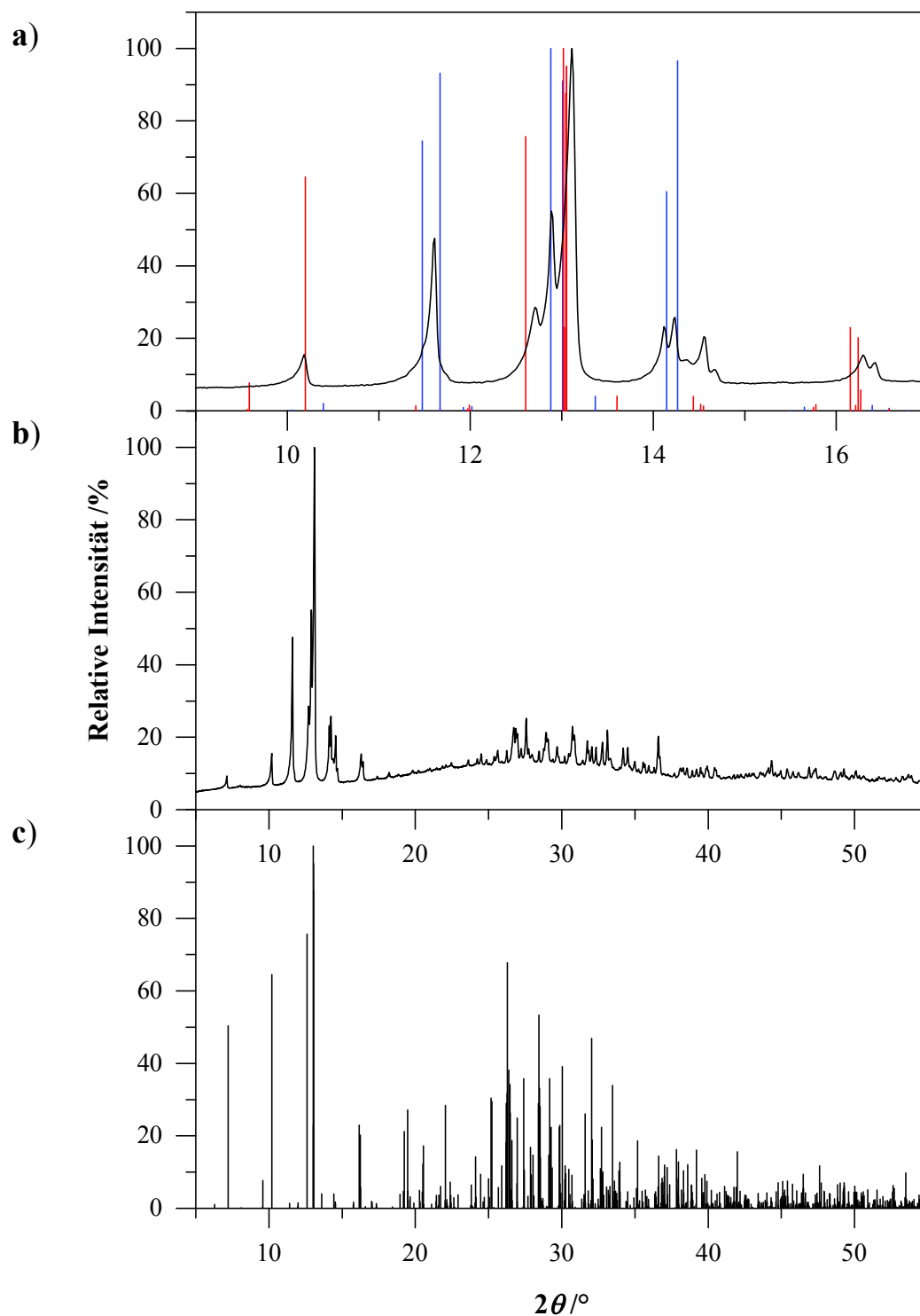


Abbildung 8-37. **a)** Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), **b)** Gemessene (Synthese aus Rb, Ge, GeO_2 und P_2O_5 im Einwaage-Verhältnis 44:69:3:2) und **c)** berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Model, rot) und Rb_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in **a)** gezeigt.

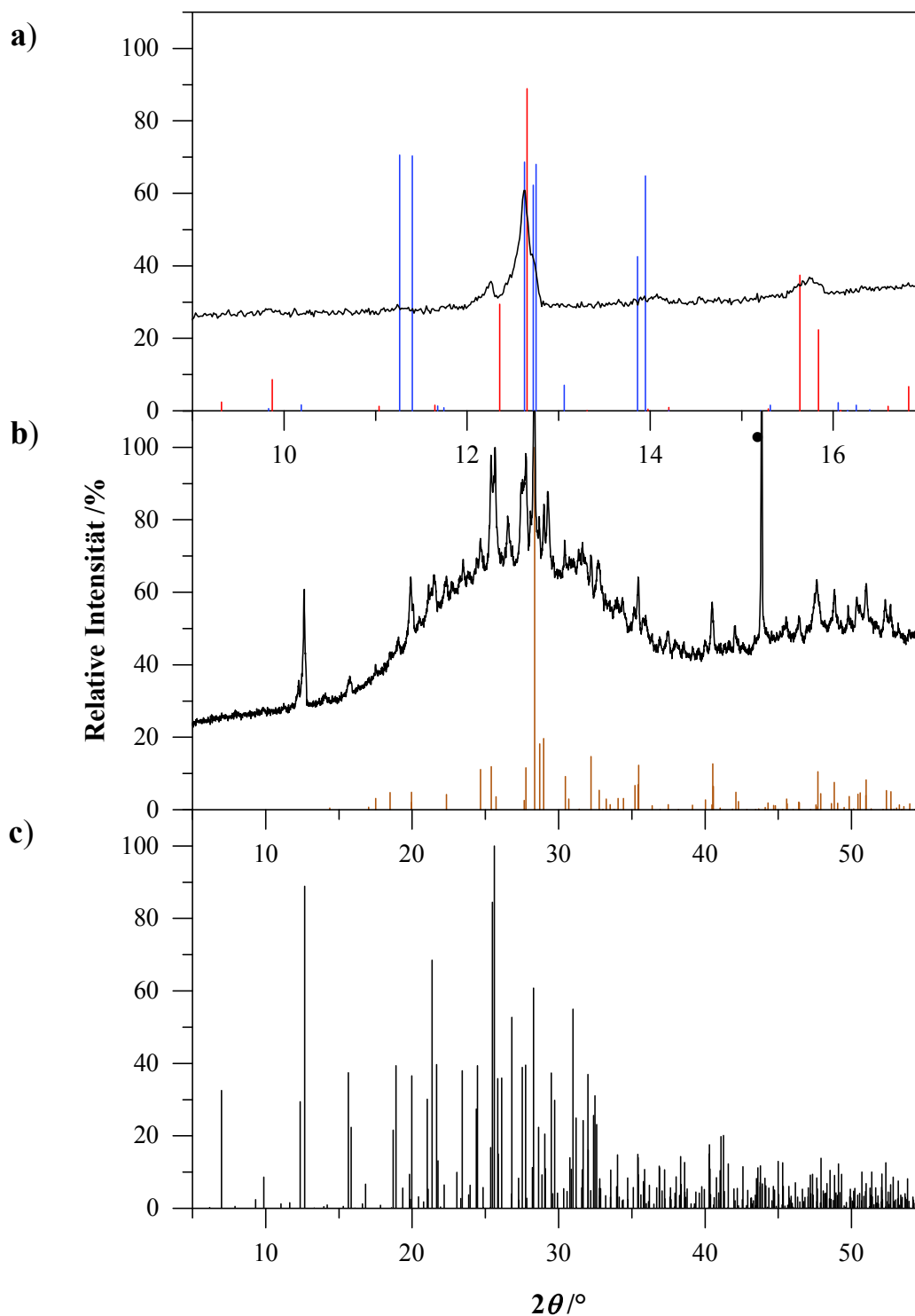


Abbildung 8-38. a) Ausschnitt ($2\theta = 9 - 17^\circ$), b) Gemessene (Synthese aus Cs, Ge, GeO_2 und P_2O_5 im Einwaage-Verhältnis 28:33:3:2) und c) berechnete Röntgen-Pulverdiffraktogramm von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ in Anlehnung an das Strukturmodell von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$ im Bereich von $2\theta = 5 - 55^\circ$. Strichdiffraktogramme von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ (Model, rot) und Cs_4Ge_9 (Einkristalldaten, blau) sind in a) gezeigt und das Strichdiffraktogramm von Cs_3PO_4 (braun) in b). Die mit einem "•" markierten Reflexe entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

zu Kapitel 4.7, S. 181

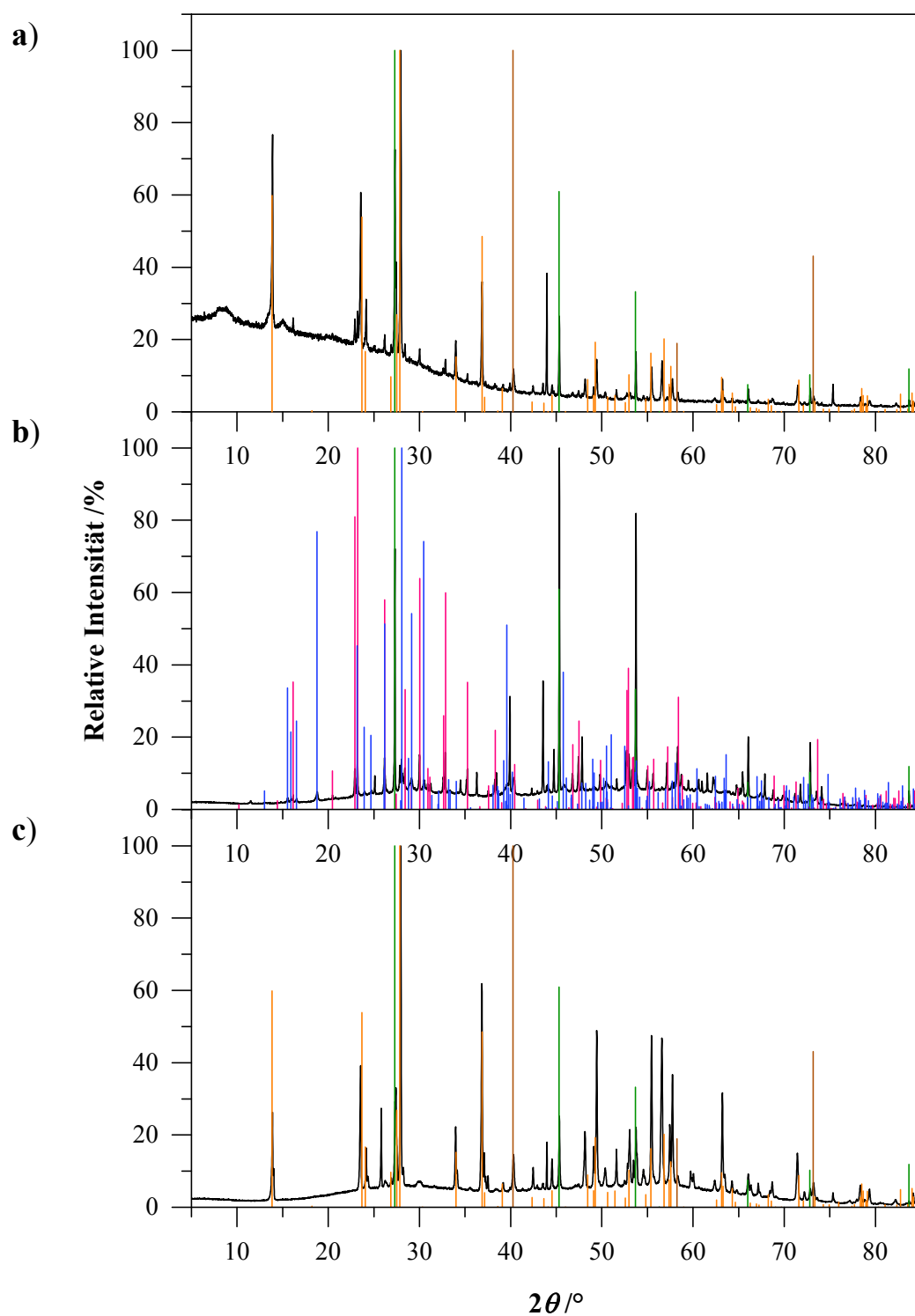


Abbildung 8-39. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Reaktionen von a) K_4Ge_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, b) $2 \text{K}_4\text{Ge}_9$ mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ und c) K_4Ge_9 mit $2 \text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ bei 700°C in Nb-Ampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 90^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von K_2WO_4 (blau), $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ (orange), $\text{K}_{0,37}\text{WO}_3$ (rosa), Ge (grün) und W (braun).

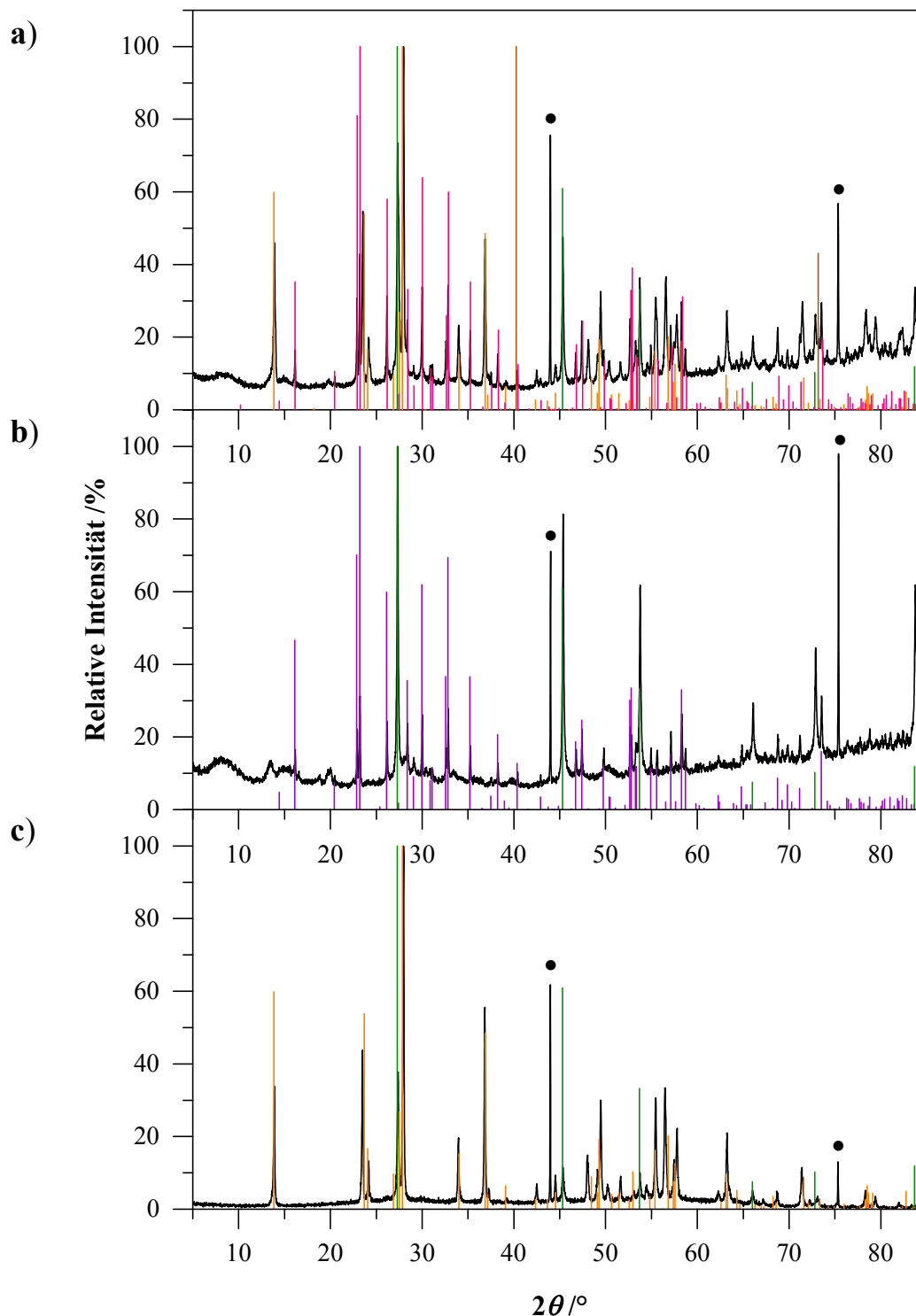


Abbildung 8-40. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Reaktionen von **a)** K_4Ge_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 15 Sek/Schritt), **b)** $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 15 Sek/Schritt) und **c)** K_4Ge_9 mit $2\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 95^\circ$, Schrittweite $0,1^\circ$, 15 Sek/Schritt) bei 550°C in Nb-Ampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_{0,26}\text{WO}_3$ (orange), $\text{K}_{0,37}\text{WO}_3$ (rosa), $\text{K}_{0,475}\text{WO}_3$ (violett), Ge (grün) und W (braun). Die mit einem "•" markierten Reflexe entsprechen dem zugesetzten Diamantpulver, welches als interner Standard dient.

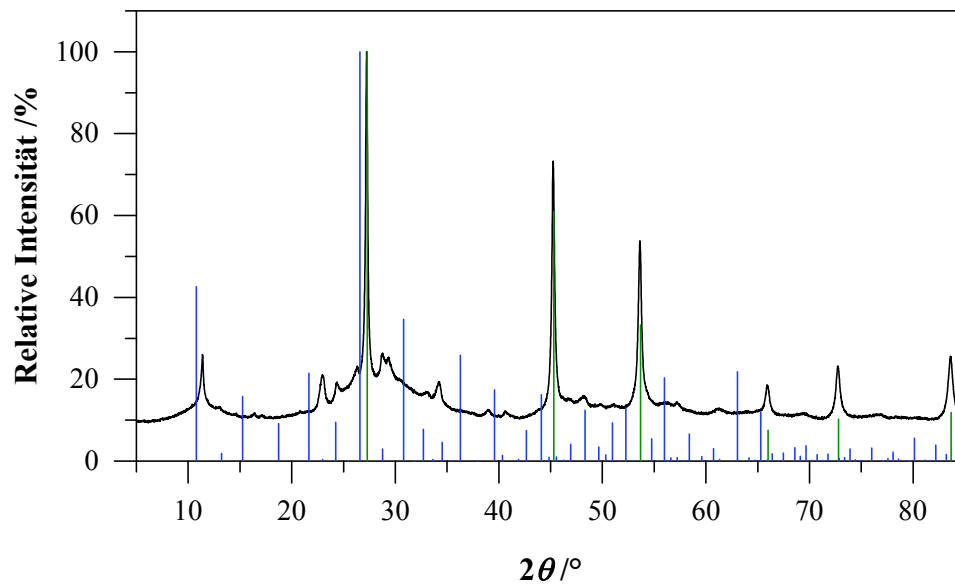


Abbildung 8-41. Röntgen-Pulverdiffraktogramm der Reaktion von $2\text{K}_4\text{Ge}_9$ mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ bei 400°C in Quarzampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (blau) und Ge (grün).

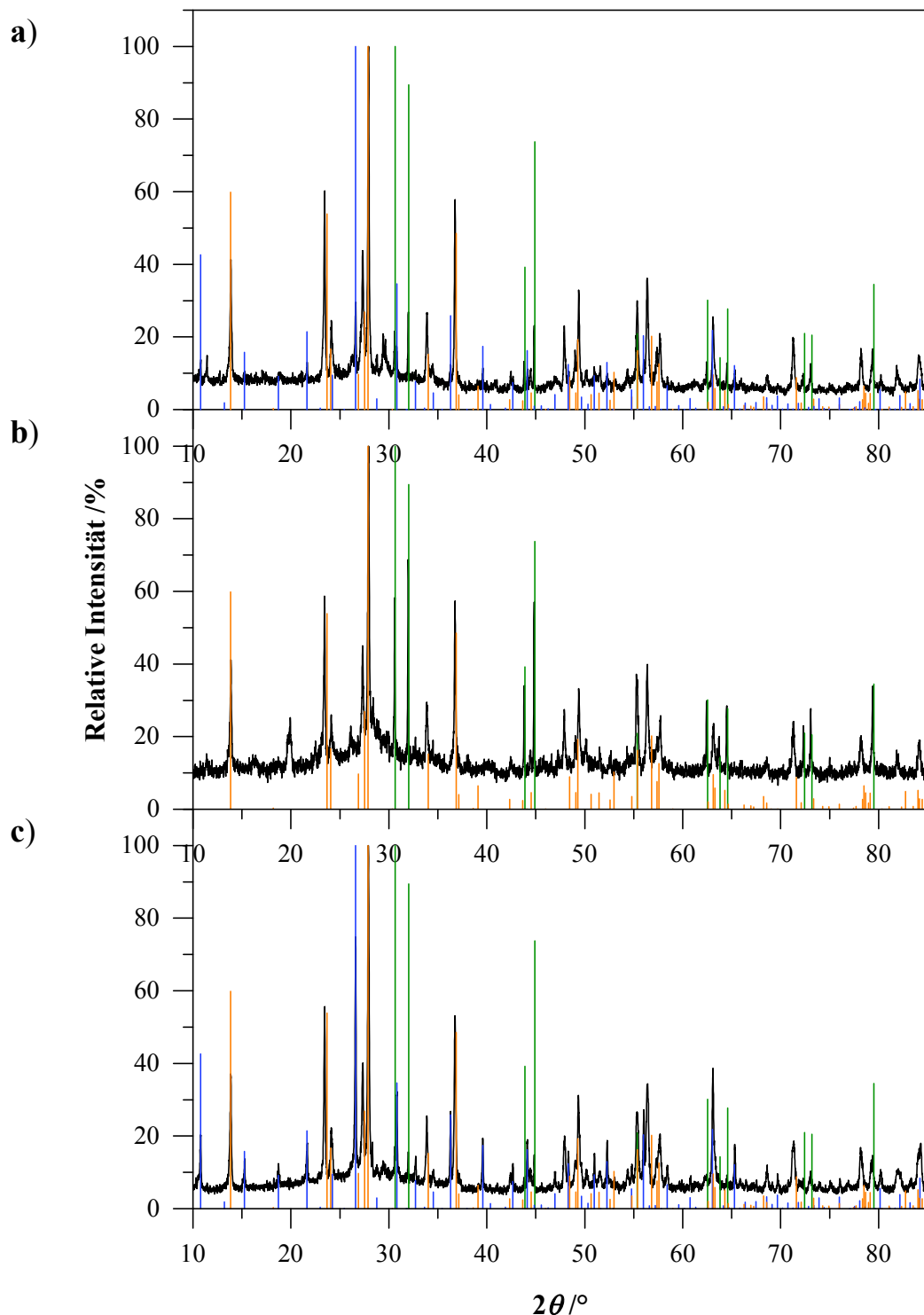


Abbildung 8-42. Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Reaktionen von **a)** K_4Sn_9 mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt), **b)** $2\text{K}_4\text{Sn}_9$ mit $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) und **c)** K_4Sn_9 mit $2\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Mythen1K, $2\theta = 5 - 90^\circ$, Schrittweite 1° , 10 Sek/Schritt) bei 500°C in Nb-Ampullen im Bereich von $2\theta = 5 - 85^\circ$. Zum Vergleich dienen Strichdiffraktogramme von $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (blau), $\text{K}_{0,3}\text{WO}_3$ (orange) und Sn (grün).

EDX-Ergebnisse

Tabelle 8-9. Ergebnisse der standardfreien EDX-Analyse von Kristallen der Verbindungen $K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$, $A_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$ und $A_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$). Anteil in At.%. In Klammer ist der Vertrauensbereich angeben. Theorie: 11 A , 18 Ge, 1 M . (Kapitel 4.2.3, S. 85)

Messung	A -Anteil ($A = K, Rb, Cs$)	Ge-Anteil	M -Anteil ($M = V, Nb, Ta$)
$K_{11}[Ge_9]_2[VO_4]$			
1	35(3)	63(9)	1,0(4)
2	46(4)	52(8)	2,2(5)
$K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$			
1	36(5)	60(4)	3(1)
2	29(4)	68(16)	2(1)
$Rb_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$			
1	34(7)	59(15)	7(3)
2	35(8)	59(15)	6(3)
$Cs_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]$			
1	34(5)	58(12)	4(2)
2	34(5)	61(12)	3(1)
$K_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$			
1	31(5)	64(14)	5(2)
2	35(4)	59(13)	6(3)
$Rb_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$			
1	33(6)	63(14)	4(2)
2	32(6)	64(13)	4(2)
$Cs_{11}[Ge_9]_2[TaO_4]$			
1	34(6)	61(16)	5(3)
2	36(6)	61(17)	4(3)
Theorie	37 (11/30)	60 (18/30)	3 (1/30)

Tabelle 8-10. Ergebnisse der standardfreien EDX-Analyse von Kristallen der Verbindungen $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$ und $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$, $\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ und $\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$. Anteil in At.%. In Klammer ist der Vertrauensbereich angegeben. Theorie: 10 A , 18 Ge, 1 M . (Kapitel 4.3.4, S. 123)

Messung	A -Anteil ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)	Ge-Anteil	M -Anteil ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)	
$\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$				
1	30(4)	70(16)	—	
2	43(6)	57(13)	—	
$\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$				
1	42(6)	58(13)	—	
2	34(18)	64(16)	2(1)	
$\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{CrO}_4]$				
1	39(6)	58(12)	3(2)	
2	35(5)	61(13)	4(2)	
$\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$				
1	30(4)	65(18)	5(2)	
2	35(5)	63(16)	2(1)	
$\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$				
1	36(5)	62(11)	3(2)	
2	35(5)	62(12)	3(2)	
$\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$				
1	42(5)	58(10)	—	
2	40(5)	58(9)	2(1)	
$\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{WO}_4]$				
1	36(4)	62(11)	2(1)	
2	27(3)	70(13)	3(2)	
Theorie	34,5 (10/29)	62 (18/29)	3,5 (1/29)	
Messung	Cs-Anteil	A -Anteil ($A = \text{K}, \text{Rb}$)	Ge-Anteil	Mo-Anteil
$\text{Cs}_8\text{K}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$				
1	29(5)	7(2)	58(11)	6(2)
2	28(4)	7(2)	63(13)	—
3	—	—	69(16)	31(5)
$\text{Cs}_8\text{Rb}_2[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$				
1	31(4)	6(2)	63(11)	—
2	29(5)	9(3)	60(13)	2(1)
Theorie	27,5 (8/29)	7 (2/29)	62 (18/29)	3,5 (1/29)

Tabelle 8-11. Ergebnisse der standardfreien EDX-Analyse von Kristallen der Verbindungen $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$ und $A_9[Ge_9]_2[ReO_4]$ ($A = K, Rb, Cs$). Anteil in At. %. In Klammer ist der Vertrauensbereich angegeben. Theorie: 9 A , 18 Ge, 1 M . (**Kapitel 4.4.4**, S. 142)

Messung	A -Anteil ($A = K, Rb, Cs$)	Ge-Anteil	M -Anteil ($M = Re, Mn$)	Nb-Anteil
$K_{11}[Ge_9]_2[NbO_4]^*$				
1	36(6)	58(16)	—	6(2)
2	37(6)	52(15)	—	9(3)
3	29(5)	66(18)	—	6(2)
$K_9[Ge_9]_2[ReO_4]$				
1	44(6)	55(12)	—	—
2	44(5)	56(13)	—	—
Theorie	32 (9/28)	64,5 (18/28)	3,5 (1/28)	—
Messung	A -Anteil ($A = Rb, Cs$)	K-Anteil	Ge-Anteil	Re-Anteil
$Rb_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$				
1	39(6)	5(2)	55(11)	—
2	38(6)	4(1)	58(12)	—
$Cs_8K[Ge_9]_2[ReO_4]$				
1	36(6)	—	60(16)	—
2	41(7)	4(2)	54(15)	—
Theorie	28,5 (8/28)	3,5 (1/28)	64,5 (18/28)	3,5 (1/28)

* Synthese zu $K_9[Ge_9]_2[MnO_4]$

Tabelle 8-12. Ergebnisse der standardfreien EDX-Analyse von Kristallen der Verbindungen $A_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$ und $A_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$). Anteil in At. %. In Klammer ist der Vertrauensbereich angeben. Theorie: $11A$ oder $10A$, 18Ge , $1M$. (Kapitel 4.5.4, S. 167)

Messung	<i>A</i> -Anteil ($A = \text{K, Rb, Cs}$)	Ge-Anteil	<i>M</i> -Anteil ($M = \text{P, S}$)	
$\text{K}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$				
1	32(4)	61(14)	7(2)	
2	32(4)	62(17)	6(2)	
$\text{Rb}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$				
1	35(9)	59(15)	6(3)	
2	38(7)	56(12)	6(5)	
$\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$				
1	38(7)	58(15)	4(2)	
2	29(5)	71(18)	—	
Theorie	37 (11/30)	60 (18/30)	3 (1/30)	
$\text{Rb}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$				
1	35(5)	59(12)	6(2)	
2	34(5)	62(13)	4(1)	
$\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]$				
1	38(7)	57(15)	5(3)	
2	38(6)	59(14)	3(2)	
Theorie	34,5 (10/29)	62 (18/29)	3,5 (1/29)	
Messung	<i>A</i> -Anteil ($A = \text{Rb, Cs}$)	K-Anteil	Ge-Anteil	<i>M</i> -Anteil
$\text{Rb}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$				
1	29(5)	10(2)	55(11)	6(2)
2	25(5)	10(2)	59(14)	6(2)
$\text{Cs}_8\text{K}_3[\text{Ge}_9]_2[\text{PO}_4]$				
1	38(7)	—	58(16)	4(2)
2	44(7)	—	56(12)	—
Theorie	27 (8/30)	10 (3/30)	60 (18/30)	3 (1/30)
Messung	K-Anteil	Ge-Anteil	S-Anteil	Nb-Anteil
$\text{K}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{SO}_4]^*$				
1	36(4)	56(12)	3(1)	5(2)
3	34(4)	60(16)	6(2)	—

* Aus der Probe nach der DTA-Messung

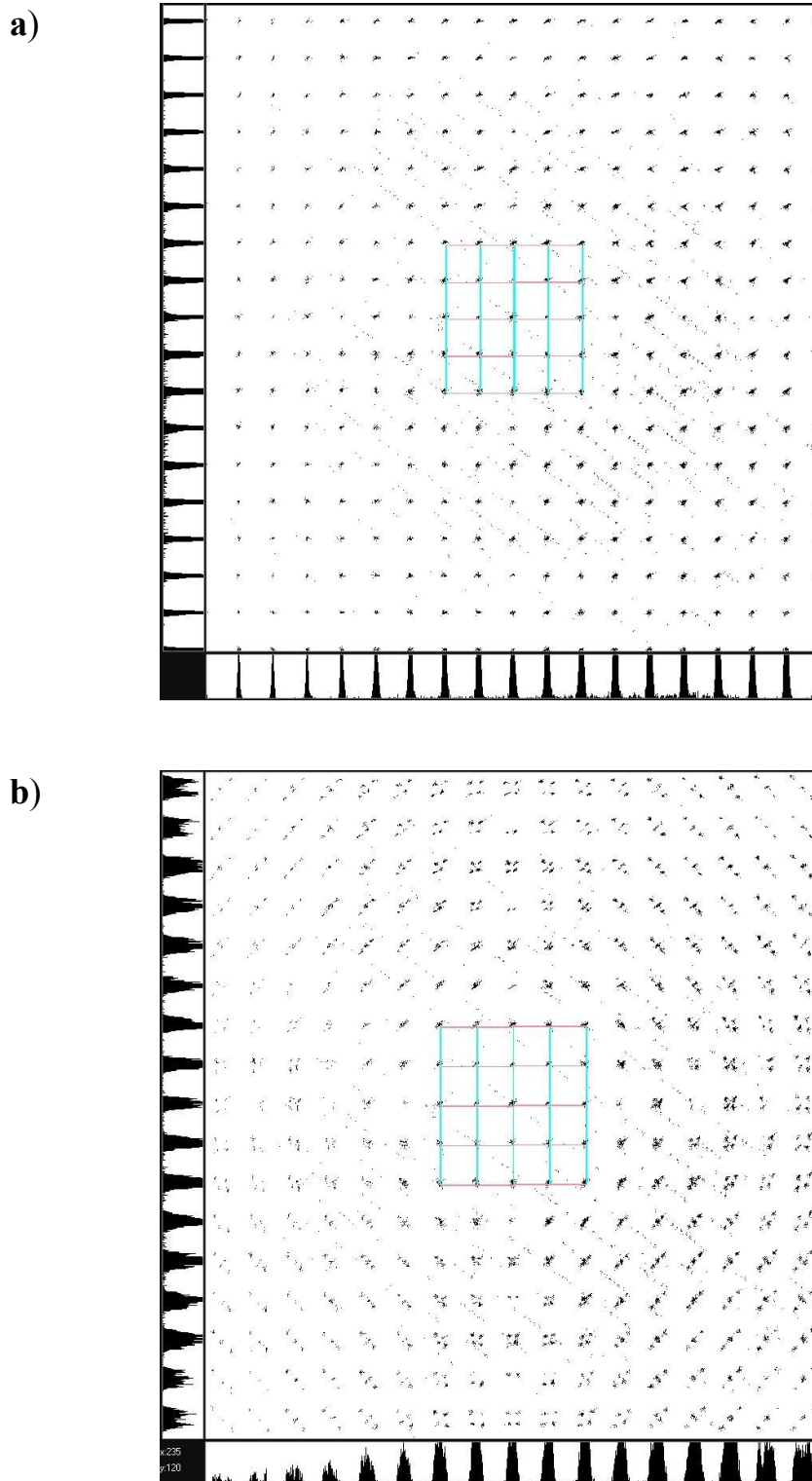
Strukturdaten zu $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (Kapitel 4.2.4, S. 85)Reziproke Gitter von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ Abbildung 8-43. Reziproke Gitter der Verbindung $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ bei a) 160 K und b) 250 K.

Tabelle 8-13. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (130 K).

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Ta	4e	0,22590(4)	0,52067(3)	0,00916(3)	0,0188(2)
O1	4e	0,1571(6)	0,4657(5)	0,0740(5)	0,016(2)
O2	4e	0,2509(6)	0,6092(5)	0,0520(5)	0,023(2)
O3	4e	0,3300(6)	0,0295(5)	0,4839(6)	0,028(2)
O4	4e	0,8479(5)	0,4659(4)	0,0728(5)	0,013(2)
Ge1A	4e	0,0921(1)	0,65572(9)	0,44693(9)	0,0253(3)
Ge2A	4e	0,0509 (1)	0,07122(8)	0,03739(8)	0,0195(3)
Ge3A	4e	0,0602(1)	0,22620(8)	0,07355(8)	0,0217(3)
Ge4A	4e	0,0711(1)	0,70486(8)	0,31276(8)	0,0223(3)
Ge5A	4e	0,0768(1)	0,54798(8)	0,35202(8)	0,0232(3)
Ge6A	4e	0,0118(2)	0,10466(8)	0,26138(7)	0,0220(3)
Ge7A	4e	0,0961(1)	0,01686(9)	0,16416(8)	0,0220(3)
Ge8A	4e	0,1065(1)	0,21742(8)	0,21403(8)	0,0208(3)
Ge9A	4e	0,1857(1)	0,13325(8)	0,11574(8)	0,0210(3)
Ge1B	4e	0,4981(2)	0,46273(8)	0,25660(8)	0,0240(3)
Ge2B	4e	0,5030 (1)	0,33110(8)	0,19789(7)	0,0203(3)
Ge3B	4e	0,3574(1)	0,38120(8)	0,29283(9)	0,0226(3)
Ge4B	4e	0,4853(2)	0,43022(8)	0,39686(8)	0,0250(3)
Ge5B	4e	0,6353(1)	0,38159(8)	0,30086(9)	0,0220(3)
Ge6B	4e	0,5793(1)	0,30881(8)	0,41924(8)	0,0218(3)
Ge7B	4e	0,5845(1)	0,24222(8)	0,28937(8)	0,0220(3)
Ge8B	4e	0,4037(1)	0,24160(8)	0,28082(9)	0,0233(3)
Ge9B	4e	0,3996(1)	0,30286(8)	0,41155(8)	0,0231(3)
Cs1	4e	0,27752(6)	0,52155(5)	0,50268(5)	0,0250(2)
Cs2	4e	0,00221(7)	0,41325(5)	0,17805(4)	0,0242(2)
Cs3	4e	0,28453(6)	0,32908(5)	0,08866(5)	0,0254(2)
Cs4	4e	0,01350(6)	0,09957(5)	0,46259(5)	0,0235(2)
Cs5	4e	0,26222(6)	0,56159(5)	0,21489(5)	0,0227(2)
Cs6	4e	0,72970(7)	0,30416(5)	0,09929(5)	0,0292(2)
Cs7	4e	0,52135(6)	0,09827(5)	0,44276(6)	0,0328(2)
Cs8	4e	0,13983(6)	0,33278(6)	0,38087(5)	0,0303(2)
Cs9	4e	0,46012(6)	0,13590(5)	0,10931(5)	0,0245(2)
Cs10	4e	0,27156(6)	0,05680(5)	0,31072(5)	0,0246(2)
Cs11	4e	0,17892(6)	0,75782(5)	0,12487(5)	0,0294(2)

Tabelle 8-14. Anisotrope Auslenkungsparameter für Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (130 K).

Atom	$U_{11} / \text{Å}^2$	$U_{22} / \text{Å}^2$	$U_{33} / \text{Å}^2$	$U_{12} / \text{Å}^2$	$U_{13} / \text{Å}^2$	$U_{23} / \text{Å}^2$
Ta	0,0231(2)	0,0179(3)	0,0154(2)	-0,0004(2)	-0,0003(2)	0,0006(2)
Ge1A	0,0256(7)	0,0250(8)	0,0252(8)	-0,0055(6)	-0,0090(6)	0,0012(6)
Ge2A	0,0269(7)	0,0184(7)	0,0132(7)	-0,0013(6)	0,0013(6)	-0,0019(5)
Ge3A	0,0332(8)	0,0155(7)	0,0163(7)	-0,0022(6)	0,0012(6)	0,0016(5)
Ge4A	0,0236(7)	0,0224(8)	0,0208(7)	-0,0045(6)	0,0016(6)	0,0009(6)
Ge5A	0,0234(7)	0,0287(8)	0,0174(7)	0,0070(6)	0,0018(6)	-0,0006(6)
Ge6A	0,0334(8)	0,0205(7)	0,0122(6)	-0,0005(6)	0,0008(6)	0,0038(5)
Ge7A	0,0246(7)	0,0224(8)	0,0189(7)	0,0037(6)	0,0029(6)	0,0040(6)
Ge8A	0,0266(7)	0,0201(7)	0,0158(7)	-0,0030(6)	-0,0027(6)	-0,0054(6)
Ge9A	0,0190(6)	0,0198(7)	0,0241(8)	-0,0018(6)	0,0013(6)	-0,0040(6)
Ge1B	0,0252(7)	0,0183(7)	0,0285(8)	0,0004(6)	0,0007(6)	0,0040(6)
Ge2B	0,0220(6)	0,0239(7)	0,0151(7)	0,0015(6)	0,0006(6)	-0,0012(5)
Ge3B	0,0178(7)	0,0233(8)	0,0266(8)	0,0031(6)	0,0024(6)	0,0041(6)
Ge4B	0,0334(8)	0,0180(7)	0,0236(8)	0,0005(6)	0,0007(6)	-0,0066(6)
Ge5B	0,0187(7)	0,0215(7)	0,0257(8)	-0,0034(6)	-0,0011(6)	0,0033(6)
Ge6B	0,0233(7)	0,0241(8)	0,0181(7)	0,0016(6)	-0,0004(6)	0,0005(6)
Ge7B	0,0248(7)	0,0190(7)	0,0223(7)	0,0047(6)	-0,0012(6)	-0,0025(6)
Ge8B	0,0256(7)	0,0190(7)	0,0252(8)	-0,0057(6)	0,0026(6)	-0,0041(6)
Ge9B	0,0226(7)	0,0269(8)	0,0197(7)	-0,0018(6)	0,0025(6)	0,0036(6)
Cs1	0,0221(4)	0,0239(4)	0,0289(5)	-0,0032(3)	-0,0028(4)	0,0054(4)
Cs2	0,0385(5)	0,0171(4)	0,0170(4)	0,0019(4)	0,0007(4)	-0,0008(3)
Cs3	0,0230(4)	0,0199(4)	0,0333(5)	-0,0022(3)	-0,0045(4)	0,0016(3)
Cs4	0,0312(4)	0,0224(4)	0,0170(4)	-0,0005(4)	-0,0010(3)	0,0004(3)
Cs5	0,0241(4)	0,0235(4)	0,0205(4)	0,0027(3)	0,0023(3)	0,0017(3)
Cs6	0,0281(4)	0,0293(5)	0,0304(5)	0,0068(4)	0,0066(4)	0,0102(4)
Cs7	0,0265(5)	0,0279(5)	0,0441(6)	-0,0027(4)	0,0042(4)	0,0081(4)
Cs8	0,0343(5)	0,0370(5)	0,0197(4)	-0,0097(4)	0,0051(4)	-0,0070(4)
Cs9	0,0332(4)	0,0187(4)	0,0217(4)	0,0012(4)	0,0013(4)	-0,0014(3)
Cs10	0,0250(4)	0,0265(4)	0,0223(4)	-0,0018(4)	0,0009(4)	0,0036(3)
Cs11	0,0254(4)	0,0373(5)	0,0254(5)	-0,0043(4)	-0,0024(4)	0,0063(4)

Tabelle 8-15. Interatomare Abstände von Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (130 K).

Ge1A	Ge3A	2,550(2)	Ge7A	Ge7A	2,637(2)	Ge4B	Cs5	3,766(2)
	Ge2A	2,565(2)		Cs2	3,592(2)		Cs3	3,908(2)
	Ge4A	2,572(2)		Cs4	3,599(2)		Ge6B	2,585(2)
	Ge5A	2,575(2)		Cs10	3,927(2)		Ge9B	2,600(2)
	Cs1	3,718(2)		Cs5	4,035(2)		Ge5B	2,892(2)
	Cs11	3,748(2)		Ge5A	2,561(2)		Cs9	3,758(2)
	Cs6	3,778(2)		Ge9A	2,595(2)		Cs1	3,895(2)
Ge2A	Ge7A	2,548(2)	Cs2	3,660(2)	Cs1	3,944(2)		
	Ge1A	2,565(2)	Cs10	3,703(2)	Cs9	3,995(2)		
	Ge9A	2,632(2)	Cs1	3,954(2)	Ge5B	Ge7B	2,602(2)	
	Ge5A	2,732(2)	Ge9A	2,579(2)		Ge6B	2,612(2)	
	Ge3A	2,845(2)	Ge4A	2,605(2)		Cs11	3,709(2)	
	Cs8	3,524(2)	Cs8	3,656(2)		Cs10	3,946(2)	
	Cs1	3,706(2)	Cs2	3,858(2)		Cs6	4,093(2)	
Ge3A	Ge1A	2,550(2)	Cs3	3,945(2)		Cs1	4,109(2)	
	Ge9A	2,563(2)	Cs10	4,102(2)		Ge6B	Ge9B	2,587(2)
	Ge8A	2,602(2)	Ge9A	Cs1	3,671(2)		Ge7B	2,610(2)
	Ge4A	2,802(2)	Cs3	3,806(2)	Cs11		3,678(2)	
	Cs3	3,719(2)	Cs10	3,940(2)	Cs7		3,874(2)	
	Cs4	3,750(2)	Cs9	3,945(2)	Cs1		3,918(2)	
	Cs8	3,782(2)	Cs8	4,293(2)	Cs9		3,934(2)	
Cs2	3,918(2)	Cs6	4,368(2)	Ge7B	Ge8B		2,602(2)	
Ge4A	Ge6A	2,524(2)	Ge5B		2,571(2)	Cs11	3,737(2)	
	Ge8A	2,605(2)	Ge3B		2,574(2)	Cs7	3,868(2)	
	Ge3A	2,802(2)	Ge2B		2,575(2)	Cs5	3,907(2)	
	Ge5A	2,889(2)	Ge4B		2,581(2)	Cs9	4,140(2)	
	Cs6	3,714(2)	Cs5		3,892(2)	Cs6	4,142(2)	
	Cs11	3,821(2)	Cs10		3,904(2)	Ge8B	Ge9B	2,581(2)
	Cs2	3,871(2)	Cs9	3,958(2)	Cs9		3,692(2)	
Cs5	4,143(2)	Cs7	4,317(2)	Cs10	3,845(2)			
Ge8A	2,605(2)	Ge7B	2,561(2)	Cs3	4,142(2)			
Ge5A	Ge7A	2,561(2)	Ge8B	2,608(2)	Cs7		4,216(2)	
	Ge6A	2,598(2)	Ge5B	2,793(2)	Ge9B		Cs9	3,800(2)
	Ge2A	2,732(2)	Ge3B	2,841(2)			Cs8	3,809(2)
	Cs5	3,632(2)	Cs3	3,694(2)		Cs7	4,089(2)	
	Cs1	3,970(2)	Cs6	3,737(2)		Cs3	4,282(2)	
	Cs8	3,982(2)	Cs9	3,878(2)		Ge3B	Ge8B	2,589(2)
	Cs2	4,075(2)	Ge7B	2,561(2)			Ge9B	2,613(2)
Ge6A	Ge4A	2,524(2)	Ge8B	2,589(2)			Ge4B	2,755(2)
	Ge8A	2,574(2)	Ge9B	2,613(2)	Cs8	3,608(2)		
	Ge5A	2,598(2)	Ge4B	2,755(2)				

Fortsetzung **Tabelle 8-15.**

Cs1	Ge9A	3,671(2)	Cs5	Cs2	3,863(2)	Cs9	Ge4B	3,758(2)	
	Ge2A	3,706(2)		Cs2	4,177(2)		Ge9B	3,800(2)	
	Ge6B	3,918(2)		Cs11	4,250(2)		Ge6B	3,934(2)	
	Ge4B	3,944(2)		Ge7B	3,907(2)		Ge1B	3,958(2)	
	Ge7A	3,954(2)		Ge6A	4,035(2)		Ge4B	3,995(2)	
	Ge5B	4,109(2)		Cs11	4,037(2)		Cs1	4,290(2)	
	Cs9	4,290(2)		Cs7	4,251(2)		Cs10	4,726(2)	
	Cs8	4,473(2)		Cs6	O2		3,129(9)	Cs10	O4
Cs11	4,724(3)	Ge4A	3,714(2)		Ta	3,866(2)			
Cs2	O4	3,054(8)	Ta		3,736(2)	Ge1B	3,904(2)		
	Ge6A	3,592(2)	Ge1A		3,778(2)	Ge5B	3,946(2)		
	Ge7A	3,659(2)	Cs11	4,362(2)	Cs11	Ge6B	3,678(2)		
	Cs4	3,863(2)	Ge6B	4,368(2)		Ge5B	3,709(2)		
	Ge4	3,871(2)	Cs7	4,450(2)		Ge7B	3,737(2)		
	Cs4	4,177(2)	Cs2	4,592(2)		Ge1A	3,748(2)		
	Cs8	4,370(2)	Cs7	O2		3,279(8)	Cs4	4,250(2)	
	Cs6	4,592(2)		O3		3,39(1)	Cs6	4,362(2)	
Cs3	O3	3,21(1)		Ta		3,979(2)	Cs1	4,724(2)	
	Ge9B	4,282(2)		Cs7		4,110(2)	Cs8	4,772(2)	
	Cs9	4,290(2)	Cs5	4,252(2)	Cs6	5,168(2)			
	Cs7	4,483(2)	Ge1B	4,317(2)	Cs4	O1	3,093(8)		
Cs4	O1	3,093(8)	Cs10	4,356(2)		O4	3,173(8)		
	O4	3,173(8)	Cs8	Ge2A		3,524(2)	O4	3,306(8)	
	O4	3,306(8)		Ge3A		3,782(2)	O1	3,485(8)	
	O1	3,485(8)		Ge9A		4,293(2)	Ge3A	3,750(2)	
	Ge3A	3,750(2)		Cs11		4,772(2)	Ta	3,752(2)	
	Ta	3,752(2)		Cs		5,143(2)	Cs4	3,820(2)	
	Cs4	3,820(2)		Ta		O2	1,792(9)	O1	1,814(8)
	Ta	3,822(2)			O3	1,801(9)	O4	1,823(8)	
Ta	O2	1,792(9)			O1	1,814(8)	Cs6	3,736(2)	
	O3	1,801(9)	O4		1,823(8)	Cs4	3,752(2)		
	O1	1,814(8)	Cs6		3,736(2)	Cs5	3,785(2)		
	O4	1,823(8)	Cs4		3,752(2)	Cs3	3,799(2)		
	Cs6	3,736(2)	Cs5		3,785(2)	Cs4	3,822(2)		
	Cs4	3,752(2)	Cs3		3,799(2)	Cs10	3,865(2)		
	Cs5	3,785(2)	Cs4	3,822(2)	Cs7	3,979(2)			
	Cs3	3,799(2)	Cs10	3,865(2)	O1	Cs2	3,050(8)		
Cs4	3,822(2)	Cs7	3,979(2)	Cs3		3,061(8)			
Cs10	3,865(2)	O2	Cs2	3,050(8)		Cs4	3,093(8)		
Cs7	3,979(2)		Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)		
O1	Cs2		3,050(8)	Cs4		3,485(8)	Cs4	3,485(8)	
	Cs3		3,061(8)	O3		Cs5	3,398(9)	Ta	1,801(9)
	Cs4		3,093(8)			Cs7	3,39(1)	Cs7	3,101(9)
	Cs5		3,398(9)			Cs7	3,39(1)	Cs3	3,21(1)
	Cs4		3,485(8)		O4	Ta	1,823(8)	Cs10	3,24(1)
	Cs5		3,398(9)			Cs2	3,054(8)	Cs7	3,39(1)
	Cs4	3,485(8)	Cs10			3,151(8)	O3	Ta	1,801(9)
	Cs5	3,398(9)	Cs4			3,173(8)		Cs7	3,101(9)
Cs4	3,485(8)	Cs4	3,306(8)			Cs3		3,21(1)	
Cs5	3,398(9)	O2	Cs2	3,050(8)		Cs10		3,24(1)	
Cs4	3,485(8)		Cs3	3,061(8)		Cs7		3,39(1)	
Cs5	3,398(9)		Cs4	3,093(8)		O4		Ta	1,823(8)
Cs4	3,485(8)		Cs5	3,398(9)	Cs2			3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs4	3,485(8)	Cs10			3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs5	3,398(9)	Cs4		3,173(8)		
Cs5	3,398(9)		Cs6	3,129(9)	Cs4		3,306(8)		
Cs4	3,485(8)		Cs11	3,133(9)	O3		Ta	1,801(9)	
Cs5	3,398(9)	Cs7	3,279(8)	Cs7			3,101(9)		
Cs4	3,485(8)	O2	Cs2	3,050(8)			Cs3	3,21(1)	
Cs5	3,398(9)		Cs3	3,061(8)		Cs10	3,24(1)		
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,093(8)		Cs7	3,39(1)		
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)		O4	Ta	1,823(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,485(8)			Cs2	3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)			Cs10	3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,485(8)	Cs4		3,173(8)		
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)	Cs4		3,306(8)		
Cs4	3,485(8)	Cs6	3,129(9)	O3	Ta		1,801(9)		
Cs5	3,398(9)	Cs11	3,133(9)		Cs7		3,101(9)		
Cs4	3,485(8)	Cs7	3,279(8)		Cs3		3,21(1)		
Cs5	3,398(9)	O2	Cs2		3,050(8)	Cs10	3,24(1)		
Cs4	3,485(8)		Cs3		3,061(8)	Cs7	3,39(1)		
Cs5	3,398(9)		Cs4		3,093(8)	O4	Ta	1,823(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs5		3,398(9)		Cs2	3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs4		3,485(8)		Cs10	3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs5	3,398(9)	Cs4		3,173(8)		
Cs5	3,398(9)		Cs6	3,129(9)	Cs4		3,306(8)		
Cs4	3,485(8)		Cs11	3,133(9)	O3		Ta	1,801(9)	
Cs5	3,398(9)	Cs7	3,279(8)	Cs7			3,101(9)		
Cs4	3,485(8)	O2	Cs2	3,050(8)			Cs3	3,21(1)	
Cs5	3,398(9)		Cs3	3,061(8)		Cs10	3,24(1)		
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,093(8)		Cs7	3,39(1)		
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)		O4	Ta	1,823(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,485(8)			Cs2	3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)			Cs10	3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,485(8)	Cs4		3,173(8)		
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)	Cs4		3,306(8)		
Cs4	3,485(8)	Cs6	3,129(9)	O3	Ta		1,801(9)		
Cs5	3,398(9)	Cs11	3,133(9)		Cs7		3,101(9)		
Cs4	3,485(8)	Cs7	3,279(8)		Cs3		3,21(1)		
Cs5	3,398(9)	O2	Cs2		3,050(8)	Cs10	3,24(1)		
Cs4	3,485(8)		Cs3		3,061(8)	Cs7	3,39(1)		
Cs5	3,398(9)		Cs4		3,093(8)	O4	Ta	1,823(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs5		3,398(9)		Cs2	3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs4		3,485(8)		Cs10	3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs5	3,398(9)	Cs4		3,173(8)		
Cs5	3,398(9)		Cs6	3,129(9)	Cs4		3,306(8)		
Cs4	3,485(8)		Cs11	3,133(9)	O3		Ta	1,801(9)	
Cs5	3,398(9)	Cs7	3,279(8)	Cs7			3,101(9)		
Cs4	3,485(8)	O2	Cs2	3,050(8)			Cs3	3,21(1)	
Cs5	3,398(9)		Cs3	3,061(8)		Cs10	3,24(1)		
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,093(8)		Cs7	3,39(1)		
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)		O4	Ta	1,823(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,485(8)			Cs2	3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)			Cs10	3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,485(8)	Cs4		3,173(8)		
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)	Cs4		3,306(8)		
Cs4	3,485(8)	Cs6	3,129(9)	O3	Ta		1,801(9)		
Cs5	3,398(9)	Cs11	3,133(9)		Cs7		3,101(9)		
Cs4	3,485(8)	Cs7	3,279(8)		Cs3		3,21(1)		
Cs5	3,398(9)	O2	Cs2		3,050(8)	Cs10	3,24(1)		
Cs4	3,485(8)		Cs3		3,061(8)	Cs7	3,39(1)		
Cs5	3,398(9)		Cs4		3,093(8)	O4	Ta	1,823(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs5		3,398(9)		Cs2	3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs4		3,485(8)		Cs10	3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs5	3,398(9)	Cs4		3,173(8)		
Cs5	3,398(9)		Cs6	3,129(9)	Cs4		3,306(8)		
Cs4	3,485(8)		Cs11	3,133(9)	O3		Ta	1,801(9)	
Cs5	3,398(9)	Cs7	3,279(8)	Cs7			3,101(9)		
Cs4	3,485(8)	O2	Cs2	3,050(8)			Cs3	3,21(1)	
Cs5	3,398(9)		Cs3	3,061(8)		Cs10	3,24(1)		
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,093(8)		Cs7	3,39(1)		
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)		O4	Ta	1,823(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,485(8)			Cs2	3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)			Cs10	3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,485(8)	Cs4		3,173(8)		
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)	Cs4		3,306(8)		
Cs4	3,485(8)	Cs6	3,129(9)	O3	Ta		1,801(9)		
Cs5	3,398(9)	Cs11	3,133(9)		Cs7		3,101(9)		
Cs4	3,485(8)	Cs7	3,279(8)		Cs3		3,21(1)		
Cs5	3,398(9)	O2	Cs2		3,050(8)	Cs10	3,24(1)		
Cs4	3,485(8)		Cs3		3,061(8)	Cs7	3,39(1)		
Cs5	3,398(9)		Cs4		3,093(8)	O4	Ta	1,823(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs5		3,398(9)		Cs2	3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs4		3,485(8)		Cs10	3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs5	3,398(9)	Cs4		3,173(8)		
Cs5	3,398(9)		Cs6	3,129(9)	Cs4		3,306(8)		
Cs4	3,485(8)		Cs11	3,133(9)	O3		Ta	1,801(9)	
Cs5	3,398(9)	Cs7	3,279(8)	Cs7			3,101(9)		
Cs4	3,485(8)	O2	Cs2	3,050(8)			Cs3	3,21(1)	
Cs5	3,398(9)		Cs3	3,061(8)		Cs10	3,24(1)		
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,093(8)		Cs7	3,39(1)		
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)		O4	Ta	1,823(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,485(8)			Cs2	3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)			Cs10	3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,485(8)	Cs4		3,173(8)		
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)	Cs4		3,306(8)		
Cs4	3,485(8)	Cs6	3,129(9)	O3	Ta		1,801(9)		
Cs5	3,398(9)	Cs11	3,133(9)		Cs7		3,101(9)		
Cs4	3,485(8)	Cs7	3,279(8)		Cs3		3,21(1)		
Cs5	3,398(9)	O2	Cs2		3,050(8)	Cs10	3,24(1)		
Cs4	3,485(8)		Cs3		3,061(8)	Cs7	3,39(1)		
Cs5	3,398(9)		Cs4		3,093(8)	O4	Ta	1,823(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs5		3,398(9)		Cs2	3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs4		3,485(8)		Cs10	3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs5	3,398(9)	Cs4		3,173(8)		
Cs5	3,398(9)		Cs6	3,129(9)	Cs4		3,306(8)		
Cs4	3,485(8)		Cs11	3,133(9)	O3		Ta	1,801(9)	
Cs5	3,398(9)	Cs7	3,279(8)	Cs7			3,101(9)		
Cs4	3,485(8)	O2	Cs2	3,050(8)			Cs3	3,21(1)	
Cs5	3,398(9)		Cs3	3,061(8)		Cs10	3,24(1)		
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,093(8)		Cs7	3,39(1)		
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)		O4	Ta	1,823(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4	3,485(8)			Cs2	3,054(8)	
Cs5	3,398(9)		Cs5	3,398(9)			Cs10	3,151(8)	
Cs4	3,485(8)		Cs4						

Tabelle 8-16. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (160 K).

Atom	Wyckoff- Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
Ta	4e	0,22602(6)	0,52024(4)	0,00904(4)	0,0270(3)
O1	4e	0,1513(9)	0,5326(7)	-0,0728(7)	0,028(3)
O2	4e	0,1564(8)	0,4666(7)	0,0733(7)	0,026(3)
O3	4e	0,331(1)	0,4683(8)	-0,0133(9)	0,042(3)
O4	4e	0,2519(9)	0,6089(8)	0,0526(8)	0,037(3)
Ge1A	4e	0,0924(2)	0,6560(2)	0,4463(2)	0,0413(6)
Ge2A	4e	0,0501(2)	0,0721(2)	0,0373(2)	0,0318(5)
Ge3A	4e	0,0593(2)	0,2261(2)	0,0733(2)	0,0360(5)
Ge4A	4e	0,0713(2)	0,7054(2)	0,3125(2)	0,0369(5)
Ge5A	4e	0,0771(2)	0,5479(2)	0,3516(2)	0,0370(5)
Ge6A	4e	0,0110(2)	0,1052(2)	0,2616(2)	0,0353(5)
Ge7A	4e	0,0959(2)	0,0178(2)	0,1642(2)	0,0364(5)
Ge8A	4e	0,1059(2)	0,2175(2)	0,2136(2)	0,0344(5)
Ge9A	4e	0,1846(2)	0,1339(2)	0,1153(2)	0,0349(5)
Ge1B	4e	0,4982(2)	0,4625(2)	0,2567(2)	0,0371(5)
Ge2B	4e	0,5027(2)	0,3312(2)	0,1982(2)	0,0324(4)
Ge3B	4e	0,3574(2)	0,3814(2)	0,2934(2)	0,0364(5)
Ge4B	4e	0,4851(2)	0,4305(2)	0,3968(2)	0,0389(5)
Ge5B	4e	0,6353(2)	0,3814(2)	0,3008(2)	0,0355(5)
Ge6B	4e	0,5789(2)	0,3093(2)	0,4193(2)	0,0345(5)
Ge7B	4e	0,5840(2)	0,2424(2)	0,2899(2)	0,0349(5)
Ge8B	4e	0,4035(2)	0,2423(2)	0,2812(2)	0,0366(5)
Ge9B	4e	0,3992(2)	0,3033(2)	0,4115(2)	0,0374(5)
Cs1	4e	0,27678(9)	0,52107(7)	0,50297(7)	0,0388(3)
Cs2	4e	0,0020(1)	0,41396(7)	0,17813(6)	0,0364(3)
Cs3	4e	0,28431(9)	0,32919(7)	0,08896(8)	0,0390(3)
Cs4	4e	0,01346(9)	0,09963(7)	0,46244(7)	0,0347(3)
Cs5	4e	0,26291(9)	0,56179(7)	0,21469(7)	0,0358(3)
Cs6	4e	0,7298(2)	0,30463(8)	0,09931(8)	0,0447(4)
Cs7	4e	0,5212(1)	0,09850(8)	0,44335(9)	0,0485(4)
Cs8	4e	0,1395(1)	0,33265(9)	0,38055(8)	0,0444(4)
Cs9	4e	0,4600(1)	0,13592(7)	0,10971(8)	0,0393(3)
Cs10	4e	0,2719(1)	0,05739(7)	0,31070(7)	0,0377(3)
Cs11	4e	0,17901(1)	0,75743(8)	0,12417(8)	0,0439(4)

Tabelle 8-17. Anisotrope Auslenkungsparameter für Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (160 K).

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$
Ta	0,0304(4)	0,0266(4)	0,0239(4)	-0,0006(3)	-0,0007(3)	0,0014(3)
Ge1A	0,044(2)	0,039(2)	0,040(2)	-0,006(1)	-0,014(1)	0,0014(9)
Ge2A	0,043(2)	0,029(1)	0,0234(9)	-0,0030(8)	0,0007(8)	-0,0036(7)
Ge3A	0,054(2)	0,026(1)	0,028(1)	-0,0029(9)	0,0032(9)	0,0027(8)
Ge4A	0,037(2)	0,039(2)	0,035(2)	-0,0050(9)	0,0018(9)	0,0010(9)
Ge5A	0,037(2)	0,044(2)	0,030(1)	0,0097(9)	0,0021(9)	-0,0018(9)
Ge6A	0,055(2)	0,030(1)	0,0207(9)	-0,002(1)	0,0014(9)	0,0044(8)
Ge7A	0,041(2)	0,036(2)	0,033(1)	0,0066(9)	0,0054(9)	0,0067(9)
Ge8A	0,042(2)	0,034(1)	0,028(1)	-0,0045(9)	-0,0022(9)	-0,0071(9)
Ge9A	0,0299(9)	0,034(2)	0,041(2)	-0,0023(8)	0,0022(9)	-0,0077(9)
Ge1B	0,037(1)	0,032(1)	0,043(2)	0,0011(9)	0,0016(9)	0,0068(9)
Ge2B	0,035(1)	0,036(1)	0,0257(9)	0,0019(9)	0,0011(8)	-0,0016(8)
Ge3B	0,030(1)	0,036(2)	0,043(2)	0,0040(8)	0,0048(9)	0,0064(9)
Ge4B	0,052(2)	0,031(1)	0,034(2)	-0,001(1)	-0,000(1)	-0,0070(9)
Ge5B	0,034(1)	0,033(2)	0,040(2)	-0,0034(8)	-0,0021(9)	0,0060(9)
Ge6B	0,036(2)	0,038(2)	0,029(1)	0,0032(9)	-0,0019(8)	0,0015(9)
Ge7B	0,040(1)	0,029(1)	0,036(2)	0,0055(8)	-0,0020(9)	-0,0025(9)
Ge8B	0,039(2)	0,0319(2)	0,039(2)	-0,0071(9)	0,0034(9)	-0,0036(9)
Ge9B	0,040(2)	0,0409(2)	0,031(2)	-0,0033(9)	0,0030(9)	0,0041(9)
Cs1	0,0370(6)	0,0363(6)	0,0432(7)	-0,0032(5)	-0,0038(6)	0,0077(6)
Cs2	0,0541(7)	0,0279(5)	0,0273(5)	0,0032(5)	0,0006(6)	-0,0008(4)
Cs3	0,0360(6)	0,0321(6)	0,0488(7)	-0,0026(5)	-0,0057(5)	0,0033(5)
Cs4	0,0440(6)	0,0337(6)	0,0263(5)	0,0006(5)	-0,0012(5)	0,0000(5)
Cs5	0,0372(6)	0,0366(6)	0,0336(6)	0,0030(5)	0,0022(5)	0,0031(5)
Cs6	0,0435(7)	0,0435(7)	0,0473(8)	0,0090(6)	0,0092(6)	0,0156(6)
Cs7	0,0408(7)	0,0418(7)	0,0629(9)	-0,0037(6)	0,0048(6)	0,0115(7)
Cs8	0,0501(7)	0,0504(8)	0,0326(6)	-0,0110(6)	0,0072(6)	-0,0093(6)
Cs9	0,0525(7)	0,0302(6)	0,0353(6)	0,0028(5)	0,0016(6)	-0,0026(5)
Cs10	0,0387(6)	0,0400(6)	0,0345(6)	-0,0028(5)	0,0016(5)	0,0021(5)
Cs11	0,0402(6)	0,0515(8)	0,0399(7)	-0,0059(6)	-0,0052(6)	0,0065(6)

Tabelle 8-18. Interatomare Abstände von Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (160 K).

Ge1A	Ge3A	2,536(3)	Ge7A	Cs2	3,591(2)	Ge4B	Cs5	3,772(2)	
	Ge2A	2,554(3)		Cs4	3,596(2)		Cs3	3,917(3)	
	Ge4A	2,569(3)		Cs10	3,939(3)		Ge6B	2,582(3)	
	Ge5A	2,579(3)		Cs5	4,031(3)		Ge9B	2,600(3)	
	Cs1	3,722(3)		Cs11	4,365(3)		Ge5B	2,894(3)	
	Cs11	3,751(3)		Ge5A	2,556(3)		Cs9	3,760(2)	
	Cs6	3,775(3)		Ge9A	2,589(3)		Cs1	3,900(3)	
Ge2A	Ge7A	2,553(3)	Cs2	3,661(2)	Cs1	3,953(3)			
	Ge1A	2,554(3)	Cs10	3,706(3)	Cs9	4,008(3)			
	Ge9A	2,625(3)	Cs1	3,947(2)	Ge5B	Ge7B	2,600(3)		
	Ge5A	2,735(3)	Ge9A	2,572(3)		Ge6B	2,611(3)		
	Ge3A	2,833(3)	Ge4A	2,595(3)		Cs11	3,716(3)		
	Cs8	3,526(2)	Cs8	3,660(2)		Cs10	3,959(2)		
	Cs1	3,708(3)	Cs2	3,869(3)		Cs6	4,092(3)		
Ge3A	Ge1A	2,536(3)	Cs3	3,942(3)		Cs1	4,117(3)		
	Ge9A	2,553(3)	Cs10	4,108(3)		Ge6B	Ge9B	2,586(3)	
	Ge8A	2,601(3)	Ge9A	Cs1	3,671(2)		Ge7B	2,609(3)	
	Ge4A	2,800(3)		Cs3	3,804(2)		Cs11	3,680(3)	
	Cs3	3,729(3)		Cs9	3,955(2)		Cs7	3,884(3)	
	Cs4	3,752(2)		Cs10	3,956(3)		Cs1	3,926(3)	
	Cs8	3,787(3)		Cs8	4,291(3)		Cs9	3,937(3)	
Cs2	3,935(2)	Ge1B		Ge5B	2,567(3)		Ge7B	Ge8B	2,596(3)
Ge4A	Ge6A			2,520(3)	Ge2B	2,572(3)		Cs11	3,740(3)
	Ge8A		2,595(3)	Ge3B	2,574(3)	Cs7		3,871(3)	
	Ge3A		2,800(3)	Ge4B	2,578(3)	Cs5		3,907(2)	
	Ge5A		2,904(3)	Cs5	3,888(3)	Cs9		4,143(3)	
	Cs6		3,712(3)	Cs10	3,904(3)	Cs6		4,156(3)	
	Cs11		3,825(3)	Cs9	3,961(3)	Ge8B		Ge9B	2,576(3)
	Cs2	3,879(3)	Cs7	4,336(3)	Cs9		3,701(3)		
Cs5	4,153(3)	Ge2B	Ge7B	2,562(3)	Cs10		3,846(2)		
Ge5A	Ge7A		2,556(3)	Ge8B	2,601(3)		Cs3	4,141(3)	
	Ge6A		2,596(3)	Ge5B	2,790(3)		Cs7	4,228(3)	
	Ge2A		2,735(3)	Ge3B	2,841(3)		Ge9B	Cs8	3,804(3)
	Cs5		3,634(3)	Cs3	3,692(2)			Cs9	3,809(3)
	Cs1		3,969(3)	Cs6	3,743(3)	Cs7		4,099(3)	
	Cs8		3,985(3)	Cs9	3,882(2)	Cs3		4,294(3)	
	Cs2	4,065(3)	Ge3B	Ge8B	2,582(3)	Ge6A		Ge4A	2,520(3)
Ge6A	Ge4A	2,520(3)		Ge9B	2,601(3)			Ge8A	2,575(3)
	Ge8A	2,575(3)		Ge4B	2,745(3)			Ge5A	2,596(3)
	Ge5A	2,596(3)		Cs8	3,605(3)		Ge7A	2,641(3)	
	Ge7A	2,641(3)							

Fortsetzung **Tabelle 8-18.**

Cs1	Ge9A	3,671(2)	Cs5	Cs2	4,171(2)	Cs9	Ge4B	3,760(2)			
	Ge2A	3,708(3)		Cs11	4,241(2)		Ge9B	3,809(3)			
	Ge6B	3,926(3)		Ge7B	3,907(2)		Ge6B	3,937(3)			
	Ge7A	3,946(2)		Ge6A	4,031(3)		Ge1B	3,961(3)			
	Ge4B	3,953(3)		Cs11	4,038(2)		Ge4B	4,008(3)			
	Ge5B	4,117(3)		Cs7	4,251(2)		Cs1	4,293(2)			
	Cs9	4,293(2)		Cs6	O2		3,14(2)	Cs10	4,716(2)		
	Cs8	4,474(2)			O4		3,41(2)	Cs10	O4	3,15(2)	
	Cs11	4,730(2)			Ge4A		3,712(3)		O3	3,29(2)	
	Cs2	O4			3,05(2)		Ta		3,738(2)	Ta	3,869(2)
		Ge6A			3,591(2)		Ge1A		3,775(3)	Ge1B	3,904(3)
Ge7A		3,661(2)	Cs11		4,354(2)	Ge5B	3,959(2)				
Cs4		3,871(2)	Cs7		4,442(2)	Cs11	Ge6B		3,680(3)		
Ge4A		3,879(3)	Cs2		4,589(2)		Ge5B		3,716(3)		
Cs4		4,171(2)	Cs10		4,798(2)		Ge7B		3,740(3)		
Cs8		4,370(2)	Cs7		O3		3,08(2)		Ge1A	3,751(3)	
Cs6		4,589(2)			O2		3,26(2)		Cs4	4,241(2)	
Cs3	Ge9B	4,294(3)		O3	3,39(2)		Cs6		4,354(2)		
	Cs9	4,294(2)		Ta	3,980(2)		Ge6A	4,365(3)			
	Cs7	4,478(2)		Cs7	4,110(3)		Cs1	4,730(2)			
	Cs4	O1		3,09(2)	Cs5		4,251(2)	Cs8	4,767(2)		
O4		3,15(2)		Ge1B	4,336(3)		Cs8	Ge2A	3,526(2)		
O4		3,31(2)		Cs10	4,353(2)			Ge3A	3,787(3)		
O1		3,47(2)		Cs8	Ge2A	3,526(2)		Ge3A	3,787(3)		
Ge3A		3,752(2)			Ge3A	3,787(3)		Ge9A	4,291(3)		
Ta		3,755(2)			Ge9A	4,291(3)		Cs11	4,767(2)		
Ta		3,819(2)	Cs11		4,767(2)	Cs3		5,155(2)			
Cs4		3,828(2)	Cs3		5,155(2)	Cs9		Ge4B	3,760(2)		
Cs2		3,871(2)	Cs6		O2			3,14(2)	Ge9B	3,809(3)	
Cs1		Ge9A			3,671(2)			O4	3,41(2)	Ge6B	3,937(3)
	Ge2A	3,708(3)			Ge4A			3,712(3)	Ge1B	3,961(3)	
	Ge6B	3,926(3)			Ta			3,738(2)	Ge4B	4,008(3)	
	Ge7A	3,946(2)			Ge1A		3,775(3)	Cs1	4,293(2)		
	Ge4B	3,953(3)			Cs11		4,354(2)	Cs10	4,716(2)		
	Ge5B	4,117(3)		Cs7	4,442(2)		Cs10	O4	3,15(2)		
	Cs9	4,293(2)		Cs2	4,589(2)			O3	3,29(2)		
	Cs8	4,474(2)		Cs10	4,798(2)			Ta	3,869(2)		
	Cs11	4,730(2)		Cs7	O3			3,08(2)	Ge1B	3,904(3)	
	Cs2	O4			3,05(2)	O2		3,26(2)	Ge5B	3,959(2)	
		Ge6A	3,591(2)		O3	3,39(2)		Cs11	Ge6B	3,680(3)	
Ge7A		3,661(2)	Ta		3,980(2)	Ge5B			3,716(3)		
Cs4		3,871(2)	Cs7		4,110(3)	Ge7B			3,740(3)		
Ge4A		3,879(3)	Cs5		4,251(2)	Ge1A			3,751(3)		
Cs4		4,171(2)	Ge1B		4,336(3)	Cs4			4,241(2)		
Cs8		4,370(2)	Cs10		4,353(2)	Cs6			4,354(2)		
Cs6		4,589(2)	Cs8		Ge2A	3,526(2)	Ge6A		4,365(3)		
Cs3	Ge9B	4,294(3)			Ge3A	3,787(3)	Cs1		4,730(2)		
	Cs9	4,294(2)			Ge9A	4,291(3)	Cs8		4,767(2)		
	Cs7	4,478(2)		Cs11	4,767(2)	Cs9	Ge4B		3,760(2)		
	Cs4	O1		3,09(2)	Cs3		5,155(2)		Ge9B	3,809(3)	
O4		3,15(2)		Cs6	O2		3,14(2)	Ge6B	3,937(3)		
O4		3,31(2)			O4		3,41(2)	Ge1B	3,961(3)		
O1		3,47(2)			Ge4A		3,712(3)	Ge4B	4,008(3)		
Ge3A		3,752(2)			Ta		3,738(2)	Cs1	4,293(2)		
Ta		3,755(2)			Ge1A		3,775(3)	Cs10	4,716(2)		
Ta		3,819(2)			Cs11		4,354(2)	Cs10	O4	3,15(2)	
Cs4		3,828(2)	Cs7		4,442(2)		O3		3,29(2)		
Cs2		3,871(2)	Cs2		4,589(2)		Ta		3,869(2)		
Cs1		Ge9A	3,671(2)		Cs10		4,798(2)		Ge1B	3,904(3)	
	Ge2A	3,708(3)	Cs7		O3	3,08(2)	Ge5B		3,959(2)		
	Ge6B	3,926(3)			O2	3,26(2)	Cs11		Ge6B	3,680(3)	
	Ge7A	3,946(2)		O3	3,39(2)	Ge5B			3,716(3)		
	Ge4B	3,953(3)		Ta	3,980(2)	Ge7B			3,740(3)		
	Ge5B	4,117(3)		Cs7	4,110(3)	Ge1A			3,751(3)		
	Cs9	4,293(2)		Cs5	4,251(2)	Cs4			4,241(2)		
	Cs8	4,474(2)		Ge1B	4,336(3)	Cs6			4,354(2)		
	Cs11	4,730(2)		Cs10	4,353(2)	Ge6A		4,365(3)			
	Cs2	O4		3,05(2)	Cs8	Ge2A		3,526(2)	Cs1	4,730(2)	
		Ge6A		3,591(2)		Ge3A		3,787(3)	Cs8	4,767(2)	
Ge7A		3,661(2)		Ge9A		4,291(3)		Cs9	Ge4B	3,760(2)	
Cs4		3,871(2)	Cs11	4,767(2)		Ge9B			3,809(3)		
Ge4A		3,879(3)	Cs3	5,155(2)		Ge6B	3,937(3)				
Cs4		4,171(2)	Cs6	O2		3,14(2)	Ge1B		3,961(3)		
Cs8		4,370(2)		O4		3,41(2)	Ge4B		4,008(3)		
Cs6		4,589(2)		Ge4A		3,712(3)	Cs1		4,293(2)		
Cs3	Ge9B	4,294(3)		Ta		3,738(2)	Cs10		4,716(2)		
	Cs9	4,294(2)		Ge1A		3,775(3)	Cs10		O4	3,15(2)	
	Cs7	4,478(2)		Cs11		4,354(2)			O3	3,29(2)	
	Cs4	O1		3,09(2)	Cs7	4,442(2)			Ta	3,869(2)	
O4		3,15(2)		Cs2	4,589(2)	Ge1B			3,904(3)		
O4		3,31(2)		Cs10	4,798(2)	Ge5B		3,959(2)			
O1		3,47(2)		Cs7	O3	3,08(2)		Cs11	Ge6B	3,680(3)	
Ge3A		3,752(2)			O2	3,26(2)			Ge5B	3,716(3)	
Ta		3,755(2)	O3		3,39(2)	Ge7B			3,740(3)		
Ta		3,819(2)	Ta		3,980(2)	Ge1A			3,751(3)		
Cs4		3,828(2)	Cs7		4,110(3)	Cs4			4,241(2)		
Cs2		3,871(2)	Cs5		4,251(2)	Cs6			4,354(2)		
Cs1		Ge9A	3,671(2)		Ge1B	4,336(3)	Ge6A		4,365(3)		
	Ge2A	3,708(3)	Cs10		4,353(2)	Cs1	4,730(2)				
	Ge6B	3,926(3)	Cs8		Ge2A	3,526(2)	Cs8		4,767(2)		
	Ge7A	3,946(2)			Ge3A	3,787(3)	Cs9		Ge4B	3,760(2)	
	Ge4B	3,953(3)			Ge9A	4,291(3)			Ge9B	3,809(3)	
	Ge5B	4,117(3)		Cs11	4,767(2)	Ge6B		3,937(3)			
	Cs9	4,293(2)		Cs3	5,155(2)	Ge1B		3,961(3)			
	Cs8	4,474(2)		Cs6	O2	3,14(2)		Ge4B	4,008(3)		
	Cs11	4,730(2)			O4	3,41(2)		Cs1	4,293(2)		
	Cs2	O4			3,05(2)	Ge4A		3,712(3)	Cs10	4,716(2)	
		Ge6A			3,591(2)	Ta		3,738(2)	Cs10	O4	3,15(2)
Ge7A		3,661(2)			Ge1A	3,775(3)		O3		3,29(2)	
Cs4		3,871(2)			Cs11	4,354(2)		Ta		3,869(2)	
Ge4A		3,879(3)	Cs7		4,442(2)	Ge1B		3,904(3)			
Cs4		4,171(2)	Cs2		4,589(2)	Ge5B	3,959(2)				
Cs8		4,370(2)	Cs10		4,798(2)	Cs11	Ge6B	3,680(3)			
Cs6		4,589(2)	Cs7		O3		3,08(2)	Ge5B		3,716(3)	
Cs3	Ge9B	4,294(3)			O2		3,26(2)	Ge7B		3,740(3)	
	Cs9	4,294(2)		O3	3,39(2)		Ge1A	3,751(3)			
	Cs7	4,478(2)		Ta	3,980(2)		Cs4	4,241(2)			
	Cs4	O1		3,09(2)	Cs7		4,110(3)	Cs6		4,354(2)	
O4		3,15(2)		Cs5	4,251(2)		Ge6A	4,365(3)			
O4		3,31(2)		Ge1B	4,336(3)		Cs1	4,730(2)			
O1		3,47(2)		Cs10	4,353(2)		Cs8	4,767(2)			
Ge3A		3,752(2)		Cs8	Ge2A		3,526(2)	Cs9	Ge4B	3,760(2)	
Ta		3,755(2)			Ge3A		3,787(3)		Ge9B	3,809(3)	
Ta		3,819(2)			Ge9A	4,291(3)	Ge6B		3,937(3)		
Cs4		3,828(2)	Cs11		4,767(2)	Ge1B	3,961(3)				
Cs2		3,871(2)	Cs3		5,155(2)	Ge4B	4,008(3)				
Cs1		Ge9A	3,671(2)		Cs6	O2	3,14(2)		Cs1	4,293(2)	
	Ge2A	3,708(3)	O4			3,41(2)	Cs10		4,716(2)		
	Ge6B	3,926(3)	Ge4A			3,712(3)	Cs10		O4	3,15(2)	
	Ge7A	3,946(2)	Ta			3,738(2)			O3	3,29(2)	
	Ge4B	3,953(3)	Ge1A			3,775(3)			Ta	3,869(2)	
	Ge5B	4,117(3)	Cs11			4,354(2)			Ge1B	3,904(3)	
	Cs9	4,293(2)	Cs7	4,442(2)		Ge5B		3,959(2)			
	Cs8	4,474(2)	Cs2	4,589(2)		Cs11		Ge6B	3,680(3)		
	Cs11	4,730(2)	Cs10	4,798(2)				Ge5B	3,716(3)		
	Cs2	O4	3,05(2)	Cs7				O3	3,08(2)	Ge7B	3,740(3)
		Ge6A	3,591(2)					O2	3,26(2)	Ge1A	3,751(3)
Ge7A		3,661(2)	O3		3,39(2)			Cs4	4,241(2)		
Cs4		3,871(2)	Ta		3,980(2)			Cs6	4,354(2)		
Ge4A		3,879(3)	Cs7		4,110(3)		Ge6A	4,365(3)			
Cs4		4,171(2)	Cs5		4,251(2)		Cs1	4,730(2)			
Cs8		4,370(2)	Ge1B		4,336(3)		Cs8	4,767(2)			
Cs6		4,589(2)	Cs10		4,353(2)		Cs9	Ge4B	3,760(2)		
Cs3	Ge9B	4,294(3)	Cs8		Ge2A			3,526(2)	Ge9B	3,809(3)	
	Cs9	4,294(2)			Ge3A	3,787(3)		Ge6B	3,937(3)		
	Cs7	4,478(2)			Ge9A	4,291(3)		Ge1B	3,961(3)		
	Cs4	O1		3,09(2)	Cs11	4,767(2)		Ge4B	4,008(3)		
O4		3,15(2)		Cs3	5,155(2)	Cs1		4,293(2)			
O4		3,31(2)		Cs6	O2	3,14(2)		Cs10	4,716(2)		
O1		3,47(2)			O4	3,41(2)		Cs10	O4	3,15(2)	
Ge3A		3,752(2)			Ge4A	3,712(3)			O3	3,29(2)	
Ta		3,755(2)			Ta	3,738(2)			Ta	3,869(2)	
Ta		3,819(2)			Ge1A	3,775(3)			Ge1B	3,904(3)	
Cs4		3,828(2)			Cs11	4,354(2)	Ge5B		3,959(2)		
Cs2		3,871(2)	Cs7		4,442(2)	Cs11	Ge6B		3,680(3)		
Cs1		Ge9A	3,671(2)		Cs2		4,589(2)		Ge5B	3,716(3)	
	Ge2A	3,708(3)	Cs10		4,798(2)		Ge7B		3,740(3)		
	Ge6B	3,926(3)	Cs7		O3		3,08(2)		Ge1A	3,751(3)	
	Ge7A	3,946(2)			O2		3,26(2)		Cs4	4,241(2)	
	Ge4B	3,953(3)		O3	3,39(2)		Cs6		4,354(2)		
	Ge5B	4,117(3)		Ta	3,980(2)		Ge6A	4,365(3)			
	Cs9	4,293(2)		Cs7	4,110(3)		Cs1	4,730(2)			
	Cs8	4,474(2)		Cs5	4,251(2)		Cs8	4,767(2)			
	Cs11	4,730(2)		Ge1B	4,336(3)		Cs9	Ge4B	3,760(2)		
	Cs2	O4		3,05(2)	Cs10			4,353(2)	Ge9B	3,809(3)	
		Ge6A		3,591(2)	Cs8	Ge2A		3,526(2)	Ge6B	3,937(3)	
Ge7A		3,661(2)		Ge3A		3,787(3)		Ge1B	3,961(3)		
Cs4		3,871(2)		Ge9A		4,291(3)		Ge4B	4,008(3)		
Ge4A		3,879(3)	Cs11	4,767(2)		Cs1		4,293(2)			

Tabelle 8-19. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (190 K).

Atom	Wyckoff-Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Ta	4 <i>e</i>	0,22756(9)	0,51452(8)	0,00596(9)	0,0484(4)
O1	4 <i>e</i>	0,156(2)	0,525(2)	-0,078(2)	0,037(5)
O2	4 <i>e</i>	0,154(2)	0,463(2)	0,076(2)	0,046(6)
O3	4 <i>e</i>	0,255(2)	0,599(2)	0,045(2)	0,067(7)
O4	4 <i>e</i>	0,334(2)	0,462(2)	-0,011(2)	0,057(6)
Ge1A	4 <i>e</i>	0,1555(3)	0,6528(3)	0,3857(3)	0,067(2)
Ge2A	4 <i>e</i>	-0,0217(3)	0,0952(2)	0,0315(3)	0,067(2)
Ge3A	4 <i>e</i>	-0,0178(4)	0,2357(3)	0,0751(3)	0,080(2)
Ge4A	4 <i>e</i>	0,0726(4)	0,7312(3)	0,2858(3)	0,070(2)
Ge5A	4 <i>e</i>	0,0809(3)	0,5296(2)	0,3511(3)	0,058(2)
Ge6A	4 <i>e</i>	-0,0168(4)	0,1089(2)	0,2599(2)	0,065(2)
Ge7A	4 <i>e</i>	0,0933(3)	0,0519(3)	0,1597(3)	0,069(2)
Ge8A	4 <i>e</i>	0,1010(3)	0,1990(3)	0,2057(3)	0,080(2)
Ge9A	4 <i>e</i>	0,1308(4)	0,1585(3)	0,0713(3)	0,088(2)
Ge1B	4 <i>e</i>	0,4965(3)	0,4593(2)	0,2563(2)	0,062(2)
Ge2B	4 <i>e</i>	0,4963(3)	0,3306(2)	0,2002(2)	0,057(1)
Ge3B	4 <i>e</i>	0,3527(2)	0,3818(2)	0,2912(3)	0,059(2)
Ge4B	4 <i>e</i>	0,4822(3)	0,4318(2)	0,3980(3)	0,064(2)
Ge5B	4 <i>e</i>	0,6319(3)	0,3828(2)	0,3090(3)	0,061(2)
Ge6B	4 <i>e</i>	0,5683(3)	0,3092(2)	0,4237(3)	0,062(2)
Ge7B	4 <i>e</i>	0,5833(3)	0,2475(2)	0,2928(3)	0,055(1)
Ge8B	4 <i>e</i>	0,4022(3)	0,2458(3)	0,2862(3)	0,062(2)
Ge9B	4 <i>e</i>	0,3896(3)	0,3113(3)	0,4149(3)	0,070(2)
Cs1	4 <i>e</i>	0,2667(2)	0,5092(2)	0,5074(2)	0,0663(7)
Cs2	4 <i>e</i>	0,0015(2)	0,4229(2)	0,1815(2)	0,0618(6)
Cs3	4 <i>e</i>	0,2755(2)	0,3253(2)	0,0872(2)	0,0684(7)
Cs4	4 <i>e</i>	0,0097(2)	0,0962(2)	0,4603(2)	0,0585(6)
Cs5	4 <i>e</i>	0,2697(2)	0,5655(2)	0,2131(25)	0,0597(6)
Cs6	4 <i>e</i>	0,7324(2)	0,3265(2)	0,1185(2)	0,0708(8)
Cs7	4 <i>e</i>	0,5203(2)	0,1036(2)	0,4518(2)	0,0772(9)
Cs8	4 <i>e</i>	0,1269(2)	0,3246(2)	0,3696(2)	0,0688(8)
Cs9	4 <i>e</i>	0,4934(5)	0,1384(2)	0,1151(2)	0,125(2)
Cs10	4 <i>e</i>	0,2789(2)	0,0604(2)	0,30828(2)	0,0652(7)
Cs11	4 <i>e</i>	0,1913(2)	0,7551(2)	0,0978(2)	0,0642(7)

Tabelle 8-20. Anisotrope Auslenkungsparameter für Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (190 K).

Atom	$U_{11} / \text{\AA}^2$	$U_{22} / \text{\AA}^2$	$U_{33} / \text{\AA}^2$	$U_{12} / \text{\AA}^2$	$U_{13} / \text{\AA}^2$	$U_{23} / \text{\AA}^2$
Ta	0,0356(6)	0,0474(8)	0,062(2)	-0,0012(7)	0,0053(8)	0,0034(8)
Ge1A	0,054(2)	0,058(3)	0,088(4)	-0,007(2)	0,008(2)	0,019(3)
Ge2A	0,070(3)	0,068(3)	0,064(3)	-0,012(2)	0,016(2)	-0,022(2)
Ge3A	0,116(4)	0,054(3)	0,070(3)	-0,008(3)	0,004(3)	0,009(2)
Ge4A	0,078(3)	0,065(3)	0,067(3)	-0,021(2)	0,007(3)	0,013(3)
Ge5A	0,047(2)	0,054(2)	0,073(3)	0,006(2)	0,005(2)	-0,009(2)
Ge6A	0,088(3)	0,055(2)	0,052(3)	-0,001(2)	0,015(2)	0,008(2)
Ge7A	0,045(2)	0,077(3)	0,084(3)	0,009(2)	0,011(2)	-0,001(3)
Ge8A	0,055(2)	0,093(4)	0,093(4)	-0,025(2)	0,023(3)	-0,038(3)
Ge9A	0,072(3)	0,087(3)	0,104(4)	-0,027(3)	0,044(3)	-0,031(3)
Ge1B	0,045(2)	0,059(2)	0,080(3)	0,005(2)	0,005(2)	0,026(2)
Ge2B	0,043(2)	0,061(2)	0,067(3)	0,005(2)	0,011(2)	-0,013(2)
Ge3B	0,034(2)	0,065(3)	0,077(3)	0,012(2)	0,009(2)	0,011(2)
Ge4B	0,070(3)	0,050(2)	0,071(3)	0,008(2)	0,008(2)	-0,020(2)
Ge5B	0,031(2)	0,063(3)	0,088(3)	-0,002(2)	0,010(2)	0,007(2)
Ge6B	0,046(2)	0,069(3)	0,072(3)	0,006(2)	0,016(2)	-0,004(2)
Ge7B	0,045(2)	0,051(2)	0,069(3)	0,004(2)	0,000(2)	0,000(2)
Ge8B	0,046(2)	0,061(3)	0,078(3)	-0,011(2)	0,009(2)	-0,012(2)
Ge9B	0,045(2)	0,084(3)	0,082(3)	-0,007(2)	0,014(2)	0,019(3)
Cs1	0,047(1)	0,070(2)	0,082(2)	-0,006(2)	0,006(2)	0,006(2)
Cs2	0,066(2)	0,053(2)	0,066(2)	-0,001(2)	0,004(2)	-0,001(2)
Cs3	0,051(2)	0,063(2)	0,091(2)	-0,004(2)	-0,004(2)	0,008(2)
Cs4	0,051(2)	0,056(2)	0,069(2)	0,007(2)	0,006(2)	-0,003(2)
Cs5	0,047(2)	0,060(2)	0,072(2)	0,004(2)	0,011(2)	-0,001(2)
Cs6	0,051(2)	0,071(2)	0,091(2)	0,014(2)	0,022(2)	0,033(2)
Cs7	0,040(2)	0,078(2)	0,113(2)	-0,006(2)	0,011(2)	0,026(2)
Cs8	0,054(2)	0,071(2)	0,081(2)	-0,004(2)	0,012(2)	-0,004(2)
Cs9	0,255(5)	0,054(2)	0,068(2)	0,013(3)	0,028(3)	0,000(2)
Cs10	0,049(2)	0,0645(2)	0,081(2)	-0,0012(2)	0,011(2)	0,012(2)
Cs11	0,041(2)	0,071(2)	0,080(2)	-0,003(2)	0,0014(12)	0,002(2)

Tabelle 8-21. Interatomare Abstände von Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (190 K).

Ge1A	Ge5A	2,543(6)	Ge7A	Ge5A	2,620(7)	Ge4B	Ge9B	2,567(6)
	Ge4A	2,575(7)		Cs2	3,525(5)		Ge6B	2,576(6)
	Ge3A	2,576(7)		Cs4	3,627(5)		Ge5B	2,820(6)
	Ge2A	2,643(6)		Cs5	3,743(6)		Cs9	3,752(5)
	Cs6	3,524(5)					Cs1	3,921(5)
	Cs1	3,745(5)					Cs9	4,104(6)
	Cs5	3,845(6)					Cs1	4,121(5)
	Cs11	4,188(6)						
Ge2A	Ge5A	2,564(6)	Ge8A	Ge9A	2,560(8)	Ge5B	Ge7B	2,556(6)
	Ge9A	2,568(7)		Ge4A	2,561(7)		Ge6B	2,617(6)
	Ge1A	2,643(6)		Cs8	3,733(6)		Cs11	3,813(5)
	Ge3A	2,654(6)		Cs3	3,999(6)		Cs6	3,850(5)
	Ge7A	2,936(7)		Cs10	4,019(7)		Cs10	4,043(5)
	Cs8	3,887(5)		Cs2	4,306(7)		Cs1	4,097(6)
	Cs1	3,903(5)						
	Cs11	4,313(6)						
Ge3A	Ge9A	2,547(8)	Ge9A	Cs8	3,637(7)	Ge6B	Ge9B	2,569(6)
	Ge1A	2,576(7)		Cs3	3,666(5)		Ge7B	2,611(7)
	Ge4A	2,622(7)		Cs1	3,779(6)		Cs11	3,603(5)
	Cs4	3,690(5)					Cs9	3,725(6)
	Cs2	3,891(5)					Cs7	3,808(5)
	Cs11	3,981(7)					Cs1	4,226(5)
	Cs6	4,017(6)						
Ge4A	Ge6A	2,486(7)	Ge1B	Ge2B	2,531(6)	Ge7B	Ge8B	2,600(5)
	Ge8A	2,561(7)		Ge5B	2,563(6)		Cs11	3,784(5)
	Ge3A	2,622(7)		Ge3B	2,569(6)		Cs5	3,905(5)
	Cs2	3,667(6)		Ge4B	2,601(6)		Cs9	3,965(6)
	Cs6	3,705(6)		Cs5	3,852(5)		Cs7	3,966(5)
	Cs11	3,809(6)		Cs10	3,881(5)		Cs6	4,051(5)
	Cs5	4,318(6)		Cs9	3,976(6)			
	Cs8	4,336(6)						
Ge5A	Ge7A	2,537(6)	Ge2B	Ge8B	2,560(6)	Ge8B	Ge9B	2,603(8)
	Ge2A	2,564(6)		Ge7B	2,562(6)		Cs10	3,805(5)
	Ge6A	2,620(7)		Ge3B	2,789(5)		Cs9	3,863(6)
	Cs5	3,729(5)		Ge5B	2,912(7)		Cs3	4,258(6)
	Cs8	3,773(5)		Cs6	3,691(4)		Cs7	4,277(6)
	Cs2	3,780(5)		Cs3	3,762(5)			
	Cs1	3,885(6)		Cs9	3,790(5)			
Ge6A	Ge4A	2,486(7)	Ge3B	Ge8B	2,556(6)	Ge9B	Cs8	3,861(5)
	Ge8A	2,539(7)		Ge9B	2,615(7)		Cs9	3,996(7)
	Ge7A	2,607(6)		Ge4B	2,817(7)		Cs7	4,242(6)
				Cs8	3,680(5)		Cs3	4,282(5)
				Cs5	3,790(5)	Cs1	4,317(6)	
				Cs3	3,962(6)			

Fortsetzung **Tabelle 8-21.**

Cs1	Ge9A	3,779(6)	Cs5	Cs2	4,036(3)	Cs9	Ge6B	3,725(6)		
	Ge7A	3,860(5)		Ge6A	3,743(6)		Ge4B	3,752(5)		
	Ge2A	3,903(5)		Ge7B	3,905(5)		Ge1B	3,975(6)		
	Ge5B	4,097(6)		Cs11	4,155(4)		Ge9B	3,996(7)		
	Ge4B	4,121(5)		Cs7	4,281(4)		Ge4B	4,104(6)		
	Ge6B	4,226(5)		Cs6	O1		3,20(2)	Cs1	4,627(6)	
	Cs8	4,609(4)			O3		3,23(3)	Cs10	Ta	3,871(3)
	Cs9	4,627(6)			Ge1A		3,524(5)		Ge1B	3,881(5)
Cs2	O1	3,07(2)	Ta		3,683(3)	Ge5B	4,043(5)			
	Ge6A	3,525(5)	Ge4A		3,704(6)	Cs11	Ge6B	3,603(5)		
	Ge4A	3,667(6)	Ge3A		4,017(6)		Ge7B	3,784(5)		
	Ge7A	3,926(6)	Cs11		4,298(4)		Ge5B	3,813(5)		
	Cs4	3,991(4)	Cs2		4,381(4)		Ge1A	4,188(6)		
	Cs4	4,036(3)	Cs10	4,424(4)	Cs4		4,197(4)			
	Cs8	4,218(4)	Cs7	O4	3,00(2)		Cs6	4,298(4)		
	Cs8	4,218(4)		O3	3,22(3)		Cs1	4,679(4)		
Cs6	4,381(4)	O4		3,47(2)						
Cs3	Ge9B	4,282(5)		Ta	4,029(3)					
	Cs7	4,462(4)		Cs7	4,161(5)					
	Cs9	4,624(6)		Cs5	4,281(4)					
Cs4	O1	3,11(2)		Cs10	4,384(4)					
	O2	3,11(2)		Cs6	4,450(4)					
	O1	3,42(2)	Cs8	Ge9A	3,637(7)					
	O2	3,43(2)		Ge2A	3,887(5)					
	Ge3A	3,690(5)		Ge4A	4,336(6)					
	Ta	3,758(3)		Cs11	4,769(3)					
	Cs4	3,765(5)		Cs3	5,208(4)					
	Ta	3,797(3)								
	O3	3,80(3)								
	Cs2	3,991(4)								

Ta	O3	1,73(3)	O1	Cs2	3,07(2)	O3	Cs5	3,09(3)
	O4	1,82(2)		Cs4	3,11(2)		Cs11	3,10(3)
	O1	1,84(2)		Cs10	3,12(2)		Cs7	3,22(3)
	O2	1,88(2)		Cs6	3,20(2)		Cs6	3,23(3)
	Cs6	3,683(3)		Cs4	3,42(2)		Cs4	3,80(3)
	Cs4	3,758(3)	O2	Cs2	2,99(2)	O4	Cs7	3,00(2)
	Cs3	3,777(3)		Cs3	3,03(2)		Cs3	3,14(2)
	Cs4	3,797(3)		Cs4	3,11(2)		Cs10	3,37(3)
	Cs10	3,871(3)		Cs4	3,43(2)		Cs7	3,47(2)
	Cs5	3,880(3)		Cs5	3,51(2)			
Cs7	4,029(3)							

Tabelle 8-22. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (220 K).

Atom	Wyckoff- Position	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Ta	4 <i>e</i>	0,22766(9)	0,51448(8)	0,0060(1)	0,0427(4)
O1	4 <i>e</i>	0,155(2)	0,524(2)	-0,079(2)	0,028(5)
O2	4 <i>e</i>	0,154(2)	0,463(2)	0,072(2)	0,042(6)
O3	4 <i>e</i>	0,261(2)	0,602(2)	0,049(2)	0,071(8)
O4	4 <i>e</i>	0,333(2)	0,462(2)	-0,012(2)	0,046(6)
Ge1A	4 <i>e</i>	0,1539(3)	0,6529(3)	0,3854(3)	0,062(2)
Ge2A	4 <i>e</i>	-0,0197(4)	0,0961(3)	0,0319(3)	0,064(2)
Ge3A	4 <i>e</i>	-0,0161(4)	0,2358(3)	0,0748(3)	0,075(2)
Ge4A	4 <i>e</i>	0,0708(4)	0,7323(3)	0,2860(3)	0,066(2)
Ge5A	4 <i>e</i>	0,0797(3)	0,5296(2)	0,3514(3)	0,054(2)
Ge6A	4 <i>e</i>	-0,0185(4)	0,1099(3)	0,2596(3)	0,062(2)
Ge7A	4 <i>e</i>	0,0939(3)	0,0524(3)	0,1606(3)	0,065(2)
Ge8A	4 <i>e</i>	0,1021(3)	0,1985(3)	0,2061(4)	0,078(2)
Ge9A	4 <i>e</i>	0,1322(4)	0,1587(3)	0,0719(4)	0,085(2)
Ge1B	4 <i>e</i>	0,4965(3)	0,4585(2)	0,2559(3)	0,057(2)
Ge2B	4 <i>e</i>	0,4964(3)	0,3308(2)	0,2007(3)	0,051(1)
Ge3B	4 <i>e</i>	0,3531(3)	0,3819(3)	0,2912(3)	0,057(2)
Ge4B	4 <i>e</i>	0,4827(4)	0,4317(2)	0,3982(3)	0,063(2)
Ge5B	4 <i>e</i>	0,6317(3)	0,3822(3)	0,3089(3)	0,054(2)
Ge6B	4 <i>e</i>	0,5687(3)	0,3096(3)	0,4240(3)	0,059(2)
Ge7B	4 <i>e</i>	0,5827(3)	0,2477(3)	0,2933(3)	0,052(2)
Ge8B	4 <i>e</i>	0,4021(3)	0,2458(3)	0,2868(3)	0,060(2)
Ge9B	4 <i>e</i>	0,3896(3)	0,3116(3)	0,4150(3)	0,068(2)
Cs1	4 <i>e</i>	0,2659(2)	0,5098(2)	0,5072(2)	0,0643(8)
Cs2	4 <i>e</i>	0,0012(2)	0,4236(2)	0,1812(2)	0,0575(7)
Cs3	4 <i>e</i>	0,2750(2)	0,3258(2)	0,0874(2)	0,0648(8)
Cs4	4 <i>e</i>	0,0102(2)	0,0963(2)	0,4599(2)	0,0539(7)
Cs5	4 <i>e</i>	0,2700(2)	0,5651(2)	0,2131(2)	0,0551(7)
Cs6	4 <i>e</i>	0,7326(2)	0,3261(2)	0,1183(2)	0,0674(9)
Cs7	4 <i>e</i>	0,5203(2)	0,1034(2)	0,4526(2)	0,075(1)
Cs8	4 <i>e</i>	0,1269(2)	0,3247(2)	0,3695(2)	0,0646(8)
Cs9A (0,82)	4 <i>e</i>	0,500(4)	0,1393(6)	0,113(2)	0,112(8)
Cs9B (0,18)	4 <i>e</i>	0,461(5)	0,132(3)	0,125(2)	0,07(2)
Cs10	4 <i>e</i>	0,2803(2)	0,0605(2)	0,3088(2)	0,0628(8)
Cs11	4 <i>e</i>	0,1911(2)	0,7547(2)	0,0985(2)	0,0591(8)

Tabelle 8-23. Anisotrope Auslenkungsparameter für Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (220 K).

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
Ta	0,0274(6)	0,0412(8)	0,059(2)	-0,0010(7)	0,0043(9)	0,0061(9)
Ge1A	0,049(2)	0,050(3)	0,087(4)	-0,008(2)	0,004(3)	0,019(3)
Ge2A	0,069(3)	0,061(3)	0,061(3)	-0,020(3)	0,019(3)	-0,022(3)
Ge3A	0,108(4)	0,050(3)	0,067(4)	-0,007(3)	0,004(3)	0,009(3)
Ge4A	0,080(3)	0,058(3)	0,062(3)	-0,026(3)	0,007(3)	0,012(3)
Ge5A	0,046(2)	0,050(3)	0,066(3)	0,006(2)	0,003(2)	-0,007(2)
Ge6A	0,089(4)	0,047(3)	0,050(3)	-0,001(3)	0,014(3)	0,013(2)
Ge7A	0,041(2)	0,070(3)	0,083(4)	0,015(2)	0,014(3)	0,002(3)
Ge8A	0,049(2)	0,090(4)	0,095(4)	-0,025(3)	0,022(3)	-0,040(3)
Ge9A	0,065(3)	0,081(4)	0,111(5)	-0,033(3)	0,046(3)	-0,035(4)
Ge1B	0,042(2)	0,054(2)	0,077(3)	0,005(2)	0,007(3)	0,027(2)
Ge2B	0,038(2)	0,054(2)	0,060(3)	0,005(2)	0,010(2)	-0,008(2)
Ge3B	0,028(2)	0,065(3)	0,079(4)	0,012(2)	0,012(2)	0,024(3)
Ge4B	0,074(3)	0,047(2)	0,068(3)	0,013(2)	0,008(3)	-0,025(2)
Ge5B	0,027(2)	0,056(3)	0,077(3)	-0,004(2)	0,008(2)	0,008(3)
Ge6B	0,041(2)	0,067(3)	0,067(3)	0,011(2)	0,014(2)	0,001(3)
Ge7B	0,039(2)	0,046(2)	0,068(3)	0,006(2)	-0,004(2)	-0,002(2)
Ge8B	0,045(2)	0,057(3)	0,077(4)	-0,013(2)	0,016(3)	-0,012(3)
Ge9B	0,041(2)	0,084(4)	0,080(4)	-0,010(2)	0,016(3)	0,022(3)
Cs1	0,043(2)	0,070(2)	0,080(2)	-0,005(2)	0,004(2)	0,007(2)
Cs2	0,061(2)	0,046(2)	0,066(2)	-0,003(2)	0,003(2)	-0,003(2)
Cs3	0,049(2)	0,054(2)	0,091(2)	-0,004(2)	-0,008(2)	0,009(2)
Cs4	0,045(2)	0,050(2)	0,066(2)	0,008(2)	0,007(2)	-0,001(2)
Cs5	0,043(2)	0,053(2)	0,070(2)	0,005(2)	0,010(2)	0,001(2)
Cs6	0,048(2)	0,065(2)	0,090(2)	0,015(2)	0,026(2)	0,039(2)
Cs7	0,036(2)	0,074(2)	0,115(3)	-0,007(2)	0,013(2)	0,028(2)
Cs8	0,050(2)	0,066(2)	0,078(2)	-0,005(2)	0,012(2)	-0,003(2)
Cs9A (0,82)	0,22(2)	0,051(3)	0,064(5)	-0,007(6)	0,048(9)	0,011(3)
Cs9B (0,18)	0,13(2)	0,04(1)	0,05(2)	-0,02(2)	0,07(2)	-0,026(8)
Cs10	0,044(2)	0,065(2)	0,080(2)	-0,002(2)	0,012(2)	0,013(2)
Cs11	0,035(2)	0,062(2)	0,080(2)	-0,003(2)	0,001(2)	-0,001(2)

Tabelle 8-24. Interatomare Abstände von Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (220 K).

Ge1A	Ge5A	2,547(7)		Ge7A	2,617(7)	Ge4B	Ge9B	2,572(7)	
	Ge4A	2,581(8)		Cs2	3,546(5)		Ge6B	2,575(7)	
	Ge3A	2,585(7)		Cs4	3,628(6)		Ge5B	2,821(6)	
	Ge2A	2,642(6)		Cs5	3,734(6)		Cs9B	3,74(3)	
	Cs6	3,536(5)		Ge7A	Ge5A		2,534(6)	Cs9A	3,77(2)
	Cs1	3,752(6)			Ge9A		2,558(8)	Cs1	3,940(5)
	Cs5	3,858(6)			Ge8A		2,774(8)	Cs1	4,126(6)
	Cs11	4,209(7)			Cs10		3,774(7)	Cs9B	4,24(4)
Ge2A	Ge9A	2,559(7)		Cs1	3,868(6)	Ge5B	Ge7B	2,553(7)	
	Ge5A	2,567(7)		Cs2	3,921(6)		Ge6B	2,612(7)	
	Ge1A	2,642(6)		Ge8A	Ge9A		2,552(9)	Cs11	3,817(6)
	Ge3A	2,645(7)			Ge4A		2,560(7)	Cs6	3,852(6)
	Ge7A	2,934(8)			Cs8	3,735(7)	Cs10	4,059(5)	
	Cs8	3,872(6)			Cs3	4,003(7)	Cs1	4,109(6)	
	Cs1	3,927(6)		Cs10	4,024(8)	Ge6B	Ge9B	2,576(6)	
	Cs11	4,338(7)		Cs2	4,349(7)		Ge7B	2,610(8)	
Ge3A	Ge9A	2,547(9)	Ge9A	Cs8	3,646(8)		Cs11	3,611(5)	
	Ge1A	2,585(7)		Cs3	3,666(6)		Cs9A	3,66(3)	
	Ge4A	2,620(8)		Cs1	3,787(6)	Cs7	3,833(6)		
	Cs4	3,695(6)		Ge1B	Ge2B	2,516(6)	Cs9B	4,06(6)	
	Cs2	3,910(6)			Ge5B	2,562(6)	Cs1	4,226(6)	
	Cs11	3,999(7)			Ge3B	2,563(6)	Ge7B	Ge8B	2,595(6)
	Cs6	4,037(7)			Ge4B	2,607(7)		Cs11	3,784(5)
	Cs2	4,360(7)		Cs9B	3,85(5)	Cs5		3,927(5)	
Ge4A	Ge6A	2,479(7)	Ge2B	Cs5	3,858(5)	Cs9A		3,96(2)	
	Ge8A	2,560(7)		Cs10	3,876(5)	Cs7	3,976(6)		
	Ge3A	2,620(8)		Cs9A	4,03(2)	Cs6	4,065(6)		
	Cs2	3,665(6)		Ge7B	2,561(7)	Cs9B	4,08(4)		
	Cs6	3,712(6)		Ge8B	2,568(6)	Ge8B	Ge9B	2,598(9)	
	Cs11	3,807(6)		Ge3B	2,780(6)		Ce9B	3,67(3)	
	Cs8	4,316(7)		Ge5B	2,897(7)		Cs10	3,805(5)	
	Cs5	4,367(6)		Cs6	3,702(5)		Ge9A	3,92(4)	
Ge5A	Ge7A	2,534(6)	Ge3B	Cs3	3,772(6)	Cs3	4,268(7)		
	Ge2A	2,567(7)		Cs9A	3,81(2)	Cs7	4,286(7)		
	Ge6A	2,616(7)		Cs9B	3,89(4)	Ge9B	Cs8	3,864(6)	
	Cs5	3,748(5)		Ge8B	2,565(7)		Ge9A	3,99(2)	
	Cs2	3,778(6)		Ge9B	2,613(8)		Ge9B	4,03(4)	
	Cs8	3,788(5)		Ge4B	2,820(8)		Cs7	4,265(6)	
	Cs1	3,882(6)		Cs8	3,688(5)	Cs3	4,299(6)		
	Ge6A	Ge4A		2,479(7)	Cs5	3,794(5)	Cs1	4,334(6)	
Ge8A		2,549(7)	Cs3	3,958(7)					
Ge5A		2,616(7)							

Fortsetzung **Tabelle 8-24.**

Cs1	Ge9A	3,787(6)	Cs5	Ge6A	3,734(6)		Ge9B	3,99(2)		
	Ge7A	3,868(6)		Ge7B	3,927(5)		Ge1B	4,03(2)		
	Ge2A	3,927(6)		Cs11	4,160(4)		Ge4B	4,08(2)		
	Ge5B	4,109(6)		Cs7	4,290(4)		Cs1	4,64(5)		
	Ge4B	4,126(6)		Cs6	O1		3,23(2)	Cs5	4,73(4)	
	Ge6B	4,226(6)			O3		3,27(3)	Cs9B	Ge4B	3,74(3)
	Cs9B	4,34(6)			Ge1A		3,536(5)		Ge1B	3,85(5)
	Cs9A	4,64(5)			Ta		3,695(3)		Ge9B	4,03(4)
Cs2	O1	3,05(2)	Ge4A		3,712(6)	Ge6B	4,06(6)			
	Ge6A	3,546(5)	Ge3A		4,037(7)	Ge4B	4,23(4)			
	Ge4A	3,665(6)	Cs11	4,300(5)	Cs1	4,34(5)				
	Ge7A	3,921(6)	Cs2	4,387(5)	Cs10	4,40(7)				
	Cs4	3,990(4)	Cs7	4,444(5)	Cs10	O1	3,11(2)			
	Cs4	4,028(4)	Cs7	O4		3,01(2)	O4	3,34(3)		
	Cs8	4,227(5)		O3		3,14(3)	Ta	3,868(4)		
Cs6	4,387(5)	O4		3,49(2)		Ge1B	3,876(5)			
Cs3	Ge9B	4,299(6)		Ta		4,028(3)	Ge5B	4,060(5)		
	Cs9B	4,46(3)		Cs7	4,158(6)	Cs6	4,446(4)			
	Cs7	4,463(4)		Cs5	4,290(4)	Cs2	4,744(4)			
Cs4	O2	3,07(3)	Cs10	4,372(5)	Cs11	Ge6B	3,611(5)			
	O1	3,09(2)	Cs6	4,444(5)		Ge7B	3,784(5)			
	O2	3,42(2)	Cs8	Ge9A		3,646(8)	Ge5B	3,817(6)		
	O1	3,45(2)		Ge2A		3,872(6)	Ge3A	3,999(7)		
	Ge3A	3,695(6)		Ge4A		4,316(7)	Cs4	4,203(4)		
	Ta	3,771(3)		Ge3A	4,360(7)	Ge1A	4,209(7)			
	Cs4	3,783(5)		Cs11	4,772(4)	Cs6	4,300(5)			
	Ta	3,801(3)	Cs9A	Ge9B	0,61(3)	Ge2A	4,338(7)			
	Cs2	3,990(4)		Ge6B	3,66(3)	Cs1	4,696(4)			
	Cs2	4,028(4)		Ge4B	3,77(2)					
	Cs11	4,203(4)								

Ta	O4	1,81(2)	O1	Cs2	3,05(2)	O3	Cs5	3,03(3)
	O3	1,82(3)		Cs4	3,09(2)		Cs11	3,07(3)
	O2	1,83(3)		Cs10	3,11(2)		Cs7	3,14(3)
	O1	1,85(2)		Cs6	3,23(2)		Cs6	3,27(3)
	Cs6	3,695(3)		Cs4	3,45(2)		O4	Cs7
	Cs4	3,771(3)	O2	Cs2	3,03(2)	Cs3		3,15(3)
	Cs3	3,779(3)		Cs3	3,05(2)	Cs10		3,34(3)
	Cs4	3,801(3)		Cs4	3,07(3)	Cs7		3,49(2)
	Cs10	3,868(4)		Cs4	3,42(2)			
	Cs5	3,875(4)		Cs5	3,55(3)			
Cs7	4,028(3)							

Tabelle 8-25. Atomlagen und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ (250 K).

Atom	Wyckoff-Position	x	y	z	U_{eq}
Ta	4e	0,2275(2)	0,5147(1)	0,0063(2)	0,0527(5)
O1	4e	0,154(2)	0,526(2)	-0,077(2)	0,035(6)
O2	4e	0,155(2)	0,456(2)	0,071(2)	0,053(8)
O3	4e	0,262(3)	0,605(2)	0,051(3)	0,09(2)
O4	4e	0,336(2)	0,462(2)	-0,014(2)	0,058(8)
Ge1A	4e	0,1519(4)	0,6530(4)	0,3851(4)	0,076(2)
Ge2A	4e	-0,0183(5)	0,0966(4)	0,0316(4)	0,076(2)
Ge3A	4e	-0,0143(7)	0,2357(4)	0,0740(4)	0,090(3)
Ge4A	4e	0,0694(5)	0,7331(4)	0,2864(4)	0,080(2)
Ge5A	4e	0,0792(4)	0,5301(3)	0,3513(4)	0,067(2)
Ge6A	4e	-0,0203(6)	0,1103(3)	0,2594(4)	0,076(2)
Ge7A	4e	0,0941(4)	0,0528(4)	0,1609(5)	0,080(2)
Ge8A	4e	0,1032(5)	0,1983(5)	0,2074(5)	0,098(3)
Ge9A	4e	0,1333(5)	0,1591(5)	0,0728(5)	0,100(3)
Ge1B	4e	0,4970(5)	0,4576(3)	0,2563(4)	0,073(2)
Ge2B	4e	0,4965(4)	0,3308(3)	0,2005(3)	0,063(2)
Ge3B	4e	0,3530(4)	0,3819(3)	0,2911(4)	0,068(2)
Ge4B	4e	0,4824(5)	0,4314(3)	0,3985(4)	0,079(2)
Ge5B	4e	0,6324(4)	0,3817(4)	0,3091(4)	0,069(2)
Ge6B	4e	0,5689(4)	0,3102(4)	0,4240(4)	0,071(2)
Ge7B	4e	0,5828(4)	0,2475(3)	0,2932(4)	0,066(2)
Ge8B	4e	0,4026(4)	0,2467(4)	0,2874(5)	0,076(2)
Ge9B	4e	0,3903(4)	0,3119(4)	0,4153(5)	0,086(3)
Cs1	4e	0,2648(2)	0,5103(2)	0,5074(3)	0,080(2)
Cs2	4e	0,0011(3)	0,4242(2)	0,1812(2)	0,0706(9)
Cs3	4e	0,2754(3)	0,3263(2)	0,0875(3)	0,081(2)
Cs4	4e	0,0101(2)	0,0964(2)	0,4596(2)	0,0655(9)
Cs5	4e	0,2709(3)	0,5652(2)	0,2135(2)	0,0697(9)
Cs6	4e	0,7329(3)	0,3255(2)	0,1180(3)	0,083(2)
Cs7	4e	0,5205(2)	0,1034(2)	0,4537(3)	0,094(2)
Cs8	4e	0,1276(3)	0,3246(2)	0,3703(3)	0,078(2)
Cs9	4e	0,4891(8)	0,1374(3)	0,1155(3)	0,150(4)
Cs10	4e	0,2812(3)	0,0602(2)	0,3097(2)	0,076(2)
Cs11	4e	0,1906(2)	0,7545(2)	0,0990(3)	0,073(2)

Tabelle 8-26. Anisotrope Auslenkungsparameter für Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (250 K).

Atom	$U_{11}/\text{\AA}^2$	$U_{22}/\text{\AA}^2$	$U_{33}/\text{\AA}^2$	$U_{12}/\text{\AA}^2$	$U_{13}/\text{\AA}^2$	$U_{23}/\text{\AA}^2$
Ta	0,0374(7)	0,053(1)	0,068(2)	-0,0017(9)	0,004(2)	0,004(1)
Ge1A	0,056(3)	0,066(4)	0,107(5)	-0,006(3)	0,002(3)	0,021(4)
Ge2A	0,079(4)	0,077(4)	0,073(4)	-0,022(3)	0,018(3)	-0,024(3)
Ge3A	0,121(6)	0,065(4)	0,083(5)	-0,012(4)	-0,003(5)	0,011(3)
Ge4A	0,090(4)	0,076(4)	0,075(4)	-0,029(4)	0,002(4)	0,010(4)
Ge5A	0,055(3)	0,067(4)	0,080(4)	0,007(3)	0,000(3)	-0,020(3)
Ge6A	0,102(5)	0,063(3)	0,063(4)	-0,001(3)	0,016(4)	0,019(3)
Ge7A	0,049(3)	0,093(5)	0,096(5)	0,014(3)	0,011(3)	0,004(4)
Ge8A	0,058(3)	0,122(6)	0,113(6)	-0,025(4)	0,022(4)	-0,053(5)
Ge9A	0,076(4)	0,102(5)	0,122(6)	-0,033(4)	0,045(5)	-0,039(5)
Ge1B	0,055(3)	0,065(3)	0,099(5)	0,007(3)	0,003(3)	0,031(3)
Ge2B	0,048(3)	0,070(3)	0,071(4)	0,003(3)	0,011(3)	-0,010(3)
Ge3B	0,038(3)	0,076(4)	0,090(5)	0,010(3)	0,010(3)	0,018(3)
Ge4B	0,091(5)	0,060(3)	0,085(5)	0,009(3)	0,007(4)	-0,038(3)
Ge5B	0,035(2)	0,075(4)	0,097(5)	-0,002(2)	0,010(3)	0,010(3)
Ge6B	0,054(3)	0,084(4)	0,075(4)	0,013(3)	0,009(3)	0,010(3)
Ge7B	0,054(3)	0,061(3)	0,083(4)	0,006(3)	-0,005(3)	-0,002(3)
Ge8B	0,054(3)	0,074(4)	0,099(5)	-0,015(3)	0,012(3)	-0,015(4)
Ge9B	0,048(3)	0,116(5)	0,093(5)	-0,013(3)	0,015(3)	0,023(4)
Cs1	0,055(2)	0,085(2)	0,099(3)	-0,005(2)	0,002(2)	0,010(2)
Cs2	0,072(2)	0,063(2)	0,077(2)	-0,001(2)	0,004(2)	-0,003(2)
Cs3	0,060(2)	0,074(2)	0,109(3)	-0,002(2)	-0,010(2)	0,014(2)
Cs4	0,056(2)	0,063(2)	0,077(2)	0,007(2)	0,003(2)	-0,003(2)
Cs5	0,053(2)	0,072(2)	0,084(2)	0,003(2)	0,007(2)	0,002(2)
Cs6	0,060(2)	0,082(2)	0,106(3)	0,017(2)	0,026(2)	0,043(2)
Cs7	0,045(2)	0,094(3)	0,141(4)	-0,008(2)	0,012(2)	0,033(3)
Cs8	0,060(2)	0,085(3)	0,088(3)	-0,007(2)	0,012(2)	-0,008(2)
Cs9	0,311(10)	0,060(2)	0,079(3)	0,009(4)	0,031(5)	0,002(2)
Cs10	0,054(2)	0,081(2)	0,094(3)	-0,001(2)	0,013(2)	0,014(2)
Cs11	0,047(2)	0,081(2)	0,092(3)	-0,005(2)	0,002(2)	0,002(2)

Tabelle 8-27. Interatomare Abstände von Cs₁₁[Ge₉]₂[TaO₄] (250 K).

Ge1A	Ge5A	2,534(9)	Ge7A	Ge7A	2,61(1)	Ge4B	Ge9B	2,56(1)	
	Ge4A	2,57(1)		Cs2	3,553(7)		Ge6B	2,565(9)	
	Ge3A	2,58(1)		Cs4	3,595(8)		Ge5B	2,816(9)	
	Ge2A	2,623(9)		Cs5	3,700(9)		Cs9	3,772(8)	
	Cs6	3,539(7)		Ge7A	Ge5A		2,516(8)	Cs1	3,929(7)
	Cs1	3,748(8)			Ge9A		2,55(2)	Cs9	4,057(9)
	Cs5	3,840(9)			Cs10		3,761(9)	Cs1	4,115(8)
	Cs11	4,19(1)			Cs1		3,835(8)	Ge5B	Ge7B
Ge2A	Ge9A	2,55(1)	Cs2	3,897(8)	Ge6B	2,585(9)			
	Ge5A	2,560(9)	Ge8A	Ge9A	2,53(2)	Cs11	3,793(8)		
	Ge1A	2,623(9)		Ge4A	2,55(1)	Cs6	3,828(8)		
	Ge3A	2,638(9)		Cs2	2,77(2)	Cs10	4,063(7)		
	Ge7A	2,91(2)		Cs8	3,712(9)	Cs1	4,081(9)		
	Cs8	3,822(7)	Cs3	3,99(1)	Ge6B	Ge9B	2,554(9)		
	Cs1	3,913(8)	Cs10	4,01(2)		Ge7B	2,59(1)		
	Cs11	4,332(9)	Ge9A	Cs8		3,61(1)	Cs11	3,600(7)	
Ge3A	Ge9A	2,52(2)		Cs3		3,660(8)	Cs9	3,715(9)	
	Ge1A	2,58(1)		Cs1	3,787(9)	Cs7	3,855(8)		
	Ge4A	2,61(1)	Ge1B	Ge2B	2,508(9)	Cs1	4,214(8)		
	Cs4	3,683(8)		Ge3B	2,549(8)	Ge7B	Ge8B	2,574(8)	
	Cs2	3,925(8)		Ge5B	2,553(9)		Cs11	3,761(7)	
	Cs11	3,98(1)		Ge4B	2,8(1)		Cs5	3,917(7)	
	Cs6	4,04(1)	Cs5	3,847(7)	Cs9		3,97(1)		
	Cs8	4,291(9)	Cs10	3,855(7)	Cs7	3,974(8)			
Ge4A	Ge6A	2,477(9)	Cs9	3,987(9)	Cs6	4,037(8)			
	Ge8A	2,55(1)	Ge2B	Ge7B	2,553(9)	Ge8B	Ge9B	2,57(2)	
	Ge3A	2,61(2)		Ge8B	2,553(9)		Cs10	3,824(7)	
	Cs2	3,659(8)		Ge3B	2,766(8)		Cs9	3,847(9)	
	Cs6	3,696(8)		Ge5B	2,888(9)		Cs3	4,24(1)	
	Cs11	3,775(9)	Cs6	3,680(6)	Cs7	4,28(1)			
	Cs8	4,293(9)	Cs3	3,742(7)	Ge9B	Cs8	3,839(8)		
	Ge5A	Ge7A	2,516(8)	Cs9		3,827(7)	Cs9	3,94(2)	
Ge2A		2,560(9)	Ge3B	Ge8B		2,56(1)	Cs7	4,274(9)	
Ge6A		2,59(1)		Ge9B		2,60(1)	Cs3	4,287(8)	
Cs5		3,727(7)		Ge4B	2,81(1)	Cs1	4,344(9)		
Cs2		3,754(7)		Cs8	3,662(7)				
Cs8		3,813(7)	Cs5	3,789(7)					
Cs1		3,853(8)	Cs3	3,918(9)					
Ge6A		Ge4A	2,477(9)						
	Ge8A	2,55(1)							
	Ge5A	2,59(1)							

Fortsetzung **Tabelle 8-27.**

Cs1	Ge9A	3,787(9)	Cs5	Cs11	4,188(5)	Cs9	Ge6B	3,715(9)	
	Ge7A	3,835(8)		Ge6A	3,700(9)		Ge4B	3,772(8)	
	Ge2A	3,912(8)		Ge7B	3,917(7)		Ge9B	3,94(2)	
	Ge5B	4,081(9)		Cs11	4,157(6)		Ge1B	3,987(9)	
	Ge4B	4,115(8)		Cs7	4,263(6)		Ge4B	4,057(9)	
	Ge6B	4,214(8)		Cs6	O1		3,23(3)	Cs1	4,59(1)
	Cs9	4,59(1)			O3		3,26(5)	Cs2	4,737(9)
	Cs8	4,599(6)			Ge1A		3,539(7)	Cs10	4,763(8)
		Ta	3,692(4)		Cs10	O1	3,13(3)		
Cs2	O1	3,03(3)	Ge4A	3,696(8)		O4	3,25(4)		
	Ge6A	3,552(7)	Ge3A	4,04(1)		Ta	3,830(5)		
	Ge4A	3,659(8)	Cs11	4,265(6)		Ge1B	3,856(7)		
	Ge7A	3,897(8)	Cs2	4,373(6)		Ge5B	4,063(7)		
	Cs4	3,960(6)	Cs7	4,403(7)		Cs11	Ge6B	3,600(7)	
	Cs4	4,009(5)	Cs7	O4	2,94(3)		Ge7B	3,761(7)	
	Cs8	4,224(6)		O3	3,11(5)		Ge5B	3,793(8)	
	Cs6	4,373(6)		O4	3,46(3)		Ge3A	3,98(1)	
Cs3	4,610(6)	Ta		4,003(4)	Cs4		4,188(5)		
Cs3	Ge9B	4,287(8)	Cs7	4,145(8)	Ge1A		4,195(9)		
	Cs7	4,419(6)	Cs5	4,263(6)	Cs6	4,265(6)			
	Cs9	4,617(9)	Cs6	4,403(7)	Ge2A	4,332(9)			
Cs4	O2	3,02(3)	Cs10	4,340(6)	Cs6	4,459(6)			
	O1	3,09(3)	Cs8	Ge9A	3,61(1)	Cs1	4,695(6)		
	O1	3,39(3)		Ge2A	3,822(7)	Cs2	4,728(5)		
	O2	3,51(3)		Ge3A	4,291(9)				
	Ge3A	3,683(8)		Ge4A	4,293(9)				
	Ta	3,751(4)		Cs11	4,748(5)				
	Ta	3,793(4)							
	Cs4	3,796(7)							
	Cs2	3,960(6)							
	Cs2	4,009(5)							

Ta	O1	1,83(3)	O1	Cs2	3,03(3)	O3	Cs5	2,98(5)
	O4	1,86(3)		Cs4	3,09(3)		Cs11	3,02(4)
	O2	1,88(3)		Cs10	3,13(3)		Cs7	3,11(5)
	O3	1,89(4)		Cs6	3,23(3)		Cs6	3,26(5)
	Cs6	3,692(4)		Cs4	3,39(3)		O4	Cs7
	Cs4	3,751(4)	O2	Cs3	2,94(3)	Cs3		3,17(3)
	Cs3	3,778(4)		Cs2	3,00(3)	Cs10		3,25(4)
	Cs4	3,793(4)		Cs4	3,02(3)	Cs7		3,46(3)
	Cs10	3,830(5)		Cs4	3,51(3)			
	Cs5	3,846(5)						
Cs7	4,003(4)							

Weitere Kristallographische Daten

Ausschnitt Beugungsbild $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ (Kapitel 4.3.6, S. 130)

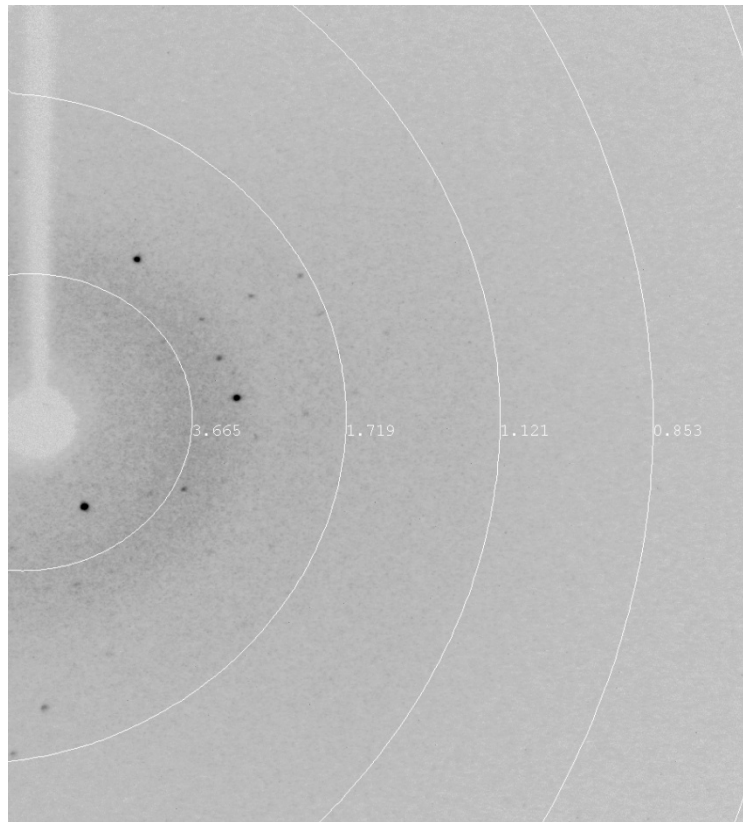


Abbildung 8-44. Ausschnitt eines Beugungsbildes der Messung eines Einkristalls von $\text{Cs}_{10}[\text{Ge}_9]_2[\text{MoO}_4]$ bei einer Messtemperatur von 130 K.

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit sind bereits publiziert oder Manuskripte davon in Arbeit.

Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Darmstadt, 17.09.-19.09.2012, Poster: $\text{Cs}_{11}[\text{Ge}_9]_2[\text{TaO}_4]$ Double Salt with $[\text{Ge}_9]$ Clusters; H. Slavik, V. Hlukhyy, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638 (10), 1606.

GDCH Wissenschaftsforum Chemie, Dresden, 30.08.-02.09.2015, Poster: At the Border of Intermetallic Compounds and Transition-Metal Oxides: Double Salts Containing $[\text{Ge}_9]$ Clusters and MO_4 Anions.

The Double Salts containing Oxometalate Anions and $[\text{Ge}_9]$ Clusters: $A_{8+x}[\text{Ge}_9]_2[\text{MO}_4]$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$; $M = \text{V, Nb, Ta, Cr, Mo, Re, P, S}$); Manuskript in Bearbeitung.

Methoden zur Synthese von Doppelsalzen, die homoatomare Tetrelement Cluster, E_9 ($E = \text{Si, Ge, Sn}$), und isolierte MO_4 -Tetraeder enthalten, wobei M ein Übergangs- oder Nichtmetall ist, mit Alkalimetallkationen ($A = \text{K, Rb, Cs}$) wurden untersucht. Die erhaltenen Produkte des Typs $A_{8+x}[E_9]_2[MO_4]$ wurden mittels Röntgen-Einkristall- und Röntgen-Pulverdiffraktometrie, thermischer Analyse und Raman-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich dazu wurden die als Edukte eingesetzten A_4E_9 Phasen eingehend untersucht.

Syntheses methods towards double salts containing homoatomic tetrel element clusters, E_9 ($E = \text{Si, Ge, Sn}$), and isolated MO_4 -groups, where M is a transition or a nonmetal element, with alkali metal ions ($A = \text{K, Rb, Cs}$) were investigated. The resulting products of type $A_{8+x}[E_9]_2[MO_4]$ were characterized by single crystal and powder X-ray structure determination, thermal analysis and Raman spectroscopy. In addition the starting material, A_4E_9 phases were deeply investigated as well.