

Quaternäre Oxidhalogenide der Gruppe 15



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät IV – Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von
Patrick Pohla
aus Amberg

Juni 2010

Diese Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner angeleitet.

Einreichung des Promotionsgesuches: Juni 2010

Tag der mündlichen Prüfung: 25.06.2010

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender: Herr Prof. Dr. H. Brunner

1. Gutachter: Herr Prof. Dr. A. Pfitzner

2. Gutachter: Herr Prof. Dr. N. Korber

Weiterer Prüfer: Herr Prof. Dr. F.-M. Matysik

Meinen Eltern gewidmet

„In diesem Haus gehorchen wir den Gesetzen der Thermodynamik!“

Homer J. Simpson

(Die Simpsons, Staffel 6, Episode 21)

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von April 2007 bis Juli 2009 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner durchgeführt.

Diese Arbeit hätte ohne die Unterstützung vieler Leute nicht verwirklicht werden können. Daher möchte ich mich bei Ihnen im folgendem bedanken:

- Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Möglichkeit, diese Arbeit anzufertigen, den Freiraum bei der Ausübung meiner Forschung und das offene Ohr bei Problemen.
- Herrn Dr. Manfred Zabel und Frau Sabine Stempfhuber für das Gewähren von Messzeit am Einkristalldiffraktometer und das mir entgegengebrachte Vertrauen bei der Benutzung des selbigen.
- Frau Dr. Martina Andratschke für die Betreuung des Pulverdiffraktometers.
- Herrn Andreas Rausch für die Durchführung der Lumineszenzmessungen meiner Verbindungen.
- Herrn Stephan Földner für die fruchtbare und unkomplizierte Kooperation auf dem Gebiet der heterogenen Photokatalyse.
- Herrn Dr. Weihrich und Herrn Florian Pielnhöfer für die Unterstützung in theoretischen Fragestellungen.
- Frau Katharina Kaschura für ihre Hilfe bei organisationstechnischen Fragen.
- Herrn Roland Stadler für die unermüdliche Arbeit und die Unterstützung auf dem Gebiet der heterogenen Photokatalyse.
- Frau Maria Eckhardt und Frau Stefanie Stöckl und allen anderen Studenten, die mich in der praktischen Arbeit unterstützt haben.
- Herrn Thomas Rödl und Herrn Florian Truksa für die überragende Laborkameradschaft, die vielen gemeinsamen Unternehmungen und die unzähligen aufschlussreichen Gespräche im Laboralltag.
- Herrn Sven Bauernfeind, Herrn Dominik Frank und Herrn Sebastian Greil für die Erlebnisse während Tagungen, Workshops etc. die den Forschungsalltag etwas „auflockerten“...
- Herrn Dr. Marc Schlosser, der jederzeit ein offenes Ohr für Probleme sämtlicher Art hatte.

- Allen weiteren Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Dr. Arno Pfitzner für die wirklich gute Kameradschaft und das angenehme Arbeitsklima: Dr. Irina Anusca, Frederik Bachhuber, Sharareh Arab-Bagheri, Dr. Thomas Bernert, Dr. Michael Bräu, Johannes Buchner, Stephan Dankesreiter, Stephan Eckl, Anatoli Esch, Wilhelm Haas, Dr. Diana Hoppe, Kurt Lange, Alois Lecker, Dr. Michael Leidl, Iris Luben, Sebastian Maderlehner, Philipp Peter, Anton Pointner, Jan Rothballer, Nadia Rück, Dr. Stefan Seidlmayer, Matthias Übler, Marta Walczak, Karolina Warzycha.
- Herrn Franz Rau, einer Quelle schier unerschöpflichen Wissens was Synthesen und Probenpräparation angeht, für seine hilfreichen Tipps.
- Frau Freya von Krziwanek für das gemeinsame Hochhalten der Standarte von Amberg.
- Allen weiteren technischen Mitarbeiter des Arbeitskreises von Prof. Dr. Arno Pfitzner für die bereitwillige Hilfe bei Problemen, die Vielzahl an Messungen, die in meinem Namen durchgeführt wurden und die schöne Zusammenarbeit während der Praktikumsbetreuung: Manuele Avola, Daniela Garcia, Ulrike Schiessl.
- Herrn Christoph Schwarzmaier für die gute Atmosphäre und den damit verbundenen Spaß beim Durchführen der Experimentalvorlesungen.
- Frau Heike Hack für Ihre uneingeschränkte Unterstützung.

Eidesstattliche Erklärung:

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 Literaturzitats gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Regensburg, Juni 2010

Patrick Pohla

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	- 4 -
2. Experimentelles	- 6 -
2.1 Präparatives	- 6 -
2.1.1 Chemikalienliste	- 6 -
2.1.2 Präparation der Edukte	- 7 -
2.1.3 Darstellung der quaternären Verbindungen	- 7 -
2.1.4 Präparation von Einkristallen	- 8 -
2.2 Charakterisierung	- 8 -
2.2.1 Pulverdiffraktometrie	- 8 -
2.2.2 Einkristallstrukturanalyse	- 9 -
2.2.3 Thermische Analysen	- 9 -
2.2.4 UV/Vis-Spektroskopie	- 10 -
2.2.5 Lumineszenzmessungen	- 10 -
3. $M(II)-Pn(III)-O-X$	- 11 -
4. Die Systeme $Pb(II)-Pn(III)-O-X$ ($Pn = As, Sb, Bi$; $X = Cl, Br, I$)	- 15 -
4.1 Bekannte Verbindungen	- 15 -
4.1.1 Synthese	- 31 -
4.1.2 Optische Eigenschaften	- 33 -
4.2 $Pb_2As_3O_6Br$	- 39 -
4.2.1 Synthese	- 39 -
4.2.2 Einkristallstrukturanalyse	- 39 -
4.3 $Pb_2As_3O_6I$	- 46 -
4.3.1 Synthese	- 46 -
4.3.2 Einkristallstrukturanalyse	- 46 -
4.3.3 Optische Eigenschaften	- 52 -
4.4 $PbSbO_2Br$	- 54 -
4.4.1 Synthese	- 54 -
4.4.2 Einkristallstrukturanalyse	- 54 -
4.4.3 Optische Eigenschaften	- 58 -
4.5 $PbSbO_2I$	- 60 -
4.5.1 Synthese	- 60 -
4.5.2 Einkristallstrukturanalyse	- 60 -
4.5.3 Optische Eigenschaften	- 62 -

4.6. PbBiO ₂ Br.....	- 64 -
4.6.1 Synthese	- 64 -
4.5.2 Einkristallstrukturanalyse.....	- 64 -
4.5.3 Optische Eigenschaften	- 67 -
4.7 Zusammenfassung.....	- 69 -
5. Die Systeme Fe(II)-Pn(III)-O-X (Pn = Sb, Bi; X = Cl, Br, I)	- 71 -
5.1 Fe ₃ Sb ₅ O ₉ I ₃	- 71 -
5.1.1 Synthese	- 71 -
5.1.2 Einkristallstrukturanalyse.....	- 71 -
5.1.2 Optische Eigenschaften	- 77 -
5.2 Fe ₇ Sb ₁₀ O ₁₈ Cl ₈	- 78 -
5.2.1 Synthese	- 78 -
5.2.2 Einkristallstrukturanalyse.....	- 78 -
5.3 Fe ₇ Sb ₁₀ O ₁₈ Br ₈	- 83 -
5.3.1 Synthese	- 83 -
5.3.2 Einkristallstrukturanalyse.....	- 83 -
5.3.3 Optische Eigenschaften	- 87 -
5.4 Fe ₃ Sb ₂ O ₄ Br ₄	- 88 -
5.4.1 Synthese	- 88 -
5.4.2 Einkristallstrukturanalyse.....	- 88 -
5.5 Zusammenfassung.....	- 93 -
6. Die Systeme Mn(II)-Pn(III)-O-X (Pn = Sb, Bi; X = Cl, Br, I)	- 95 -
6.1 Mn ₃ Sb ₅ O ₉ I ₃	- 95 -
6.1.1 Synthese	- 95 -
6.1.2 Einkristallstrukturanalyse.....	- 95 -
6.1.3 Optische Eigenschaften	- 98 -
6.2 Mn ₂ Sb ₃ O ₅ I ₃	- 99 -
6.2.1 Synthese	- 99 -
6.2.2 Einkristallstrukturanalyse.....	- 99 -
6.3 Mn ₃ Sb ₂ O ₄ I ₄	- 104 -
6.3.1 Synthese	- 104 -
6.3.2 Einkristallstrukturanalyse.....	- 104 -
6.4 Mn ₇ Sb ₁₀ O ₁₈ Br ₈	- 107 -
6.4.1 Synthese	- 107 -
6.4.2 Einkristallstrukturanalyse.....	- 107 -

6.5 $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$	- 110 -
6.5.1 Synthese	- 110 -
6.5.2 Einkristallstrukturanalyse.....	- 110 -
6.6 Zusammenfassung.....	- 116 -
7. Photokatalyse.....	- 118 -
7.1 Einleitung	- 118 -
7.2 Modellsystem PbBiO_2Br	- 118 -
7.3 Vergleich der Aktivitäten von PbPnO_2X ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)	- 120 -
8. Zusammenfassung.....	- 123 -
Literaturverzeichnis.....	- 130 -
Anhang	i
A.1. Definitionen.....	i
A.2. Ergänzende Informationen zu Kapitel 2.....	ii
A.3. Ergänzende Informationen zu Kapitel 3.....	iii
A.4. Ergänzende Informationen zu Kapitel 4.....	iv
A.5. Ergänzende Informationen zu Kapitel 5.....	xxiii
A.6. Ergänzende Informationen zu Kapitel 6.....	xxxv
A.7. ergänzende Informationen zu Kapitel 7	xlvi
Abbildungsverzeichnis.....	l
Tabellenverzeichnis.....	lv

1. Einleitung

Das Hauptaugenmerk der anorganischen Festkörperchemie liegt in der Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen. Somit fungiert sie als Bindeglied zwischen Chemie, Physik und Materialwissenschaften. Die kristallographische Strukturaufklärung neuer Verbindungen kann in Verbindung mit physikalischen Untersuchungen zu wichtigen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen führen. Dadurch ist es möglich, gezielt Verbindungen mit gewünschten bzw. postulierten Eigenschaften wie z.B. gute Lichtabsorption, hoher Schmelzpunkt etc. zu synthetisieren. Dabei erfolgt ein nahtloser Übergang von der Grundlagenforschung der anorganischen Festkörperchemie zur Anwendung in der Materialwissenschaft. Somit fungiert sie sowohl als wichtiger Bestandteil der Grundlagenforschung aber auch als Eckpfeiler im Materialdesign. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Aspekte behandelt, zum einen die Synthese und Strukturaufklärung neuer Verbindungen und zum anderen die Charakterisierung derselben mittels optischer Spektroskopie (UV/Vis und Lumineszenz) in Hinblick auf photokatalytische Eigenschaften.

Die Stoffklasse, von der diese Arbeit handelt, die quaternären Oxidhalogenide der Gruppe 15, wurden zum ersten Mal systematisch von Lars Gunnar Sillén untersucht. Er stellte in den vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts eine Systematik zur Einteilung dieser Verbindungen vor, die nach wie vor Bestand hat. Basierend auf der Tatsache, dass die meisten Verbindungen dieser Systeme in Schichtstrukturen kristallisieren, führte er ein System zur Benennung dieser Strukturen auf Grund der Schichtfolge ein [1]. Dabei geht er von tetragonalen Verbindungen aus, in denen sich Metall-Sauerstoff-Schichten und Halogenschichten abwechselnd stapeln. Je nach Anzahl der Halogenschichten benennt man diese Strukturen als X_n -Strukturen, wobei n die Anzahl der Halogenschichten ist, die zwischen den Metall-Sauerstoff-Schichten liegt. Jedoch ist die Systematik innerhalb dieser Verbindungen noch nicht untersucht. Auch stellt sich die Frage ob man diese Systematik der Benennung auch auf niedersymmetrische Schichtverbindungen anwenden kann. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit ist es nun, die vorhandenen Lücken zu füllen und Aussagen über die möglichen Existenzbereiche solcher Verbindungen aufgrund ihrer Zusammensetzung zu treffen.

Der erste kleine Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den bisherigen bekannten Verbindungen dieser Systeme. Kapitel 3 gibt einen kurzen Literaturüberblick und eine Einordnung dieser Verbindungen in ein ternäres Phasendiagramm.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit gliedert sich in vier Kapitel, davon drei strukturelle (Kapitel 4, 5 und 6) und eines mit Bezug auf photokatalytische Anwendung (Kapitel 7).

In Kapitel 4 werden alle bekannten bleihaltigen Verbindungen dieser Systeme detailliert vorgestellt. Zudem werden diese Systeme um fünf neue Verbindungen erweitert. Sämtliche antimon- und bismuthaltigen Verbindungen werden durch optische Methoden charakterisiert.

Kapitel 5 behandelt die analogen Systeme mit Eisen statt Blei. Hier werden die ersten vier Verbindungen dieses Systems vorgestellt, über die in der Literatur bisher nichts bekannt war.

Kapitel 6 behandelt die analogen Systeme mit Mangan statt Eisen. Auch hier waren bis dato keine Verbindungen bekannt. Sie weisen teilweise starke strukturelle Verwandtschaft zu den Eisenverbindungen auf.

In Kapitel 7 werden die Bleiverbindungen aus Kapitel 4 noch einmal aufgegriffen und in Kooperation mit dem Lehrstuhl für Organische Chemie auf ihre Einsatzmöglichkeit als Photokatalysatoren untersucht. Hierbei gelang es eine organische Reaktion selektiv bei Sonnenlicht durchzuführen unter Zuhilfenahme eines quaternären Oxidhalogenids als Photokatalysator.

2. Experimentelles

2.1 Präparatives

2.1.1 Chemikalienliste

Sämtliche präparativen Arbeiten im Rahmen dieser Dissertation wurden mit den Chemikalien durchgeführt, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind.

Tabelle 2.1: Verwendete Chemikalien:

Substanz	Reinheit [%]	Hersteller
AsI ₃	98	ABCR
As ₂ O ₃	99.99	Chempur
BiBr ₃	99	Alfa Aesar
BiCl ₃	99.99	Chempur
BiI ₃	99	Chempur
Bi ₂ O ₃	99.8	Chempur
Fe	99	Riedel-de Haen
Fe ₂ O ₃	99.5	Chempur
I ₂	99.8	Riedel-de Haen
MnO	99	Aldrich
PbBr ₂	98	ABCR
PbO	99.9	Aldrich
Sb	99.999	Chempur
SbBr ₃	99.99	Aldrich
SbCl ₃	99	Chempur
Sb ₂ O ₃	99	Riedel-de Haen

2.1.2 Präparation der Edukte

Für die Synthesen der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen wurden zum Teil Edukte verwendet die auf Grund mangelnder Reinheit direkt hergestellt werden mussten. Die Synthese erfolgte hierbei folgendermaßen.

FeO

FeO wurde direkt aus Fe_2O_3 und Fe im Verhältnis 1:1 durch klassische Festkörpersynthese (diese wird im Kapitel 2.1.3 gesondert beschrieben) dargestellt. Die Edukte wurden mit einer Heizrate von $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $700\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und 10 Tage bei dieser Temperatur getempert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bestand aus einem einphasigen schwarzen Pulver. Die Phasenreinheit konnte durch Pulverdiffraktometrie bestätigt werden. Es wurde folgende kubische Zelle gefunden: $a = 4.309(1)\text{ \AA}$. FeO ist eine nichtstöchiometrische Verbindung. Ihre Zusammensetzung ist streng genommen Fe_{1-x}O [2]. Für die hier synthetisierte Verbindung ergibt sich durch Literaturabgleich sowohl des Pulverdiffraktogramms als auch der verfeinerten Gitterkonstanten eine Zusammensetzung von $\text{Fe}_{0.974}\text{O}$ [3]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Verbindung der Einfachheit halber FeO genannt.

SbI₃

SbI₃ wurde auf nasschemischem Weg aus den Edukten Sb und I₂ erhalten. Diese wurden im Verhältnis 3:2 in Toluol unter Rückfluss bis zum Verschwinden der violetten Farbe erhitzt. Beim langsamen Abkühlen kristallisierte rotes SbI₃ aus [4]. Zum Reinigen wurde das Produkt aus Toluol umkristallisiert.

2.1.3 Darstellung der quaternären Verbindungen

Sämtliche in diese Arbeit diskutierten Verbindungen wurden durch klassische Festkörpersynthese dargestellt. Hierfür wurden die Edukte im gewünschten Verhältnis auf einer Analysenwaage der Firma Kern (0.1 mg Messgenauigkeit) eingewogen. Das Eduktgemisch wurde in einer Achatreibschale homogenisiert und quantitativ in eine

Quarzampulle überführt. Diese wurde anschließend evakuiert und mit einem Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläsebrenner abgeschmolzen. Zum Heizen der Reaktionsmischung wurden Röhrenöfen mit programmierbaren Temperaturreglern ($\pm 1^\circ\text{C}$) verwendet. Die Synthese der Substanzen erfolgte entweder durch Tempern des Reaktionsgemisches kurz unterhalb des Schmelzpunktes der Edukte oder durch Aufschmelzen, anschließendes Homogenisieren und Tempern. Anschließend wurden die Ampullen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt, um ein gleichmäßiges Kristallwachstum zu ermöglichen.

2.1.4 Präparation von Einkristallen

Unter dem Lichtmikroskop wurden geeignete Kristalle vom bulk isoliert und in Schliff fett und Toluol von Pulverrückständen befreit. Anschließend wurden die Kristalle mit Paraloid B72 Acrylharz der Firma Roth auf einem Glasfaden fixiert. Danach wurden auf einer Weissenbergkamera (Fa. Huber) Schwenk- und Schichtaufnahmen dieser Kristalle gemacht. Die Aufnahmen dienten dazu, eventuelle Verwachsungen des Kristalls zu untersuchen und abzuklären.

2.2 Charakterisierung

2.2.1 Pulverdiffraktometrie

Als erste Methode zum Charakterisieren der erhaltenen Produkte wurde standardmäßig die Röntgenpulverdiffraktometrie angewandt. Mikrokristalline Proben wurden mit Baysilone (BAYER) zwischen zwei Mylarfolien fixiert und anschließend auf Flachbettträgern befestigt. Die Messungen wurden an einem Stadi Diffraktometer der Firma STOE durchgeführt. Als Röntgenstrahlung diente Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$), die durch einen Germanium-Einkristall monochromatisiert wurde. Die Betreibung der Geräte erfolgte in Transmissionsgeometrie. Mittels eines ortsempfindlichen Detektors (PSD) wurden die Reflexintensitäten in einem 2θ -Bereich von $8-90^\circ$ während einer variablen Messzeit von 45 Minuten bis hin zu mehreren Stunden bestimmt. Zur Indizierung und anschließender least square Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde das Softwarepaket *WinX^{POW}* verwendet [5].

2.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Geeignete Kristalle wurden auf einem STOE IPDS I vermessen. Als Röntgenquelle wurde $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) verwendet. Diese wurde mit einem Graphitkristall monochromatisiert. Die Aufarbeitung der erhaltenen Daten erfolgte mit dem Softwarepaket *X-Area* der Firma STOE [6]. Numerische Absorptionskorrektur und Optimierung der Kristallform wurden mit den Programmen *X-Red* [7] und *X-Shape* [8] durchgeführt.

Zur Bestimmung der Symmetrie und möglicher Raumgruppen der Verbindungen wurde das Programm *XPrep* verwendet [9].

Die Strukturlösung erfolgte auf Basis direkter Methoden unter Zuhilfenahme der Programme *SHELXS-97* [10], *Sir92* [11], *Sir97* [12] oder *Sir2004* [13]. Das verwendete Programm ist in der kristallographischen Tabelle der jeweiligen Verbindung angegeben. Die Strukturverfeinerung erfolgte standardmäßig mit dem Programm *SHELXL-97* [14]. In einigen Fällen wurden zum Vergleich auch die Programme *JANA2000* [15] und *JANA2006* [16] verwendet. Die Strukturverfeinerung erfolgte gegen F^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Nach erfolgter Strukturverfeinerung wurden alle Strukturen mit dem Programmpaket *PLATON* [17] auf etwaige Fehler untersucht. Die Visualisierung aller in dieser Arbeit diskutierten Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Endeavour [18].

2.2.3 Thermische Analysen

Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften der Verbindungen und zur Bestimmung von Schmelzpunkten und Phasenumwandlungstemperaturen wurden Differential-Thermoanalyse-Messungen (DTA-Messungen) vorgenommen. Die Messungen erfolgten auf einer TMA 92 16.18 (Fa. Setaram). Hierfür wurden mikrokristalline Proben in 10 mm lange und 3 mm dicke evakuierte Ampullen eingeschmolzen. Die Auswertung der erhaltenen Daten erfolgte mit dem Programm SETSOFT 200, Version 1.5.

2.2.4 UV/Vis-Spektroskopie

Für die Messung der UV/Vis-Spektren wurde ein Omega 20 Spektralphotometer der Firma Bruins Instruments verwendet. Remissionsspektren wurden gegen BaSO₄ als Referenz unter Verwendung einer Ulbricht-Kugel aufgenommen. Der detektierte Bereich lag bei 380 – 1100 nm mit einer Auflösung von 1 nm. Die Bedienung des Photometers erfolgte mit dem Programm *OMEGA* [19]. Die erhaltenen Remissionsspektren wurden mittels der Kubelka-Munk-Transformation in Absorptionsspektren transformiert [20].

$$Absorption := R \cdot \frac{\left(\frac{1-R}{100}\right)^2}{200}; R = \text{Remission}$$

Die Berechnung der optischen Bandlücke erfolgte aus dem Schnittpunkt der Geraden der linearen Extrapolation der Absorptionskante und der Grundlinie.

2.2.5 Lumineszenzmessungen

Absorptions- und Anregungsmessungen wurden auf einem steady-state Fluoreszenz Spektrometer (Jobin Yvon Fluorolog 3) bei Temperaturen von 300 K und 100 K durchgeführt.

3. $M(\text{II})\text{-}Pn(\text{III})\text{-O-X}$

Dieses Kapitel umfasst eine Übersicht der bisher veröffentlichten Strukturen in diesen Systemen. Hierbei steht M für ein beliebiges Metall in der Oxidationsstufe +II, Pn für ein Gruppe 15 Element (Arsen, Antimon, Bismut) in der Oxidationsstufe +III und X für ein Halogen (Chlor, Brom, Iod). Die Phosphor- und Fluorverbindungen werden in dieser Auflistung außer Acht gelassen, da sich ihre Chemie von den hier diskutierten Verbindungen grundlegend unterscheidet, sowohl in den Eigenschaften als auch in den Strukturen. Sämtliche Bleiverbindungen, die in diesem Abschnitt genannt sind, werden im nächsten Kapitel noch genauer behandelt.

Im System $M(\text{II})\text{-As}(\text{III})\text{-O-X}$ sind bisher nur fünf Verbindungen in der Literatur strukturell beschrieben worden, eine Quecksilber- und vier Bleiverbindungen. Tabelle 3.1 fasst diese fünf Verbindungen zusammen.

Tabelle 3.1: Verbindungen im System $M(\text{II})\text{-As}(\text{III})\text{-O-X}$.

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	ICSD-Nummer	Literatur	Probe	Jahr
$\text{Hg}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$	orthorhombisch	$P2_13$	92963	[21]	Einkristall	2000
PbAsO_2Cl	orthorhombisch	$P2_12_12_1$	66246	[22]	Einkristall	1988
$\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$	orthorhombisch	$Pmcn$	66247	[22]	Einkristall	1988
$\text{Pb}_5\text{As}_3\text{O}_9\text{Cl}$	hexagonal	$P6_3/m$	158900	[23]	Einkristall	2008
$\text{Pb}_8\text{As}_4\text{O}_{11}\text{Cl}_6$	monoklin	$P2_1/c$	40343	[24]	Einkristall	1977

In diesem System ist bisher keine Brom- oder Iodverbindung bekannt. Geht man bei den Pnicogenen weiter zum Antimon, so sind in diesem System bisher lediglich drei Verbindungen beschrieben. Dies sind zum einen das Mineral *Nadorit* PbSbO_2Cl und zum anderen die synthetischen Verbindungen BaSbO_2Cl und $\text{CoSb}_2\text{O}_3\text{Br}_2$. Tabelle 3.2 fasst die Daten zu diesen Verbindungen kurz zusammen.

Tabelle 3.2: Verbindungen im System $M(\text{II})\text{-Sb(III)-O-X}$.

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	ICSD- Nummer	Literatur	Probe	Jahr
PbSbO_2Cl	orthorhombisch	$Cmcm$	86229	[25]	Einkristall	1973
$\text{CoSb}_2\text{O}_3\text{Br}_2$	triklin	$P\bar{1}$	418858	[26]	Einkristall	2008
BaSbO_2Cl	orthorhombisch	$Cmcm$	200962	[27]	Einkristall	1980
$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	orthorhombisch	$Pnma$	-	[28]	Einkristall	2009

Die weit meisten Verbindungen konnten bisher im System $M(\text{II})\text{-Bi(III)-O-X}$ dargestellt werden. Hier existieren bereits 14 Chlor-, 9 Brom- und 7 Iodverbindungen. Der Großteil dieser Verbindungen besitzt tetragonale Symmetrie. Tabelle 3.3 gibt eine Übersicht über sämtliche Verbindungen dieses Systems. Hierbei fällt auf dass die Lücken in manchen Systemen wie z.B. Cd-Bi-O-X erst in diesem Jahrtausend geschlossen werden konnten [33], [41], obwohl der erste Vertreter dieser Klasse, CdBiO_2Br , bereits 1939 charakterisiert werden konnte [39].

Tabelle 3.3: Verbindungen im System $M(\text{II})\text{-Bi(III)-O-X}$.

Verbindung	Kristallsystem	Raumgruppe	ICSD- Nummer	Literatur	Probe	Jahr
$\text{BaBi}_4\text{O}_6\text{Cl}_2$	tetragonal	$I4/mmm$	63365	[29]	Einkristall	1994
$\text{Ba}_3\text{BiO}_3\text{Cl}_3$	orthorhombisch	$Pnma$	69618	[30]	Einkristall	1990
CaBiO_2Cl	monoklin	$P2_1/m$	84635	[31]	Pulver	1997
$\text{Ca}_{0.8}\text{Bi}_{3.8}\text{O}_4\text{Cl}_5$	tetragonal	$I4/mmm$	27572	[32]	Einkristall	1941
$\text{Ca}_{1.25}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_2\text{Cl}_3$	tetragonal	$I4/mmm$	27571	[32]	Einkristall	1941
CdBiO_2Cl	monoklin	$P2_1/m$	280770	[33]	Pulver	2001
$\text{Cd}_{0.5}\text{Bi}_4\text{O}_4\text{Cl}_5$	tetragonal	$I4/mmm$	27577	[34]	Pulver	1941
$\text{Cd}_{0.5}\text{Bi}_6\text{O}_6\text{Cl}_7$	tetragonal	$I4/mmm$	27579	[34]	Pulver	1941
$\text{Cd}_{1.25}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_2\text{Cl}_3$	tetragonal	$I4/mmm$	76962	[32]	Einkristall	1941
$\text{Cd}_{1.4}\text{Bi}_{1.4}\text{O}_2\text{Cl}_3$	tetragonal	$I4/mmm$	27575	[34]	Pulver	1941
PbBiO_2Cl	orthorhombisch	$Bmmb$	31861	[35]	Einkristall	1960
SrBiO_2Cl	orthorhombisch	$Cmcm$	84636	[31]	Pulver	1997
$\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_3$	tetragonal	$I4/mmm$	25608	[36]	Pulver	1941
$\text{Sr}_3\text{BiO}_3\text{Cl}_3$	tetragonal	$I4/mmm$	25608	[37]	Pulver	1941
BaBiO_2Br	tetragonal	$I4/mmm$	30314	[38]	Pulver	1941
$\text{BaBi}_4\text{O}_6\text{Br}_2$	tetragonal	$I4/mmm$	63366	[29]	Einkristall	1987
$\text{CaBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$	tetragonal	$P4/nmm$	27573	[32]	Einkristall	1941
CdBiO_2Br	tetragonal	$I4/mmm$	25672	[39]	Pulver	1939
$\text{Cd}_{0.5}\text{Bi}_4\text{O}_4\text{Br}_5$	tetragonal	$I4/mmm$	27578	[34]	Pulver	1941
$\text{Cd}_{1.025}\text{Bi}_{1.65}\text{O}_2\text{Br}_3$	tetragonal	$I4/mmm$	27576	[34]	Pulver	1941
SrBiO_2Br	orthorhombisch	$Cmcm$	97509	[40]	Pulver	2003
$\text{SrBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$	tetragonal	$P4/nmm$	25607	[36]	Pulver	1941
$\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{Br}_3$	tetragonal	$I4/mmm$	25609	[36]	Pulver	1941
BaBiO_2I	orthorhombisch	$Cmcm$	97511	[40]	Pulver	2003
CaBiO_2I	tetragonal	$I4/mmm$	97580	[40]	Pulver	2003
CdBiO_2I	tetragonal	$I4/mmm$	98749	[41]	Pulver	2002
$\text{Cd}_{0.6}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_2\text{I}_{1.7}$	tetragonal	$P4/nmm$	98748	[41]	Pulver	2002
PbBiO_2I	tetragonal	$I4/mmm$	61418	[42]	Einkristall	1985
SrBiO_2I	orthorhombisch	$Cmcm$	97510	[40]	Pulver	2003
$\text{SrBi}_3\text{O}_4\text{I}_3$	tetragonal	$I4/mmm$	76963	[43]	Pulver	1942

Ausgehend von den drei Edukten MO , Pn_2O_3 und PnX_3 stellen all diese eben genannten Verbindungen Punkte in einem ternären Phasendiagramm dieser drei Edukte dar. Die hierfür geltenden Reaktionsgleichungen sind im Anhang in Tabelle A.1 dargestellt. Wenn man nun dieses Phasendiagramm betrachtet, sieht man dass der Anteil des Metalloxids in den Verbindungen von 10 bis 80 % reichen kann, wohingegen der Anteil des Pnicogenoxids und des Pnicogenhalogenids in den bisherigen Verbindungen maximal 50 % erreicht. Das ternäre Phasendiagramm dieser Stoffklasse ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

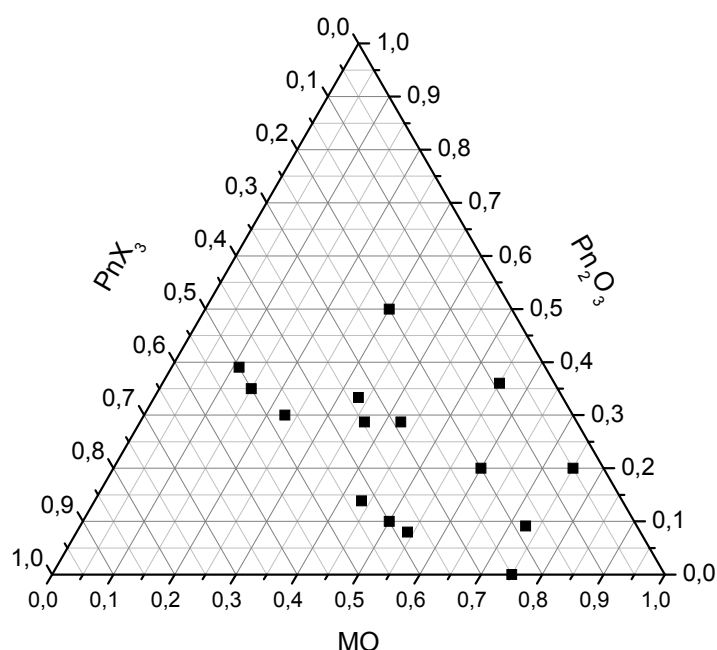


Abbildung 3.1: Ternäres Phasendiagramm MO - Pn_2O_3 - PnX_3 . Die Punkte entsprechen den Zusammensetzungen der in den Tabellen 2, 3 und 4 aufgelisteten Verbindungen. Der MO -Anteil besitzt den größten Variationsbereich, wohingegen der Anteil an Pn_2O_3 und PnX_3 maximal 50 % beträgt.

Sämtliche Strukturen in diesen Systemen scheinen in ihrem Aufbau durch ein Metall-Sauerstoffnetzwerk dominiert zu werden. Der Halogenanteil ist überall am geringsten.

4. Die Systeme Pb(II)-Pn(III)-O-X (Pn = As, Sb, Bi; X = Cl, Br, I)

4.1 Bekannte Verbindungen

In diesem System waren bis zu Beginn dieser Arbeit acht Verbindungen bekannt, davon eine im System Pb-Sb-O-X, zwei im System Pb-Bi-O-X und fünf im System Pb-As-O-X. Der Einfachheit halber sollen zuerst die antimon- bzw. bismuthaltigen Verbindungen vorgestellt werden und anschließend die arsenhaltigen, da diese strukturell komplexer aufgebaut sind.

Im System Pb-Sb/Bi-O-X sind bisher zwei Mineralien und eine synthetische Verbindung bekannt. Die beiden älteren Vertreter dieser Gruppe sind die Mineralien *Nadorit* (PbSbO_2Cl) und *Perit* (PbBiO_2Cl). *Nadorit* wurde zum ersten Mal 1941 beschrieben [44]. Es kommt unter anderem in Schweden, Bulgarien [45], Turkmenistan [46] und Cornwall [47] vor.

PbSbO_2Cl kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmcm* (Nr. 63) mit den Gitterkonstanten $a = 5.603(5) \text{ \AA}$, $b = 12.245(8) \text{ \AA}$, $c = 5.448(7) \text{ \AA}$ und $Z = 4$. [25]. Es besteht aus zwei Schichten, einer Metall-Sauerstoffschicht $[\text{PbSbO}_2]^+$ und einer Halogenschicht Cl^- . Die Struktur von *Nadorit* ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

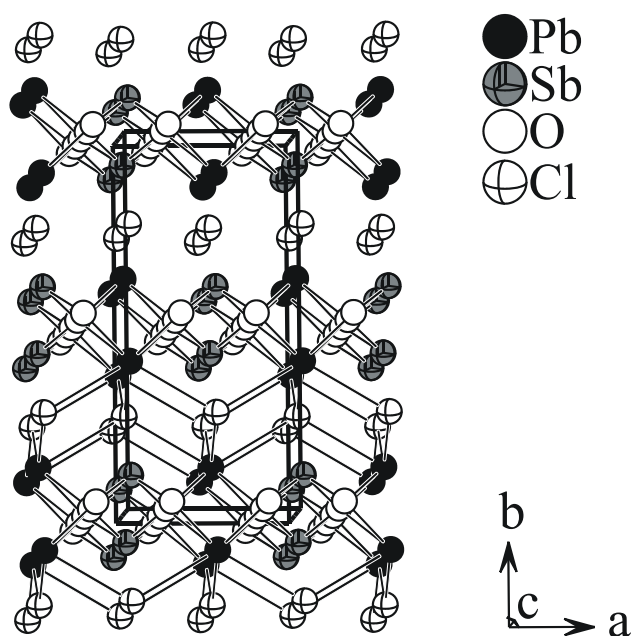


Abbildung 4.1: Struktur von PbSbO_2Cl [25]. Zur besseren Verdeutlichung der Schichten sind die Pb-Cl-Bindungen im oberen Teil der Elementarzelle nicht eingezeichnet.

Innerhalb der Schichten ist jedes Antimon an vier Sauerstoffatome gebunden und bildet mit ihnen SbO_4 -Pyramiden. Die SbO_4 -Pyramiden sind über zwei Kanten entlang $[001]$ verknüpft und bilden so einen Strang ${}^1_2[\text{SbO}_2]^-$. Die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

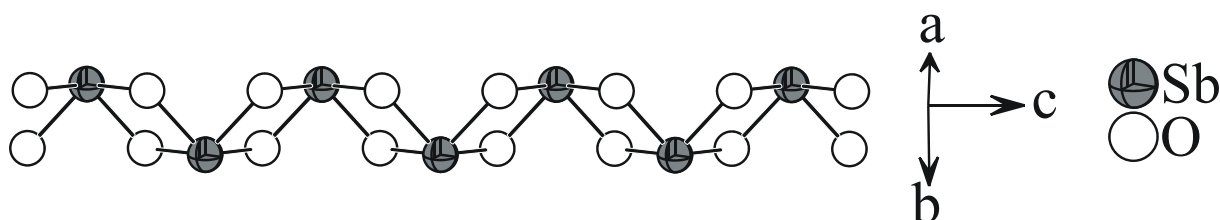


Abbildung 4.2: Sb-O-Teilstruktur ${}^1_2[\text{SbO}_2]^-$ in Nadorit mit $d(\text{Sb-O}) = 2.073(3) \text{ \AA}$.

Jedes Pb-Atom ist ebenfalls an vier Sauerstoffatome gebunden, wird aber zudem noch von vier Chloratomen koordiniert. Wenn man nur die Blei-Sauerstoff-Teilstruktur betrachtet, erhält man ebenfalls Stränge aus kantenverknüpften PbO_4 -Pyramiden entlang $[001]$. Nimmt man die Halogenatome mit ins Koordinationsschema, so erhält man für Blei ein verzerrtes quadratisches Antiprisma. Abbildung 4.3 zeigt die Blei-Sauerstoff-Chlor-Teilstruktur in Nadorit.

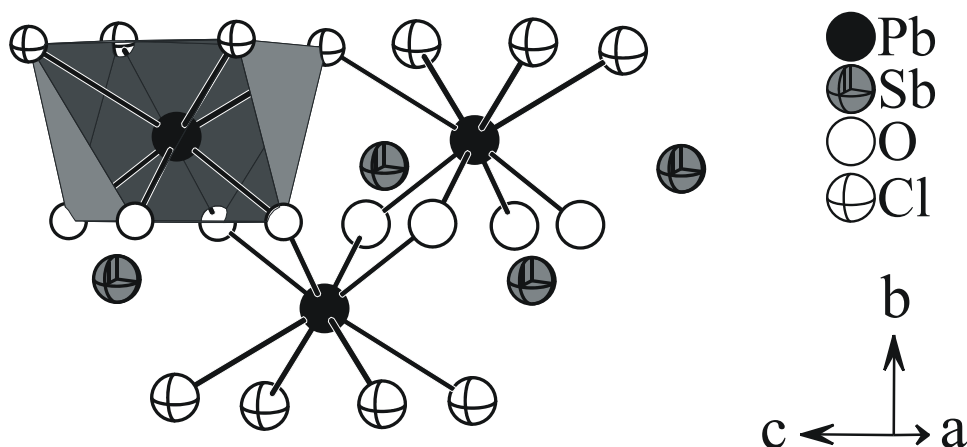


Abbildung 4.3: Blei-Sauerstoff-Chlor-Teilstruktur in PbSbO_2Cl mit $d(\text{Pb-O}) = 2.542 \text{ \AA}$ und $d(\text{Pb-Cl}) = 3.137(6) \text{ \AA}$.

Der kürzeste Abstand der Metall-Sauerstoff-Schicht von der Halogenschicht besteht zwischen einem Bleiatom und einem Chloratom und ist mit 3.137\AA nur 1.7% länger als der Abstand $d(\text{Pb-Cl})$ in PbCl_2 [48].

PbSbO_2Cl konnte 1970 zum ersten Mal synthetisch dargestellt werden, jedoch wurde es damals nur als Pulver erhalten und so erfolgte eine Charakterisierung ausschließlich aus röntgenographischen Pulverdaten [49]. Erst vor einigen Jahren gelang die erfolgreiche Synthese und Strukturlösung von PbSbO_2Cl aus Einkristalldaten [50]. Hierbei wurde die Kristallstruktur bestätigt.

Das erste der beiden bismuthaltigen quaternären Oxidhalogenide des Bleis, das Mineral *Perit*, wurde zum ersten Mal 1960 in Schweden gefunden. Es kristallisiert ebenfalls orthorhombisch in der Raumgruppe *Bmmb* (Nr. 63) mit den Gitterkonstanten $a = 5.593(2)\text{\AA}$, $b = 5.558(2)\text{\AA}$, $c = 12.428(8)\text{\AA}$ und $Z = 4$ [35]. Die Verbindung ist isotyp zu Nadorit. Der kürzeste Abstand zweier benachbarter Schichten liegt ebenfalls zwischen einem Blei- und einem Chloratom vor. Dieser ist mit 3.253\AA um 5.4% länger als der Abstand $d(\text{Pb-Cl})$ in PbCl_2 [48]. In den siebziger Jahren wurde in Australien *Perit* mit tetragonaler Symmetrie (Pulverdiffraktometrie) gefunden [51]. Die im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Synthesen und Charakterisierungen von PbBiO_2Cl führten auch alle zu einem tetragonalen Produkt. Der Sachverhalt, dass synthetisches PbBiO_2Cl ausschließlich tetragonal kristallisiert, wurde bereits von weiteren Gruppen postuliert [42], [49].

Die zweite bismuthaltige Verbindung dieser Stoffklasse ist PbBiO_2I , welches im Jahr 1985 von der Gruppe um Ketterer erfolgreich synthetisiert und durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurde [42]. Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe *I4/mmm* (Nr. 139) mit den Gitterkonstanten $a = 4.0533(4)\text{\AA}$, $c = 13.520(5)\text{\AA}$ und $Z = 4$ in einem *anti*- ThCr_2Si_2 -Strukturtyp. Sie ist isotyp zu $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ [52], einer Reihe von Verbindungen der Zusammensetzung $(M, \text{Bi})_2\text{O}_2\text{X}$ ($M = \text{Alkalimetall}$, $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) [39] und $M\text{PbF}_2\text{X}$ ($M = \text{Li, Na, K}$) [53]. Sie besitzt eine Schichtstruktur ähnlich den beiden Mineralien *Nadorit* und *Perit*, jedoch existiert hier eine statistische Fehlordnung der beiden Metallatome auf einer Lage zu je 50 %. Somit ergibt sich für beide Metallatome als Koordinationspolyeder ein quadratisches Antiprisma mit vier Sauerstoffatomen und vier Iodatomen. Ein weiterer Unterschied ist der Abstand der Metall-Sauerstoff-Schicht von der Halogenschicht. Dieser ist hier mit $3.610(1)\text{\AA}$ um 12 % länger als in PbI_2 (3.227\AA) [54]. Im Vergleich mit BiI_3 (3.121\AA) [55] ist diese Abweichung noch größer. Die Struktur von PbBiO_2I ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

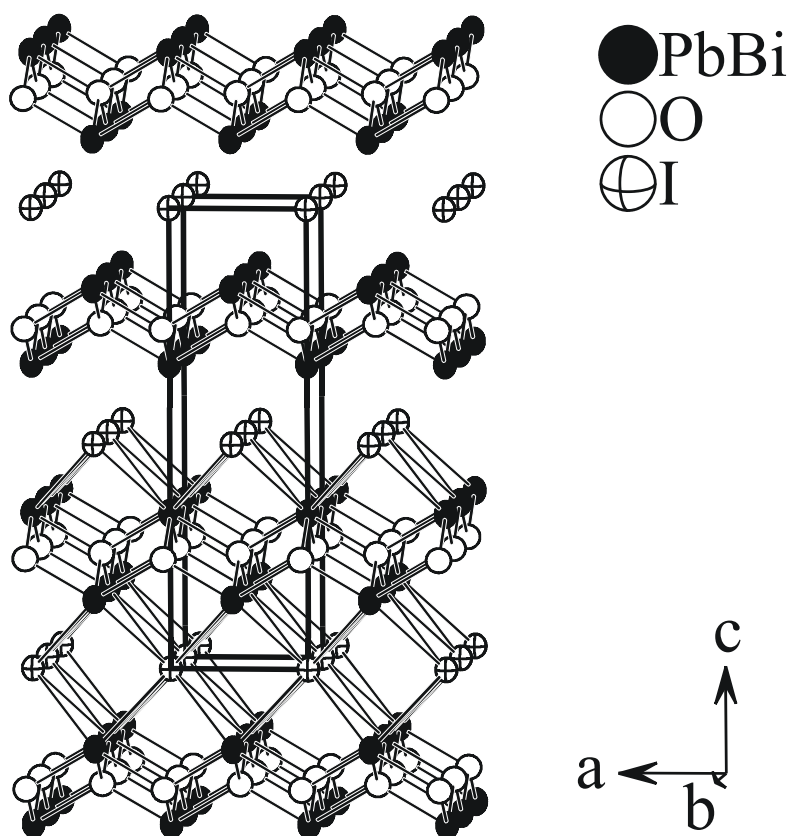


Abbildung 4.4: Schichtstruktur von PbBiO_2I . Zur besseren Verdeutlichung der Schichten sind die Pb/Bi-I-Bindungen im oberen Teil der Elementarzelle nicht eingezeichnet.

Die größte Gruppe an bekannten Verbindungen dieser Stoffklasse existiert im System Pb(II)-As(III)-O-X. Hierzu gehören die drei Mineralien *Finnemanit* ($\text{Pb}_5\text{As}_3\text{O}_9\text{Cl}$), *Gebhardt* ($\text{Pb}_8\text{As}_4\text{O}_{11}\text{Cl}_6$) und *Ecdemit* ($\text{Pb}_6\text{As}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$), sowie die beiden synthetisch hergestellten Verbindungen PbAsO_2Cl und $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$. Einige dieser Verbindungen weisen strukturelle Verwandtschaft zu den später diskutierten neuen Verbindungen auf, vor allem in der Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur.

Finnemanit ($\text{Pb}_5\text{As}_3\text{O}_9\text{Cl}$) kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$ (Nr. 167) mit den Gitterkonstanten $a = 10.322(7) \text{ \AA}$, $c = 7.055(6) \text{ \AA}$ und $Z = 2$ [23]. Die Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur besteht aus isolierten AsO_3 -Pyramiden. Für Blei beobachtet man zwei verschiedene Koordinationen. Pb1 wird von sechs Sauerstoffatomen koordiniert, wobei zwei dieser Polyeder über eine gemeinsame Dreiecksfläche zu einem Pb_2O_9 -Dimer verknüpft sind.

Pb2 wird von fünf Sauerstoffatomen und zwei Chloratomen zu einem PbO_5Cl_2 -Polyeder koordiniert. Dieses hat die Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas. Die Prismen sind über fünf Kanten mit fünf identischen Polyedern verknüpft. Die Koordinationen der Metallatome sind in Abbildung 4.5 wiedergegeben.

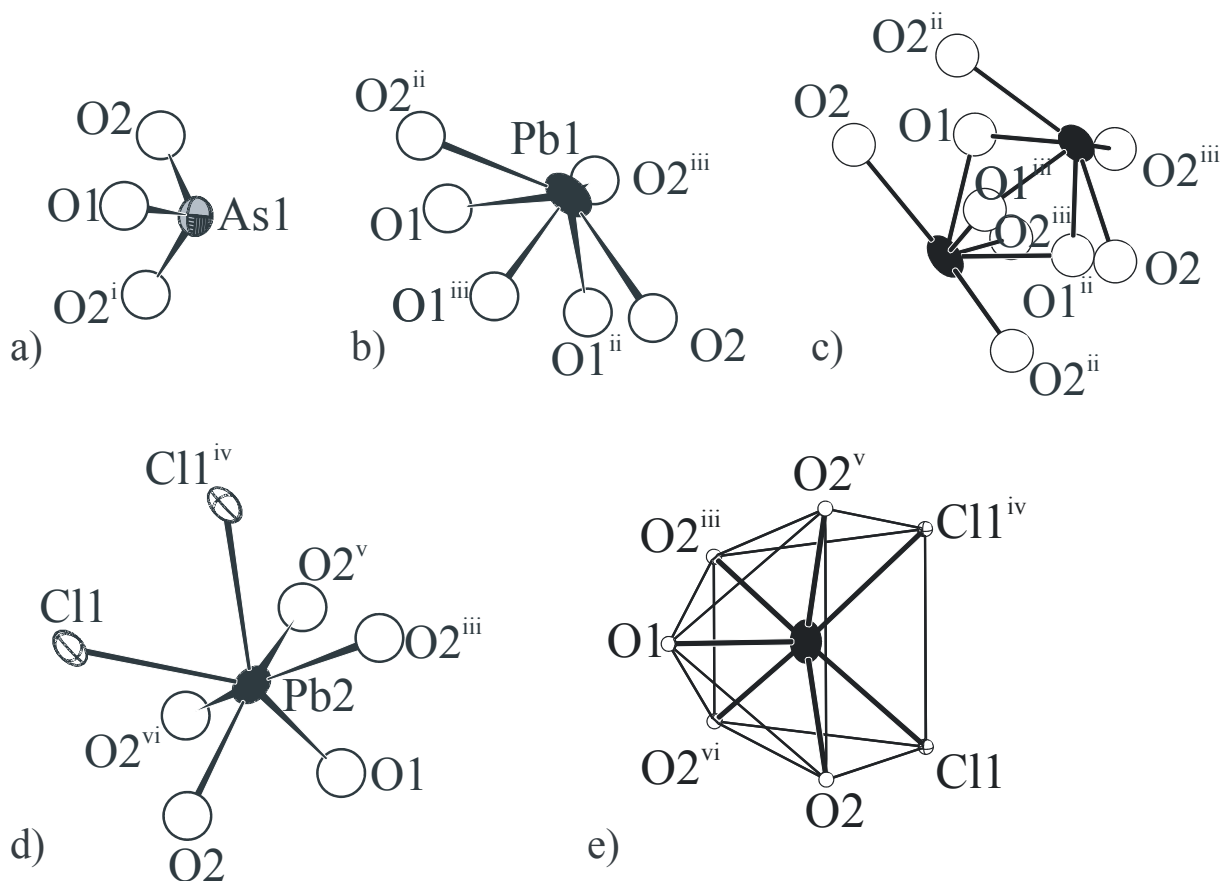


Abbildung 4.5: Koordination der Metalle in $\text{Pb}_5\text{As}_3\text{O}_9\text{Cl}$. a) Koordination des Arsenatoms As1. Abstände in Å: $d(\text{As1-O1}) = 1.85(4)$, $d(\text{As1-O2}) = 1.74(3)$, $d(\text{As1-O2}^i) = 1.74(3)$; b) Koordination des Bleiatoms Pb1. Abstände in Å: $d(\text{Pb1-O1}) = 2.388(8)$, $d(\text{Pb1-O1}^{ii}) = 2.388(8)$, $d(\text{Pb1-O1}^{iii}) = 2.39(4)$, $d(\text{Pb1-O2}) = 2.87(3)$, $d(\text{Pb1-O2}^{ii}) = 2.87(2)$, $d(\text{Pb1-O2}^{iii}) = 2.87(2)$; c) Dimer Pb_2O_9 der Polyeder des Pb1-Atoms; d) Koordination des Bleiatoms Pb2. Abstände in Å: $d(\text{Pb2-O1}) = 2.42(4)$, $d(\text{Pb2-O2}) = 2.54(3)$, $d(\text{Pb2-O2}^{iii}) = 2.54(3)$, $d(\text{Pb2-O2}^v) = 2.59(3)$, $d(\text{Pb2-O2}^{vi}) = 2.59(3)$, $d(\text{Pb2-Cl1}) = 3.112(3)$, $d(\text{Pb2-Cl1}^{iv}) = 3.112(3)$; e) Koordinationspolyeder um Pb2. i = x, y, 0.5-z; ii = 1-x, x-y, z; iii = 1-x+y, 1-x, z; iv = 1+x, 1+y, z; v = 1-x, 1-y, -z; vi = 1-x, 1-y, 0.5+z [23].

Durch die Verknüpfung der Prismen um Pb2 untereinander bildet sich ein Strang mit sternförmigem Querschnitt aus. Dieser verläuft in [001] entlang der Ecken der Elementarzelle. Die Struktur von $\text{Pb}_5\text{As}_3\text{O}_9\text{Cl}$ mit einem angedeuteten Strang aus Polyedern um die Pb2-Atome ist in Abbildung 4.6 gezeigt.

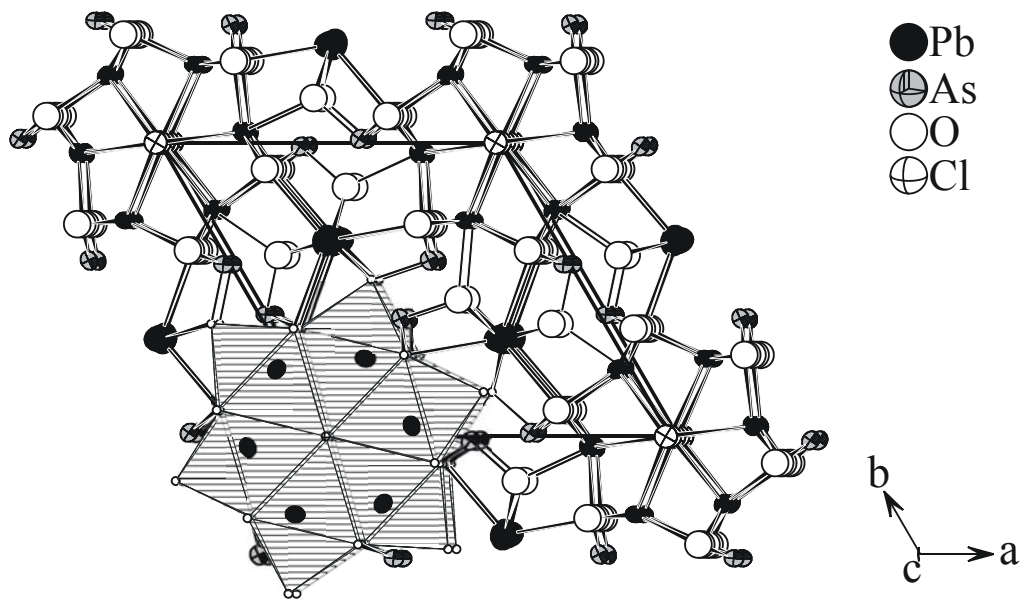


Abbildung 4.6: Struktur von $\text{Pb}_5\text{As}_3\text{O}_9\text{Cl}$. Die schraffierten überkappten trigonalen Prismen um Pb2 bilden einen Strang mit sternförmigem Querschnitt entlang [001].

Gebhardt ($\text{Pb}_8\text{As}_4\text{O}_{11}\text{Cl}_6$) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) mit den Gitterkonstanten $a = 6.724(6) \text{ \AA}$, $b = 11.20(1) \text{ \AA}$, $c = 34.19(4) \text{ \AA}$, $\beta = 85.2(1)^\circ$ und $Z = 4$ [24]. Jedes der vier kristallographisch unterschiedlichen Arsenatome bildet mit drei Sauerstoffatomen AsO_3 -Pyramiden. Je zwei dieser Pyramiden sind über eine Ecke zu einem As_2O_5 -Dimer verknüpft (As1 und As4 bzw. As2 und As3). Die Koordination der Arsenatome ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

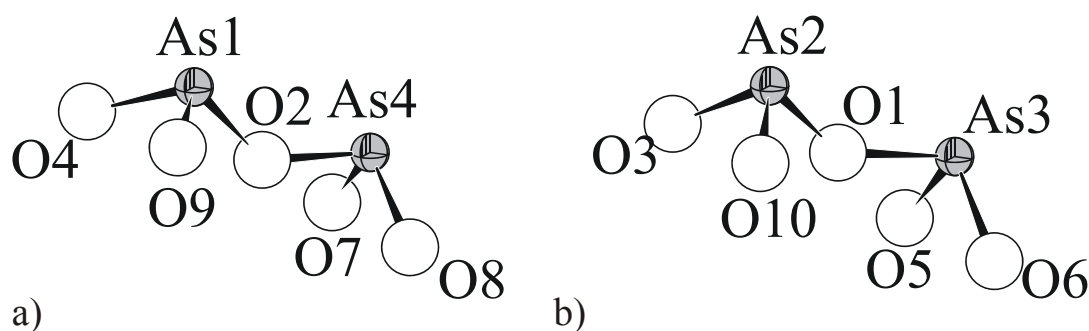


Abbildung 4.7: Koordination von Arsen in $\text{Pb}_8\text{As}_4\text{O}_{11}\text{Cl}_6$. a) Koordination der Arsenatome As1 und As4. Abstände in \AA : $d(\text{As1-O2}) = 1.89(5)$, $d(\text{As1-O4}) = 1.76(4)$, $d(\text{As1-O9}) = 1.82(4)$, $d(\text{As4-O2}) = 1.63(7)$, $d(\text{As4-O7}) = 1.80(4)$, $d(\text{As4-O8}) = 1.67(2)$; b) Koordination der Arsenatome As2 und As3. Abstände in \AA : $d(\text{As2-O1}) = 1.69(4)$, $d(\text{As2-O3}) = 1.76(2)$, $d(\text{As2-O10}) = 1.76(3)$, $d(\text{As3-O1}) = 1.89(6)$, $d(\text{As3-O5}) = 1.87(4)$, $d(\text{As3-O6}) = 1.76(2)$ [24].

Für Blei unterscheidet man acht unterschiedliche Lagen. Drei davon (Pb1, Pb3, Pb4) werden von je vier Sauerstoffatomen und zwei Chloratomen koordiniert. Pb2 bildet mit vier Sauerstoffatomen und vier Chloratomen ein quadratisches Antiprisma. Pb6 wird von drei Sauerstoffatomen und drei Chloratomen koordiniert, wohingegen Pb5, Pb7 und Pb8 von vier Sauerstoffatomen und drei Chloratomen koordiniert werden. Die Koordinationen der einzelnen Bleiatome sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

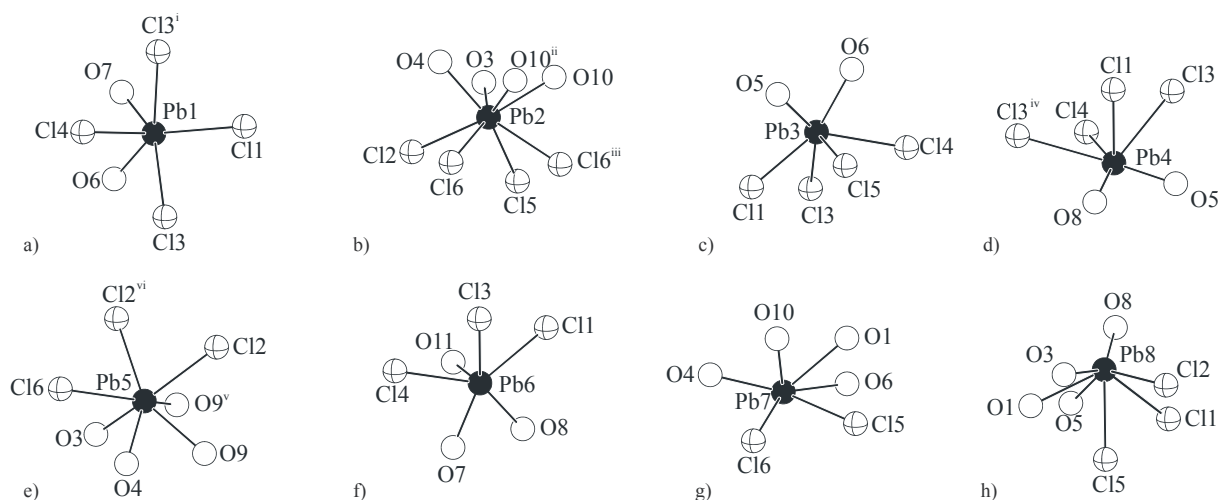


Abbildung 4.8: Koordination von Blei in $\text{Pb}_8\text{As}_4\text{O}_{11}\text{Cl}_6$. a) Koordination des Bleiatoms Pb1. Abstände in Å: $d(\text{Pb1-O6}) = 2.38(5)$, $d(\text{Pb1-O7}) = 2.24(6)$, $d(\text{Pb1-Cl1}) = 3.49(4)$, $d(\text{Pb1-Cl3}) = 3.49(5)$, $d(\text{Pb1-Cl3}^{\text{i}}) = 3.25(5)$; b) Koordination des Bleiatoms Pb2. Abstände in Å: $d(\text{Pb2-O3}) = 2.57(9)$, $d(\text{Pb2-O4}) = 2.53(6)$, $d(\text{Pb2-O10}) = 2.78(7)$, $d(\text{Pb2-O10}^{\text{ii}}) = 2.31(3)$, $d(\text{Pb2-Cl2}) = 3.17(3)$, $d(\text{Pb2-Cl5}) = 3.21(3)$, $d(\text{Pb2-Cl6}) = 3.3(2)$, $d(\text{Pb2-Cl6}^{\text{iii}}) = 3.09(3)$; c) Koordination des Bleiatoms Pb3. Abstände in Å: $d(\text{Pb3-O5}) = 2.34(5)$, $d(\text{Pb3-O6}) = 2.67(7)$, $d(\text{Pb3-Cl1}) = 2.96(2)$, $d(\text{Pb3-Cl3}) = 3.2(1)$, $d(\text{Pb3-Cl4}) = 3.17(1)$, $d(\text{Pb3-Cl5}) = 2.99(7)$; d) Koordination des Bleiatoms Pb4. Abstände in Å: $d(\text{Pb4-O5}) = 2.40(6)$, $d(\text{Pb4-O8}) = 2.42(6)$, $d(\text{Pb4-Cl1}) = 3.3(1)$, $d(\text{Pb4-Cl3}) = 3.34(5)$, $d(\text{Pb4-Cl3}^{\text{iv}}) = 3.39(5)$, $d(\text{Pb4-Cl4}) = 3.37(6)$; e) Koordination des Bleiatoms Pb5. Abstände in Å: $d(\text{Pb5-O3}) = 2.52(5)$, $d(\text{Pb5-O4}) = 2.56(9)$, $d(\text{Pb5-O9}) = 2.73(7)$, $d(\text{Pb5-O9}^{\text{v}}) = 2.08(3)$, $d(\text{Pb5-Cl2}) = 3.07(3)$, $d(\text{Pb5-Cl2}^{\text{vi}}) = 3.2(1)$, $d(\text{Pb5-Cl6}) = 3.28(3)$; f) Koordination des Bleiatoms Pb6. Abstände in Å: $d(\text{Pb6-O7}) = 2.44(5)$, $d(\text{Pb6-O8}) = 2.76(8)$, $d(\text{Pb6-O11}) = 2.73(6)$, $d(\text{Pb6-Cl1}) = 3.14(2)$, $d(\text{Pb6-Cl3}) = 3.1(1)$, $d(\text{Pb6-Cl4}) = 2.97(2)$; g) Koordination des Bleiatoms Pb7. Abstände in Å: $d(\text{Pb7-O1}) = 2.872(9)$, $d(\text{Pb7-O4}) = 2.57(3)$, $d(\text{Pb7-O6}) = 2.72(8)$, $d(\text{Pb7-O10}) = 2.51(6)$, $d(\text{Pb7-Cl5}) = 3.15(2)$, $d(\text{Pb7-Cl6}) = 3.1(2)$; h) Koordination des Bleiatoms Pb8. Abstände in Å: $d(\text{Pb8-O1}) = 2.777(4)$, $d(\text{Pb8-O3}) = 2.46(5)$, $d(\text{Pb8-O5}) = 2.69(7)$, $d(\text{Pb8-O8}) = 2.77(7)$, $d(\text{Pb8-Cl1}) = 3.5(2)$, $d(\text{Pb8-Cl2}) = 3.3(2)$, $d(\text{Pb8-Cl5}) = 3.079(3)$; i = $1-x, 0.5+y, 0.5-z$; ii = $x, y-1, z$; iii = $x, 0.5-y, 0.5+z$; iv = $1-x, 1-y, 1-z$; v = $x, 0.5-y, 0.5+z$; vi = $x, y, z+1$ [24].

Durch die Verknüpfung der Polyeder um die Bleiatome untereinander wird die Struktur ausgebildet. Diese ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

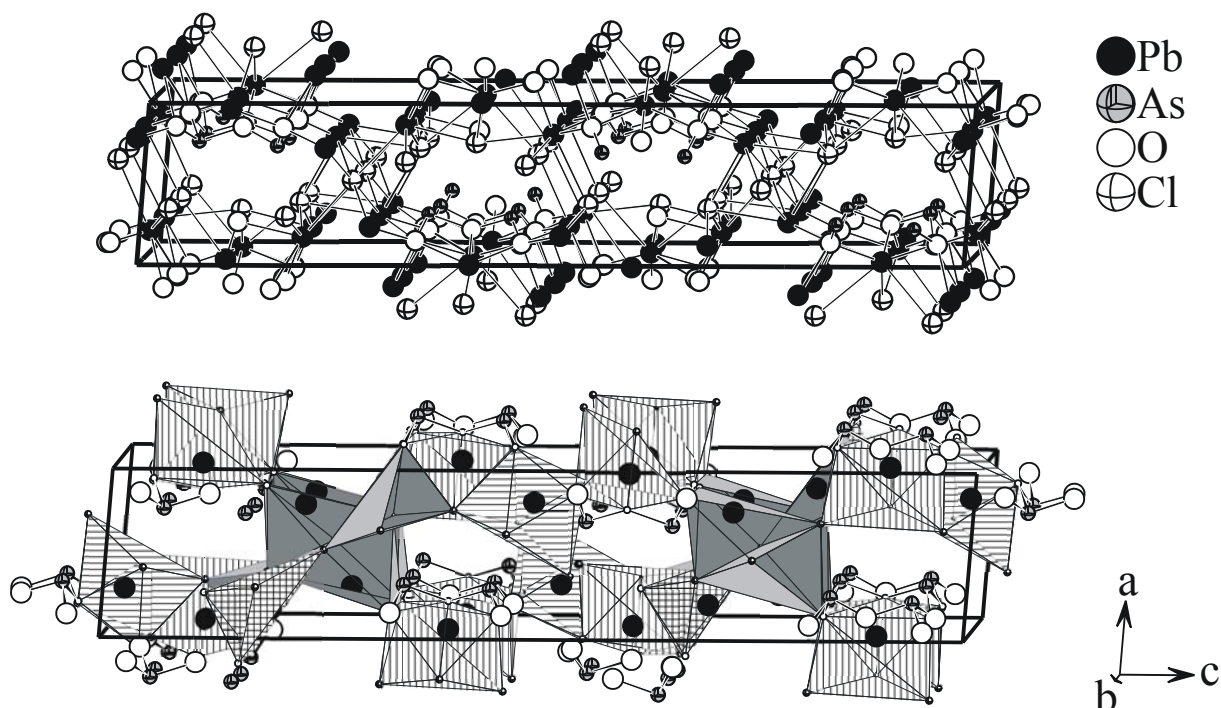


Abbildung 4.9: oben: Struktur von *Gebhardt*; unten: Struktur von *Gebhardt*, aufgebaut aus grauen PbO_2Cl_4 -Polyedern (Pb1, Pb3, Pb4), quergestreiften PbO_4Cl_4 -Polyedern (Pb2, Pb5), längsgestreiften PbO_4Cl_2 -Polyedern (Pb7, Pb8) und karierten PbO_3Cl_3 -Polyedern (Pb6).

Für *Ecdemit* ($\text{Pb}_6\text{As}_2\text{O}_7\text{Cl}_4$) ist bisher noch keine Kristallstruktur bestimmt worden. Die bisherigen Literaturdaten weisen auf eine tetragonale Symmetrie mit den Gitterkonstanten $a = 10.8 \text{ \AA}$ und $c = 25.6 \text{ \AA}$ hin [56].

Die erste der beiden synthetischen Verbindungen ist PbAsO_2Cl . Sie kristallisiert orthorhombisch in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19) mit den Gitterkonstanten $a = 6.933(1) \text{ \AA}$, $b = 9.923(2) \text{ \AA}$, $c = 11.374(2) \text{ \AA}$ und $Z = 8$ [22]. Die Verbindung bildet $^\infty[\text{AsO}_2]^-$ -Ketten parallel zu $[100]$ aus. In diesen Ketten sind AsO_3 -Pyramiden über je zwei Ecken verknüpft und bilden so das Strukturmotiv einer Schraube wie in Abbildung 4.10 zu sehen ist.

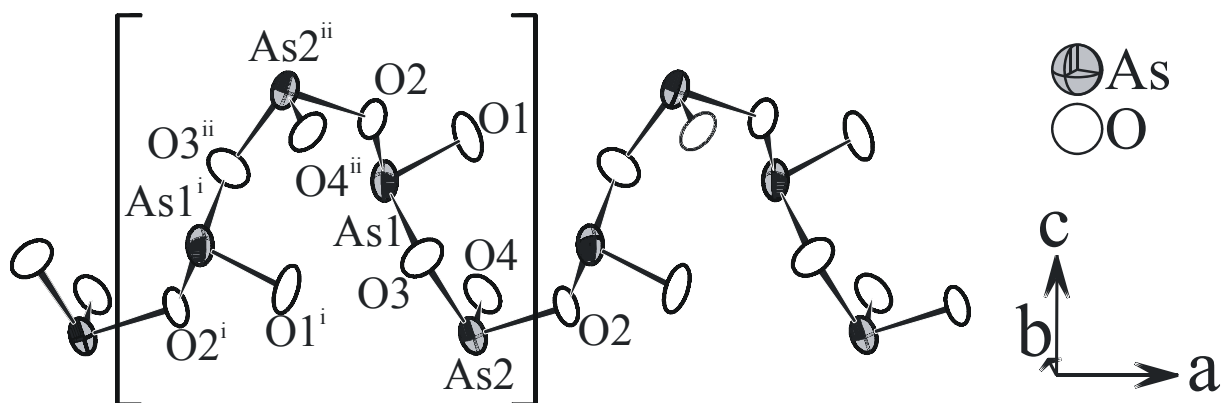


Abbildung 4.10: AsO_2 -Ketten $[\text{AsO}_2]^-$ in PbAsO_2Cl mit der Wiederholeinheit des Stranges in eckigen Klammern. Abstände in Å: $d(\text{As1-O1}) = 1.74(1)$, $d(\text{As1-O2}) = 1.83(1)$, $d(\text{As1-O3}) = 1.84(1)$, $d(\text{As1}^i\text{-O1}^i) = 1.74(1)$, $d(\text{As1}^i\text{-O2}^i) = 1.83(1)$, $d(\text{As1}^i\text{-O3}^i) = 1.84(1)$, $d(\text{As2-O2}) = 1.83(1)$, $d(\text{As2-O3}) = 1.83(1)$, $d(\text{As2-O4}) = 1.75(1)$, $d(\text{As2}^{ii}\text{-O2}^{ii}) = 1.83(1)$, $d(\text{As2}^{ii}\text{-O3}^{ii}) = 1.83(1)$, $d(\text{As2}^{ii}\text{-O4}^{ii}) = 1.75(1)$; $i = x-0.5, 0.5-y, 1-z$; $ii = x-0.5, 0.5-y, 2-z$ [22].

Beide unterschiedlichen Bleilagen werden von drei Sauerstoffatomen und vier Chloratomen koordiniert und bilden mit ihnen PbO_3Cl_4 -Polyeder. Diese haben jeweils die Form eines einfach überkappten trigonalen Prismas. Die PbO_3Cl_4 -Polyeder sind in Abbildung 4.11 gezeigt.

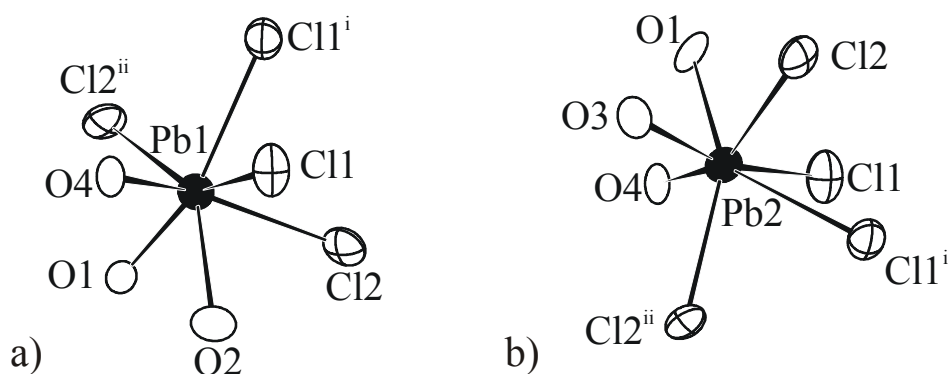


Abbildung 4.11: Koordination von Blei in PbAsO_2Cl . a) Koordination des Bleiatoms Pb1. Abstände in Å: $d(\text{Pb1-O1}) = 2.35(1)$, $d(\text{Pb1-O2}) = 2.76(1)$, $d(\text{Pb1-O4}) = 2.37(1)$, $d(\text{Pb1-Cl1}) = 3.003(5)$, $d(\text{Pb1-Cl1}^i) = 3.296(5)$, $d(\text{Pb1-Cl2}) = 3.179$, $d(\text{Pb1-Cl2}^{ii}) = 2.889(5)$; b) Koordination des Bleiatoms Pb2. Abstände in Å: $d(\text{Pb2-O1}) = 2.41(1)$, $d(\text{Pb2-O3}) = 2.78(1)$, $d(\text{Pb2-O4}) = 2.35(1)$, $d(\text{Pb2-Cl1}) = 2.830(4)$, $d(\text{Pb2-Cl1}^i) = 3.408(5)$, $d(\text{Pb2-Cl2}) = 3.124(5)$, $d(\text{Pb2-Cl2}^{ii}) = 3.205(5)$; $i = x+0.5, 0.5-y, 1-z$; $ii = x+0.5, 1.5-y, 1-z$ [22].

Die einzelnen AsO_2 -Ketten werden von den PbO_3Cl_4 -Polyedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. In Abbildung 4.12 sind die Lage der AsO_2 -Ketten in der Elementarzelle und die Lage der Bleiatome zu diesen gezeigt.

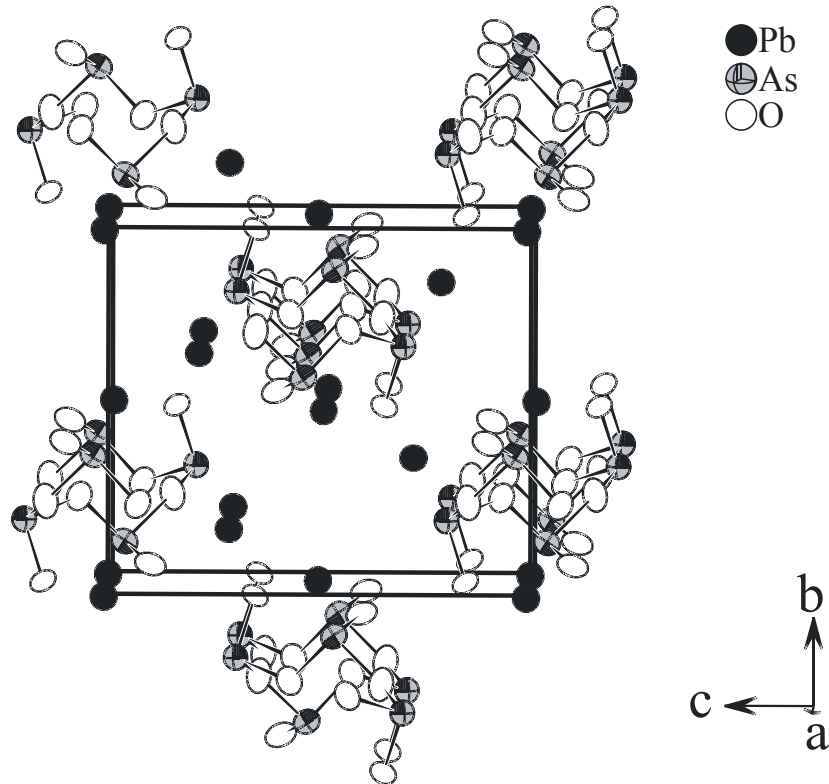


Abbildung 4.12: Ausschnitt der Struktur von PbAsO_2Cl . Gezeigt sind die AsO_2 -Ketten und die Bleiatome, deren Polyeder diese Ketten verknüpfen.

Durch die Verknüpfung der Bleiatome mit seinen Koordinationspartnern kommt man zur dreidimensional vernetzten Struktur in PbAsO_2Cl . Dies ist in Abbildung 4.13 gezeigt.

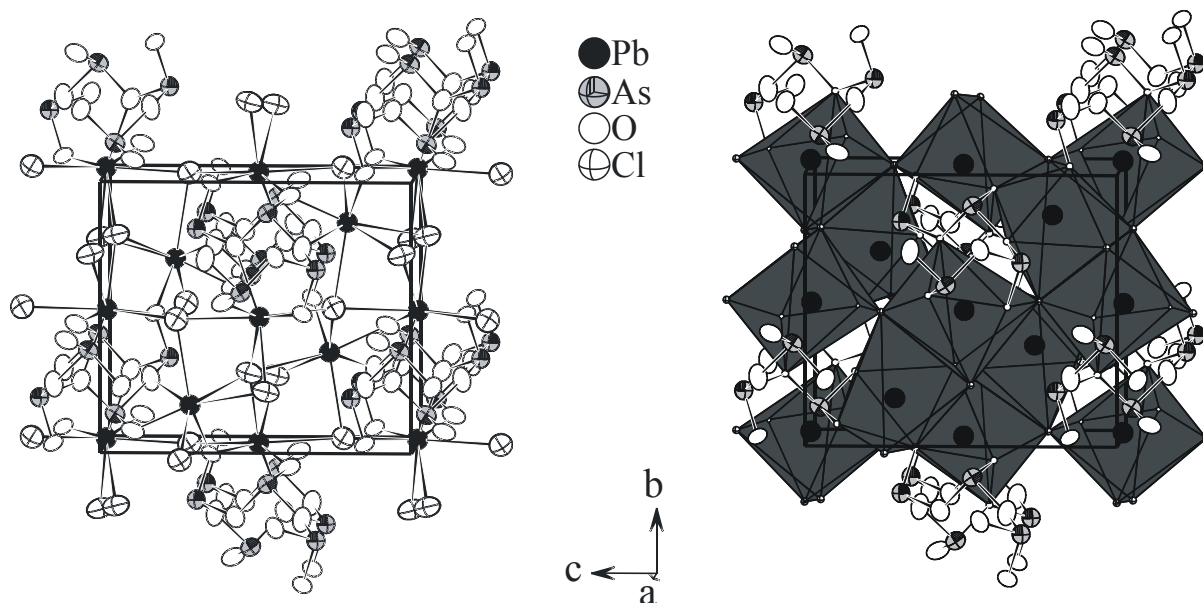


Abbildung 4.13: Struktur von PbAsO_2Cl ohne (links) bzw. mit eingezeichneten Polyedern um die Bleiatome (rechts).

$\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ wurde ebenfalls von der Gruppe um Pertlik [22] dargestellt und charakterisiert. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pmcn$ (Nr. 62) mit den Gitterkonstanten $a = 5.368(1) \text{ \AA}$, $b = 8.189(3) \text{ \AA}$, $c = 19.51(1) \text{ \AA}$ und $Z = 4$. Auch hier besteht die Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur aus ${}^1_2[\text{AsO}_2]^-$ -Ketten parallel zu $[100]$, jedoch sind diese Ketten anders aufgebaut. Man kann sie sich als lineare AsO_2 -Kettten vorstellen, wobei an jedes zweite Arsenatom eine AsO_3 -Pyramide kondensiert ist. Somit lautet die korrekte Schreibweise dieser Ketten ${}^1_2[\text{AsO}_{3/2}\text{AsO}_2\text{O}_{1/2}]$. Abbildung 4.14 zeigt eine dieser Ketten.

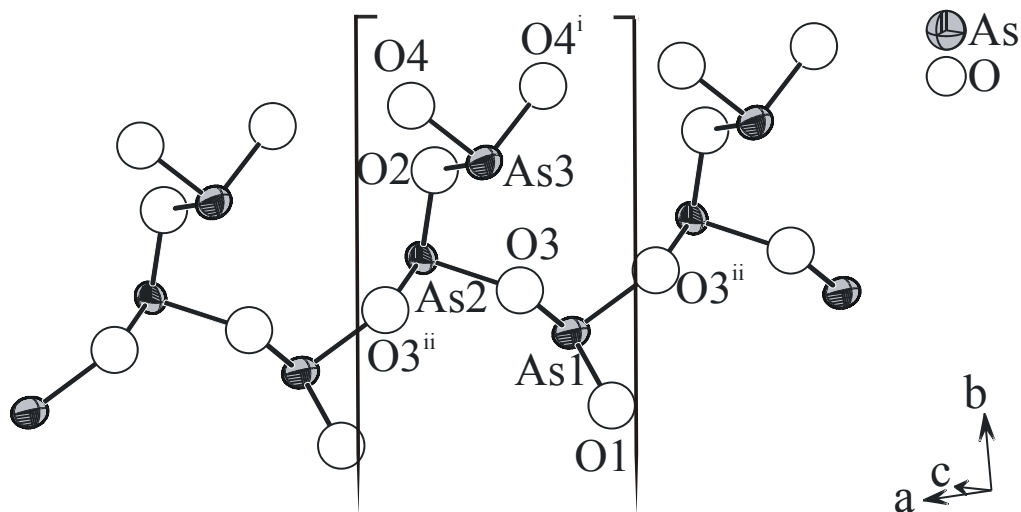


Abbildung 4.14: ${}^1_{\infty}[\text{AsO}_{3/2}\text{AsO}_2\text{O}_{1/2}]$ -Ketten in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ mit der Wiederholeinheit in eckigen Klammern. Abstände in Å: $d(\text{As1-O1}) = 1.74(2)$, $d(\text{As1-O3}) = 1.84(2)$, $d(\text{As1-O3}^{\text{ii}}) = 1.84(2)$, $d(\text{As2-O2}) = 1.77(2)$, $d(\text{As2-O3}) = 1.81(2)$, $d(\text{As2-O3}^{\text{ii}}) = 1.81(2)$, $d(\text{As3-O2}) = 1.87(2)$, $d(\text{As3-O4}) = 1.76(2)$, $d(\text{As3-O4}^{\text{i}}) = 1.76(2)$; i = -x, 2-y, 1-z; ii = -x, 1-y, 1-z [22].

Die beiden unterschiedlichen Bleilagen der Struktur werden von acht Sauerstoffatomen und drei Chloratomen zu PbO_8Cl_3 -Polyedern (Pb1) bzw. von drei Sauerstoffatomen und zwei Chloratomen zu PbO_3Cl_2 -Polyedern (Pb2) koordiniert. Die Koordination der Bleiatome findet sich in Abbildung 4.15 wieder.

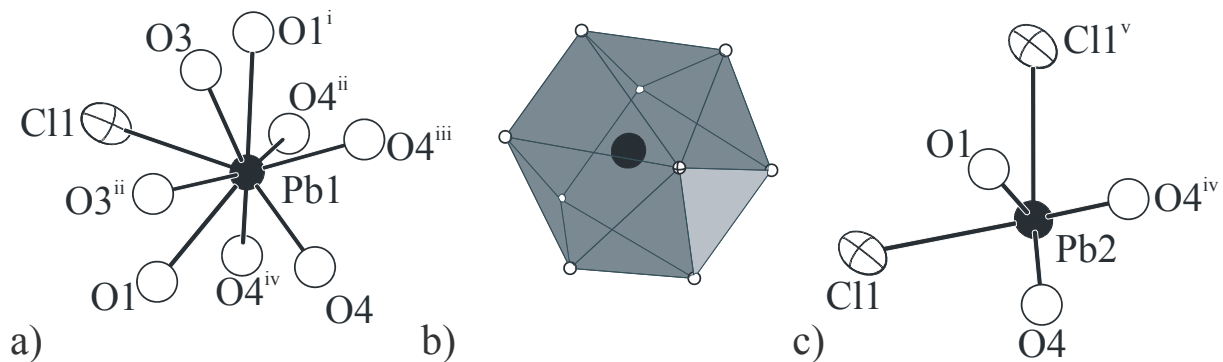


Abbildung 4.15: Koordination von Blei in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$. a) Koordination des Bleiatoms Pb1. Abstände in Å: $d(\text{Pb1-O1}) = 2.830(7)$, $d(\text{Pb1-O1}^{\text{i}}) = 2.830(7)$, $d(\text{Pb1-O3}) = 2.88(1)$, $d(\text{Pb1-O3}^{\text{ii}}) = 2.88(1)$, $d(\text{Pb1-O4}) = 2.49(2)$, $d(\text{Pb1-O4}^{\text{ii}}) = 2.69(1)$, $d(\text{Pb1-O4}^{\text{iii}}) = 2.49(2)$, $d(\text{Pb1-O4}^{\text{iv}}) = 2.69(1)$; b) Koordinationspolyeder um Pb1; c) Koordination des Bleiatoms Pb2. Abstände in Å: $d(\text{Pb2-O1}) = 2.33(2)$, $d(\text{Pb2-O4}) = 2.34(2)$, $d(\text{Pb2-O4}^{\text{iv}}) = 2.34(2)$, $d(\text{Pb2-Cl1}) = 3.475(6)$, $d(\text{Pb2-Cl1}^{\text{v}}) = 3.475(6)$; i = 1+x, y, z; ii = 1-x, 1-y, 1-z; iii = 1+x, y, z-1; iv = 0.5+x, 1-y, 1-z; v = 1-x, 0.5+y, 0.5-z.

Die Polyeder um die Bleiatome bilden ebenfalls einen Strang aus, dessen Mitte kanten- und eckenverknüpfte Polyeder von Pb1 bilden, die nach außen hin von Polyedern um die Pb2-Atome verbrückt werden. Abbildung 4.16 zeigt den Blick auf und entlang eines solchen Stranges.

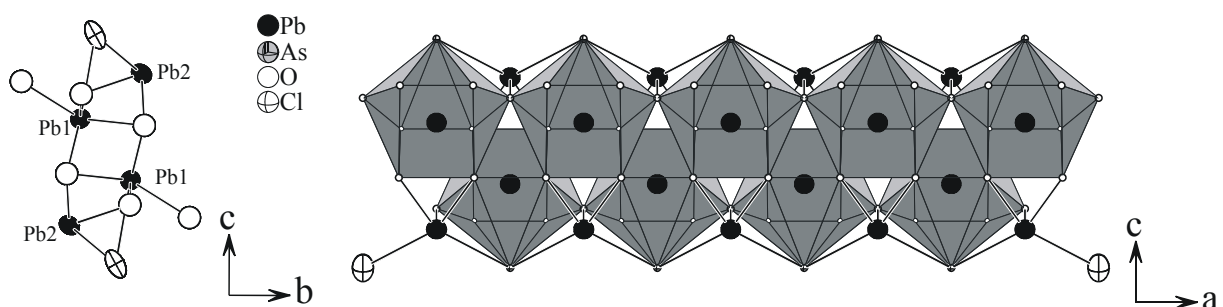


Abbildung 4.16: Projektion der Blei-Sauerstoff-Chlorn-Teilstruktur in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ entlang [100] (links). Aufbau der Struktur mit Polyedern um Pb1 (rechts).

Die Arsen-Sauerstoff und Blei-Sauerstoff-Chlor-Teilstrukturen sind über gemeinsame Kanten der gebildeten Polyeder zu Schichten in (001) verknüpft. Die vollständige Struktur von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

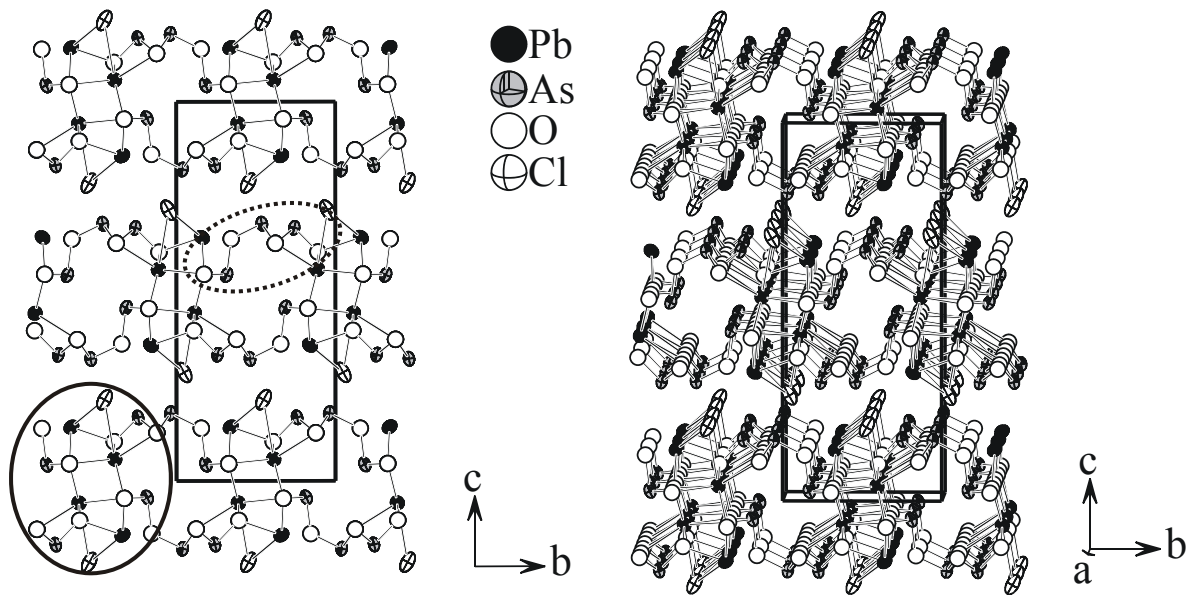


Abbildung 4.17: Struktur von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$. Die Teilstrukturen um Arsen (gestrichelte Ellipse) und Blei (durchgezogene Ellipse) sind über gemeinsame Kanten der Polyeder zu Schichten in (001) verknüpft.

Betrachtet man nun alle bisher bekannten Bleiverbindungen dieser Systeme, so fällt auf, dass sie sich alle in einem relativ kleinen Bereich des ternären Phasendiagramms $\text{PbO}-\text{Pn}_2\text{O}_3-\text{PnX}_3$ befinden. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

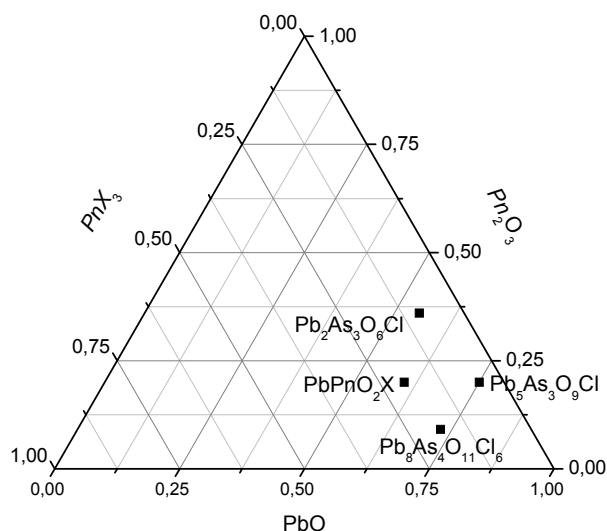


Abbildung 4.18: Ternäres Phasendiagramm $\text{PbO-Pn}_2\text{O}_3\text{-PnX}_3$ mit den bisher bekannten Verbindungen der Systeme Pb-Pn-O-X .

Sämtliche bisherigen Verbindungen dieser Systeme weisen einen PbO -Anteil von 55-75 % auf. Der Anteil an Pn_2O_3 liegt zwischen 9 und 36% und der PnX_3 -Anteil variiert von 9 bis 20%. Somit besteht der Hauptanteil aller Strukturen aus einem Metall-Sauerstoff-Netzwerk, wohingegen die Halogene den kleinsten Teil ausmachen. Auch zeigt der Metall-Sauerstoff-Anteil die größte Variation mit 20 % für PbO und 27 % für Pn_2O_3 . Dagegen variiert der PnX_3 -Anteil lediglich um 11 %.

4.1.1 Synthese

PbSbO₂Cl

Die Synthese von PbSbO₂Cl gelang aus PbO, Sb₂O₃ und SbCl₃ im Verhältnis 3:1:1. Die Edukte wurden bei 550°C aufgeschmolzen und bei der gleichen Temperatur 12 Tage getempert. Beim anschließenden langsamen Abkühlen bildeten sich grüne nadelartige Kristalle von PbSbO₂Cl. Die Phasenreinheit wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht und bestätigt. Dabei wurde folgende orthorhombische Zelle erhalten: $a = 12.253(2)$ Å, $b = 5.5923(7)$ Å und $c = 5.4410(8)$ Å. Das Diffraktogramm ist im Anhang in Abbildung A.2 wiedergegeben. Die Reflexe und die Zelle stimmen mit den Literaturdaten überein [44]. Es wurde eine DTA-Messung mit zwei Zyklen im Bereich von 300 – 1000 °C durchgeführt (Abbildung A.3). Daraus kann man einen Schmelzpunkt von 741 °C entnehmen.

PbBiO₂Cl

PbBiO₂Cl wurde aus PbO, Bi₂O₃ und BiCl₃ im Verhältnis 3:1:1 hergestellt. Die Edukte wurden zuerst 11 Tage bei 400°C und anschließend 28 Tage bei 600°C getempert. Anschließend wurde das Gemisch langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierbei bildete sich eine gelbe Phase von PbBiO₂Cl. Mit röntgenographischen Pulveraufnahmen konnte die Phasenreinheit bestätigt werden. Hierbei ergab sich folgende tetragonale Zelle: $a = 3.9430(9)$ Å und $c = 12.435(4)$ Å. Diese Zelle und auch das Diffraktogramm stimmen mit in der Literatur beschriebenem synthetischem PbBiO₂Cl gut überein [42], [49]. Dies bestätigt auch die im vorigen Kapitel beschriebene Annahme, dass synthetisches PbBiO₂Cl ausschließlich tetragonal kristallisiert. Leider konnten keine vergleichenden Untersuchungen mit natürlichem *Perit* durchgeführt werden, da das Mineral überaus selten ist und daher nicht zur Verfügung stand. Das gemessene Pulverdiffraktogramm von PbBiO₂Cl ist in Abbildung A.4 wiedergegeben. Im Bereich von 25 – 1000 °C wurde eine DTA-Messung mit zwei Zyklen durchgeführt (Abbildung A.5). Daraus ergab sich ein Schmelzpunkt für PbBiO₂Cl von 983 °C.

PbBiO₂I

Die Verbindung PbBiO₂I wurde aus PbO, Bi₂O₃ und BiI₃ im Verhältnis 3:1:1 synthetisiert. Die Edukte wurden 21 Tage bei 420°C getempert und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierbei entstand eine homogene gelbe Phase von PbBiO₂I. Die Phasenreinheit wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt. Dabei wurde folgende tetragonale Zelle erhalten: $a = 4.0469(8) \text{ \AA}$ und $c = 13.515(4) \text{ \AA}$. Das Diffraktogramm ist im Anhang in Abbildung A.6 abgebildet. Dieses stimmt gut mit den Literaturdaten überein [42]. Es wurde eine DTA-Messung im Bereich von 300 – 1000 °C durchgeführt (Abbildung A.7). Dabei wurde ein Schmelzpunkt bei 942 °C gefunden.

4.1.2 Optische Eigenschaften

PbSbO₂Cl

Das UV/Vis Absorptionsspektrum von PbSbO₂Cl, siehe Abbildung 4.19, zeigt eine Absorptionskante bei einer Wellenlänge von 439 nm mit einer resultierenden optischen Bandlücke von 2.83 eV.

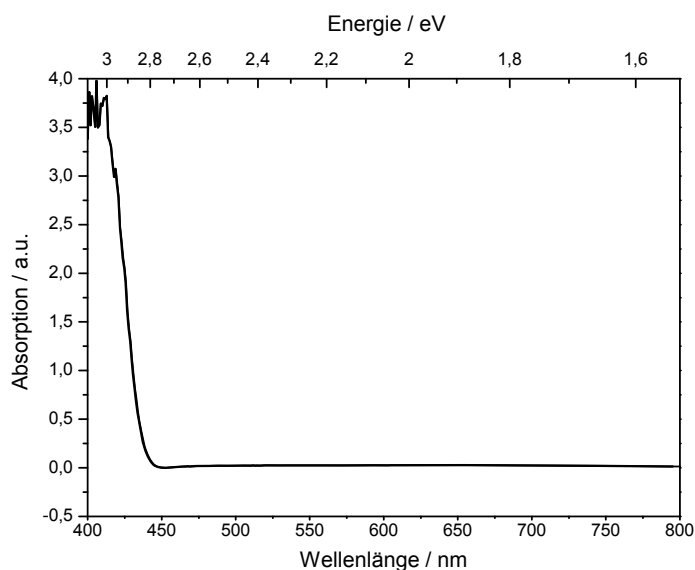
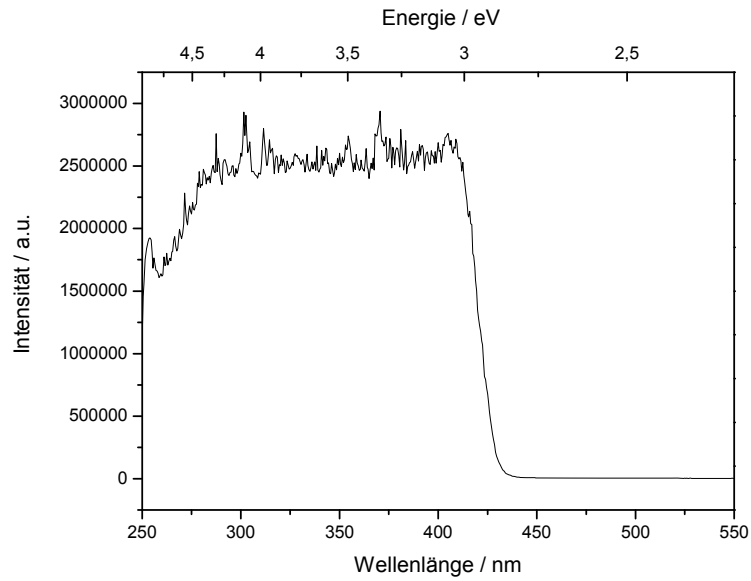
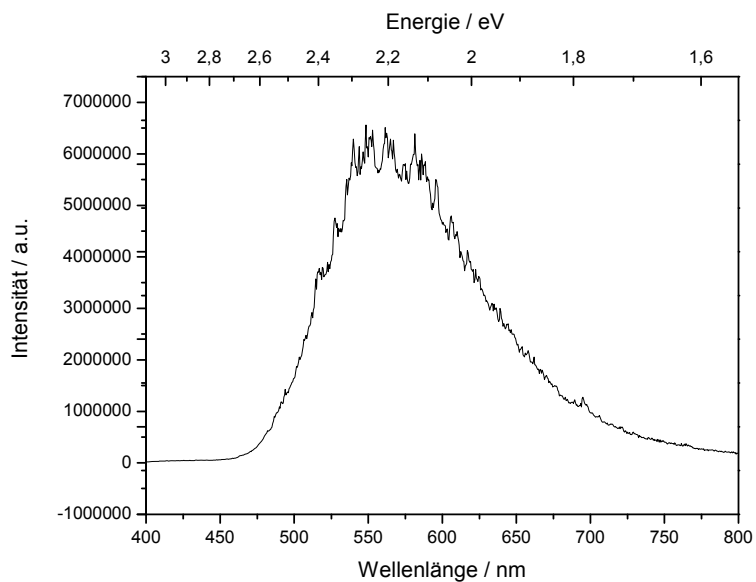


Abbildung 4.19: UV/Vis-Absorptionsspektrum von PbSbO₂Cl. Die optische Bandlücke liegt bei 439 nm (2.83 eV).

Zur Untersuchung der weiteren optischen Eigenschaften wurden von PbSbO₂Cl sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K Lumineszenzspektren aufgenommen. Nur bei 77 K konnte Lumineszenz beobachtet werden. Es wurde ein Anregungs- und ein Emissionsspektrum aufgenommen. Daraus ergab sich eine Absorptionskante bei 430 nm (Anregungsspektrum, Emission bei 630 nm) und ein Emissionsmaximum bei 550 nm (Emissionsspektrum, Anregung bei 300 nm). Im Anregungsspektrum sieht man deutlich, dass die Verbindung bei Wellenlängen kleiner 300 nm schlechter absorbiert. Die beiden Lumineszenzspektren bei 77 K sind in Abbildung 4.20 dargestellt.



a)



b)

Abbildung 4.20: Lumineszenzspektren von PbSbO_2Cl bei 77 K. a) Anregungsspektrum (Emission 630 nm): Die Absorptionskante liegt bei 430 nm (2.88 eV). b) Emissionsspektrum (Anregung 300 nm): Die Verbindung hat ihr Emissionsmaximum im Bereich von 525 bis 600 nm.

Der Vergleich des UV/Vis-Absorptionsspektrums mit dem Anregungsspektrum der Lumineszenz zeigt eine sehr ähnliche Anregungskante. Diese liegt im UV/Vis-Spektrum 8 nm langwelliger als im Anregungsspektrum der Lumineszenz.

PbBiO₂Cl

Für synthetisches PbBiO₂Cl sieht man im UV/Vis Absorptionsspektrum, siehe Abbildung 4.21, eine Kante bei 486 nm ab, was einer optischen Bandlücke von 2.55 eV entspricht.

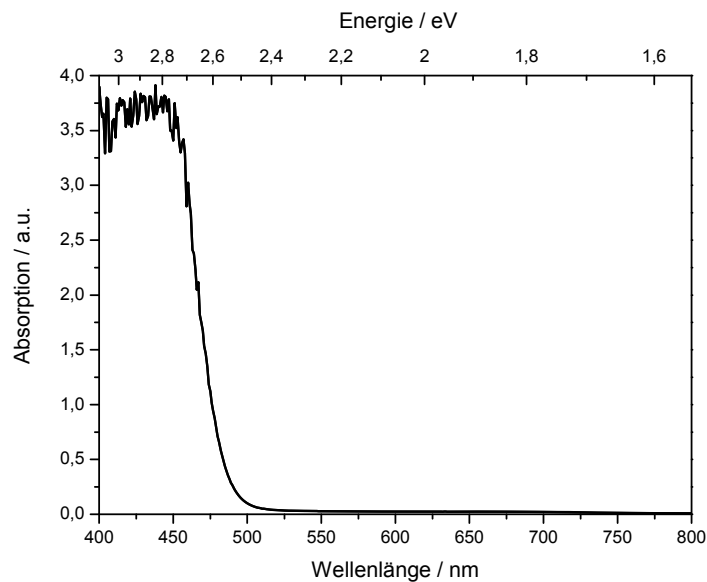
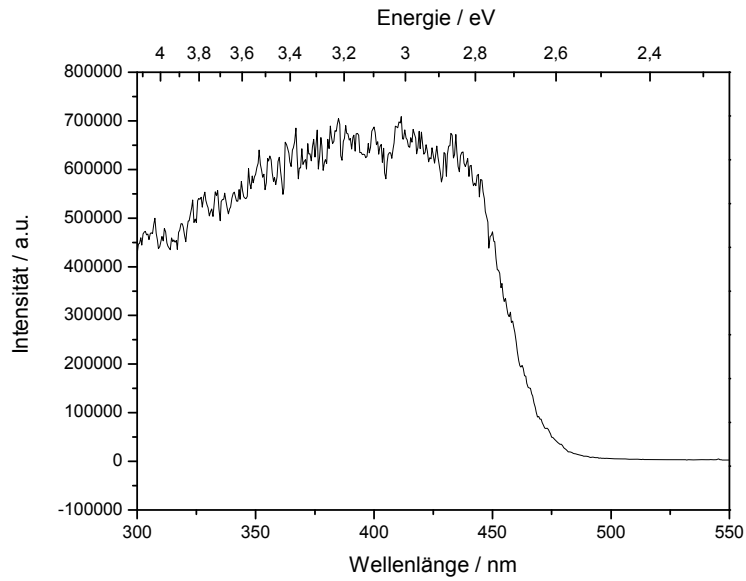
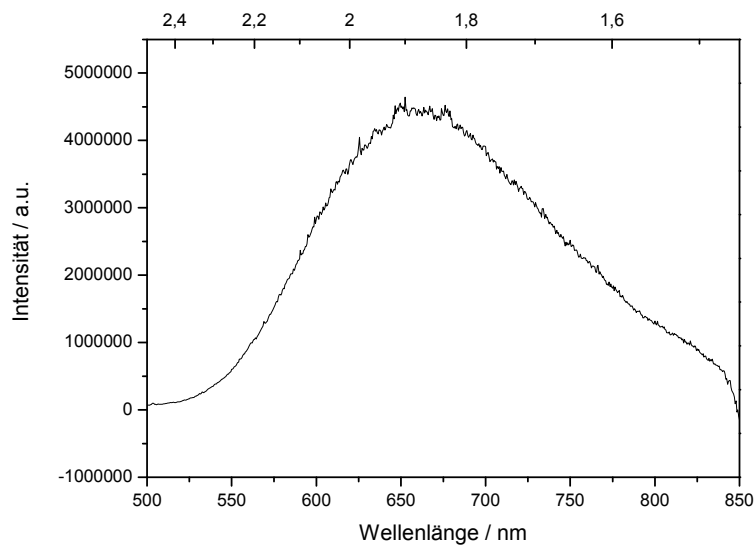


Abbildung 4.21: UV/Vis-Absorptionsspektrum von PbBiO₂Cl. Die optische Bandlücke ergibt sich zu 486 nm (2.55 eV).

Desweiteren wurden von PbBiO₂Cl Lumineszenzspektren bei Raumtemperatur und bei 77 K aufgenommen. Bei Raumtemperatur wurde keine Intensität detektiert, daher werden hier nur die Tieftemperatur Spektren behandelt, siehe Abbildung 4.22. Aus dem Anregungsspektrum (Emission bei 650 nm) ergab sich eine Kante bei 473 nm (2.62 eV). Das Emissionsspektrum (Anregung bei 420 nm) zeigte eine Maximalintensität im Wellenlängenbereich um 650 nm.



a)



b)

Abbildung 4.22: Lumineszenzspektren von PbBiO_2Cl bei 77 K. a) Anregungsspektrum (Emission 650 nm): Die Absorptionskante liegt bei 473 nm (2.62 eV). b) Emissionsspektrum (Anregung 420 nm): Die Verbindung hat ihr Emissionsmaximum bei ca. 650 nm.

Für PbBiO_2Cl zeigt das UV/Vis-Spektrum im Vergleich zum Anregungsspektrum ebenfalls eine minimal längerwellige Kante. Diese Verschiebung beträgt 13 nm.

PbBiO₂I

PbBiO₂I besitzt eine Absorptionskante bei 516 nm. Die entsprechende optische Bandlücke beträgt 2.40 eV. Das UV/Vis Spektrum von PbBiO₂I ist in Abbildung 4.23 gezeigt.

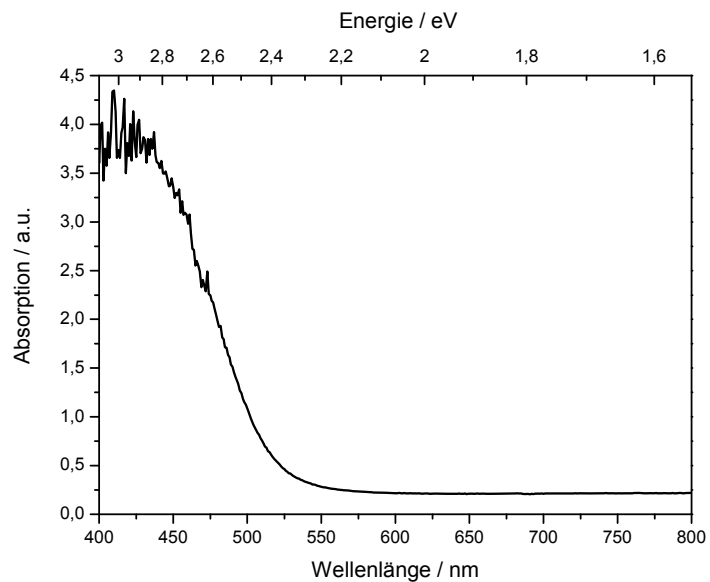
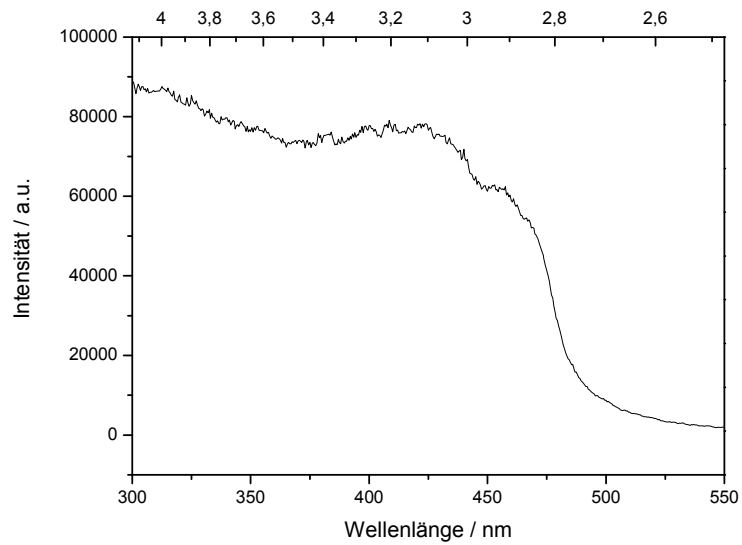
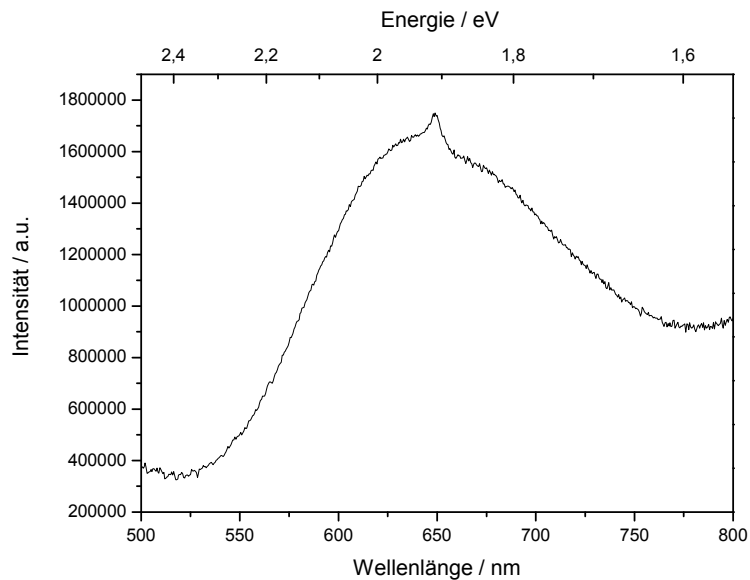


Abbildung 4.23: UV/Vis-Absorptionsspektrum von PbBiO₂I. Die optische Bandlücke liegt bei 516 nm (2.40 eV).

PbBiO₂I zeigt bei Raumtemperatur keine messbare Lumineszenz. Bei 77 K erhält man aus dem Anregungsspektrum (Emission bei 650 nm) eine Kante bei 493 nm (2.51 eV). Das Emissionsspektrum (Anregung bei 410 nm) zeigt eine Maximalintensität bei 650 nm, siehe Abbildung 4.24.



a)



b)

Abbildung 4.24: Lumineszenzspektren von PbBiO_2I bei 77 K. a) Anregungsspektrum (Emission 650 nm): Die Absorptionskante liegt bei 493 nm (2.51 eV). b) Emissionsspektrum (Anregung 410 nm): Die Verbindung hat ihr Emissionsmaximum bei ca. 650 nm.

Die längerwellige Verschiebung der Absorptionskante der Raumtemperatur UV/Vis-Messung zur Kante des Tieftemperatur Anregungsspektrums beträgt für PbBiO_2I 23 nm.

4.2 $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$

4.2.1 Synthese

Die optimale Synthese von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ gelang aus den Edukten PbO , As_2O_3 und PbBr_2 . Diese wurden im stöchiometrischen Verhältnis 3:3:1 eingewogen, mit einer Heizrate von 1 °C/min auf 500 °C erhitzt und 7 Tage bei dieser Temperatur getempert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bestand aus einem einphasigen grauen Gemenge mit farblosen stäbchenförmigen Kristallen. Bei etwas niedrigeren Temperaturen (400 °C) konnte unabhängig von der Tempordauer keine Umsetzung zu einer quaternären Verbindung beobachtet werden, im Pulverdiffraktogramm konnten großteils die Reflexe der Edukte beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen (550 °C) erfolgte ebenfalls keine Bildung von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$, sondern lediglich eine Umsetzung zu binären und ternären Produkten. Somit scheinen 500 °C die optimale Temperatur für die Darstellung von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ zu sein. Eine DTA-Messung mit zwei Zyklen wurde im Bereich von 25 bis 600 °C durchgeführt. Hierbei wurde für beide Aufheizkurven ein endothermer Phasenübergang (Schmelzen) bei 520 °C gefunden. Jedoch gibt es keinen Rekristallisationspeak, dafür aber einen exothermen Phasenübergang beim zweiten Aufheizen bei einer Temperatur von 375 °C. Das bedeutet, die Verbindung schmilzt beim ersten Aufheizen bei 520 °C, erstarrt beim Abkühlen glasartig und geht beim zweiten Aufheizen bei 375 °C vom glasartigen Zustand wieder in den kristallinen über, bevor sie bei 520 °C erneut schmilzt. Die DTA-Messung findet sich in Abbildung A.11 wieder. Die Phasenreinheit konnte durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung A.9).

4.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Bereits bei der Aufarbeitung der Daten fiel auf, dass lediglich ca. 50 % der Beugungsreflexe des Kristalls mit einem Individuum zu indizieren waren. Jedoch konnten nach der Indizierung des ersten Individuums die restlichen Reflexe einer weiteren identischen Elementarzelle mit anderer Orientierung zugeordnet werden. Zur Überprüfung des Ergebnisses wurden weitere Kristalle vermessen. Bei jedem dieser Kristalle konnten maximal 55 % der Reflexe einem Individuum zugeordnet werden und es fand sich mit über 40 % ein zweites Individuum mit selber Elementarzelle. Somit kann man sagen, dass Kristalle von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ systematisch

verzwillingt sind. Die Lage der beiden Individuen zueinander ist in Abbildung 4.25 dargestellt.

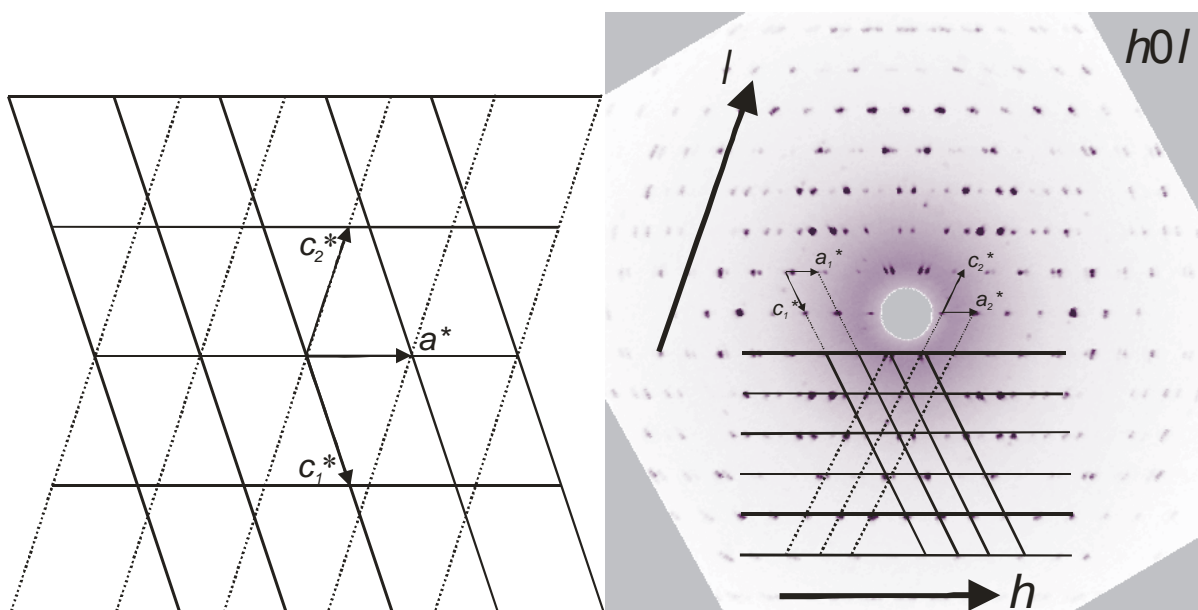


Abbildung 4.25: Darstellung der Verzwillingung von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$. Links abgebildet ist die Aufstellung und Lage der beiden Elementarzellen zueinander. Auf dem rechten Bild sieht man die $h0l$ Schicht im reziproken Raum mit den beiden verzwillingten Individuen.

Die Zwillingsmatrix ist:

$$M = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0.81 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Es ergeben sich nun drei Arten von Reflexen, nämlich nicht überlappende, teilweise überlappende und vollständig überlappende. Somit ist die Verzwillingung dieser Verbindung per Definition partiell-meroedrisch. Die Lösung und Verfeinerung dieser Struktur gelang unter zu Hilfenahme einer *hklf5*-Datei, wobei verschiedene Überlappfaktoren ausprobiert wurden. Mit einem Überlappfaktor von 0.15 konnte die Struktur letztlich zufriedenstellend verfeinert werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 10) mit den Gitterkonstanten $a = 8.2641(9) \text{ \AA}$, $b = 5.3567(6) \text{ \AA}$, $c = 10.653(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.329(7)^\circ$ und $Z = 4$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0654 und einem wR_2 -Wert von 0.1196. Die kristallographischen Daten

und Messparameter für $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ sind in Tabelle 4.1 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang in Tabelle A.2 wieder.

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$.

Summenformel		$\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$
Molare Masse		815.06 g/mol
Kristallfarbe		farblos
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		$P2_1/m$ (Nr. 10)
Gitterkonstanten *	a	8.2641(9) Å
	b	5.3567(6) Å
	c	10.653(2) Å
	β	108.329(7) °
Volumen, Z	V	447.66(9) Å ³ , 4
Absorptionskoeffizient	μ (Mo K_α)	53.012 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	6.047 g/cm ³
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		Mo K_α , $\lambda = 0.71073$ Å
Messtemperatur	T	293 K
Θ -Bereich		$2.01^\circ < \Theta < 26.73^\circ$
hkl -Bereich		$-10 \leq h \leq 0$
		$-6 \leq k \leq 0$
		$-12 \leq l \leq 13$
Reflexe (merged)		8848 (1341)
Individuum 1		6856 (1041)
Überlappende		1992 (300)
Individuum 2		0
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
R_{int}, R_σ		-, 0.0447
Strukturlösung		SIR2004 [13]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		69, 0
Extinktionskoeffizient		0.0015(4)
Goof		1.118
Zwillingsverhältnis		0.475(4), 0.525(4)
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma$]		0.0654, 0.1196
R_1, wR_2 [alle Reflexe]		0.0752, 0.1261
Restelektronendichte		+ 2.560, - 2.386 e/Å ³

* Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Vergleiche dazu

Abbildung A.10 im Anhang.

Die Verbindung $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ besteht aus $[\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6]^+$ -Schichten parallel zu (110). Diese werden durch Br^- -Ionen abgegrenzt. Diese Schichten besitzen eine Arsen-Sauerstoff- und eine Blei-Sauerstoff-Brom-Teilstruktur. Der Schichtaufbau ist exemplarisch in Abbildung 4.26 dargestellt. Ausgewählte interatomare Abstände und Bindungswinkel sind der Tabelle A.4 zu entnehmen.

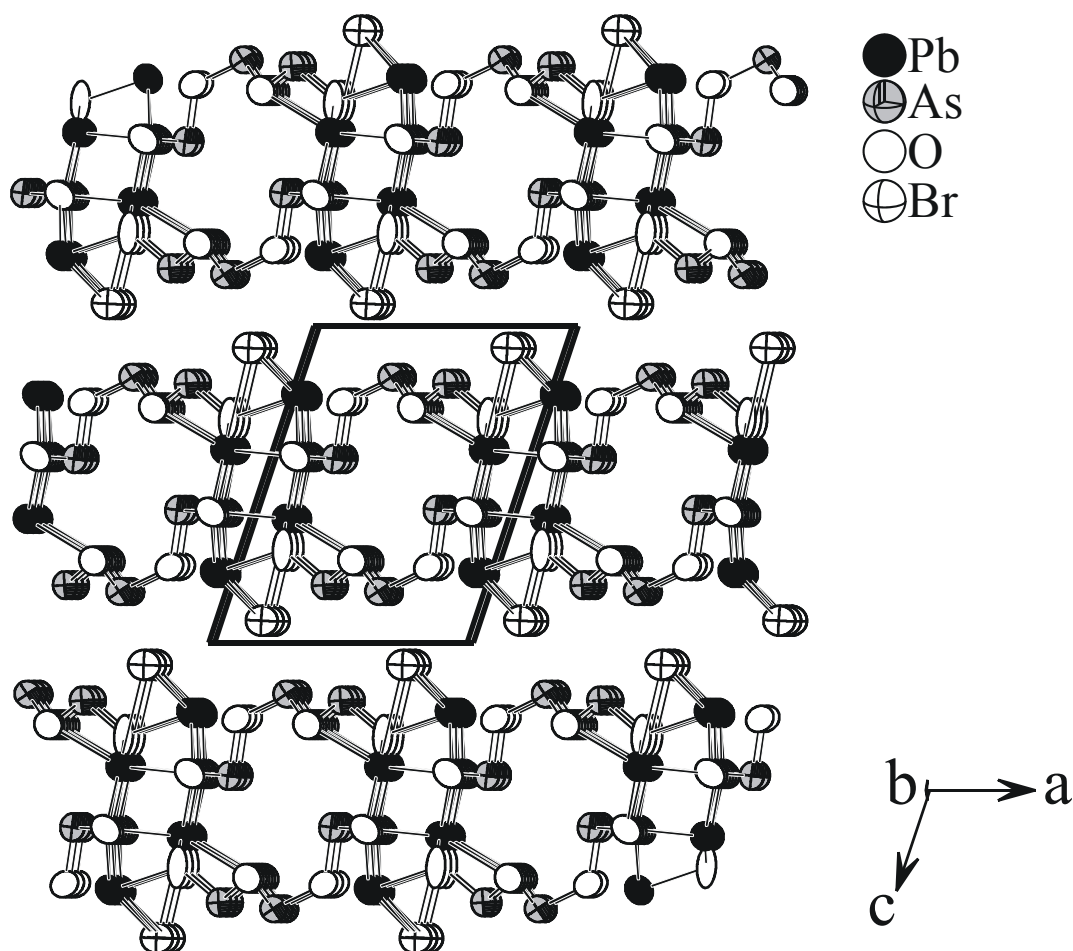


Abbildung 4.26: Struktur von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$. Die Verbindung besteht aus Schichten parallel zu (110).

Die Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur besteht aus AsO_2 -Ketten welche entlang $[010]$ verlaufen. Hierbei ist jedes der drei kristallographisch unterschiedlichen Arsenatome von je drei Sauerstoffatomen umgeben und bildet mit diesen AsO_3 -Pyramiden aus. Die Pyramiden der beiden Arsenatome As_2 und As_3 sind über je zwei Ecken verknüpft und bilden das Grundgerüst des Stranges. Zusätzlich ist an jede Pyramide von As_2 eine Pyramide des Atoms As_1 senkrecht zum Strang kondensiert. Damit lautet die korrekte Schreibweise

${}^1_{}[AsO_{3/2}AsO_2O_{1/2}]$ wie auch in $Pb_2As_3O_6Cl$. Die Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur von $Pb_2As_3O_6Br$ mit der Wiederholeinheit ist in Abbildung 4.27 wiedergegeben.

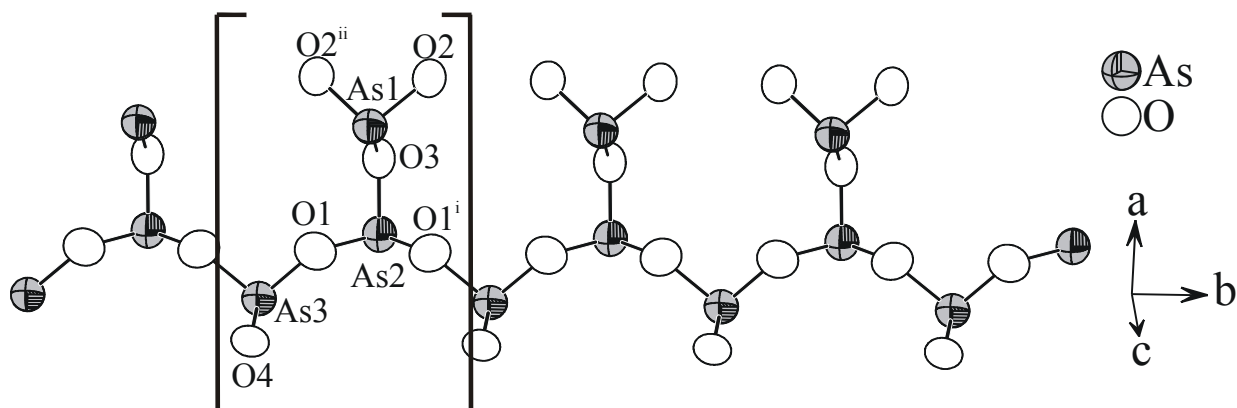


Abbildung 4.27: Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur in $Pb_2As_3O_6Br$ mit der Wiederholeinheit ${}^1_{}[AsO_{3/2}AsO_2O_{1/2}]$ in eckigen Klammern. Abstände in Å: $d(As1-O2) = 1.77(2)$, $d(As1-O2^{ii}) = 1.77(2)$, $d(As1-O3) = 1.83(2)$, $d(As2-O1) = 1.80(2)$, $d(As2-O1^i) = 1.80(2)$, $d(As2-O3) = 1.78(2)$, $d(As3-O1) = 1.82(2)$, $d(As3-O4) = 1.75(2)$; i = x, 1.5-y, z; ii = 1-x, 1-y, 1-z.

Es gibt zwei kristallographisch unterschiedliche Bleipositionen Pb1 und Pb2. Pb1 ist von acht Sauerstoffatomen und einem Bromatom umgeben und bildet somit einen PbO_8Br -Polyeder. Pb2 ist von drei Sauerstoffatomen und zwei Bromatomen koordiniert und bildet mit diesen einen PbO_3Br_2 -Polyeder. Dieses PbO_3X_2 -Strukturmotiv wird auch in anderen Bleiverbindungen beobachtet wie etwa in *Nasonit*, $Pb_6Ca_4(Si_2O_7)_3Cl_2$ [57], *Fredit*, $Pb_8Cu(AsO_3)_2O_3Cl_5$ [58] oder auch in $Pb_2As_3O_6Cl$. Die Koordination der beiden Bleilagen ist in Abbildung 4.28 wiedergegeben.

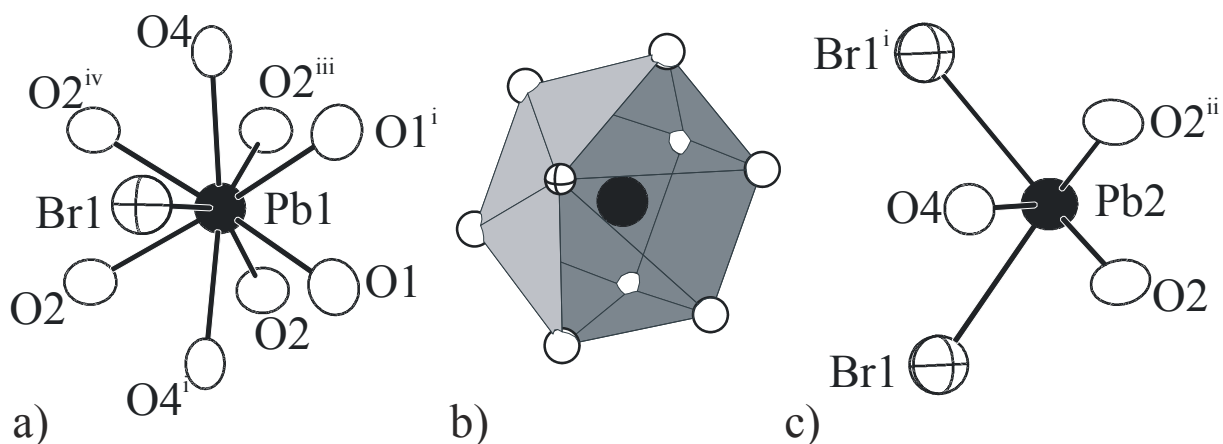


Abbildung 4.28: Koordination von Blei in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$. a) Koordination des Bleiatoms Pb1. Abstände in Å: $d(\text{Pb2-O1}) = 2.93(1)$, $d(\text{Pb2-O1}^{\text{i}}) = 2.93(1)$, $d(\text{Pb2-O2}) = 2.46(2)$, $d(\text{Pb2-O2}^{\text{ii}}) = 2.63(2)$, $d(\text{Pb2-O2}^{\text{iii}}) = 2.46(2)$, $d(\text{Pb2-O2}^{\text{iv}}) = 2.63(2)$, $d(\text{Pb2-O4}) = 2.85(1)$, $d(\text{Pb2-Br1}) = 3.34(1)$; b) Koordinationspolyeder um Pb1; c) Koordination des Bleiatoms Pb2. Abstände in Å: $d(\text{Pb1-O2}) = 2.37(1)$, $d(\text{Pb1-O2}^{\text{ii}}) = 2.37(1)$, $d(\text{Pb1-O4}) = 2.28(2)$, $d(\text{Pb1-Br1}^{\text{i}}) = 3.39(1)$; i = -x, 0.5+y, 1-z; ii = x, 1+y, z; i = 1-x, -0.5+y, 1-z; ii = 1-x, y, z; iii = 1-x, 0.5+y, 1-z; iv = 1+x, 0.5-y, z; die Polyeder sind baugleich zu denen in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$.

Die Polyeder um die Bleiatome sind miteinander verknüpft und bilden analog zur Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur einen Strang entlang [010]. Dabei wird das Zentrum des Stranges durch die PbO_8Br -Polyeder von Pb1 gebildet. Jedes dieser Polyeder ist über zwei Ecken und zwei Kanten mit vier gleichen Polyedern verknüpft. Nach außen hin werden diese Stränge durch die PbO_3Br_2 -Polyeder von Pb2 begrenzt. In Abbildung 4.29 ist ein Ausschnitt aus der Blei-Sauerstoff-Brom-Teilstruktur in Blickrichtung [100] gezeigt.

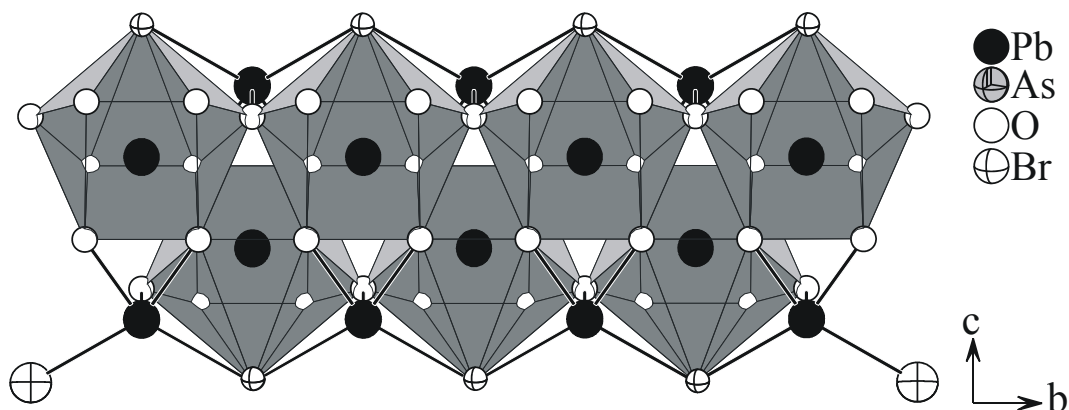


Abbildung 4.29: Blei-Sauerstoff-Brom-Teilstruktur in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ mit Blickrichtung entlang [100]. Jedes PbO_8Br_2 Polyeder ist mit vier weiteren baugleichen Polyedern verknüpft.

Durch Eckenverknüpfung der Polyeder der Blei-Sauerstoff-Brom-Teilstruktur mit den Polyedern der Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur über gemeinsame Sauerstoffatome werden Schichten parallel zur *ab*-Ebene ausgebildet. Der geringste Abstand zwischen zwei Atomen benachbarter Schichten existiert zwischen zwei Arsenatomen und beträgt 3.673(1)Å. Die Einzelbausteine dieser Verbindung sind identisch mit denen in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$. Jedoch existieren in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ immer dieselben Schichten (A), wohingegen es in der Chlorverbindung wegen der höheren Symmetrie (*Pmcn*) und der damit verbundenen Gleitspiegelebene zwei Arten von Schichten gibt (A, B), die sich in der Lage der Blei-Sauerstoff-Halogen-Teilstruktur unterscheiden und abwechselnd stapeln. Somit ergibt sich für $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ die Stapelfolge A-A-A und für $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ die Stapelfolge A-B-A-B. Dieser Unterschied in der Schichtfolge ist in Abbildung 4.30 dargestellt.

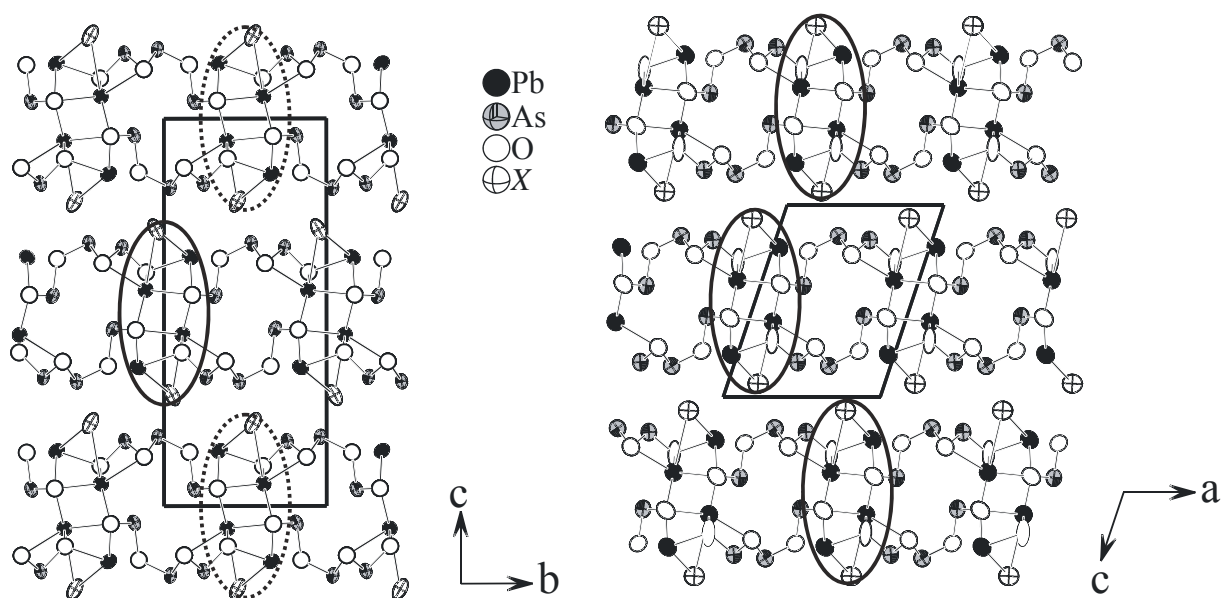


Abbildung 4.30: Vergleich der Strukturen von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ (links) und $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ (rechts). Für die Bromverbindung ist die Blei-Sauerstoff-Halogen-Teilstruktur für jede Schicht identisch (durchgezogene Ellipse) wohingegen in der Chlorverbindung diese in jeder zweiten Schicht um 180° gedreht ist.

Da die beiden Verbindungen sich in ihren Bauteilen gleichen, jedoch andere Symmetrie und Stapelfolge der Schichten aufweisen, sind sie per Definition homöotyp.

4.3 $Pb_2As_3O_6I$

4.3.1 Synthese

Die Synthese von $Pb_2As_3O_6I$ gelang durch klassische Festkörpersynthese aus den Edukten PbO , As_2O_3 und AsI_3 . Diese wurden im stöchiometrischen Verhältnis 6:4:1 eingewogen und mit einer Heizrate von 1 °C/min auf 550 °C erhitzt und 21 Tage bei dieser Temperatur getempert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bestand aus einem einphasigen gelben Gemenge mit blassgelben stäbchenförmigen Kristallen in verschiedenen Größen. Die Synthese gelang auch bei einer kürzeren Temperdauer, die hieraus resultierenden Kristalle waren jedoch deutlich kleiner. Im Bereich von 25 bis 700 °C wurde eine DTA-Messung durchgeführt, siehe Abbildung A.11. Das thermische Verhalten ist analog zu $Pb_2As_3O_6Br$ mit einem Schmelzpunkt bei 596 °C im ersten und zweiten Zyklus und einem exothermen Phasenübergang vom glasartigen in den kristallinen Zustand bei 353 °C im zweiten Zyklus. Die Phasenreinheit konnte durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung A.12).

4.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) mit den Gitterkonstanten $a = 14.3162(2)$ Å, $b = 5.3765(8)$ Å, $c = 11.676(2)$ Å und $Z = 4$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0349 und einem wR_2 -Wert von 0.0798. Die kristallographischen Daten und Messparameter für $Pb_2As_3O_6I$ sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle A.5 wieder.

Tabelle 4.2: Kristallographische Daten und Messparameter für Pb₂As₃O₆I.

Summenformel		Pb ₂ As ₃ O ₆ I
Molare Masse		862.04
Kristallfarbe		blassgelb
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Gitterkonstanten *	<i>a</i>	14.316(2) Å
	<i>b</i>	5.36765(8) Å
	<i>c</i>	11.676(2) Å
Volumen, Z	<i>V</i>	898.7(2) Å ³ , 4
Absorptionskoeffizient	μ (MoK α)	51.802 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	6.371 g/cm ³
Extinktionskoeffizient		0.00013(7)
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK α , λ = 0.71073 Å
Messtemperatur	<i>T</i>	293 K
Θ -Bereich		2.25° < Θ < 26.59°
<i>hkl</i> -Bereich		-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17
		-6 ≤ <i>k</i> ≤ 6
		-14 ≤ <i>l</i> ≤ 14
Reflexe (unabhängig)		12520 (1039)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ		0.0771, 0.0274
Strukturlösung		SIR2004 [13]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		68, 0
Goof		1.091
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ]		0.0349, 0.0798
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [alle Reflexe]		0.0392, 0.0815
Restelektronendichte		+3.507, -2.489 e/Å ³

* Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Vergleiche dazu

Abbildung A.13 im Anhang.

Im Gegensatz zur vorangegangenen Bromverbindung bildet Pb₂As₃O₆I keine Schichtstruktur aus. Die Verbindung bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus Blei, Arsen und Sauerstoff. In diesem Netzwerk sind Kanäle entlang [010] enthalten in die Iodatome eingelagert sind. Eine Projektion der Elementarzelle in Richtung [010] ist in Abbildung 4.31 gezeigt. Ausgewählte interatomare Abstände sind der Tabelle A.7 zu entnehmen.

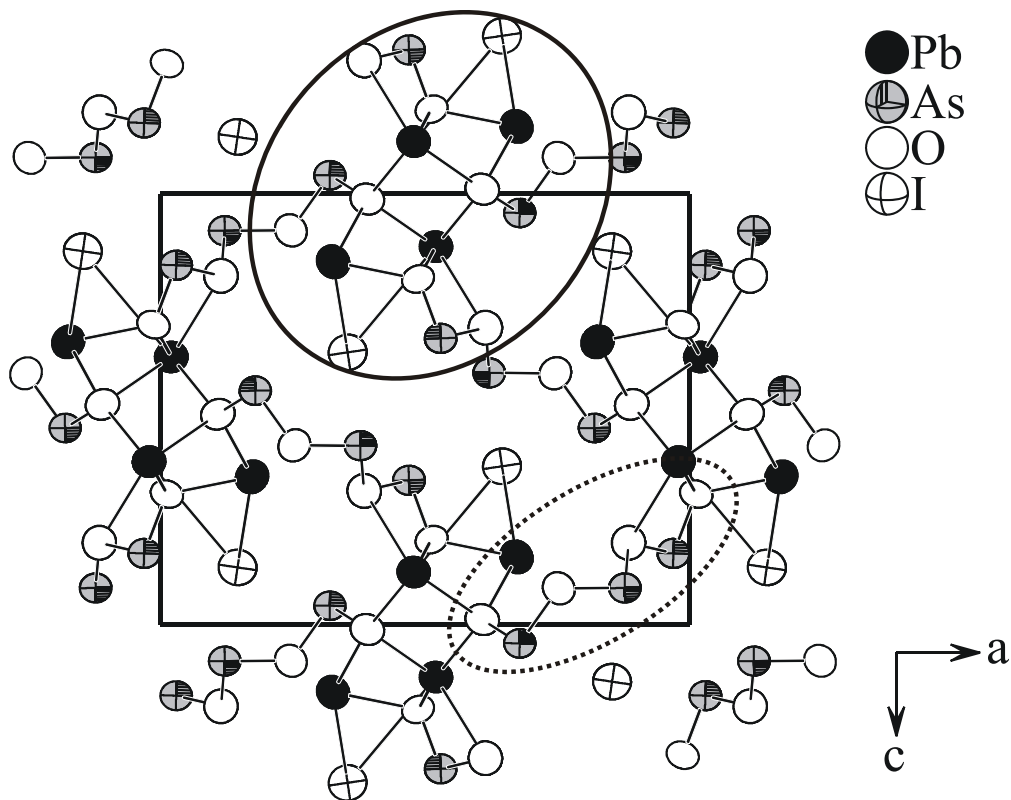


Abbildung 4.31: Struktur von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ entlang $[010]$. Die Blei-Sauerstoff-Halogen- (durchgezogene Ellipse) und Arsen-Sauerstoff-Teilstrukturen (gestrichelte Ellipse) sind dieselben wie bei den homologen Chlor- und Bromverbindungen.

Die Verknüpfung der Blei-Sauerstoff-Iod- mit der Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur erfolgt hier auf eine andere Art als in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$. In $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ sind die Blei-Sauerstoff-Teilstrukturen in $[001]$ identisch gestapelt, wohingegen sie in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ in wegen der zusätzlichen Gleitspiegelebene jeweils um 180° gedreht sind. Durch diese zusätzliche Symmetrie sind die Teilstrukturen auch in $[001]$ ineinander verschoben. Dadurch ändert sich auch zwangsläufig die Lage der Arsen-Sauerstoff-Teilstrukturen, woraus sich hier eine dreidimensionale Verknüpfung ergibt. Die Unterschiede in der Stapelung der Blei-Sauerstoff-Halogen-Teilstrukturen sind in Abbildung 4.32 dargestellt.

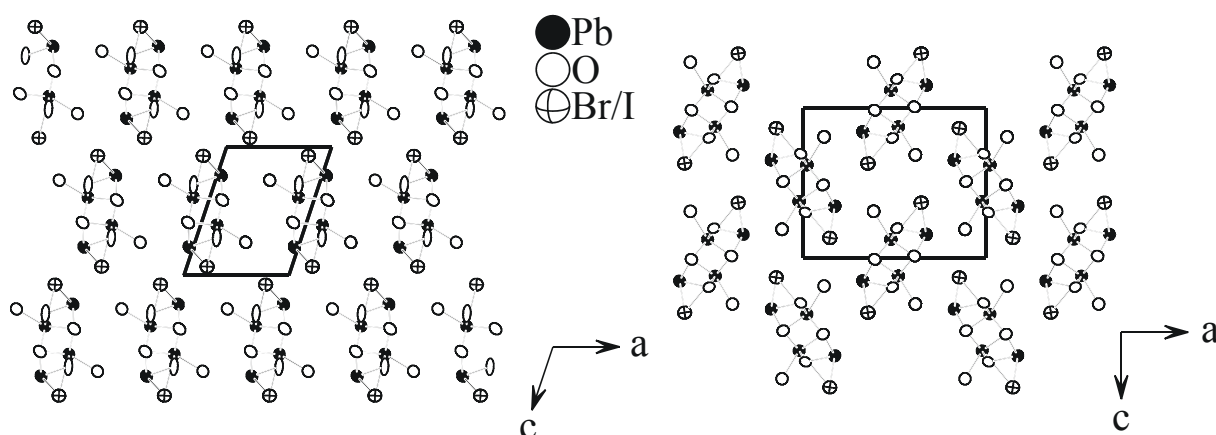


Abbildung 4.32: Vergleich der Stapelung der Blei-Sauerstoff-Halogen-Teilstrukturen entlang [001] in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ (links) und $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ (rechts). In $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ sind die Teilstrukturen wegen der zusätzlichen Gleitspiegelebene je um 180° gedreht woraus eine andere Verknüpfung der Polyeder mit den Polyedern der Arsen-Sauerstoff-Teilstrukturen folgt.

Das Netzwerk ist aus einer Arsen-Sauerstoff- und einer Blei-Sauerstoff-Iod-Teilstruktur aufgebaut. Hierbei bilden die unterschiedlichen Arsenatome gemeinsam mit Sauerstoff eine formelle AsO_2 -Kette, die entlang [010] verläuft. Diese Ketten sind identisch zur Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ und $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ aufgebaut und lauten somit ${}^1[\text{AsO}_{3/2}\text{AsO}_2\text{O}_{1/2}]$. In Abbildung 4.33 ist die Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur gezeigt.

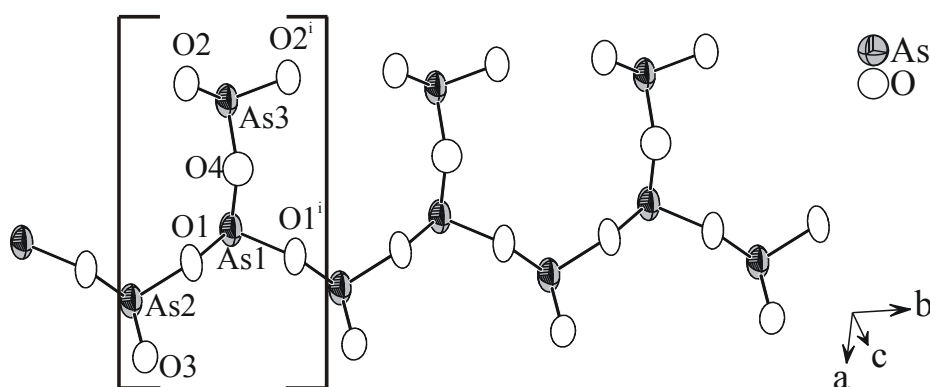


Abbildung 4.33: Arsen-Sauerstoff-Ketten ${}^1[\text{AsO}_{3/2}\text{AsO}_2\text{O}_{1/2}]$ in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ mit der Wiederholeinheit in eckigen Klammern. Abstände in Å: $d(\text{As1-O1}) = 1.812(6)$, $d(\text{As1-O1}^i) = 1.812(6)$, $d(\text{As1-O4}) = 1.786(9)$, $d(\text{As2-O1}) = 1.840(6)$, $d(\text{As2-O3}) = 1.724(8)$, $d(\text{As3-O2}) = 1.775(6)$, $d(\text{As3-O2}^i) = 1.775(6)$, $d(\text{As3-O4}) = 1.828(9)$; $i = 0.5-x, 1-y, 0.5+z$.

Die Blei-Sauerstoff-Iod-Teilstruktur von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ besitzt zwei unterschiedliche Bleilagen Pb1 und Pb2. Das Bleiatom Pb1 ist von acht Sauerstoffatomen und einem Iodat koordiniert und bildet mit ihnen ein PbO_8I -Polyeder. Dieses Polyeder hat die Form eines dreifach überkappten trigonalen Prismas. Das Bleiatom Pb2 bildet mit drei Sauerstoffatomen und zwei Iodaten ein PbO_3I_2 -Polyeder. Die Koordinationen der Bleilagen sind somit die gleichen wie in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ und $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$. Die Koordination der Bleiatome ist in Abbildung 4.34 dargestellt.

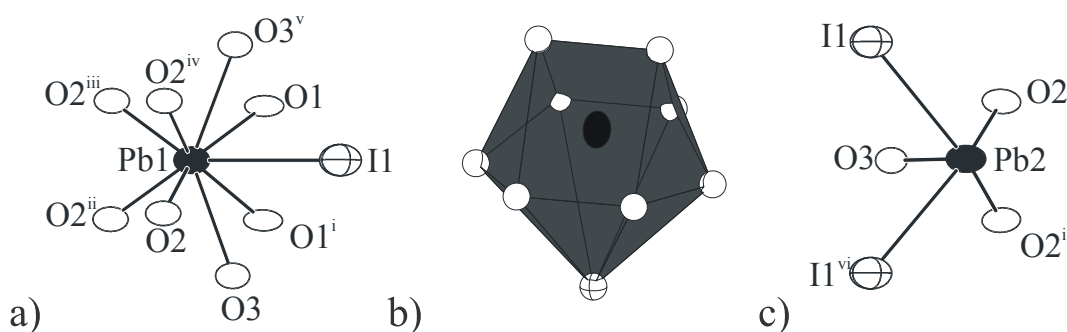


Abbildung 4.34: Koordination von Blei in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$. a) Koordination des Bleiatoms Pb1. Abstände in Å: $d(\text{Pb1-O1}) = 2.90(1)$, $d(\text{Pb1-O1}^i) = 2.90(1)$, $d(\text{Pb1-O2}) = 2.615(6)$, $d(\text{Pb1-O2}^{ii}) = 2.431(6)$, $d(\text{Pb1-O2}^{iii}) = 2.615(6)$, $d(\text{Pb1-O2}^{iv}) = 2.431(6)$, $d(\text{Pb1-O3}) = 2.868(1)$, $d(\text{Pb1-O3}^v) = 2.868(1)$; $d(\text{Pb1-I1}) = 3.73(1)$; b) Koordinationspolyeder um Pb1; c) Koordination des Bleiatoms Pb2. Abstände in Å: $d(\text{Pb2-O2}) = 2.376(6)$, $d(\text{Pb2-O2}^i) = 2.376(6)$, $d(\text{Pb2-O3}) = 2.347(9)$; $d(\text{Pb2-I1}) = 2.66(1)$, $d(\text{Pb2-I1}^{vi}) = 2.66(1)$; i = 1-x, 1-y, 1-z; ii = 0.5+x, 1+y, 0.5-z; iii = 1.5-x, 0.5+y, 0.5+z; iv = 0.5-x, 0.5+y, 0.5+z; v = 0.5+x, 0.5-y, 0.5-z; vi = 0.5-x, 1-y, 0.5+z.

Durch die Verknüpfung der Polyeder um die Bleiatome entstehen analog zu der Chlor- und Bromverbindung Stränge parallel zu [010]. Ein solcher Strang ist in Abbildung 4.35 wiedergegeben.

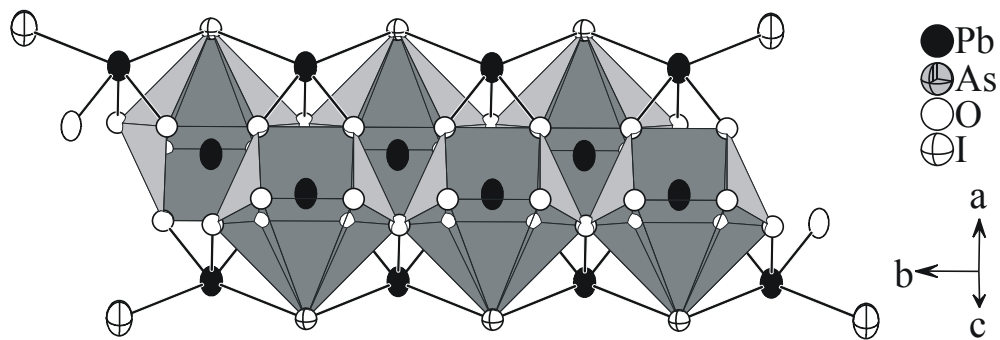


Abbildung 4.35: Blei-Sauerstoff-Iod-Teilstruktur in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$. Jedes PbO_8I -Polyeder ist mit vier weiteren identischen Polyedern verknüpft.

Durch Kanten- und Eckenverknüpfung der Polyeder um die Bleiatome mit den Polyedern um die Arsenatome wird das dreidimensionale Gerüst $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ gebildet.

4.3.3 Optische Eigenschaften

Aus dem UV/Vis-Spektrum von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$, siehe Abbildung 4.36, erhält man eine Absorptionskante bei 527 nm, woraus sich eine optische Bandlücke von 2.35 eV ergibt.

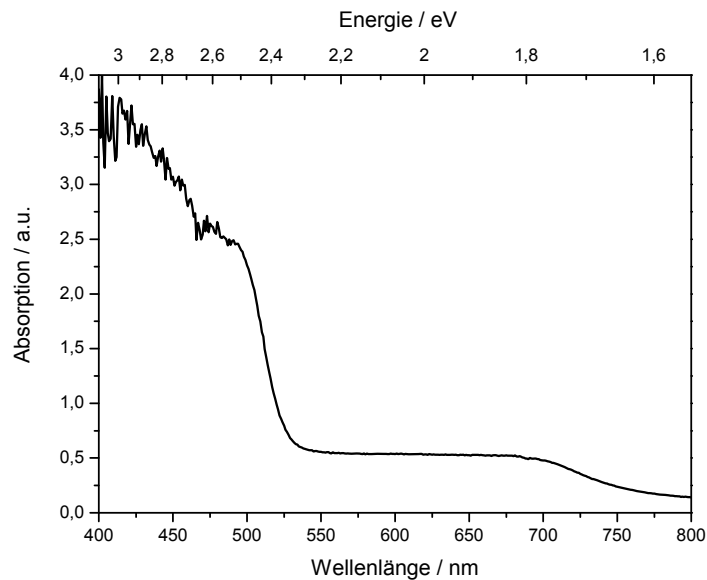
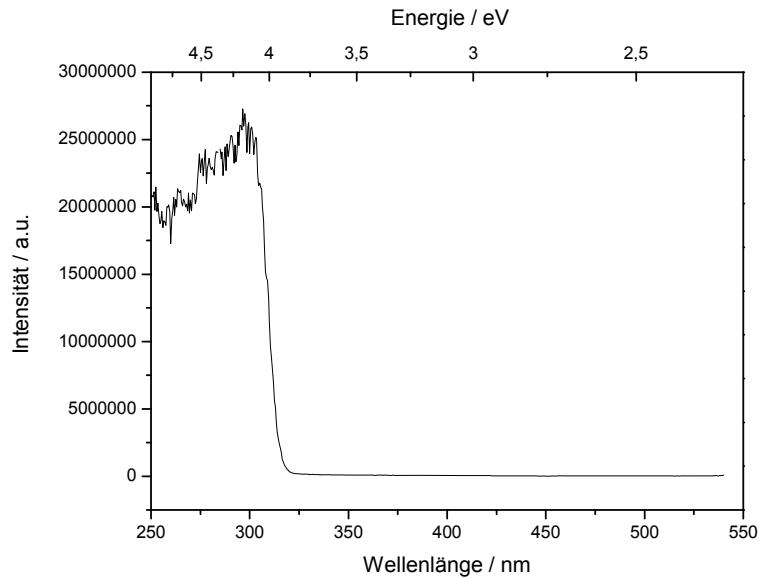
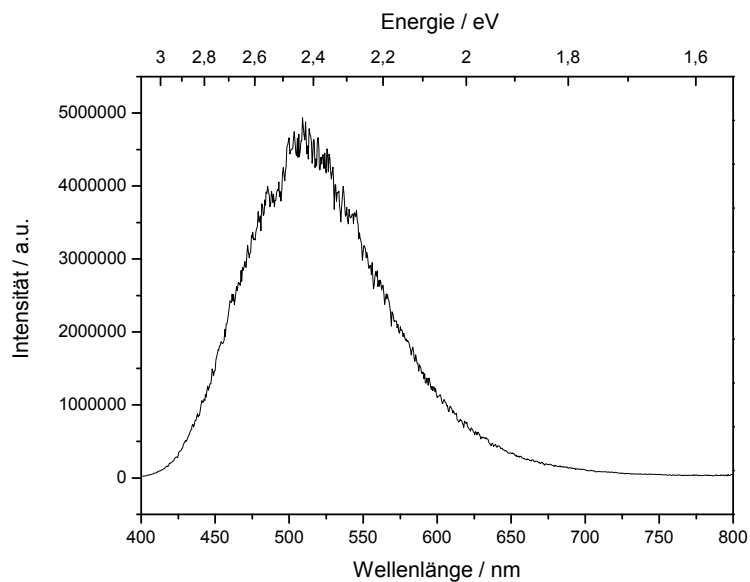


Abbildung 4.36: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$. Die optische Bandlücke ergibt sich zu 527 nm (2.35 eV). Die kleine Kante im Bereich von über 700 nm wird durch den schwarzen Träger erzeugt. Dies ist durch die schlechte Absorption der Probe zu erklären.

$\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ zeigt bei Raumtemperatur keine detektierbare Lumineszenz. Bei 77 K jedoch erhält man aus dem Anregungsspektrum (Emission bei 550 nm) eine Kante bei 317 nm (3.91 eV) und aus dem Emissionsspektrum (Anregung bei 300 nm) ein Intensitätsmaximum bei ca. 520 nm, vgl. Abbildung 4.37.



a)



b)

Abbildung 4.37: Lumineszenzspektren von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ bei 77 K. a) Anregungsspektrum (Emission 550 nm): Die Absorptionskante liegt bei 317 nm (3.91 eV). b) Emissionsspektrum (Anregung 300 nm): Die Verbindung hat ihr Emissionsmaximum bei ca. 520 nm.

Bei $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ sind die beiden Kanten der Raumtemperatur UV/Vis-Messung und Tieftemperatur Lumineszenzmessung weit verschoben. Die Wellenlänge für die Anregung der Lumineszenz ist mit 317 nm um 1.56 eV (210 nm) kurzwelliger als die Absorptionskante im UV/Vis-Spektrum.

4.4 PbSbO_2Br

4.4.1 Synthese

Die Synthese von PbSbO_2Br gelang aus den Edukten PbO , Sb_2O_3 und SbBr_3 . Diese wurden im Verhältnis 3:1:1 eingewogen und mit einer Heizrate von $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ auf $575\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Gemisch wurde 120 Tage bei dieser Temperatur belassen und anschließend wieder langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Das erhaltene Produkt bestand aus durchsichtigen grünen plättchenförmigen Kristallen und einem grünen Pulver. Die lange Temperdauer war wegen dem schlechten Kristallwachstum der Verbindung notwendig. Pulverförmiges PbSbO_2Br wird bei gleicher Temperatur bereits bei einer Temperdauer von 14 Tagen erhalten. Die Phasenreinheit konnte sowohl bei der kurzen als auch bei der langen Synthese durch Pulverdiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung A.15). Im Bereich von $300 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine DTA-Messung durchgeführt, siehe Abbildung A.14. Daraus wurde ein Schmelzpunkt bei $740\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

4.4.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139) mit den Gitterkonstanten $a = 3.9463(3)\text{ \AA}$, $c = 12.849(1)\text{ \AA}$ und $Z = 2$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0236 und einem wR_2 -Wert von 0.0513. Die kristallographischen Daten und Messparameter für PbSbO_2Br sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang in Tabelle A.8 wieder.

Tabelle 4.3: Kristallographische Daten und Messparameter für PbSbO₂Br.

Summenformel		PbSbO ₂ Br
Molare Masse		440.88
Kristallfarbe		blassgrün
Kristallsystem		tetragonal
Raumgruppe		<i>I4/mmm</i> (Nr. 139)
Gitterkonstanten *	<i>a</i>	3.9463(3) Å
	<i>c</i>	12.849(1) Å
Volumen, <i>Z</i>	<i>V</i>	200.10(3) Å ³ , 2
Absorptionskoeffizient	μ (MoK α)	58.557 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	7.317 g/cm ³
Extinktionskoeffizient		0.107(6)
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK α , λ = 0.71073 Å
Messtemperatur	<i>T</i>	293 K
Θ -Bereich		3.17° < Θ < 26.55°
<i>hkl</i> -Bereich		-4 ≤ <i>h</i> ≤ 4 -4 ≤ <i>k</i> ≤ 4 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflexe (unabhängig)		1467(84)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ		0.0889, 0.0304
Strukturlösung		SIR2004 [13]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		12, 0
Goof		1.291
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ]		0.0236, 0.0513
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [alle Reflexe]		0.0236, 0.0513
Restelektronendichte		+1.288, -1.440 e/Å ³

* Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Vergleiche dazu

Abbildung A.16 im Anhang.

Die Verbindung PbSbO₂Br weist eine Schichtstruktur auf und ist ein typischer Vertreter der Sillén X1-Phasen [1]. Hierbei gibt es zwei unterschiedliche Schichtarten, die Metall-Sauerstoffschicht PbSbO₂⁺ und die Halogenschicht Br⁻. Diese Schichten stapeln sich abwechselnd senkrecht zu [001]. PbSbO₂Br ist isotyp zu PbBiO₂I und kristallisiert in einer *anti*-ThCr₂Si₂-Struktur. Abbildung 4.38 zeigt die Struktur von PbSbO₂Br. Ausgewählte interatomare Abstände finden sich in Tabelle A.10 wieder.

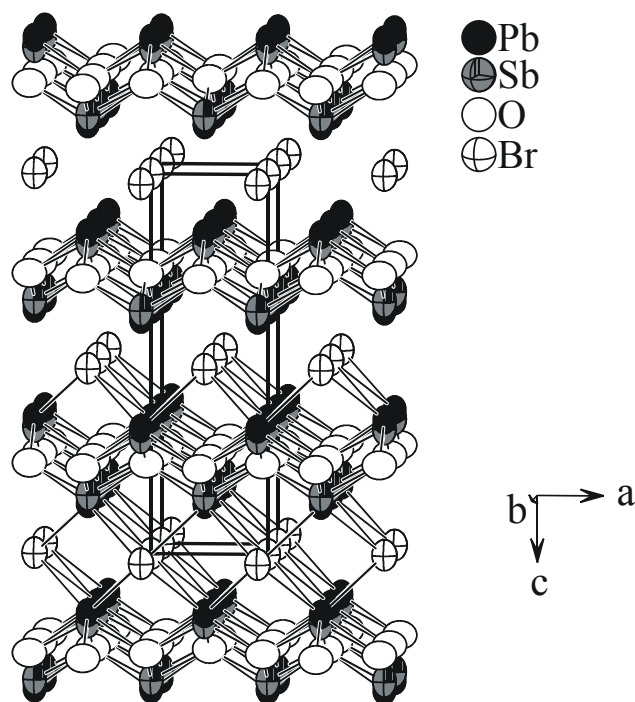


Abbildung 4.38: Struktur von PbSbO_2Br . Zur besseren Verdeutlichung der Schichten sind die Pb-Br-Bindungen im oberen Teil der Elementarzelle nicht eingezeichnet.

In den Metall-Sauerstoff-Schichten ist die Blei- und Antimonlage statistisch jeweils zu 50 % besetzt, was durch freie Verfeinerung der Besetzungsparameter bestätigt wurde. Es scheint, dass sich Antimon und Blei in PbSbO_2Br eine kristallographische Lage teilen wie Bismut und Blei in PbBiO_2I , jedoch führte diese Annahme zu schlechteren Gütefaktoren und zeigte deutlich eine Restelektronendichte von ca. $4 \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$ in der Nähe dieser Lage auf. Eine freie Verfeinerung der Positionen dieser beiden Atome zeigte eine Verschiebung der Antimonatome zu den Sauerstoffatomen hin. Da Antimon kleiner ist als Blei, bevorzugt es kürzere Abstände zu Sauerstoffatomen. Dadurch besserten sich die Gütefaktoren deutlich und die Restelektronendichte verschwand, wie man Tabelle 7 entnehmen kann. Die Differenz der z -Koordinaten von Antimon und Blei entlang $[001]$ beträgt 0.311 Å . Dies stimmt mit bereits publizierten Ergebnissen überein, dass Antimon lieber eine kleinere Anzahl an Koordinationspartnern mit kürzeren Abständen bevorzugt [59].

Die Metall-Sauerstoff-Schichten in PbSbO_2Br sind aus kantenverknüpften OM_4 -Tetraedern aufgebaut. Hierbei sind die OM_4 -Tetraeder über vier gemeinsame Kanten zu einer Schicht senkrecht zu $[001]$ verknüpft. In Abbildung 4.39 ist die Metall-Sauerstoff-Schicht mit den OM_4 -Tetraedern gezeigt.

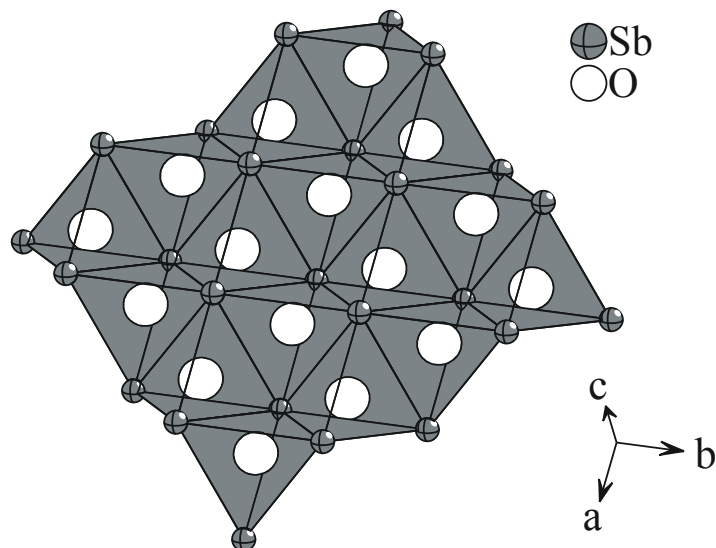


Abbildung 4.39: Blick auf die Metall-Sauerstoff-Schicht in PbSbO_2Br . Jedes OM_4 -Tetraeder ist mit vier identischen Tetraedern über je eine gemeinsame Kante verknüpft. Abstände in Å: $d(\text{O-Sb}) = 2.237(2)$, $d(\text{O-Pb}) = 2.340(1)$. Zur besseren Verdeutlichung sind die Bleiatome nicht mit eingezeichnet.

Die Antimon- und Bleiatome besitzen unterschiedliche Koordination. Antimon bildet mit vier Sauerstoffatomen quadratische SbO_4 -Pyramiden. Die Bleiatome dagegen werden außer von vier Sauerstoffatomen auch von vier Bromatomen koordiniert. Durch die je vier benachbarten Sauerstoff- und Bromatome ergibt sich für Blei das Strukturmotiv eines quadratischen Antiprismas wie auch in PbBiO_2I . Der Abstand Antimon-Brom hingegen ist mit $d(\text{Sb-Br}) > 3.5 \text{ Å}$ zu groß und wird deshalb nicht mit in die Koordinationssphäre von Antimon aufgenommen. Die Koordination von Antimon und Blei ist in Abbildung 4.40 dargestellt.

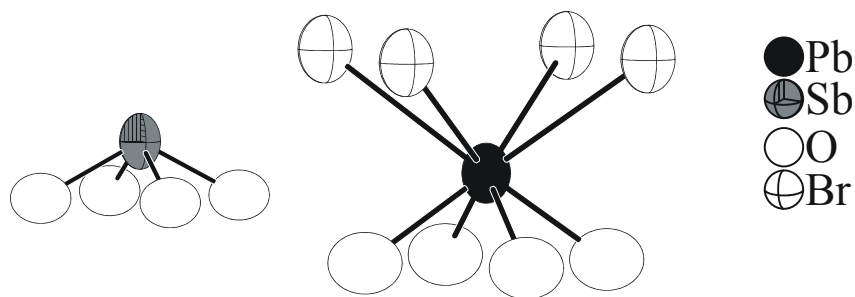


Abbildung 4.40: Koordination von Antimon (links) und Blei (rechts) in PbSbO_2Br . Antimon bildet eine quadratische SbO_4 -Pyramide mit $d(\text{Sb-O}) = 2.237(2) \text{ Å}$. Blei bildet ein quadratisches Antiprisma PbO_4Br_4 mit $d(\text{Pb-O}) = 2.340(1) \text{ Å}$ und $d(\text{Pb-Br}) = 3.346(1) \text{ Å}$.

4.4.3 Optische Eigenschaften

Aus dem UV/Vis-Spektrum von PbSbO_2Br , siehe Abbildung 4.41, ergibt sich eine Absorptionskante bei 464 nm. Die daraus berechnete optische Bandlücke beträgt 2.67 eV.

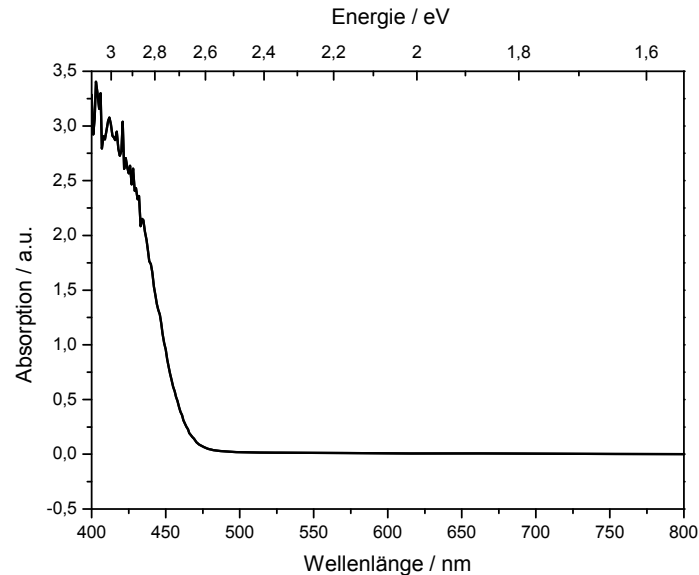
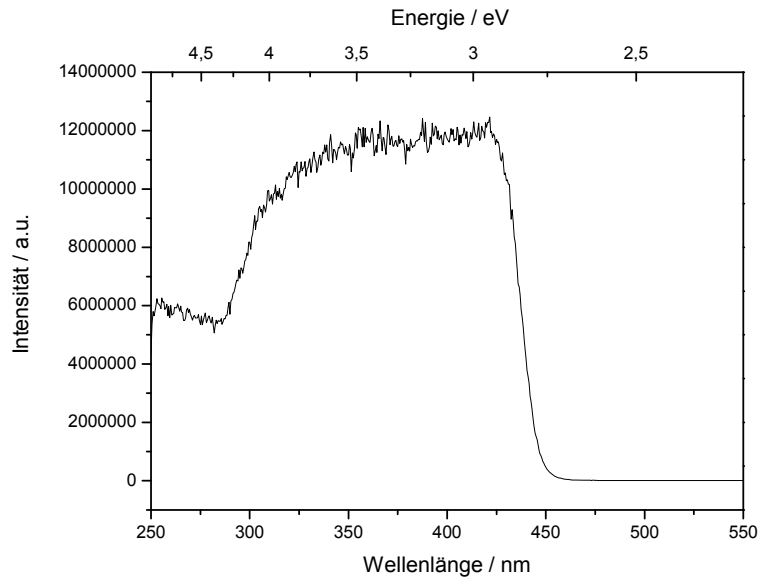
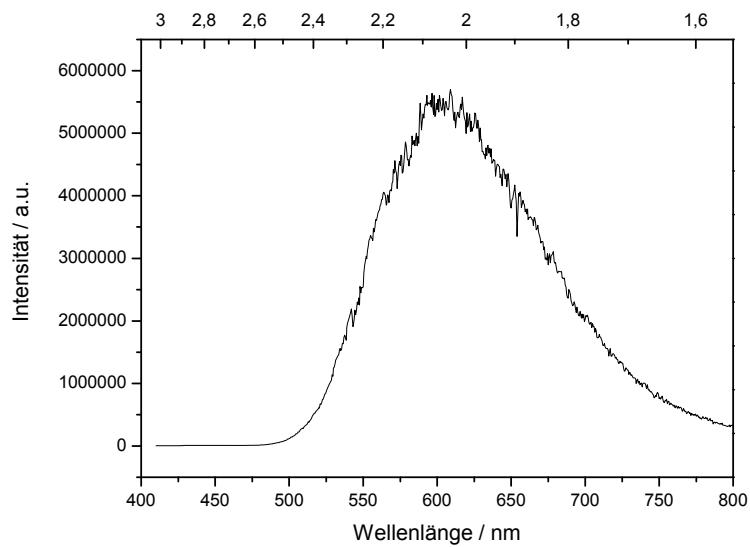


Abbildung 4.41: UV/Vis-Absorptionsspektrum von PbSbO_2Br . Die optische Bandlücke liegt bei 464 nm (2.67 eV).

PbSbO_2Br luminesziert bei 77 K, siehe Abbildung 4.42. Daraus ergibt sich im Anregungsspektrum (Emission bei 605 nm) eine Kante bei 448 nm (2.77 eV). Von dieser Wellenlänge an absorbiert die Probe sehr gut bis ca. 325 nm. Bei kleineren Wellenlängen sinkt die Absorption etwas. Im Emissionsspektrum (Anregung bei 370 nm) erkennt man ein Intensitätsmaximum bei 600 nm.



a)



b)

Abbildung 4.42: Lumineszenzspektren von PbSbO_2Br bei 77 K. a) Anregungsspektrum (Emission 605 nm): Die Absorptionskante liegt bei 448 nm (2.77 eV). b) Emissionsspektrum (Anregung 370 nm): Die Verbindung hat ihr Emissionsmaximum bei ca. 600 nm.

Der Vergleich des UV/Vis-Messung bei Raumtemperatur mit dem Anregungsspektrum bei 77 K zeigt eine langwellige Verschiebung der Absorptionskante im UV/Vis-Spektrum von 16 nm.

4.5 PbSbO_2I

4.5.1 Synthese

Die optimale Synthese von PbSbO_2I gelang aus den Edukten PbO , Sb_2O_3 und SbI_3 . Diese wurden im stöchiometrischen Verhältnis 3:1:1 eingewogen und mit einer Heizrate von 1 °C/min auf 550 °C erhitzt und 12 Tage bei dieser Temperatur getempert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bestand aus einem einphasigen gelben Pulver mit blassgelben stäbchenförmigen Kristallen. DTA Messungen wurden bis 1200 °C aufgenommen. Die Verbindung zeigt bis zu dieser Temperatur keinerlei thermische Effekte, siehe Abbildungen A.17 und A.18. Die Phasenreinheit konnte durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung A.19).

4.5.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139) mit den Gitterkonstanten $a = 4.0074(3)$ Å, $c = 13.627(2)$ Å und $Z = 2$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0244 und einem wR_2 -Wert von 0.0538. Die kristallographischen Daten und Messparameter für PbSbO_2I sind in Tabelle 4.4 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang in Tabelle A.11 wieder.

Tabelle 4.4: Kristallographische Daten und Messparameter für PbSbO₂I.

Summenformel		PbSbO ₂ I
Molare Masse		487.84
Kristallfarbe		Gelb
Kristallsystem		tetragonal
Raumgruppe		<i>I4/mmm</i> (Nr. 139)
Gitterkonstanten	<i>a</i>	4.0074(3) Å
	<i>c</i>	13.627(2) Å
Volumen, <i>Z</i>	<i>V</i>	218.84(3) Å ³ , 2
Absorptionskoeffizient	μ (MoK α)	51.467 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	7.4037 g/cm ³
Extinktionskoeffizient		0.099(6)
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK α , λ = 0.71073 Å
Messtemperatur	<i>T</i>	293 K
Θ -Bereich		2.99° < Θ < 24.85°
<i>hkl</i> -Bereich		-4 ≤ <i>h</i> ≤ 4 -4 ≤ <i>k</i> ≤ 4 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflexe (unabhängig)		1385(80)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ		0.0658, 0.0247
Strukturlösung		SIR2004 [13]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		12, 0
Goof		1.277
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ]		0.0244, 0.0538
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [alle Reflexe]		0.0244, 0.0538
Restelektronendichte		+0.808, -1.735 e/Å ³

* Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Vergleiche dazu

Abbildung A.20 im Anhang.

Die Verbindung PbSbO₂I bildet eine Schichtstruktur und kristallisiert isotyp zu PbSbO₂Br. Lediglich der Unterschied der *c*-Koordinate der Antimonatome entlang [001] weg von den Bleiatomen zu den Sauerstoffatomen hin ist hier mit 0.37 Å größer als bei der Bromverbindung. Dies erklärt sich durch den größeren Atomradius von Iod und die dadurch resultierende längere kristallographische *c*-Achse.

Antimon bildet wieder SbO₄-Pyramiden, diesmal ist jedoch die der Abstand *d*(Sb-O) mit 2.40(1) Å etwas länger als in PbSbO₂Br. Für das quadratische Antiprisma an Blei ergeben

sich hier folgende Abstände: $d(\text{Pb-O}) = 2.4282(8) \text{ \AA}$ und $d(\text{Pb-I}) = 3.489(1) \text{ \AA}$. Weitere interatomare Abstände und Bindungswinkel finden sich im Anhang in Tabelle A.13.

4.5.3 Optische Eigenschaften

PbSbO_2I besitzt eine Absorptionskante bei 523 nm woraus sich eine optische Bandlücke von 2.37 eV ergibt. Das UV/Vis-Spektrum von PbSbO_2I findet sich in Abbildung 4.43 wieder.

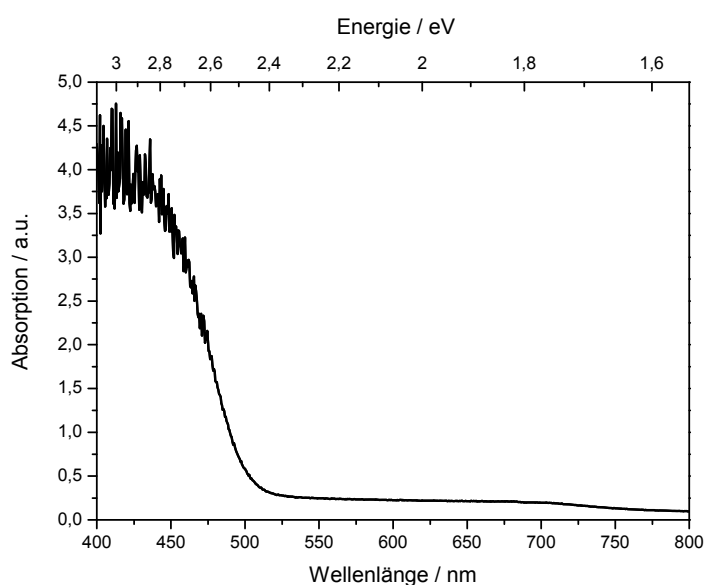
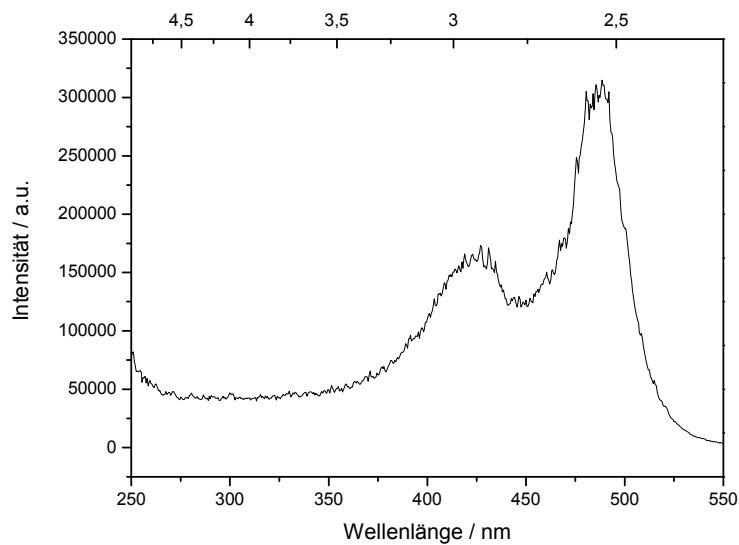
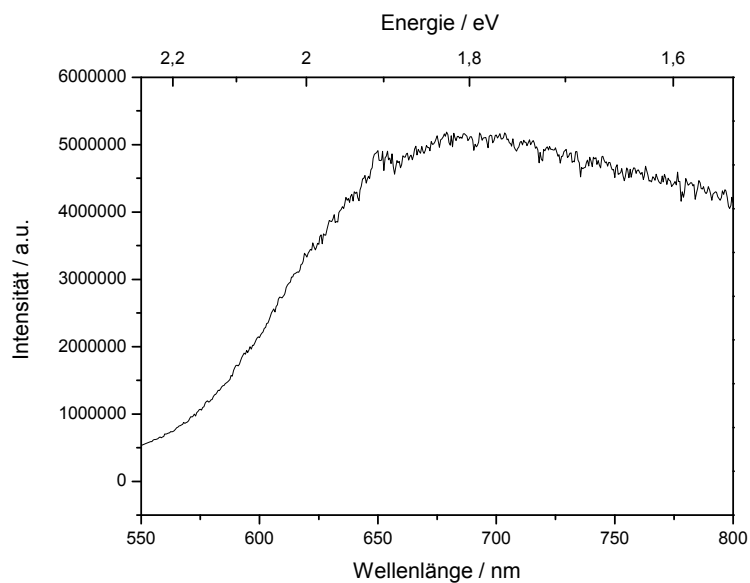


Abbildung 4.43: UV/Vis-Absorptionsspektrum von PbSbO_2I . Die optische Bandlücke ergibt sich zu 523 nm (2.37 eV).

Bei Raumtemperatur zeigt PbSbO_2I keine detektierbare Lumineszenz. Kühlt man die Probe jedoch auf 77 K herunter, so erhält man im Emissionsspektrum einen breiten Bereich mit hoher Intensität. Dieser liegt ca. von 650 nm bis 800 nm (Anregung bei 490 nm). Im Anregungsspektrum (Emission bei 680 nm) sieht man eine scharfe Kante bei 519 nm. Der anschließende Verlauf ist verschieden von den Anregungsspektren der bisherigen Verbindungen. Man beobachtet ein scharfes Maximum bei 490 nm und ein weiteres lokales Maximum bei 420 nm. Im weiteren Bereich bis 250 nm wird nur noch schwache Intensität detektiert. Die beiden Emissionsspektren sind in Abbildung 4.44 dargestellt.



a)



b)

Abbildung 4.44: Lumineszenzspektren von PbSbO_2I bei 77 K. a) Anregungsspektrum (Emission 680 nm): Die Absorptionskante liegt bei 519 nm (2.39 eV). Die beiden Maxima liegen bei 490 nm und 425 nm. b) Emissionsspektrum (Anregung 490 nm): Die Verbindung hat ihr Emissionsmaximum im Bereich von 650 – 800 nm.

Der Vergleich der Absorptionskante des UV/Vis-Spektrum mit der Kante des Anregungsspektrums der Lumineszenz liefert eine längerwellige Verschiebung der UV/Vis-Kante um 4 nm.

4.6. *PbBiO₂Br*

4.6.1 Synthese

Die Verbindung *PbBiO₂Br* kann phasenrein aus den Edukten *PbO*, *Bi₂O₃* und *BiBr₃* dargestellt werden. Die Edukte wurden im Verhältnis von 3:1:1 eingewogen und mit einer Heizrate von 1 °C/min auf 650 °C aufgeheizt. Nach 34 Tagen wird das Gemisch langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt besteht aus blassgelben plättchenförmigen Kristallen und gelbem Pulver. Die Phasenreinheit der Verbindung konnte durch Röntgenpulverdiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung A.22). Eine DTA-Untersuchung wurde bis 1100 °C durchgeführt. Daraus ergab sich ein Schmelzpunkt von 990 °C. Die DTA-Messung ist im Anhang in Abbildung A.21 abgebildet.

4.5.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe *I4/mmm* (Nr. 139) mit den Gitterkonstanten $a = 3.9818(4)$ Å, $c = 12.766(2)$ Å und $Z = 2$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0276 und einem wR_2 -Wert von 0.0715. Die kristallographischen Daten und Messparameter für *PbBiO₂Br* sind in Tabelle 4.5 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang in Tabelle A.14 wieder.

Tabelle 4.5: Kristallographische Daten und Messparameter für PbBiO₂Br.

Summenformel		PbBiO ₂ Br
Molare Masse		528.08
Kristallfarbe		blassgelb
Kristallsystem		tetragonal
Raumgruppe		<i>I4/mmm</i> (Nr. 139)
Gitterkonstanten*	<i>a</i>	3.9818(4) Å
	<i>c</i>	12.766(2) Å
Volumen, <i>Z</i>	<i>V</i>	202.39(4) Å ³ , 2
Absorptionskoeffizient	μ (MoK α)	94.632 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	8.665 g/cm ³
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK α , λ = 0.71073 Å
Messtemperatur	<i>T</i>	293 K
Θ -Bereich		3.19° < Θ < 26.56°
<i>hkl</i> -Bereich		-5 ≤ <i>h</i> ≤ 5 -4 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Reflexe (unabhängig)		1541(86)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ		0.1148, 0.0311
Strukturlösung		SIR2004 [13]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		9, 0
Extinktionskoeffizient		0.0010(9)
Goof		1.397
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ]		0.0276, 0.0715
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [alle Reflexe]		0.0291, 0.0724
Restelektronendichte		+2.144, -1.390 e/Å ³

* Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Vergleiche dazu

Abbildung A.23 im Anhang.

Die Verbindung bildet eine Schichtstruktur aus und kristallisiert isotyp zu PbBiO₂I. Bismut und Blei teilen sich also eine kristallographische Lage und besetzen diese im Verhältnis 1:1. Die Struktur von PbBiO₂Br ist in Abbildung 4.45 wiedergegeben.

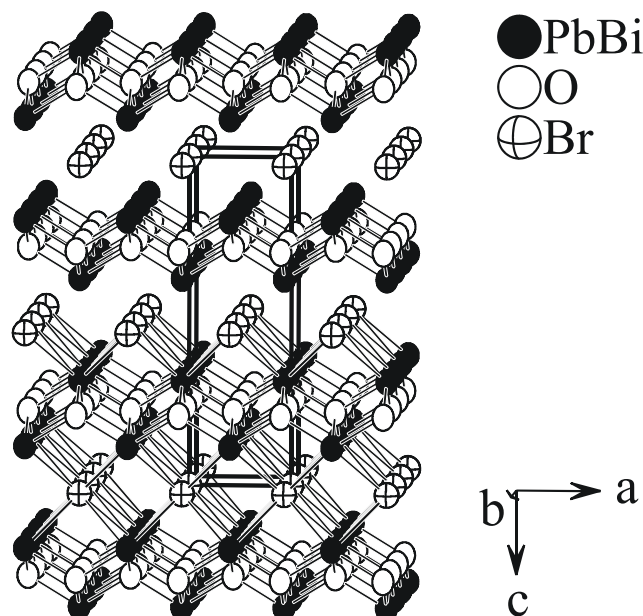


Abbildung 4.45: Struktur von PbBiO_2Br . Zur besseren Verdeutlichung der Schichten sind die Pb/Bi-Br-Bindungen im oberen Teil der Elementarzelle nicht eingezeichnet.

Durch die Mischbesetzung der Metalllage ergeben sich für Bismut und Blei identische Koordinationspolyeder. Beide Metallatome sind quadratisch antiprismatisch von vier Sauerstoff- und vier Bromatomen umgeben. Hierbei ergeben sich folgende Bindungslängen: $d(\text{Pb/Bi-O}) = 2.3281(5) \text{ \AA}$ und $d(\text{Pb/Bi-Br}) = 3.445(2) \text{ \AA}$. Der Abstand Metall-Sauerstoff ist in etwa so groß wie $d(\text{Pb-O})$ in PbSbO_2Br ($2.34(1) \text{ \AA}$), der Abstand zum Brom jedoch ist deutlich länger (PbSbO_2Br : $3.346(1) \text{ \AA}$). Weitere interatomare Abstände und Winkel können der Tabelle A.16 entnommen werden.

4.5.3 Optische Eigenschaften

PbBiO₂Br zeigt eine Absorptionskante bei 501 nm, siehe Abbildung 4.46. Die daraus resultierende optische Bandlücke ergibt sich zu 2.47 eV.

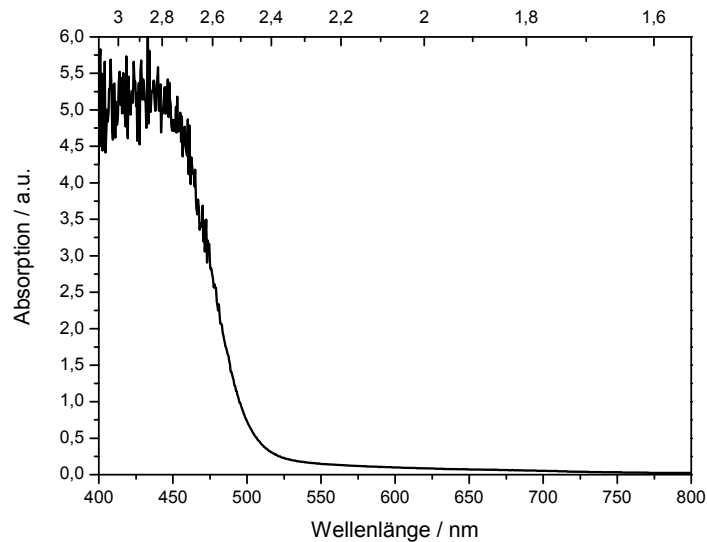
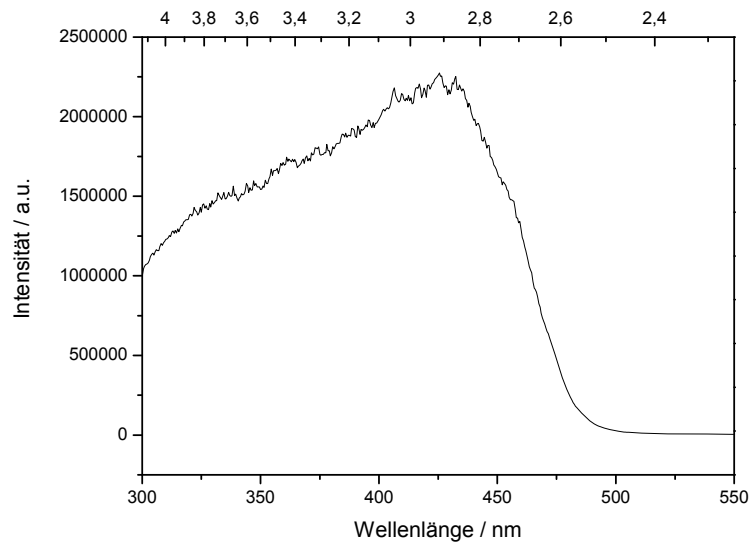
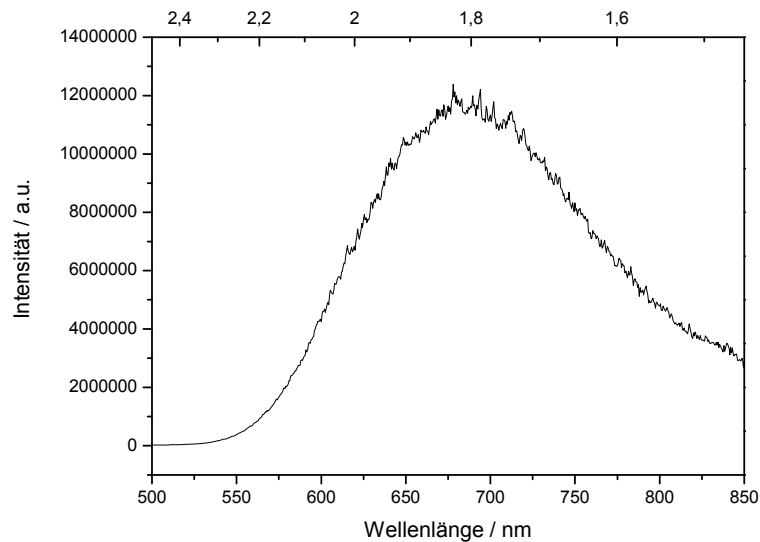


Abbildung 4.46: UV/Vis-Absorptionsspektrum von PbBiO₂Br. Die optische Bandlücke liegt bei 501 nm (2.47 eV).

Bei Raumtemperatur ist für PbBiO₂Br keine Lumineszenz detektierbar. Kühlt man die Substanz auf 77 K herunter, so erhält man im Anregungsspektrum (Emission bei 650 nm) eine Absorptionskante bei 486 nm, siehe Abbildung 4.47. Unterhalb dieser Wellenlänge nimmt die Intensität der Absorption bis zu einer Wellenlänge von 300 nm um ca. die Hälfte linear ab. Im Emissionsspektrum (Anregung bei 420 nm) zeigt sich ein Bereich mit hoher Intensität im Wellenlängenbereich von 600 bis 800 nm, siehe Abbildung 4.47. Das Intensitätsmaximum liegt hier bei 680 nm.



a)



b)

Abbildung 4.47: Lumineszenzspektren von PbBiO_2Br bei 77 K. a) Anregungsspektrum (Emission 650 nm): Die Absorptionskante liegt bei 486 nm (2.55 eV). b) Emissionsspektrum (Anregung 420 nm): Die Verbindung hat ihr Emissionsmaximum bei 680 nm.

Die Anregungskante des Lumineszenzspektrums liegt im Vergleich zur Absorptionskante der Raumtemperatur UV/Vis-Messung 15 nm kurzwelliger.

4.7 Zusammenfassung

$\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ kristallisiert in einer Schichtstruktur, die homöotyp zu $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ ist. Die Arsen-Sauerstoff- und Blei-Sauerstoff-Halogen-Teilstrukturen sind identisch, der Unterschied besteht in der Stapelung der Schichten. $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ bildet ebenfalls diese Teilstrukturen aus, jedoch sind diese dreidimensional vernetzt und bilden keine Schichtstruktur.

PbSbO_2Br , PbSbO_2I und PbBiO_2Br kristallisieren isotyp zu PbBiO_2I in einer *anti*- ThCr_2Si_2 -Struktur mit dem Halogen auf der Thoriumposition, Sauerstoff auf der Chromposition und dem Metall auf der Siliciumposition. Für diese Verbindungen ist die Metalllage von Blei und dem Pnicogen statistisch zu 50% mischbesetzt. Für die Blei-Antimon-Verbindungen sitzen die beiden Metalle auf unterschiedlichen Positionen, die sich in ihrer *c*-Koordinate unterscheiden. In PbBiO_2Br teilen sich Bismut und Blei eine kristallographische Lage.

Die Zusammensetzung der Verbindungen ist bereits durch homologe Verbindungen bekannt ($\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ und PbSbO_2Cl). Somit ergeben sich keine neuen Punkte für das ternäre Phasendiagramm $\text{PbO-Pn}_2\text{O}_3\text{-PnX}_3$ aus Abbildung 1.

Alle Verbindungen der Systeme PbPnO_2X mit $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$ und $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ und $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ wurden strukturell und durch optische Methoden (UV/Vis-Spektroskopie, Tieftemperatur-Lumineszenzmessungen) charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der optischen Untersuchungen der Bleisysteme:

Verbindung	UV/Vis-Spektroskopie (RT)		Lumineszenzmessungen (77 K)	
	Absorptionskante	Opt. Bandlücke	Anregungskante	Emissionsmaximum
$\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$	527 nm	2.35 eV	317 nm	520 nm
PbSbO_2Cl	439 nm	2.83 eV	430 nm	550 nm
PbSbO_2Br	464 nm	2.67 eV	448 nm	600 nm
PbSbO_2I	523 nm	2.37 eV	519 nm	600 - 800 nm
PbBiO_2Cl	486 nm	2.55 eV	473 nm	650 nm
PbBiO_2Br	501 nm	2.47 eV	486 nm	680 nm
PbBiO_2I	516 nm	2.40 eV	493 nm	650 nm

Diese Verbindungen sind Halbleiter. Für die Antimon- und Bismutverbindungen nimmt die optische Bandlücke innerhalb der homologen Reihe Cl, Br, I jeweils ab. Die Anregungskante der Lumineszenz liegt jeweils leicht kurzwelliger als die Absorptionskante. Sämtliche

Bismutverbindungen zeigen ihr Emissionsmaximum im Bereich um 650 nm. Für die Antimonverbindungen ergibt sich für das Emissionsmaximum eine Verschiebung von Cl (550 nm) über Br (600 nm) zu I (600-800 nm) zu höheren Wellenlängen.

Das Anregungsspektrum der Lumineszenz von PbSbO_2I unterscheidet sich deutlich von den anderen, da hier zwei ausgeprägte Peaks existieren (490 nm, 420 nm) und der kurzwelligere Bereich eine deutlich verminderte Intensität zeigt. Da die Verbindung den gleichen Aufbau wie PbSbO_2Br , PbBiO_2Br und PbBiO_2I besitzt, ist es unwahrscheinlich, dass dieses Verhalten strukturell bedingt ist. Ein Unterschied besteht in der Morphologie der Kristalle. PbSbO_2I ist die einzige Verbindung dieser Reihe, die stäbchenförmige Kristalle ausbildet, was auf eine bevorzugte Kristallwachstumsrichtung entlang c hindeutet. PbSbO_2Br , PbBiO_2Br und PbBiO_2I bilden allesamt plättchenförmige Kristalle aus, was einem Kristallwachstum entlang der ab -Ebene entspricht. Dies lässt auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse in PbSbO_2I im Vergleich zu den anderen Verbindungen schließen, die den anderen Spektrumsverlauf erklären könnten.

$\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ zeigt als einzige Verbindung einen deutlichen Sprung von der UV/Vis-Absorptionskante zur Anregungskante der Lumineszenz. Dieser Sprung beträgt 210 nm.

Mögliche Ursachen könnten die Zusammensetzung der Verbindung (anderer Metallgehalt als in PbPnO_2X), der strukturelle Aufbau (3D-Netzwerk statt Schichtstruktur), das Pnicogenatom oder aber das Iod sein, da mit PbSbO_2I und $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ lediglich die beiden iodhaltigen Verbindungen ein deutlich anderes Verhalten zeigen

$\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ zeigt keine Absorptionskante im UV/Vis-Spektrum und luminesziert weder bei Raumtemperatur noch bei 77K. Da die Verbindung weiß ist, ist mit einer sehr hohen Bandlücke zu rechnen. Diese liegt nicht mehr im detektierbaren Bereich des Gerätes. Da die Anregungskante der Lumineszenz für $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ bereits in einem sehr niedrigen Wellenlängenbereich liegt und die Wellenlänge dieser Kanten im Regelfall für homologe Verbindungen von Cl bis I abnehmen, ist anzunehmen, dass $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$, falls die Verbindung tatsächlich Lumineszenz zeigen sollte, eine sehr kurzwellige Anregung benötigt.

5. Die Systeme Fe(II)-Pn(III)-O-X ($Pn = Sb, Bi$; $X = Cl, Br, I$)

In diesen Systemen waren bis dato keine Verbindungen in der Literatur bekannt. In einer vorangegangenen Arbeit gelang es, mit $Fe_3Sb_5O_9I_3$ die bis dahin erste quaternäre Verbindung dieses Systems darzustellen [60]. Da diese sehr gut in die Systematik der weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Eisenverbindungen passt, wird sie auch hier beschrieben.

5.1 $Fe_3Sb_5O_9I_3$

5.1.1 Synthese

Die Synthese von $Fe_3Sb_5O_9I_3$ gelang durch Festkörpersynthese aus den Edukten FeO , Sb_2O_3 und SbI_3 im Verhältnis 3:1:1. Diese wurden mit einer Heizrate von $0.5\text{ }^{\circ}C/min$ auf $550\text{ }^{\circ}C$ aufgeheizt und 14 Tage bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bestand aus einem gelbbraunem Pulver und dunkelbraunen kristallinen Plättchen. Die Phasenreinheit konnte durch Pulverdiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung A.25). Im Bereich von $25 - 650\text{ }^{\circ}C$ wurde eine DTA-Messung durchgeführt, siehe Abbildung A.24. Daraus ergibt sich ein Schmelzpunkt von $580\text{ }^{\circ}C$. Die Rekristallisationspeaks fallen nicht übereinander, die Schmelze kann also unterkühlen.

5.1.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterkonstanten $a = 8.087(2)\text{ \AA}$, $b = 12.328(3)\text{ \AA}$, $c = 8.869(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 78.11(3)^{\circ}$, $\beta = 70.50(3)^{\circ}$, $\gamma = 85.14(3)^{\circ}$ und $Z = 2$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0247 und einem wR_2 -Wert von 0.0558. Die kristallographischen Daten und Messparameter für $Fe_3Sb_5O_9I_3$ sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang in Tabelle A.17 wieder.

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten und Messparameter für Fe₃Sb₅O₉I₃.

Summenformel		Fe ₃ Sb ₅ O ₉ I ₃
Molare Masse		1301.00 g/mol
Kristallfarbe		dunkelbraun
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten *	a	8.087(2) Å
	b	12.328(3) Å
	c	8.869(2) Å
	α	78.11(3) °
	β	70.50(3) °
	γ	85.14(3) °
Volumen, Z	V	815.5(3) Å ³ , 1
Absorptionskoeffizient	μ (MoK $_{\alpha}$)	16.4445 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	5.298 g/cm ³
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK $_{\alpha}$, λ = 0.71073 Å
Messtemperatur	T	293 K
Θ -Bereich		2.48° < Θ < 25.02°
hkl -Bereich		-9 ≤ h ≤ 9
		-14 ≤ k ≤ 14
		-10 ≤ l ≤ 12
Reflexe (unabhängig)		10685 (2706)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
R_{int} , R_{σ}		0.0446, 0.0380
Strukturlösung		SIR97 [12]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		181, 0
Goof		0.926
R_1 , wR_2 [I > 3 σ]		0.0247, 0.0558
R_1 , wR_2 [alle Reflexe]		0.0348, 0.0577
Restelektronendichte		+ 1.103, - 0.789 e/Å ³

* Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Vergleiche dazu

Abbildung A.26 im Anhang.

Die Verbindung Fe₃Sb₅O₉I₃ bildet eine Schichtstruktur aus. Die Schichten werden nach außen hin von den Iodatomen begrenzt. Die Eisenatome finden sich in der Mitte dieser Schichten. Die Polyeder um die Eisenatome verknüpfen die Antimon-Sauerstoff-Teilstrukturen untereinander zu Schichten senkrecht zu [001]. Der kürzeste Abstand zweier Atome benachbarter Schichten findet sich mit 4.07Å zwischen zwei Iodatomen. In Abbildung 5.1

sind die Schichtstruktur von $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ entlang $[010]$ sowie der Blick auf eine Schicht entlang $[001]$ dargestellt.

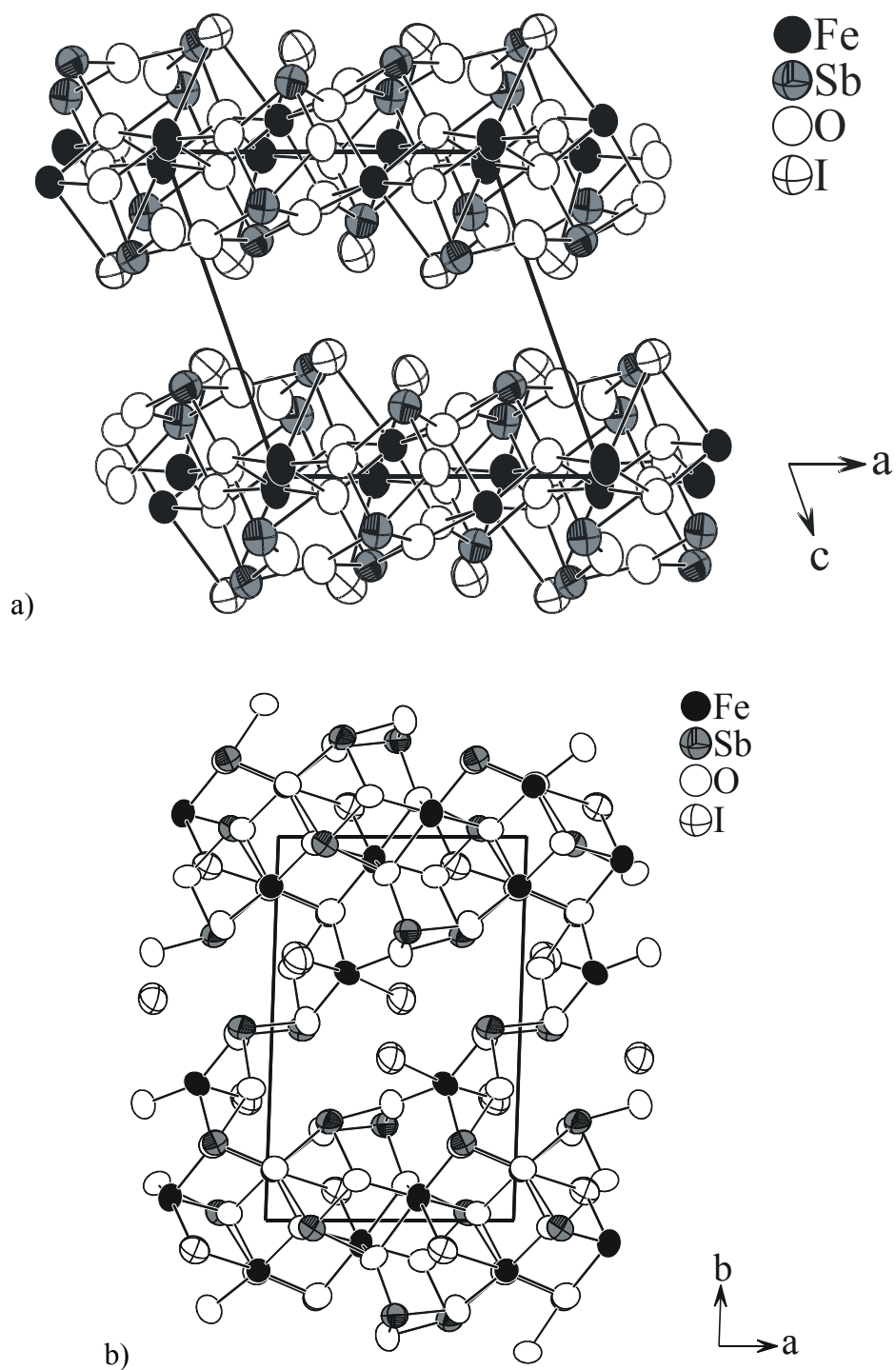


Abbildung 5.1: a) Schichtstruktur von $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ entlang $[010]$. b) Blick auf eine Schicht entlang $[001]$.

In dieser Verbindung gibt es drei kristallographisch unterschiedliche Eisenlagen. Betrachtet man die Schichten entlang [010], so erkennt man, dass die Eisenatome in der Mitte der Schichten liegen und von Sauerstoff- und Iodatomen koordiniert werden. Das Eisenatom Fe1 ist verzerrt trigonal bipyramidal von drei Sauerstoff- und zwei Iodatomen koordiniert. Hierbei bilden die drei Sauerstoffatome die trigonale Grundfläche und die beiden Iodatome die Spitzen der Pyramiden. Das Atom Fe2 wird von vier Sauerstoffatomen und einem Iodatom koordiniert. Fe3 wird von fünf Sauerstoffatomen und einem Iodatom koordiniert. Man kann das Koordinationspolyeder als stark verzerrtes Oktaeder bezeichnen. Für die Koordinationssphären wurden Abstände $d(\text{Fe-O})$ bis 2.7 Å und Abstände $d(\text{Fe-I})$ bis 3.4 Å berücksichtigt. Trotz dieser groß gewählten Abstände besitzen zwei Eisenatome die für sie ungewöhnliche Koordinationszahl fünf. Die unterschiedlichen Eisenatome mit ihren Koordinationssphären sind in Abbildung 5.2 sind gezeigt.

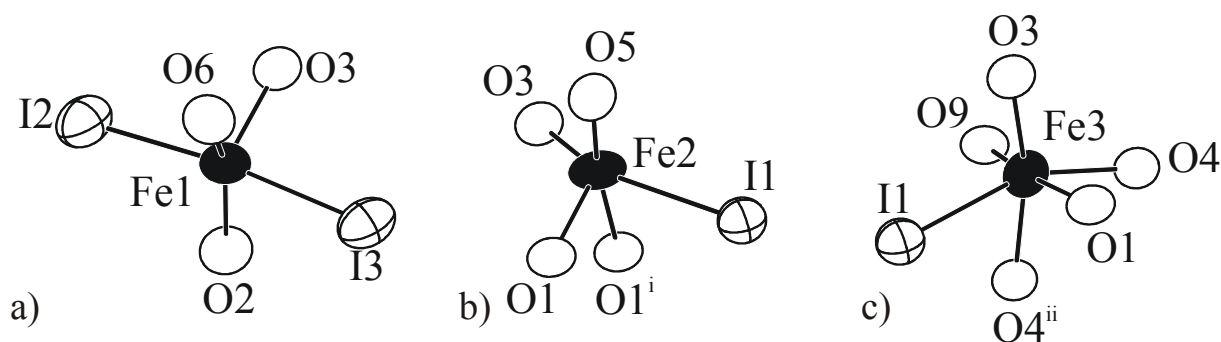


Abbildung 5.2: Koordination von Eisen in Fe₃Sb₅O₉I₃. a) Koordination des Eisenatoms Fe1. Abstände in Å: $d(\text{Fe1-O2}) = 2.015(6)$, $d(\text{Fe1-O3}) = 2.148(6)$, $d(\text{Fe1-O6}) = 1.953(6)$, $d(\text{Fe1-I2}) = 2.865(2)$, $d(\text{Fe1-I3}) = 3.042(2)$; b) Koordination des Eisenatoms Fe2. Abstände in Å: $d(\text{Fe2-O1}^{\text{i}}) = 2.111(6)$, $d(\text{Fe2-O1}) = 2.179(6)$, $d(\text{Fe2-O3}) = 2.150(6)$, $d(\text{Fe2-O5}) = 2.049(6)$, $d(\text{Fe2-I1}) = 3.11(5)$; c) Koordination des Eisenatoms Fe3. Abstände in Å: $d(\text{Fe3-O1}) = 2.069(6)$, $d(\text{Fe3-O3}) = 2.275(6)$, $d(\text{Fe3-O4}) = 2.246(6)$, $d(\text{Fe3-O4}^{\text{ii}}) = 2.354(6)$, $d(\text{Fe3-O9}) = 2.021(6)$, $d(\text{Fe3-I1}) = 2.965(2)$. i = -x, 1-y, 1-z; ii = x, y-1, z.

Der größte Teil der einzelnen Schichten wird von der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur gebildet. Hier unterscheidet man fünf unterschiedliche Antimonlagen, die alle ausschließlich von Sauerstoff koordiniert werden. Die daraus resultierende Struktur besteht aus bisher noch nicht bekannten Strängen $^1[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$, die über die Polyeder um die Eisenatome zu Schichten verknüpft sind. Diese Stränge sind formell aus zwei Teilen aufgebaut. Das Hauptmotiv der

Stränge sind Sb_6O_{12} -Ringe. Diese werden über Sb_4O_4 -Einheiten verknüpft. Das Strukturmotiv der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur ist in Abbildung 5.3 wiedergegeben.

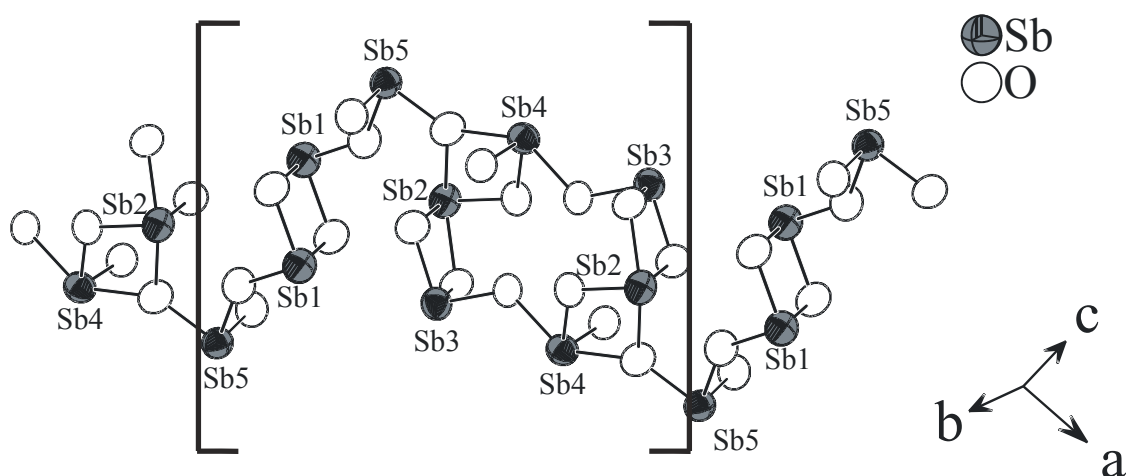


Abbildung 5.3: Ausschnitt der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ mit der Wiederholeinheit $\frac{1}{2}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ in eckigen Klammern.

Die Antimonatome Sb1, Sb3 und Sb5 sind trigonal pyramidal von Sauerstoff koordiniert. Die Antimonatome Sb2 und Sb4 sind von vier Sauerstoffatomen koordiniert und bilden mit diesen verzerrte quadratische Pyramiden. Sämtliche Abstände Antimon-Sauerstoff liegen im Bereich von $1.954(5) - 2.234(6)$ Å. Die vierfach koordinierten Antimonatome besitzen die längeren interatomaren Abstände zu den Sauerstoffatomen. Die genauen interatomaren Abstände können Tabelle A.19 im Anhang entnommen werden. Die Antimon-Sauerstoff-Stränge verlaufen entlang $[110]$, wie Abbildung 5.4 zu entnehmen ist.

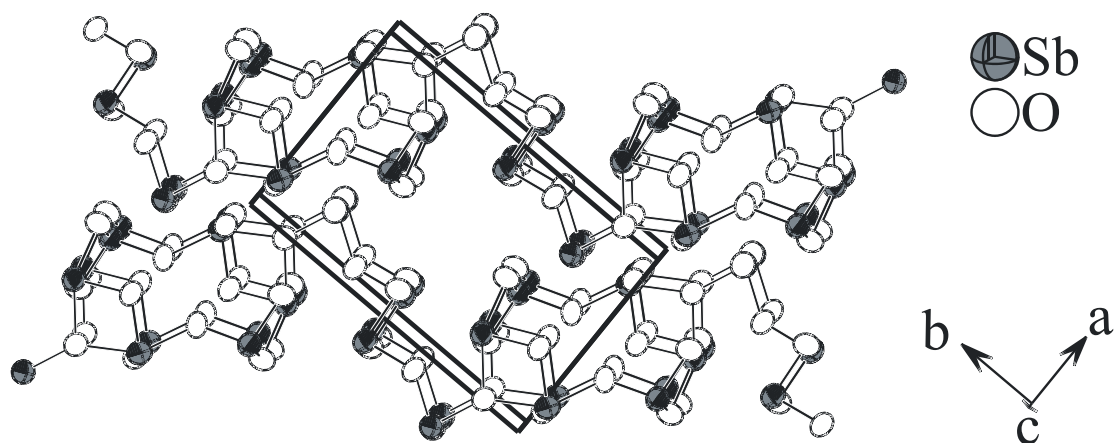


Abbildung 5.4: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur $\frac{1}{2}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.

In Abbildung 5.5 ist die Verknüpfung der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur mit den Polyedern um die Eisenatome zu Schichten gezeigt.

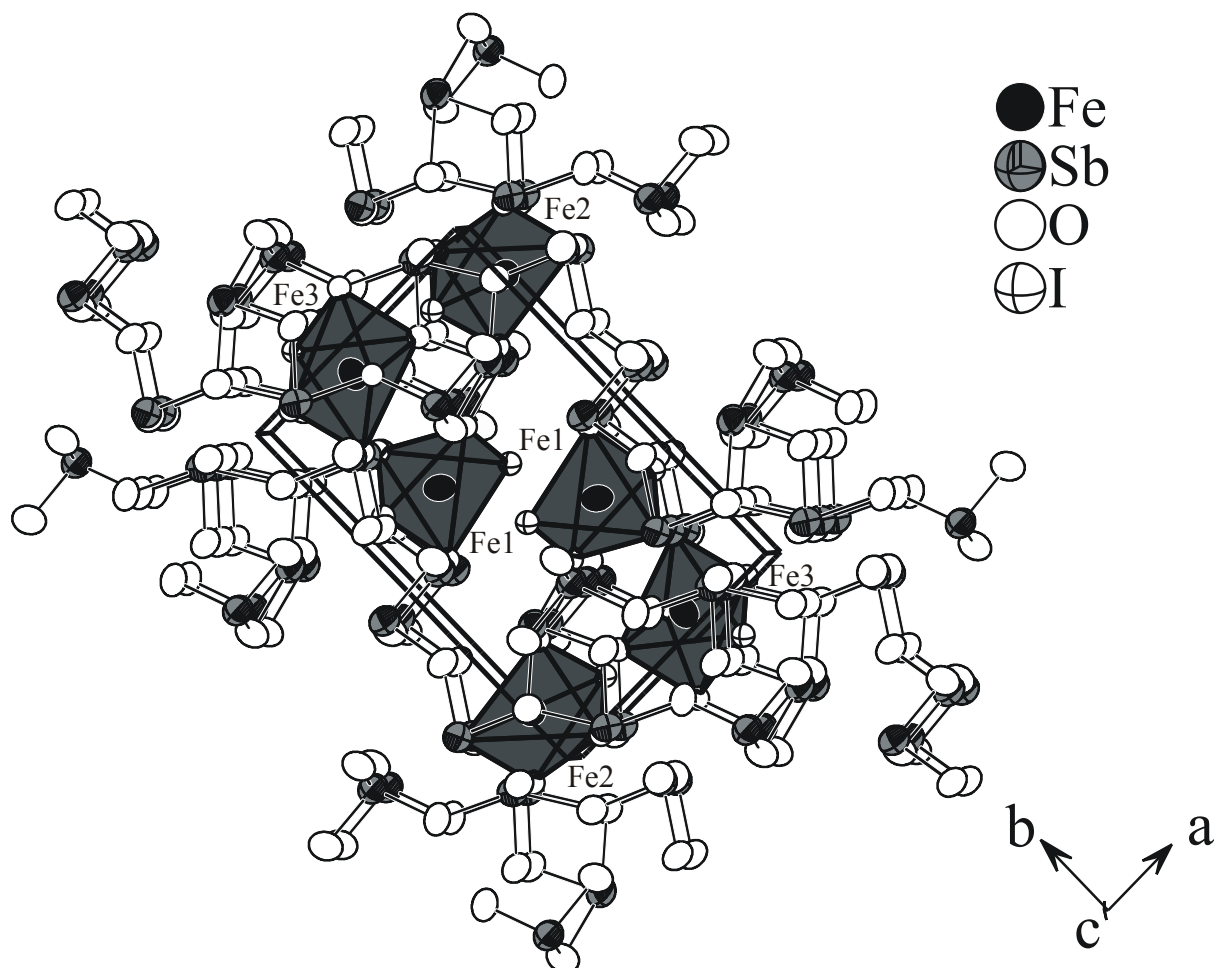


Abbildung 5.5: Blick auf eine Schicht in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$. Die Schicht wird durch die Verknüpfung der Stränge ${}^1[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ mit den Polyedern um die Eisenatome gebildet.

5.1.2 Optische Eigenschaften

$\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ zeigt eine Absorptionskante bei 569 nm. Hieraus resultiert eine optische Bandlücke von 2.18 eV, siehe Abbildung 5.6.

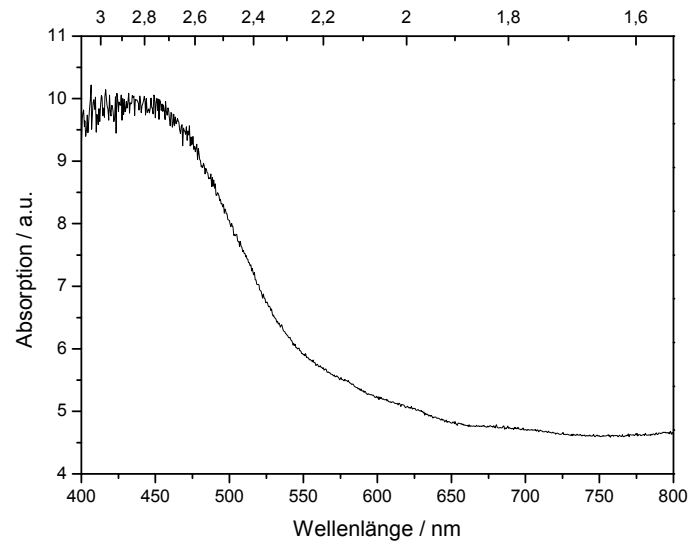


Abbildung 5.6: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$. Die optische Bandlücke liegt bei 569 nm (2.18 eV).

5.2 $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$

5.2.1 Synthese

Kristalle von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ wurden zuerst aus einem Ansatz der Einwaage FeSbO_2Cl erhalten. Anschließend gelang die Synthese von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ aus den Edukten FeO , Sb_2O_3 und SbCl_3 im Verhältnis 21:11:8. Diese wurden mit einer Heizrate von 1 °C/min auf 600 °C erhitzt. Nach einwöchigem Tempern wurde die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bestand aus gelblichem Pulver und blassgelben plättchenförmigen Kristallen.

5.2.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterkonstanten $a = 9.697(2) \text{ \AA}$, $b = 9.983(2) \text{ \AA}$, $c = 9.917(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.64(3)^\circ$, $\beta = 65.86(3)^\circ$, $\gamma = 63.89(3)^\circ$ und $Z = 1$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0223 und einem wR_2 -Wert von 0.0466. Die kristallographischen Daten und Messparameter für $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ sind in Tabelle 5.2 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle A.20 wieder.

Tabelle 5.2: Kristallographische Daten und Messparameter für Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈.

Summenformel		Fe ₇ Sb ₁₀ O ₁₈ Cl ₈
Molare Masse		2180.05 g/mol
Kristallfarbe		farblos
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten	a	9.697(2) Å
	b	9.983(2) Å
	c	9.917(2) Å
	α	72.64(3) °
	β	65.86(3) °
	γ	63.89(3) °
Volumen, Z	V	778.4(3) Å ³ , 1
Absorptionskoeffizient	μ (MoK $_{\alpha}$)	12.416 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	4.651 g/cm ³
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK $_{\alpha}$, $\lambda = 0.71073$ Å
Messtemperatur	T	293 K
Θ -Bereich		$2.27^{\circ} < \Theta < 25.02^{\circ}$
hkl -Bereich		$-11 \leq h \leq 11$
		$-11 \leq k \leq 11$
		$-11 \leq l \leq 11$
Reflexe (unabhängig)		6361 (2586)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
R_{int} , R_{σ}		0.0287, 0.0411
Strukturlösung		SIR97 [12]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		196, 0
Goof		0.901
R_1 , wR_2 [$I > 3\sigma$]		0.0223, 0.0466
R_1 , wR_2 [alle Reflexe]		0.0346, 0.0493
Restelektronendichte		+ 0.752, - 0.844 e/Å ³

Diese Verbindung besitzt eine enge strukturelle Verwandtschaft zu Fe₃Sb₅O₉I₃. Sie bildet ebenfalls Schichten aus. Diese verlaufen parallel zu (121). Der kürzeste interatomare Abstand zweier Schichten findet sich auch hier zwischen zwei Halogenatomen und beträgt 4.27(4)Å. In Abbildung 5.7 ist die Struktur von Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈ dargestellt.

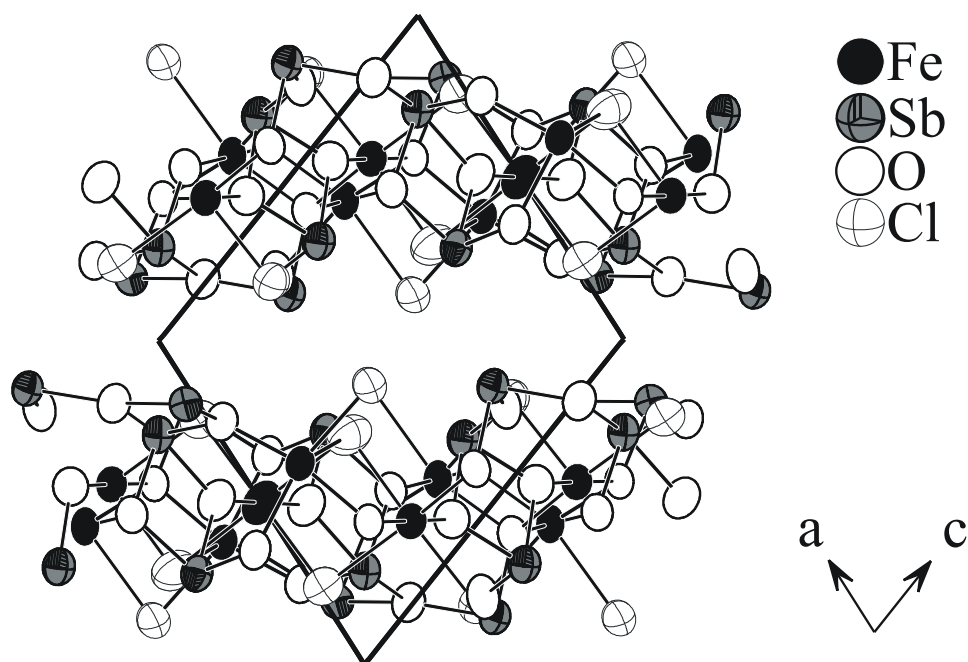


Abbildung 5.7: Schichtstruktur von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ mit Blick entlang $[010]$. Die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur ist identisch zu der in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.

Der Inhalt der Elementarzelle von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{X}_8$ ($Z = 1$) entspricht dem von $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{X}_3$ ($Z = 2$) plus einer zusätzliche FeX_2 Einheit ($X = \text{Cl}$ bzw. I). Daher ist es nicht verwunderlich, dass die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ baugleich zu der von $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ ist und somit ${}^1[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ lautet. Die Abstände $d(\text{Sb}-\text{O})$ liegen im Bereich von 1.939(5) bis 2.239(5) Å ($\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$: 1.954(5) – 2.234(6) Å). Lediglich die Koordination der Eisenatome ändert sich. Zusätzlich kommt eine vierte Eisenlage und eine vierte Halogenlage hinzu, siehe Abbildung 5.8. Durch diese zusätzliche FeX_2 -Einheit ergibt sich für alle vier unterschiedlichen Eisenatome als Koordinationspolyeder ein verzerrtes Oktaeder, was für Eisen eine in der Literatur gängige und günstigere Koordination darstellt als eine fünffache Koordination wie in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$. Bei Fe1 und Fe4 besteht die Koordinationssphäre aus drei Sauerstoffatomen und drei Chloratomen, bei Fe2 und Fe3 sind es vier Sauerstoffatome und zwei Chloratome.

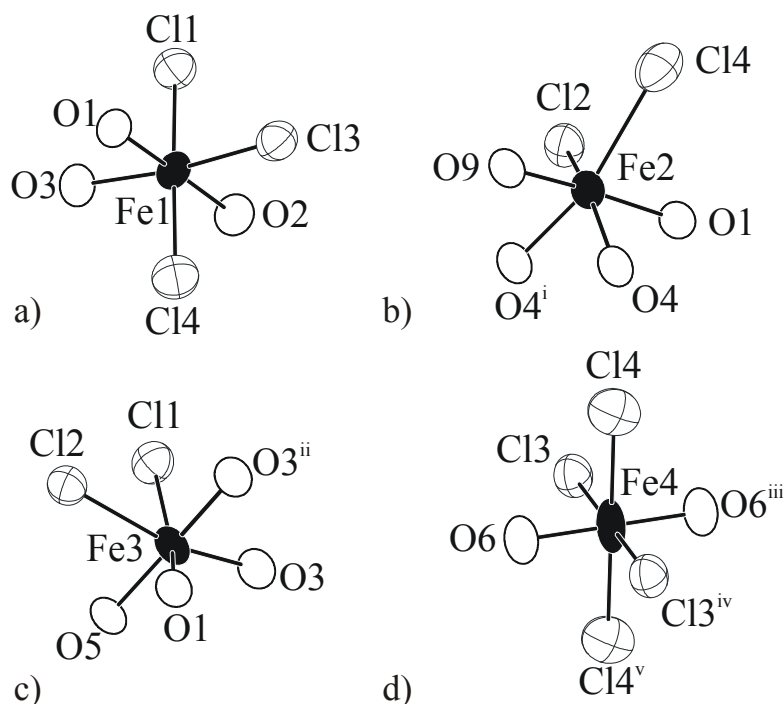


Abbildung 5.8: Koordination von Eisen in $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$. a) Koordination des Eisenatoms Fe1. Abstände in Å: $d(\text{Fe1-O1}) = 2.110(5)$, $d(\text{Fe1-O2}) = 2.118(5)$, $d(\text{Fe1-O3}) = 2.207(5)$, $d(\text{Fe1-Cl1}) = 2.489(2)$, $d(\text{Fe1-Cl3}) = 2.661(2)$, $d(\text{Fe1-Cl4}) = 2.528(3)$; b) Koordination des Eisenatoms Fe2. Abstände in Å: $d(\text{Fe2-O1}) = 2.051(5)$, $d(\text{Fe2-O4}) = 2.221(5)$, $d(\text{Fe2-O4}^i) = 2.213(5)$, $d(\text{Fe2-O9}) = 2.020(6)$, $d(\text{Fe2-Cl2}) = 2.495(2)$, $d(\text{Fe2-Cl4}) = 2.92(4)$; c) Koordination des Eisenatoms Fe3. Abstände in Å: $d(\text{Fe3-O1}) = 2.193(5)$, $d(\text{Fe3-O3}^{\text{ii}}) = 2.089(5)$, $d(\text{Fe3-O3}) = 2.163$, $d(\text{Fe3-O5}) = 2.044(5)$, $d(\text{Fe3-Cl1}) = 2.659(2)$, $d(\text{Fe3-Cl2}) = 2.672(2)$; d) Koordination des Eisenatoms Fe3. Abstände in Å: $d(\text{Fe4-O6}) = 1.905(5)$, $d(\text{Fe4-O6}^{\text{iii}}) = 1.905(5)$, $d(\text{Fe4-Cl3}) = 2.592(2)$, $d(\text{Fe4-Cl3}^{\text{iv}}) = 2.592$, $d(\text{Fe4-Cl4}) = 2.82(3)$, $d(\text{Fe4-Cl4}^{\text{v}}) = 2.82(3)$; i = 1-x, -y, z-1; ii = x+1, y, z-1; iii = -x, 1-y, 1-z; iv = -x-1, 2-y, 2-z; v = -x, 1-y, 2-z.

Die Stränge der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur verlaufen parallel zu [011]. Der Verlauf der Antimon-Sauerstoff-Stränge in der Elementarzelle ist in Abbildung 5.9 wiedergegeben.

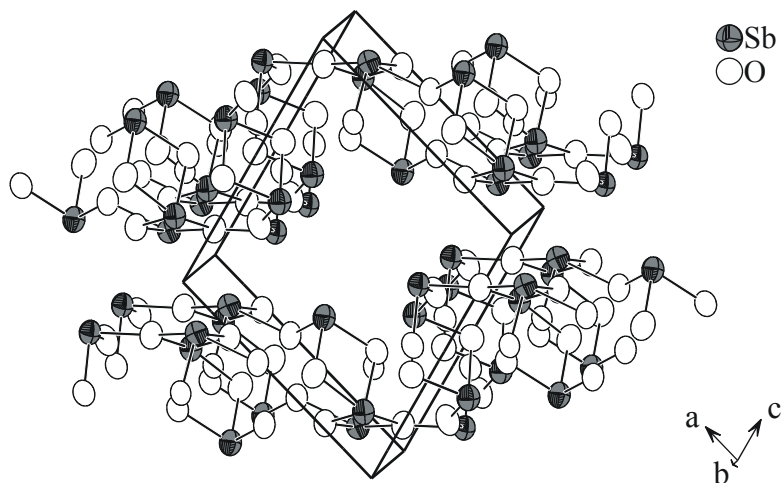


Abbildung 5.9: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur $\frac{1}{\infty}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ in $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$. Die Stränge verlaufen parallel zu $[001]$ und sind baugleich zu denen in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.

Durch Verknüpfung der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur mit den Polyedern um die Eisenatome kommt es zur Ausbildung der Schichten. Dies ist in Abbildung 5.10 gezeigt.

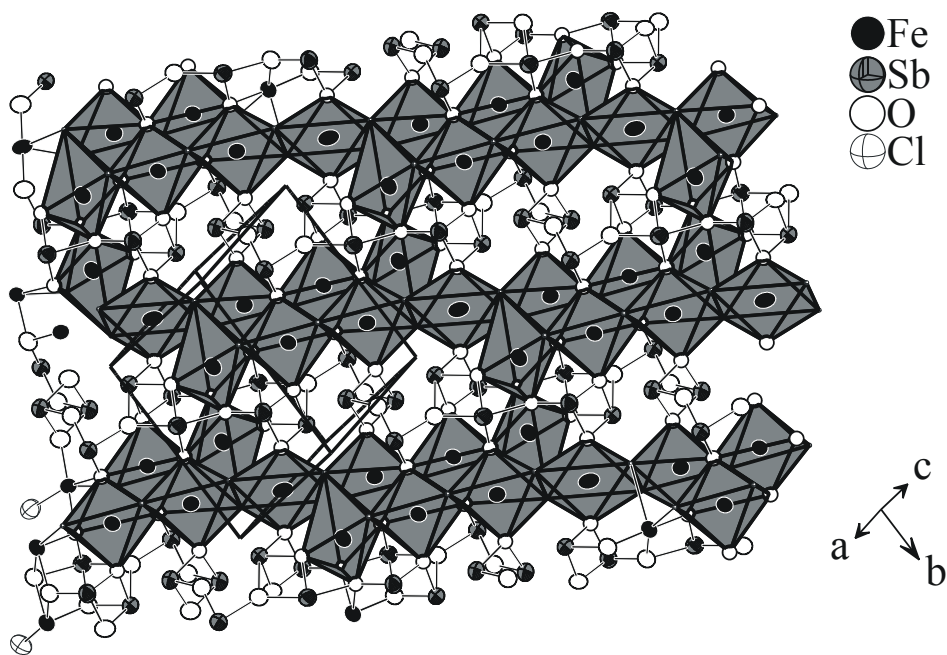


Abbildung 5.10: Aufbau einer Schicht in $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ durch Verknüpfung der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur mit den Polyedern um die Eisenatome.

Weitere interatomare Abstände und Bindungswinkel können der Tabelle A.21 entnommen werden.

5.3 $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$

5.3.1 Synthese

Die Synthese von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ gelang aus den binären Edukten FeO , Sb_2O_3 und SbBr_3 im Verhältnis 21:11:8. Diese wurden mit einer Heizrate von 1 °C/min auf 575 °C erhitzt. Nach zweiwöchigem Tempern bei dieser Temperatur wurde die Probe langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bestand aus blassgelben plättchenförmigen Kristallen und gelbem Pulver. Im Bereich von 25 bis 800 °C wurde eine DTA-Messung durchgeführt, siehe Abbildung A.27. Der Schmelzpunkt ist 640 °C. Die Phasenreinheit der Verbindung konnte durch Pulverdiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung A.28).

5.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterkonstanten $a = 9.999(9)$ Å, $b = 10.036(9)$ Å, $c = 10.13(1)$ Å, $\alpha = 72.67(7)^\circ$, $\beta = 64.49(5)^\circ$, $\gamma = 64.79(6)^\circ$ und $Z = 1$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0271 und einem wR_2 -Wert von 0.0602. Die kristallographischen Daten und Messparameter für $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ sind in Tabelle 5.3 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle A.22 wieder.

Tabelle 5.3: Kristallographische Daten und Messparameter für Fe₇Sb₁₀O₁₈Br₈.

Summenformel		Fe ₇ Sb ₁₀ O ₁₈ Br ₈
Molare Masse		2535.73 g/mol
Kristallfarbe		farblos
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten *	a	9.999(9) Å
	b	10.036(9) Å
	c	10.13(1) Å
	α	72.67(7) °
	β	64.49(5) °
	γ	64.79(6) °
Volumen, Z	V	822(1) Å ³ , 1
Absorptionskoeffizient	μ (MoK α)	20.830 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	5.123 g/cm ³
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å
Messtemperatur	T	293 K
Θ -Bereich		$2.27^\circ < \Theta < 28.02^\circ$
hkl -Bereich		$-13 \leq h \leq 13$ $-13 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 13$
Reflexe (unabhängig)		11420 (3659)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
R_{int} , R_{σ}		0.0595, 0.0494
Strukturlösung		SIR2000 [12]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		197, 0
Goof		0.941
R_1 , wR_2 [$I > 3\sigma$]		0.0271, 0.0602
R_1 , wR_2 [alle Reflexe]		0.0372, 0.0624
Restelektronendichte		+ 1.407, - 0.986 e/Å ³

* Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Vergleiche dazu

Abbildung A.29 im Anhang.

Die Verbindung ist isotyp zu Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈. Sie bildet die gleichen Schichten aus. Der kürzeste interatomare Abstand zweier benachbarter Schichten liegt zwischen zwei

Bromatomen und beträgt $3.95(6)\text{\AA}$. In Abbildung 5.11 ist der Schichtverlauf für $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ dargestellt.

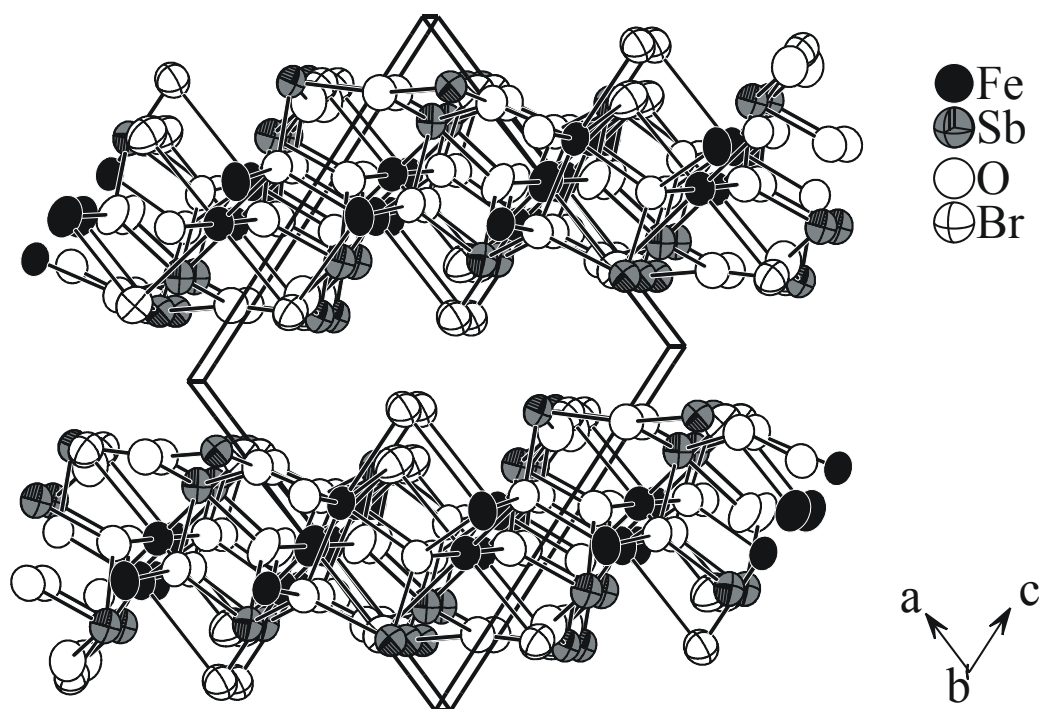


Abbildung 5.11: Schichtstruktur von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$. Die Verbindung ist isotyp zu $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$.

Da sich aufgrund des Austausches von Chlor durch Brom die Koordinationssphären für die Eisenatome leicht ändern, werden diese hier noch in Abbildung 5.12 vorgestellt.

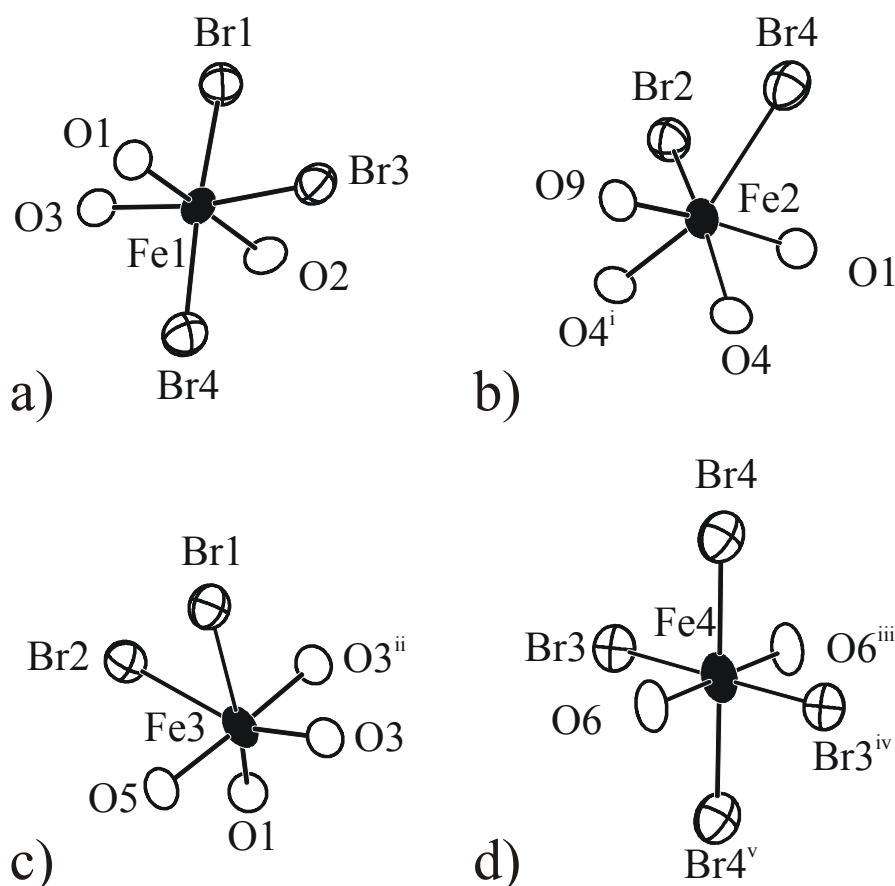


Abbildung 5.12: Koordination von Eisen in $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$. a) Koordination des Eisenatoms Fe1. Abstände in Å: $d(\text{Fe1-O1}) = 2.114(5)$, $d(\text{Fe1-O2}) = 2.097(5)$, $d(\text{Fe1-O3}) = 2.189(5)$, $d(\text{Fe1-Br1}) = 2.619(3)$, $d(\text{Fe1-Br3}) = 2.808(3)$, $d(\text{Fe1-Br4}) = 2.685(4)$; b) Koordination des Eisenatoms Fe2. Abstände in Å: $d(\text{Fe2-O1}) = 2.060(5)$, $d(\text{Fe2-O4}) = 2.216(5)$, $d(\text{Fe2-O4}^i) = 2.197(4)$, $d(\text{Fe2-O9}) = 2.029(5)$, $d(\text{Fe2-Br2}) = 2.617(3)$, $d(\text{Fe2-Br4}) = 3.1(1)$; c) Koordination des Eisenatoms Fe3. Abstände in Å: $d(\text{Fe3-O1}) = 2.181(5)$, $d(\text{Fe3-O3}) = 2.183(5)$, $d(\text{Fe3-O3}^{ii}) = 2.080(5)$, $d(\text{Fe3-O5}) = 2.037(5)$, $d(\text{Fe3-Br1}) = 2.825(3)$, $d(\text{Fe3-Br2}) = 2.9(1)$; d) Koordination des Eisenatoms Fe4. Abstände in Å: $d(\text{Fe4-O6}) = 1.916(4)$, $d(\text{Fe4-O6}^{iii}) = 1.916(4)$, $d(\text{Fe4-Br3}) = 2.723(3)$, $d(\text{Fe4-Br3}^{iv}) = 2.723(3)$, $d(\text{Fe4-Br4}) = 2.871(3)$, $d(\text{Fe4-Br4}^v) = 2.871(3)$; i = $1-x, -y, z-1$; ii = $x+1, y, z-1$; iii = $-x, 1-y, 1-z$; iv = $-x-1, 2-y, 2-z$; v = $-x, 1-y, 2-z$.

Die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur ist baugleich zu der in $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ mit Abständen $d(\text{Sb-O})$ von $1.935(5)$ bis $2.237(5)$ Å ($\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$: $1.939(5)$ bis $2.239(5)$ Å). Weitere Daten zu dieser Verbindung finden sich im Anhang in Tabelle A.24.

5.3.3 Optische Eigenschaften

$\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ besitzt eine Absorptionskante bei 468 nm mit einer optischen Bandlücke von 2.65 eV, siehe Abbildung 5.13.

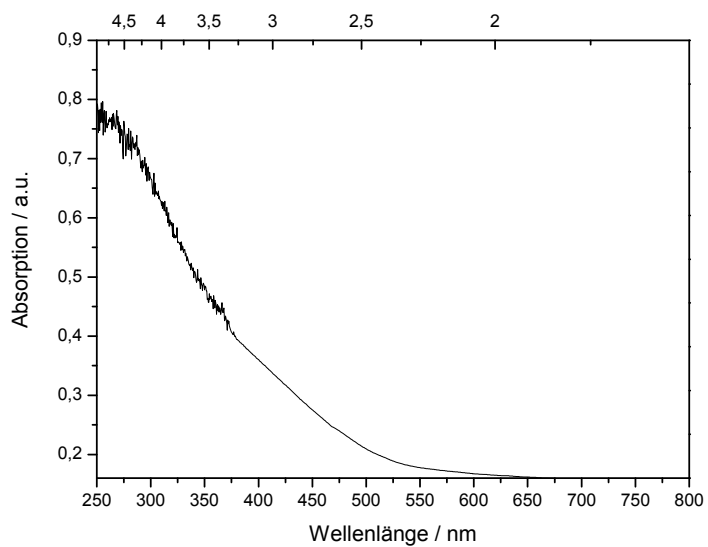


Abbildung 5.13: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ mit der korrespondierenden optischen Bandlücke von 468 nm (2.65 eV).

5.4 $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$

5.4.1 Synthese

Kristalle von $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$ wurden zuerst in einem Ansatz der Einwaage FeSbO_2Br erhalten. Anschließend erfolgte die Synthese der Verbindung aus den Produkten FeO , Sb_2O_3 und SbBr_3 im Verhältnis 9:1:4 in einer Ampulle. Diese wurden mit einer Heizrate von 0.5 °C/min auf 575 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde die Probe zwei Wochen gehalten bevor sie wieder langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Das Produkt bestand aus bräunlichem Pulver und braunen plättchenförmigen Kristallen.

5.4.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Cmca* (Nr. 64) mit den Gitterkonstanten $a = 6.6326(1)$ Å, $b = 12.437(3)$ Å, $c = 14.576(3)$ Å und $Z = 2$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0261 und einem wR_2 -Wert von 0.0648. Die kristallographischen Daten für $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$ finden sich in Tabelle 5.4. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle A.25.

Tabelle 5.4: Kristallographische Daten und Messparameter für Fe₃Sb₂O₄Br₄.

Summenformel		Fe ₃ Sb ₂ O ₄ Br ₄
Molare Masse		794.69
Kristallfarbe		farblos
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Cmca</i> (Nr.64)
Gitterkonstanten	<i>a</i>	6.326(1) Å
	<i>b</i>	12.437(3) Å
	<i>c</i>	14.576(3) Å
Volumen, <i>Z</i>	<i>V</i>	1146.8(4) Å ³ , 4
Absorptionskoeffizient	μ (MoK α)	22.268 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	4.603 g/cm ³
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK α , λ = 0.71073 Å
Messtemperatur	<i>T</i>	293 K
Θ -Bereich		2.79° < Θ < 24.98°
<i>hkl</i> -Bereich		-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7
		-14 ≤ <i>k</i> ≤ 14
		-17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Reflexe (unabhängig)		7249(557)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ		0.0309, 0.0116
Strukturlösung		SIR2004 [13]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		39, 0
Goof		1.152
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ]		0.0261, 0.0648
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [alle Reflexe]		0.0289, 0.0657
Restelektronendichte		+1.301, -0.694 e/Å ³

Die Verbindung bildet eine Schichtstruktur aus. Die Schichten stapeln sich entlang [010]. Diese Schichten werden durch Brom- und Antimonatome begrenzt. Der kürzeste Abstand zweier benachbarter Schichten zueinander besteht zwischen zwei Bromatomen und beträgt 3.657(1) Å. In Abbildung 5.14 ist die Schichtstruktur von Fe₃Sb₂O₄Br₄ dargestellt.

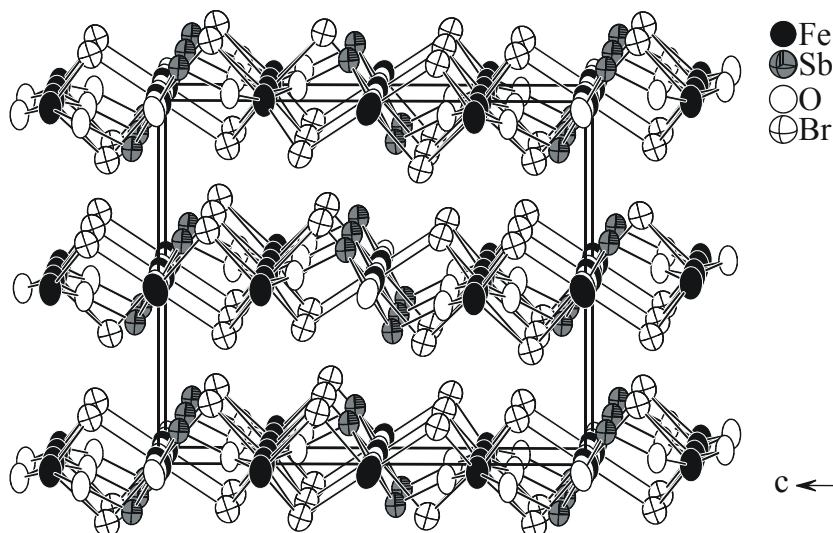


Abbildung 5.14: Struktur von $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$. Der kürzeste interatomare Abstand zweier benachbarter Schichten beträgt besteht zwischen zwei Bromatomen und beträgt $3.657(1)\text{\AA}$.

Die Schichten in $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$ werden hauptsächlich aus FeO_2Br_4 -Oktaedern aufgebaut. Hierbei unterscheidet man die regelmäßigen Oktaeder um das Eisenatom Fe1 (Typ I) und die verzerrten Oktaeder um das Eisenatom Fe2 (Typ II). Parallel zu $[100]$ bilden sich Stränge aus flächenverknüpften Oktaedern vom Typ II. Diese Stränge werden entlang $[001]$ von Typ I-Oktaedern zu einem 2D-Netzwerk verknüpft. Die Schichten werden durch Sb_2O_4 -Einheiten komplettiert. Diese bestehen formell aus zwei kantenverknüpften SbO_3 -Pyramiden. Eine Draufsicht auf eine Schicht zeigt Abbildung 5.15. Eine weitere Ansicht der Schicht, diesmal jedoch dargestellt mit den Oktaedern um die Eisenatome, findet sich in Abbildung 5.16.

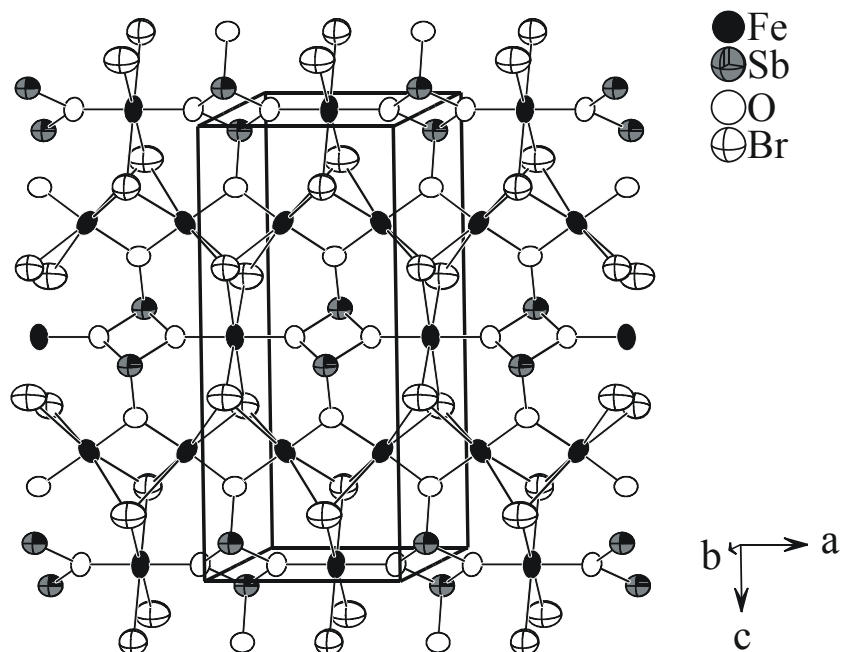


Abbildung 5.15: Blick auf eine Schicht in $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$.

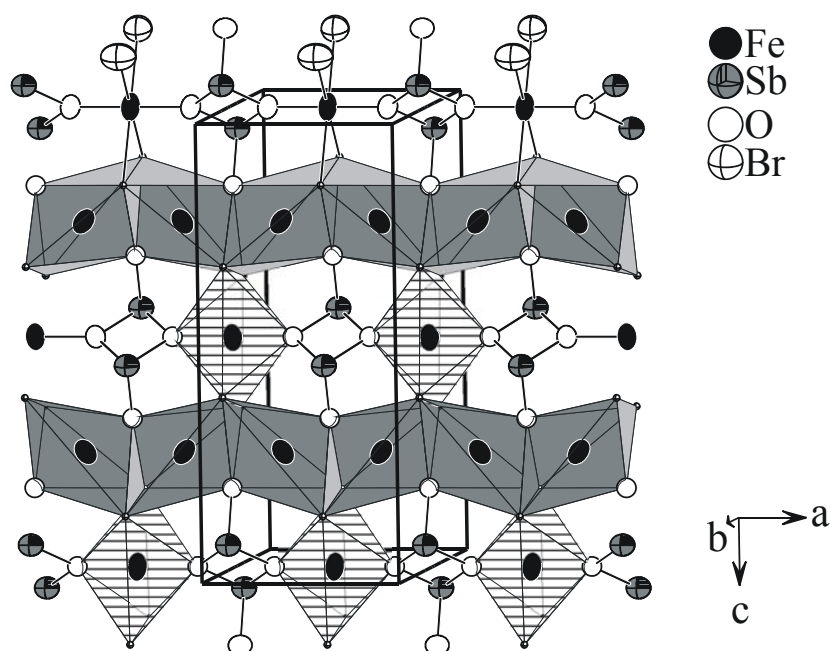


Abbildung 5.16: Blick auf eine Schicht in $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$. Flächenverknüpfte Oktaeder (grau) um die Eisenlage Fe2 bilden Stränge entlang [100]. Diese werden untereinander über gemeinsame Kanten von regelmäßigen Oktaedern (schraffiert) um die Eisenlage Fe1 verknüpft. Dazwischen finden sich die Sb_2O_4 -Einheiten.

Die beiden Eisenatome Fe1 und Fe2 werden wie schon erwähnt jeweils von vier Bromatomen und zwei Sauerstoffatomen koordiniert. Die daraus resultierenden Oktaeder sind für Fe1 kaum verzerrt, da Fe1 auf einem Inversionszentrum liegt. Für Fe2 hingegen ergibt sich eine deutlich sichtbare Verzerrung. Die beiden Eisenatome mit ihren Koordinationssphären sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Abbildung 5.18 zeigt die Sb_2O_4 -Einheiten. Weitere Atomabstände und Bindungswinkel finden sich im Anhang in Tabelle A.27.

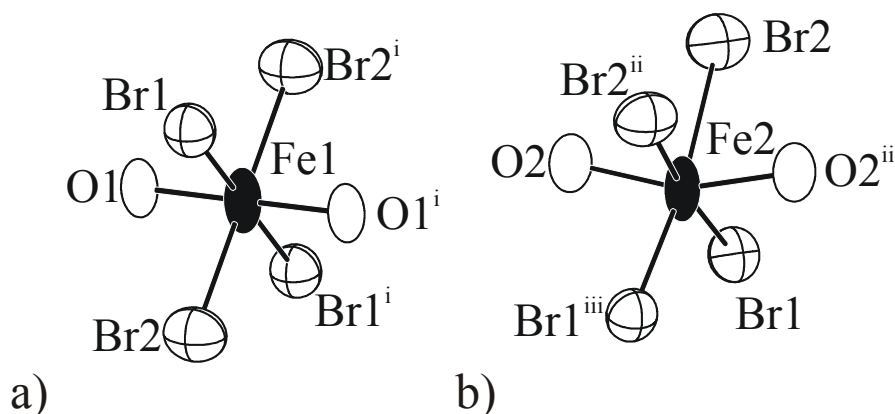


Abbildung 5.17: Koordination von Eisen in $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$. a) Koordination des Eisenatoms Fe1. Abstände in Å: $d(\text{Fe1-O1}) = 1.930(5)$, $d(\text{Fe1-O1}^i) = 1.930(5)$, $d(\text{Fe1-Br1}) = 2.8159(9)$, $d(\text{Fe1-Br1}^i) = 2.8159(9)$, $d(\text{Fe1-Br2}) = 2.7075(9)$, $d(\text{Fe1-Br2}^i) = 2.7075(9)$; b) Koordination des Eisenatoms Fe2. Abstände in Å: $d(\text{Fe2-O2}) = 1.964(3)$, $d(\text{Fe2-O2}^{ii}) = 1.964(3)$, $d(\text{Fe2-Br1}) = 2.659(1)$, $d(\text{Fe2-Br1}^{iii}) = 2.659(1)$, $d(\text{Fe2-Br2}) = 3.113(2)$, $d(\text{Fe2-Br2}^{ii}) = 3.113(2)$. $i = -0.5+x, 0.5+y, z$; $ii = 0.5+x, 0.5-y, 1-z$; $iii = 0.5+x, 0.5+y, z$.

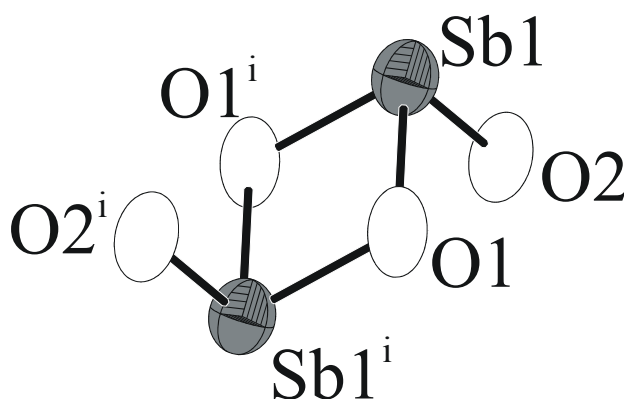


Abbildung 5.18: Sb_2O_4 -Einheit in $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$. Abstände in Å: $d(\text{Sb1-O1}) = 2.026(3)$, $d(\text{Sb1-O1}^i) = 2.026(3)$, $d(\text{Sb1-O2}) = 1.950(5)$, $d(\text{Sb1-O2}^i) = 1.950(5)$; $i = 1+x, 1+y, z$.

5.5 Zusammenfassung

Die hier beschriebenen Verbindungen kristallisieren in drei neuen Strukturtypen $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$, $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ und $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$. Alle Verbindungen bilden Schichtstrukturen aus. Die ersten beiden Verbindungen weisen die gleiche Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur, Stränge ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ auf. Ein Unterschied besteht in den Fe-O-X-Polyedern und deren Verknüpfung. Der Aufbau der Schichten wird durch die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur dominiert. Durch Verknüpfung der ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ -Stränge mit den Polyedern um die Eisenatome werden die Schichten gebildet. In $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ sind zwei Eisenatome fünffach und ein Eisenatom sechsfach koordiniert. $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ besteht formell aus zwei Formeleinheiten $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ und einer zusätzlichen FeX_2 -Einheit. Durch diese zusätzliche Einheit FeX_2 kommt es für alle Eisenatome zu einer günstigeren sechsfachen Koordination.

In $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$ werden die Schichten hauptsächlich aus den Oktaedern um die Eisenatome gebildet. Diese werden über isolierte Sb_2O_4 -Einheiten verknüpft. In allen Verbindungen werden die Schichten nach außen hin von den Halogenatomen begrenzt. Die Verbindungen stellen die ersten Vertreter der Stoffklasse $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Sb}^{\text{III}}\text{-O-X}$ mit $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ dar. Die Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{X}_3$ konnte für Chlor und Brom nicht realisiert werden. Die Stöchiometrie $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{X}_8$ gelang dagegen für Chlor und Brom, jedoch nicht für Iod. Die Verbindungen $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ und $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ sind isotyp. Die Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{X}_4$ konnte ausschließlich für Brom realisiert werden. Die Lage der Verbindungen im ternären Phasendiagramm FeO , Sb_2O_3 , SbX_3 ist in Abbildung 5.19 gezeigt.

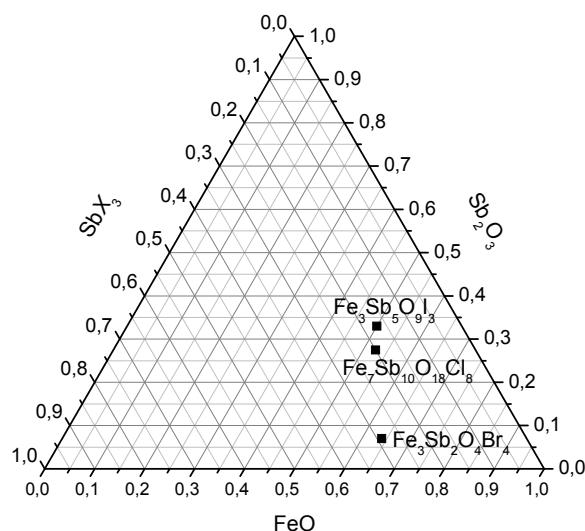


Abbildung 5.19: Ternäres Phasendiagramm FeO, Sb₂O₃, SbX₃. Die drei Punkte stehen für die drei Strukturtypen Fe₃Sb₅O₉I₃, Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈ und Fe₃Sb₂O₄Br₄.

Alle Verbindungen dieses Systems weisen einen FeO-Gehalt von 50-65% auf. Sb₂O₃ variiert über einen größeren Bereich, nämlich von 7-33%. Man sieht, dass der Gehalt an Sb₂O₃ direkt übertragbar ist auf die Antimon-Sauerstoff-Teilstrukturen der Verbindungen. Fe₃Sb₂O₄Br₄ besitzt mit 7% Sb₂O₃ den geringsten Anteil. Die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur dieser Verbindung besteht aus isolierten Sb₂O₄-Einheiten. Die beiden anderen Strukturtypen Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈ und Fe₃Sb₅O₉I₃ zeigen mit 27.5 bzw. 33% einen deutlich größeren Sb₂O₃-Anteil der auch in einer ausgedehnten Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur $^1_{\infty}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ resultiert. Der Anteil an SbX₃ liegt zwischen 17 und 29%.

Um den unterschiedlichen Aufbau der Antimon-Sauerstoff-Teilstrukturen zu erklären muss man sich Verhältnisse der Atome innerhalb der Verbindungen vergleichen. Das Verhältnis Antimon zu Sauerstoff ist für alle drei Strukturtypen nahezu gleich (Fe₃Sb₅O₉I₃: 0.56; Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈: 0.56; Fe₃Sb₂O₄Br₄: 0.50). Ein größerer Unterschied besteht in dem Verhältnis Antimon zu Halogen. Dieses variiert von 1.67 (Fe₃Sb₅O₉I₃) über 1.25 (Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈) zu 0.5 (Fe₃Sb₂O₄Br₄). Somit kann man die These aufstellen dass die Ausbildung der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur abhängig von diesem Verhältnis ist. Je mehr Antimon im Vergleich zu dem Halogen in der Verbindung enthalten ist, desto ausgedehnter ist die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur.

Fe₃Sb₅O₉I₃ und Fe₇Sb₁₀O₁₈Br₈ sind Halbleiter mit Bandlücken von 2.18 eV (Fe₃Sb₅O₉I₃) und 2.65 eV (Fe₇Sb₁₀O₁₈Br₈).

6. Die Systeme Mn(II)-Pn(III)-O-X (*Pn* = Sb, Bi; X = Cl, Br, I)

In diesem System waren bis dato keine Verbindungen in der Literatur bekannt. In einer vorangegangenen Arbeit gelang mit $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ die Synthese und Charakterisierung der bis dahin ersten quaternären Verbindung dieses Systems [60]. Da diese sehr gut in die Systematik der weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen passt, wird sie auch hier beschrieben.

6.1 $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$

6.1.1 Synthese

$\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ kann aus den binären Edukten MnO, Sb_2O_3 und SbI_3 hergestellt werden. Hierfür werden die Edukte im Verhältnis 3:1:1 in eine Ampulle eingewogen und mit einer Heizrate von 0,5 °C/min auf 650 °C aufgeheizt. Nach zweiwöchigem Tempern bei dieser Temperatur und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man als Produkt ein gelbes Pulver und blassgelbe kristalline Plättchen. Die Phasenreinheit der Verbindung konnte durch Pulverdiffraktometrie bestätigt werden (Abbildung A.31). Es wurde eine DTA-Messung im Bereich von 25 bis 800 °C durchgeführt. Daraus konnte man einen Schmelzpunkt bei 640 °C entnehmen, siehe Abbildung A.30.

6.1.2 Einkristallstrukturanalyse

$\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterkonstanten $a = 8.210(3)$ Å, $b = 12.423(3)$ Å, $c = 8.789(2)$ Å, $\alpha = 77.66(2)^\circ$, $\beta = 69.99(2)^\circ$, $\gamma = 84.34(2)^\circ$ und $Z = 2$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0294 und einem wR_2 -Wert von 0.0538. Die kristallographischen Daten und Messparameter für $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ sind in Tabelle 6.1 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang in Tabelle A.28 wieder.

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.

Summenformel		$\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$
Molare Masse		1298.27 g/mol
Kristallfarbe		blassgelb
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten *	a	8.210(3) Å
	b	12.423(3) Å
	c	8.789(2) Å
	α	77.66(2) °
	β	69.99(2) °
	γ	84.34(2) °
Volumen, Z	V	822.5(4) Å ³ , 1
Absorptionskoeffizient	$\mu(\text{MoK}_\alpha)$	15.961 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	5.242 g/cm ³
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK_α , $\lambda = 0.71073$ Å
Messtemperatur	T	293 K
Θ -Bereich		$2.51^\circ < \Theta < 27.74^\circ$
hkl -Bereich		$-10 \leq h \leq 10$ $-16 \leq k \leq 16$ $-11 \leq l \leq 11$
Reflexe (unabhängig)		9457 (3564)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
R_{int} , R_σ		0.0382, 0.0528
Strukturlösung		SIR2000 [12]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		181, 0
Goof		0.925
R_1 , wR_2 [$I > 3\sigma$]		0.0294, 0.0538
R_1 , wR_2 [alle Reflexe]		0.0551, 0.0639
Restelektronendichte		+ 1.224, - 1.124 e/Å ³

* Gitterkonstanten wurden aus Pulverdaten verfeinert. Vergleiche dazu

Abbildung A.32 im Anhang.

Die Verbindung kristallisiert isotyp zu $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$, siehe Kapitel 5.1.2. Da sich aufgrund des Austausches von Eisen durch Mangan die Koordinationssphären bzw. die Atomabstände leicht ändern, sind die einzelnen Koordinationssphären der Manganatome in Abbildung 6.1 abgebildet.

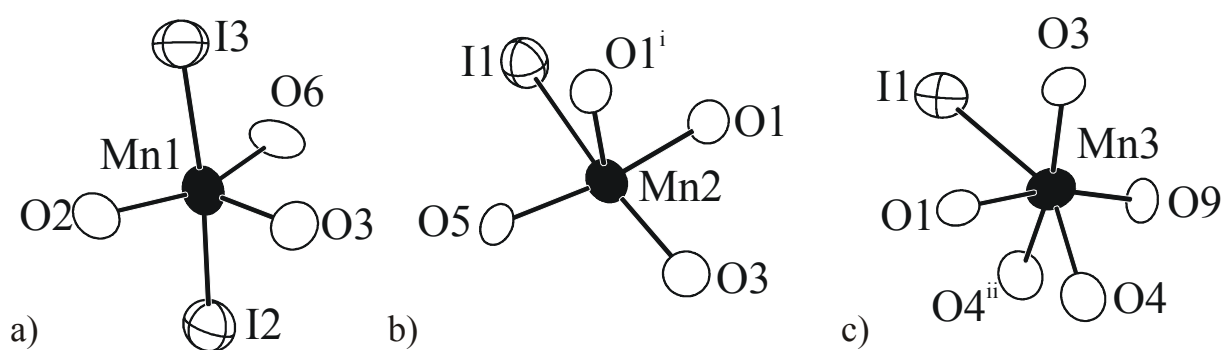


Abbildung 6.1: Koordination von Mangan in $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$. a) Koordination des Manganatoms Mn1. Abstände in Å: $d(\text{Mn1-O2}) = 2.089(7)$, $d(\text{Mn1-O3}) = 2.162(7)$, $d(\text{Mn1-O6}) = 2.009(7)$, $d(\text{Mn1-I2}) = 2.876(2)$, $d(\text{Mn1-I3}) = 3.044(2)$; b) Koordination des Manganatoms Mn2. Abstände in Å: $d(\text{Mn2-O1}) = 2.177(6)$, $d(\text{Mn2-O1}^{\text{i}}) = 2.184(7)$, $d(\text{Mn2-O3}) = 2.199(8)$, $d(\text{Mn2-O5}) = 2.115(6)$, $d(\text{Mn2-I1}) = 3.156(2)$; c) Koordination des Manganatoms Mn3. Abstände in Å: $d(\text{Mn3-O1}) = 2.114(7)$, $d(\text{Mn3-O3}) = 2.251(7)$, $d(\text{Mn3-O4}) = 2.238(7)$, $d(\text{Mn3-O4}^{\text{ii}}) = 2.490(7)$, $d(\text{Mn3-O9}) = 2.057(7)$, $d(\text{Mn3-I1}) = 3.044(2)$. i = 1-x, 2-y, -z; ii = 1-x, 2-y, 1-z.

Die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur ist baugleich zu der in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$. Für $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ finden sich Abstände $d(\text{Sb-O})$ von 1.944(6) – 2.233(7) Å ($\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$: 1.954(5) – 2.234(6) Å). Weitere interatomare Abstände und Bindungswinkel finden sich in Tabelle A.30 wieder.

6.1.3 Optische Eigenschaften

$\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ weist eine Absorptionskante bei 444 nm (2.79 eV) auf, siehe Abbildung 6.2.

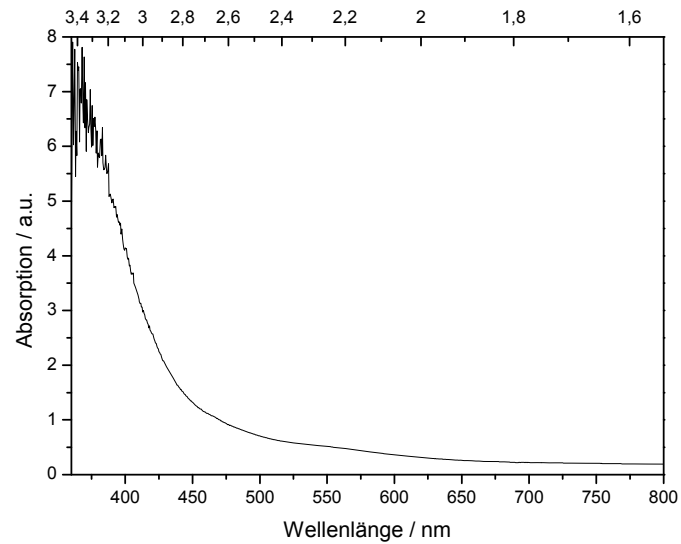


Abbildung 6.2: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$. Die optische Bandlücke liegt bei 444 nm (2.79 eV).

6.2 $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$

6.2.1 Synthese

$\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ kann direkt aus den binären Edukten MnO , Sb_2O_3 und SbI_3 dargestellt werden. Dafür werden die Edukte im Verhältnis 2:1:1 in Quarzampullen eingewogen und langsam auf 600 °C aufgeheizt. Nach zweiwöchigem Tempern bei dieser Temperatur wird die Probe langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierbei entsteht das Produkt in Form blassgelber Nadeln.

6.2.2 Einkristallstrukturanalyse

$\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterkonstanten $a = 6.459(1) \text{ \AA}$, $b = 9.687(2) \text{ \AA}$, $c = 10.433(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 82.65(3)^\circ$, $\beta = 70.93(3)^\circ$, $\gamma = 87.95(3)^\circ$ und $Z = 4$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0275 und einem wR_2 -Wert von 0.0779. Die kristallographischen Daten und Messparameter für $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ sind in Tabelle 6.2 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich in Tabelle A.31 wieder.

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten und Messparameter für Mn₂Sb₃O₅I₃.

Summenformel		Mn ₂ Sb ₃ O ₅ I ₃
Molare Masse		935.84 g/mol
Kristallfarbe		farblos
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten *	a	6.459(1) Å
	b	9.687(2) Å
	c	10.433(2) Å
	α	82.65(3) °
	β	70.93(3) °
	γ	87.95(3) °
Volumen, Z	V	612.0(2) Å ³ , 4
Absorptionskoeffizient	μ (MoK α)	8.048 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	2.539 g/cm ³
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å
Messtemperatur	T	293 K
Θ -Bereich		$2.12^\circ < \Theta < 27.61^\circ$
hkl -Bereich		$-8 \leq h \leq 8$ $-12 \leq k \leq 12$ $-13 \leq l \leq 13$
Reflexe (unabhängig)		10362 (2634)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
R_{int} , R_{σ}		0.0262, 0.0188
Strukturlösung		SIR2004 [13]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		118, 0
Goof		1.290
R_1 , wR_2 [$I > 3\sigma$]		0.0275, 0.0779
R_1 , wR_2 [alle Reflexe]		0.0316, 0.0790
Restelektronendichte		+ 1.217, - 1.431 e/Å ³

Die Verbindung bildet als einzige der hier beschriebenen quaternären Oxidhalogenide Stränge aus. Diese verlaufen entlang [100]. Hierbei ist jeder Strang von sechs weiteren Strängen umgeben, sodass sich eine hexagonale Stabpackung ergibt. Der kürzeste Abstand zweier Atome benachbarter Stränge besteht zwischen zwei Iodatomen und beträgt ca. 4.5 Å. Ein Ausschnitt aus der Struktur mit dem Motiv der hexagonalen Stabpackung ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

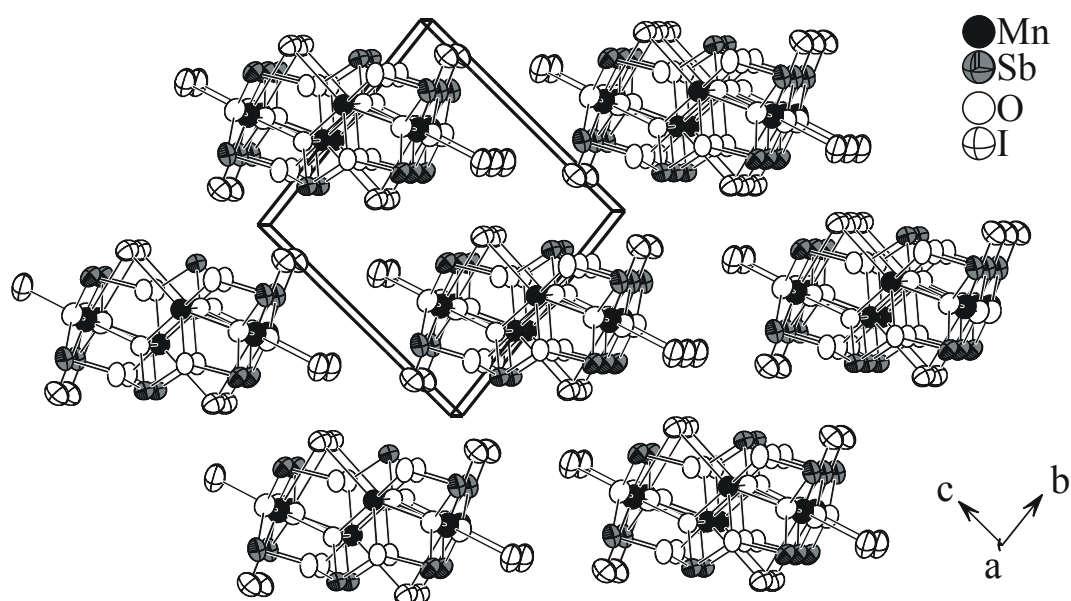


Abbildung 6.3: Struktur von $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$. Gezeigt ist die hexagonale Stabpackung der Stränge. Der kürzeste Abstand zweier Atome benachbarter Stränge besteht zwischen zwei Iodatomen und beträgt ca. 4.5 Å.

Innerhalb eines Stranges werden jeweils vier flächenverknüpfte Polyeder um die Manganatome durch einem Ring aus sechs ecken- und kantenverknüpften SbO_3 -Pyramiden entlang [100] verknüpft, so dass man unter ausschließlicher Berücksichtigung der Schweratome folgenden Strangaufbau erhält: $\text{Sb}_6 - \text{Mn}_4 - \text{Sb}_6 - \text{Mn}_4 \dots$

Zur besseren Verdeutlichung ist in Abbildung 6.4 ein Ausschnitt eines solchen Stranges mit eingezeichneten Polyedern um die Manganatome gezeigt.

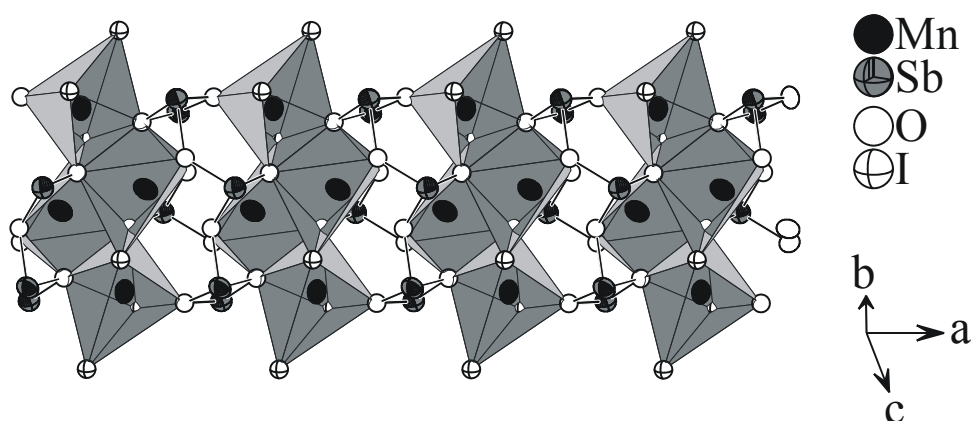


Abbildung 6.4: Ausschnitt eines Stranges in $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$. Je vier flächenverknüpfte Polyeder um Mangan werden durch Ringe aus sechs ecken- und kantenverknüpften SbO_3 -Pyramiden entlang [100] zu Strängen verknüpft.

Die Wiederholeinheit eines Stranges wird durch Inversion einer Formeleinheit gebildet und besteht somit aus zwei Formeleinheiten der Verbindung und lautet $\text{Mn}_4\text{Sb}_6\text{O}_{10}\text{I}_6$.

Innerhalb der Struktur existieren zwei kristallographisch unterschiedliche Manganlagen, die jeweils von sechs Atomen koordiniert werden. Daraus resultiert für Mn1 ein MnO_5I -Polyeder und für Mn2 ein MnO_3I_3 -Polyeder. Hierbei liegen die Abstände $d(\text{Mn-O})$ mit 2.07 - 2.40 Å und $d(\text{Mn-I})$ mit 2.94 - 3.07 Å alle im typischen Bereich für solche Bindungen. Die Koordinationssphären der beiden Manganatome sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

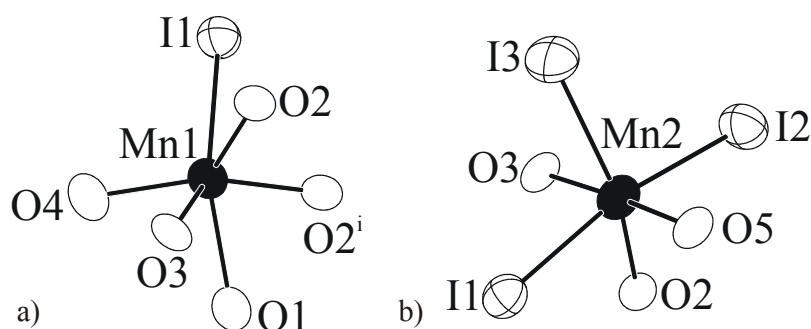


Abbildung 6.5: Koordination von Mangan in $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$. a) Koordination des Manganatoms Mn1. Abstände in Å: $d(\text{Mn1-O1}) = 2.397(6)$, $d(\text{Mn1-O2}) = 2.361(6)$, $d(\text{Mn1-O2}^i) = 2.149(6)$, $d(\text{Mn1-O3}) = 2.298(6)$, $d(\text{Mn1-O4}) = 2.189(6)$, $d(\text{Mn1-I1}) = 3.077(2)$; b) Koordination des Manganatoms Mn2. Abstände in Å: $d(\text{Mn2-O2}) = 2.250(6)$, $d(\text{Mn2-O3}) = 2.079(6)$, $d(\text{Mn2-O5}) = 2.067(6)$, $d(\text{Mn2-I1}) = 2.991(2)$, $d(\text{Mn2-I2}) = 2.940(2)$, $d(\text{Mn2-I3}) = 2.979(2)$; i = 1-x, 1-y, 1-z.

Für Antimon unterscheidet man drei unterschiedliche Lagen Sb1, Sb2 und Sb3. Jedes Antimon wird trigonal pyramidal von drei Sauerstoffatomen koordiniert. Diese SbO_3 -Pyramiden sind miteinander über gemeinsame Ecken bzw. Kanten verknüpft und bilden so als Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur $\text{Sb}_6\text{O}_{10}^{2-}$ -Ringe. Diese Ringe stellen einen Ausschnitt der Stränge ${}^1[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ aus $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ dar. In Abbildung 6.6 ist einer dieser Sb_6O_{10} -Ringe exemplarisch dargestellt.

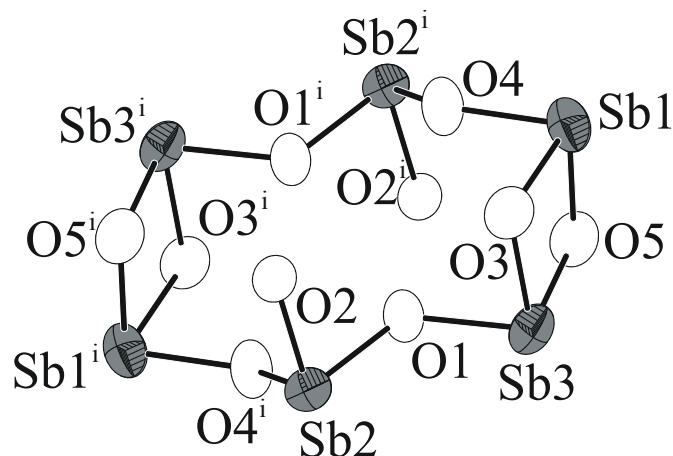


Abbildung 6.6: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur in $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$. Gezeigt ist ein $\text{Sb}_6\text{O}_{10}^{2-}$ -Ring. Abstände in Å: $d(\text{Sb1-O3}) = 2.092(6)$, $d(\text{Sb1-O4}) = 2.013(5)$, $d(\text{Sb1-O5}) = 2.018(6)$, $d(\text{Sb2-O1}) = 2.038(6)$, $d(\text{Sb2-O2}) = 1.984(5)$, $d(\text{Sb2-O4}^i) = 2.019(6)$, $d(\text{Sb3-O1}) = 2.027(5)$, $d(\text{Sb3-O3}) = 2.055(6)$, $d(\text{Sb3-O5}) = 2.041(6)$; i = 1-x, 1-y, -z.

Der Vergleich der Antimon-Sauerstoff-Teilstrukturen von $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ und $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

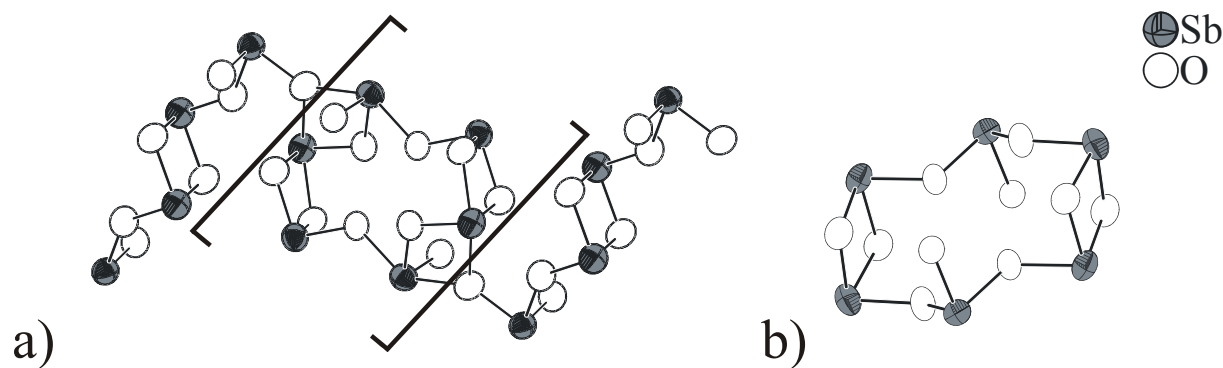


Abbildung 6.7: Vergleich der Antimon-Sauerstoff-Teilstrukturen in $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ (a) und $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ (b). Der eingeklammerte Teil $[\text{Sb}_6\text{O}_{10}]^{2-}$ in a) ist baugleich mit der kompletten Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur aus b).

Weitere interatomare Abstände und Bindungswinkel finden sich im Anhang in Tabelle A.33.

6.3 $Mn_3Sb_2O_4I_4$

6.3.1 Synthese

Die Synthese von $Mn_3Sb_2O_4I_4$ gelang aus den binären Edukten MnO , Sb_2O_3 und SbI_3 . Diese wurden im Verhältnis 9:1:4 in eine Ampulle eingewogen und mit einer Heizrate von 0.5 °C/min auf 550 °C aufgeheizt. Nach dreiwöchigem Tempern bei dieser Temperatur wurde die Probe langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bestand aus gelbbraunem Pulver und blassgelben stäbchenförmigen Kristallen.

6.3.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Cmca$ (Nr. 64) mit den Gitterkonstanten $a = 6.570(1)$ Å, $b = 12.684(3)$ Å, $c = 15.091(3)$ Å und $Z = 2$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0152 und einem wR_2 -Wert von 0.0320. Die kristallographischen Daten für $Mn_3Sb_2O_4I_4$ finden sich in Tabelle 6.3 wieder. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang in Tabelle A.34 wieder.

Tabelle 6.3: Kristallographische Daten und Messparameter für Mn₃Sb₂O₄I₄.

Summenformel		Mn ₃ Sb ₂ O ₄ I ₄
Molare Masse		979.92
Kristallfarbe		farblos
Kristallsystem		orthorhombisch
Raumgruppe		<i>Cmca</i> (Nr. 64)
Gitterkonstanten	<i>a</i>	6.5703(1) Å
	<i>b</i>	13.684(3) Å
	<i>c</i>	15.091(3) Å
Volumen, <i>Z</i>	<i>V</i>	1356.8(5) Å ³ , 4
Absorptionskoeffizient	μ (MoK α)	15.728 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	4.797 g/cm ³
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK α , λ = 0.71073 Å
Messtemperatur	<i>T</i>	293 K
Θ -Bereich		2.70° < Θ < 26.56°
<i>hkl</i> -Bereich		-7 ≤ <i>h</i> ≤ 7
		-16 ≤ <i>k</i> ≤ 16
		-18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Reflexe (unabhängig)		7077(740)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ		0.0475, 0.0224
Strukturlösung		SIR2004 [13]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		39, 0
Goof		1.040
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ]		0.0181, 0.0390
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [alle Reflexe]		0.0230, 0.0400
Restelektronendichte		+0.912, -0.616 e/Å ³

Die Verbindung kristallisiert isotyp zu Fe₃Sb₂O₄Br₄, siehe Kapitel 5.4.2. Daher wird hier auf eine weitere Strukturbeschreibung verzichtet. Lediglich die Koordinationssphären der Metallatome soll hier kurz in Abbildung 6.8 beschrieben werden.

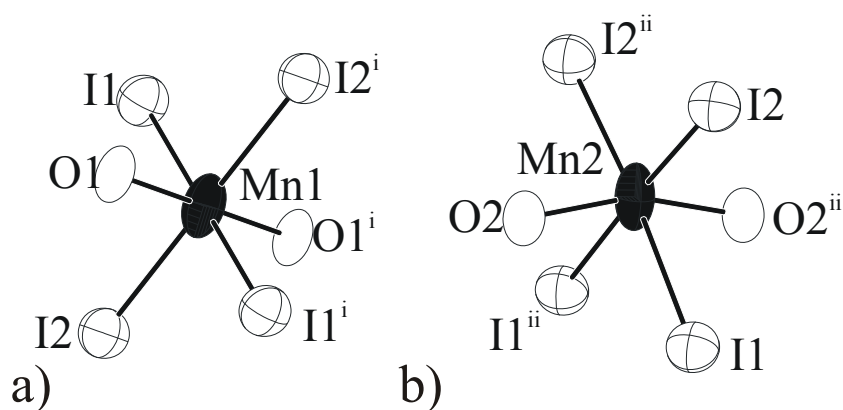


Abbildung 6.8: Koordination von Mangan in $\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{I}_4$. a) Koordination des Manganatoms Mn1. Abstände in Å: $d(\text{Mn1-O1}) = 2.029(4)$, $d(\text{Mn1-O1}^i) = 2.029(4)$, $d(\text{Mn1-I1}) = 2.9691(5)$, $d(\text{Mn1-I1}^i) = 2.9691(5)$, $d(\text{Mn1-I2}) = 3.0116(6)$, $d(\text{Mn1-I2}^i) = 3.0016(6)$; b) Koordination des Manganatoms Mn2. Abstände in Å: $d(\text{Mn2-O2}) = 2.049(2)$, $d(\text{Mn2-O2}^{ii}) = 2.049(2)$, $d(\text{Mn2-I1}) = 3.28(1)$, $d(\text{Mn2-I1}^{iii}) = 3.28(1)$, $d(\text{Mn2-I2}) = 2.9240(8)$, $d(\text{Mn2-I2}^{ii}) = 2.9239(8)$; i = -0.5+x, 0.5+y, z; ii = 0.5+x, 0.5-y, 1-z; iii = 0.5+x, 0.5+y, z.

Die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur besteht analog zu $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$ aus isolierten Sb_2O_4 -Einheiten. Die Abstände $d(\text{Sb-O})$ betragen 1.958(3) und 2.036(2) Å ($\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$: 1.950(5) und 2.026(3) Å). Auch die Winkel innerhalb dieser Baueinheiten unterscheiden sich von $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$ zu $\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{I}_4$ um maximal 2°.

Tabelle A.36 zeigt eine Auflistung der interatomaren Abstände und Bindungswinkel.

6.4 $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$

6.4.1 Synthese

$\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ konnte direkt aus den binären Edukten MnO , Sb_2O_3 und SbBr_3 dargestellt werden. Diese wurden im Verhältnis 21:11:8 eingewogen und mit einer Heizrate von 1 °C/min auf 575 °C erhitzt. Nach zweiwöchigem Tempern auf dieser Temperatur wurde die Probe langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt bestand aus blassgelben plättchenförmigen Kristallen und gelbem Pulver.

6.4.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterkonstanten $a = 9.958(2) \text{ \AA}$, $b = 10.107(2) \text{ \AA}$, $c = 10.142(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.15(3)^\circ$, $\beta = 66.18(3)^\circ$, $\gamma = 65.12(3)^\circ$ und $Z = 1$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0250 und einem wR_2 -Wert von 0.0464. Die kristallographischen Daten und Messparameter für $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ sind in Tabelle 6.4 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang in Tabelle A.37 wieder.

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten und Messparameter für Mn₇Sb₁₀O₁₈Br₈.

Summenformel		Mn ₇ Sb ₁₀ O ₁₈ Br ₈
Molare Masse		2501.60 g/mol
Kristallfarbe		farblos
Kristallsystem		triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Gitterkonstanten *	a	9.958(2) Å
	b	10.107(2) Å
	c	10.142(2) Å
	α	74.15(3) °
	β	66.18(3) °
	γ	65.12(3) °
Volumen, Z	V	840.5(3) Å ³ , 1
Absorptionskoeffizient	μ (MoK α)	19.971 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	4.934 g/cm ³
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK α , λ = 0.71073 Å
Messtemperatur	T	293 K
Θ -Bereich		2.21° < Θ < 25.32°
hkl -Bereich		0 ≤ h ≤ 11 -10 ≤ k ≤ 12 -10 ≤ l ≤ 12
Reflexe (unabhängig)		3050 (3050)
R_{int} , R_{σ}		- , 0.0377
Strukturlösung		SIR2000 [12]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		197, 0
Goof		1.146
R_1 , w R_2 [I > 3 σ]		0.0250, 0.0464
R_1 , w R_2 [alle Reflexe]		0.0300, 0.0475
Restelektronendichte		+ 0.919, - 0.768 e/Å ³

Die Verbindung ist isotyp zu Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈ und Fe₇Sb₁₀O₁₈Br₈. Daher wird hier auf eine detaillierte Strukturbeschreibung verzichtet. Durch den Austausch von Eisen durch Mangan ergeben sich jedoch andere Abstände für die Koordinationssphären der Metallatome. Die Koordinationen der Manganatome sind in Abbildung 6.9 dargestellt.

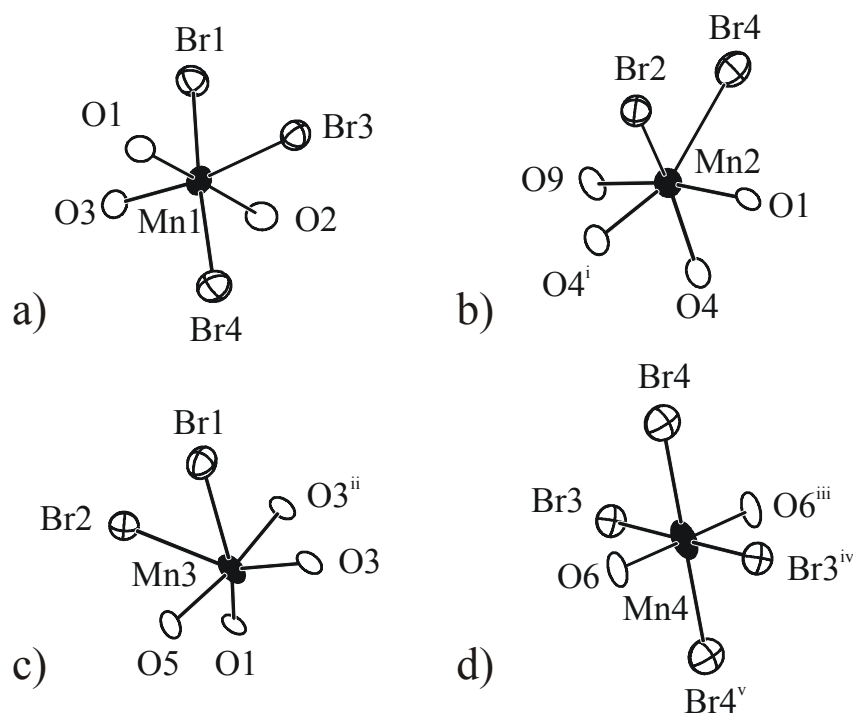


Abbildung 6.9: Koordination von Mangan in $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$. a) Koordination des Manganatoms Mn1. Abstände in Å: $d(\text{Mn1-O1}) = 2.172(4)$, $d(\text{Mn1-O2}) = 2.170(4)$, $d(\text{Mn1-O3}) = 2.187(3)$, $d(\text{Mn1-Br1}) = 2.638(2)$, $d(\text{Mn1-Br3}) = 2.862(1)$, $d(\text{Mn1-Br4}) = 2.738(2)$; b) Koordination des Manganatoms Mn2. Abstände in Å: $d(\text{Mn2-O1}) = 2.117(4)$, $d(\text{Mn2-O4}) = 2.250(4)$, $d(\text{Mn2-O4}^i) = 2.300(4)$, $d(\text{Mn2-O9}) = 2.073(3)$, $d(\text{Mn2-Br2}) = 2.704(1)$, $d(\text{Mn2-Br4}) = 3.06(5)$; c) Koordination des Manganatoms Mn3. Abstände in Å: $d(\text{Mn3-O1}) = 2.184(3)$, $d(\text{Mn3-O3}) = 2.210(4)$, $d(\text{Mn3-O3}^{ii}) = 2.171(4)$, $d(\text{Mn3-O5}) = 2.109(4)$, $d(\text{Mn3-Br1}) = 2.946(2)$, $d(\text{Mn3-Br2}) = 2.900(2)$; d) Koordination des Manganatoms Mn4. Abstände in Å: $d(\text{Mn4-O6}) = 1.995(4)$, $d(\text{Mn4-O6}^{iii}) = 1.995(4)$, $d(\text{Mn4-Br3}) = 2.739(1)$, $d(\text{Mn4-Br3}^{iv}) = 2.729(1)$, $d(\text{Mn4-Br4}) = 2.8901(9)$, $d(\text{Mn4-Br4}^v) = 2.8901(9)$; i = 1-x, -y, z-1; ii = x+1, y, z-1; iii = -x, 1-y, 1-z; iv = -x-1, 2-y, 2-z; v = -x, 1-y, 2-z.

Die Abstände $d(\text{Sb-O})$ in der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur ${}^1[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ in $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ liegen im Bereich von 1.935(4) bis 2.225(3) Å ($\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$: 1.939(5) bis 2.239(5) Å; $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$: 1.935(5) bis 2.237(5) Å). Somit sind diese Teilstrukturen baugleich.

Weitere interatomare Abstände und Winkel sind in Tabelle A.39 aufgelistet.

Informationen zum Aufbau der Verbindung findet man in Kapitel 5.3.

6.5 $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$

6.5.1 Synthese

Kristalle von $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$ wurden zuerst aus einem Ansatz der Einwaage MnBiO_2Cl erhalten. Anschließend konnte $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$ direkt aus den Edukten MnO , Bi_2O_3 und BiCl_3 hergestellt werden. Hierfür wurden diese im Verhältnis 3:11:5 eingewogen und mit einer Heizrate von 1 °C/min auf 600 °C aufgeheizt. Nach zehntägigem Tempern bei dieser Temperatur wurde die Probe langsam wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierbei entstand das Produkt in Form farbloser stäbchenförmiger Kristalle.

6.5.2 Einkristallstrukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11) mit den Gitterkonstanten $a = 3.890 \text{ \AA}$, $b = 15.846 \text{ \AA}$, $c = 16.033 \text{ \AA}$, $\beta = 96.80^\circ$ und $Z = 2$. Die Strukturverfeinerung mit anisotropen Auslenkungsparametern konvergierte bei einem R_1 -Wert von 0.0260 und einem wR_2 -Wert von 0.0618. Die kristallographischen Daten und Messparameter für $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$ sind in Tabelle 6.5 wiedergegeben. Die Atomlagen und isotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang in Tabelle A.40 wieder.

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten und Messparameter für MnBi₉O₁₂Cl₅.

Summenformel		MnBi ₉ O ₁₂ Cl ₅
Molare Masse		2305.02 g/mol
Kristallfarbe		farblos
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (Nr. 11)
Gitterkonstanten	<i>a</i>	3.890 Å
	<i>b</i>	15.846 Å
	<i>c</i>	16.033 Å
	β	96.80 °
Volumen, <i>Z</i>	<i>V</i>	981.3 Å ³ , 2
Absorptionskoeffizient	μ (MoK α)	81.725 mm ⁻¹
röntgenogr. Dichte	ρ_{calc}	7.801 g/cm ³
Diffraktometer		STOE IPDS I
Strahlung		MoK α , λ = 0.71073 Å
Messtemperatur	<i>T</i>	293 K
Θ -Bereich		2.56° < Θ < 26.49°
<i>hkl</i> -Bereich		-4 ≤ <i>h</i> ≤ 4
		-19 ≤ <i>k</i> ≤ 19
		-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflexe (unabhängig)		12221 (2023)
Absorptionskorrektur		numerisch [7], [8]
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ		0.0438, 0.0232
Strukturlösung		SIR2004 [13]
Strukturverfeinerung		SHELXL97 [14]
Parameter, Restraints		134, 0
Extinktionskoeffizient		0.00004(3)
Goof		1.017
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [<i>I</i> > 3σ]		0.0260, 0.0617
<i>R</i> ₁ , w <i>R</i> ₂ [alle Reflexe]		0.0304, 0.0632
Restelektronendichte		+ 3.143, - 1.911 e/Å ³

Die Verbindung bildet eine Schichtstruktur senkrecht zu [001] aus. Die Schichten bestehen formell aus [Mn₂B₁₈O₂₄Cl₆]⁴⁺-Einheiten, welche durch Cl⁻-Ionen getrennt werden. Abbildung 6.10 zeigt die Schichtstruktur von MnBi₉O₁₂Cl₅.

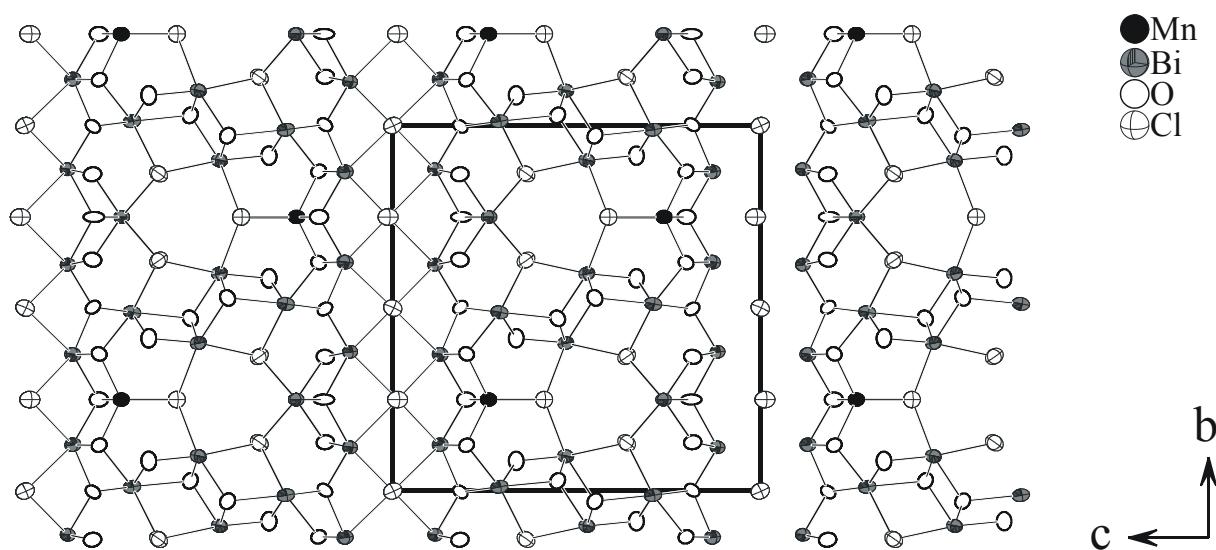


Abbildung 6.10: Schichtstruktur von $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$ entlang $[100]$. Zur besseren Verdeutlichung der Schichtstruktur sind die Bismut-Chlor-Bindungen auf der rechten Seite der Elementarzelle weggelassen.

Das Grundgerüst der Schichten wird durch Metall-Sauerstoff-Verknüpfungen gebildet. Hierbei unterscheidet man fünf verschiedene kristallographische Bismutlagen Bi1 – Bi5 und eine Manganlage Mn1. Für die Koordinationssphären von Bismut wurden Bismut-Sauerstoff-Abstände bis zu einer Größe von 2.8 \AA und Bismut-Chlor-Abstände bis zu einer Größe von 3.5 \AA berücksichtigt. Die Lagen Bi1, Bi2, Bi3 und Bi4 werden von je vier Sauerstoffatomen und vier Chloratomen quadratisch antiprismatisch koordiniert. Bi5 wird von sechs Sauerstoffatomen und zwei Chloratomen koordiniert und bildet mit diesen ebenfalls das Strukturmotiv eines verzerrten quadratischen Antiprismas aus. Die Koordination der einzelnen Bismutatome ist in Abbildung 6.11 wiedergegeben.

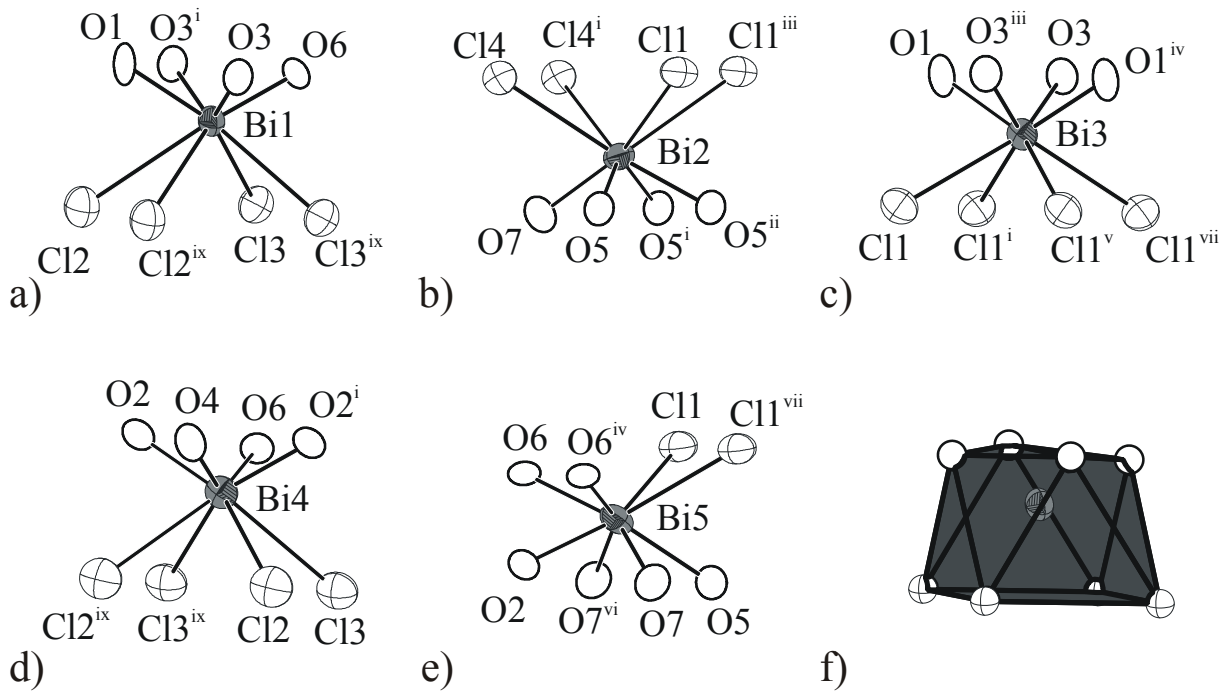


Abbildung 6.11: Koordination von Bismut in $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$. a) Koordination des Bismutatoms Bi1. Abstände in Å: $d(\text{Bi1-O1}) = 2.357(5)$, $d(\text{Bi1-O3}) = 2.229(7)$, $d(\text{Bi1-O3}^i) = 2.233(7)$, $d(\text{Bi1-O6}) = 2.155(6)$; $d(\text{Bi1-Cl2}) = 3.51(1)$, $d(\text{Bi1-Cl2}^{\text{ix}}) = 3.50(1)$, $d(\text{Bi1-Cl3}) = 3.29(1)$, $d(\text{Bi1-Cl3}^{\text{ix}}) = 3.28(1)$; b) Koordination des Bismutatoms Bi2. Abstände in Å: $d(\text{Bi2-O5}) = 2.247(8)$, $d(\text{Bi2-O5}^i) = 2.246(8)$, $d(\text{Bi2-O5}^{\text{ii}}) = 2.327(7)$, $d(\text{Bi2-O7}) = 2.154(7)$; $d(\text{Bi2-Cl1}) = 3.32(1)$, $d(\text{Bi2-Cl1}^{\text{iii}}) = 3.33(1)$, $d(\text{Bi2-Cl4}) = 3.27(1)$, $d(\text{Bi2-Cl4}^i) = 3.26(1)$; c) Koordination des Bismutatoms Bi3. Abstände in Å: $d(\text{Bi3-O1}) = 2.29(1)$, $d(\text{Bi3-O1}^{\text{iv}}) = 2.29(1)$, $d(\text{Bi3-O3}) = 2.240(6)$, $d(\text{Bi3-O3}^{\text{iii}}) = 2.240(6)$, $d(\text{Bi3-Cl1}) = 3.13(1)$, $d(\text{Bi3-Cl1}^i) = 3.14(1)$, $d(\text{Bi3-Cl1}^v) = 3.13(1)$, $d(\text{Bi3-Cl1}^{\text{vii}}) = 3.14(1)$; d) Koordination des Bismutatoms Bi4. Abstände in Å: $d(\text{Bi4-O2}) = 2.250(8)$, $d(\text{Bi4-O2}^i) = 2.261(7)$, $d(\text{Bi4-O4}) = 2.255(5)$, $d(\text{Bi4-O6}) = 2.222(6)$, $d(\text{Bi4-Cl2}) = 3.33(1)$, $d(\text{Bi4-Cl2}^{\text{ix}}) = 3.33(1)$, $d(\text{Bi4-Cl3}) = 3.47(1)$, $d(\text{Bi4-Cl3}^{\text{ix}}) = 3.48(1)$; e) Koordination des Bismutatome Bi5. Abstände in Å: $d(\text{Bi5-O2}) = 2.296(6)$, $d(\text{Bi5-O5}) = 2.531(7)$, $d(\text{Bi5-O6}) = 2.587(7)$, $d(\text{Bi5-O6}^{\text{iv}}) = 2.590(7)$, $d(\text{Bi5-O7}) = 2.364(8)$, $d(\text{Bi5-O7}^{\text{vi}}) = 2.354(8)$, $d(\text{Bi5-Cl1}) = 3.21(1)$, $d(\text{Bi5-Cl1}^{\text{viii}}) = 3.20(1)$; f) Koordinationspolyeder um Bismut für Bi1, Bi2, Bi3 und Bi4 gemäß des PbFCl -Typ. Für Bi5 ist das Prisma aufgrund der anderen Zusammensetzung stärker verzerrt. i = x+1, y, z; ii = -x-2, 1-y, 1-z; iii = x, 0.5-y, z; iv = x-1, y, z; v = x-1, 0.5-y, z; vi = -x, 1-y, 1-z; vii = -x-1, 1-y, 1-z; viii = x, 1.5-y, z; ix = 1-x, 0.5+y, 1-z.

Mangan wird in $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$ von vier Sauerstoffatomen und einem Chloratom quadratisch pyramidal mit Chlor an der Spitze koordiniert. Die Koordination von Mangan ist in Abbildung 6.12 dargestellt.

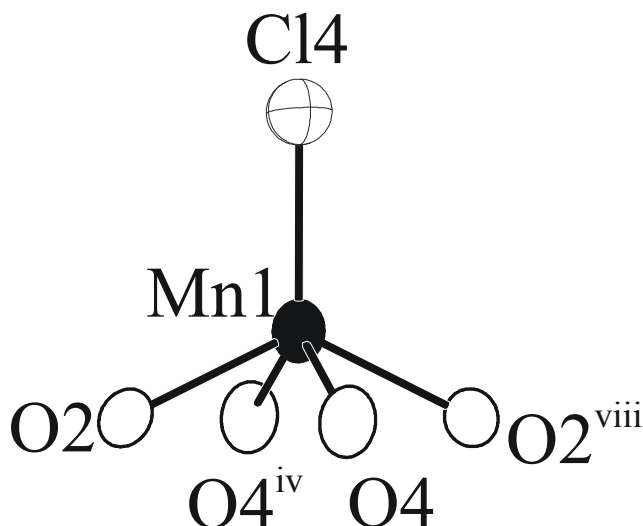


Abbildung 6.12: Koordination des Manganatoms Mn1 in $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$. Abstände in Å: $d(\text{Mn1-O2}) = 2.195(6)$, $d(\text{Mn1-O2}^{\text{viii}}) = 2.195(6)$, $d(\text{Mn1-O4}) = 2.17(1)$, $d(\text{Mn1-O4}^{\text{iv}}) = 2.18(1)$, $d(\text{Mn1-Cl4}) = 2.407(4)$; iv = x-1, y, z; viii = x, 1.5-y, z.

Die Polyeder um Bi3 sind jeweils über eine gemeinsame Kante entlang [010] mit zwei Polyedern von Bi5 verknüpft. Die Polyeder um Mangan sind ebenfalls mit je zwei Polyedern um Bi5 entlang [010] verknüpft, jedoch erfolgt hier die Verknüpfung über eine gemeinsame Ecke. Somit ergibt sich entlang der kristallographischen *b*-Richtung eine Polyeder-verknüpfung mit folgender Wiederholeinheit: Mn1-Bi5-Bi3-Bi5.

Durch Inversion entsteht entlang der [010]-Richtung ein weiterer identischer Strang. Die beiden Stränge sind entlang [001] über Polyeder des Bismutatoms Bi2 verknüpft. Nach außen hin werden die Schichten durch flächenverknüpfte quadratische Antiprismen der Bismutlagen Bi1 und Bi4 begrenzt. Der Aufbau dieser Schichten in [010]-Richtung ist in Abbildung 6.13 dargestellt.

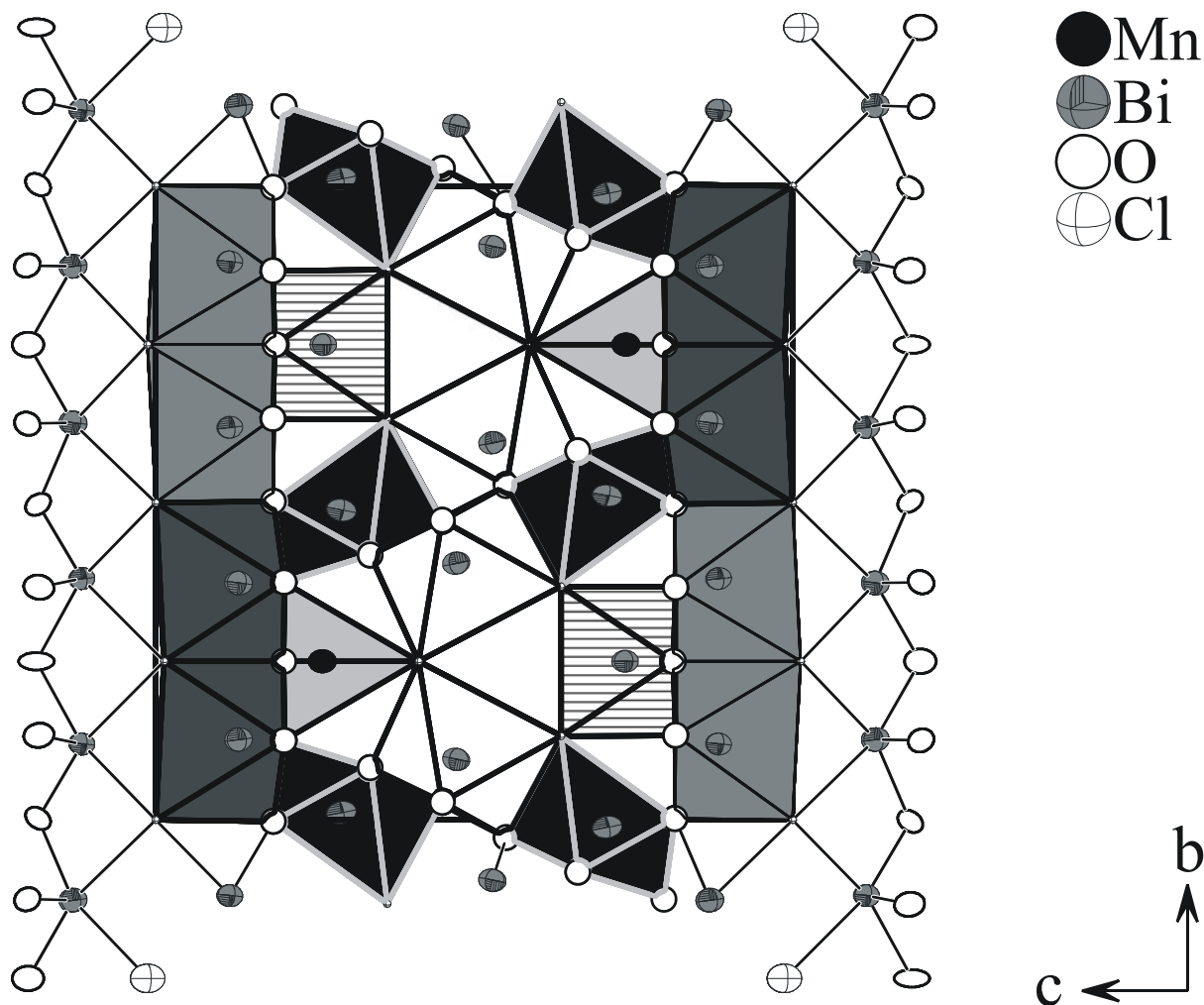


Abbildung 6.13: Aufbau der Schichten in $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$. Kantenverknüpfung der Polyeder um die Bi3-Atome (schraffiert) mit je zwei Polyedern um die Bi5-Atome (schwarz) und Eckenverknüpfung je zweier Polyeder um die Bi5-Atome mit einem Polyeder um Mangan (hellgrau) führt zu Strängen entlang $[010]$. Zwei dieser Stränge sind über zwei kantenverknüpfte Polyeder um Bi2 (weiß) entlang $[001]$ verknüpft. In c -Richtung sind die Schichten durch Polyeder um Bi1 (grau) und Bi5 (dunkelgrau) begrenzt.

Aufgrund der kurzen a -Achse werden die Polyeder der einzelnen Metallatome in $[100]$ -Richtung mit jeweils baugleichen Polyedern verknüpft. Dies geschieht entweder über gemeinsame Flächen (Bismut) oder über gemeinsame Ecken (Mangan).

Durch die Verknüpfung der Polyeder sowohl in $[100]$ - als auch in $[010]$ -Richtung werden die Schichten ausgebildet. Weitere Atomabstände und Bindungswinkel finden sich im Anhang in Tabelle A.42.

6.6 Zusammenfassung

$\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$, $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ und $\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{I}_4$ sind isotyp zu den homologen Eisenverbindungen ($\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$, $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ und $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$). Versuche, diese Verbindungen mit jeweils anderen Halogenen darzustellen waren nicht erfolgreich. Die beiden weiteren Verbindungen kristallisieren in den neuen Strukturtypen $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ und $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$. Auffällig ist, dass im System Mn-Sb-O-I drei Verbindungen synthetisiert werden konnten. Dieses System scheint synthetisch besser zugänglich zu sein als die homologen Chlor- und Bromsysteme. Abbildung 6.14 zeigt das ternäre Phasendiagramm $\text{MnO}-\text{Pn}_2\text{O}_3-\text{PnX}_3$ mit der Lage der Manganverbindungen.

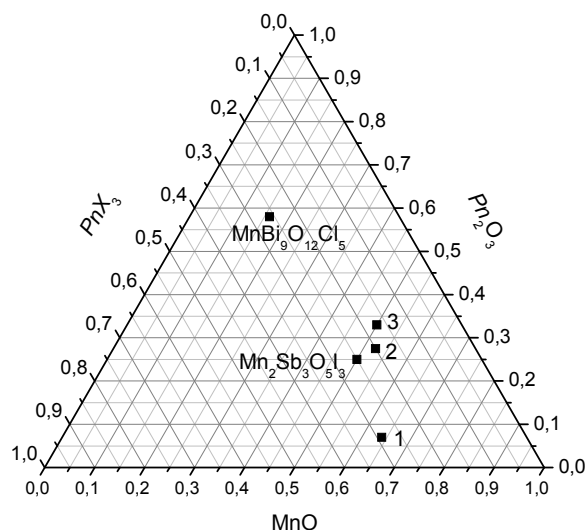


Abbildung 6.14: Ternäres Phasendiagramm $\text{MnO}-\text{Pn}_2\text{O}_3-\text{PnX}_3$. Die Punkte eins bis drei stehen für die Manganverbindungen mit Isotypie zu den jeweiligen Eisenverbindungen (1: $\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{I}_4$ bzw. $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$; 2: $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ bzw. $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$; 3: $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ bzw. $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$). Die anderen beiden Punkte stehen für die neuen Strukturtypen $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ und $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$.

Die Verbindung $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ bildet als Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur isolierte $\text{Sb}_6\text{O}_{10}^{2-}$ -Ringe aus. Diese stellen einen Ausschnitt der Stränge $^1[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ in $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ und $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ dar. In Abbildung 6.15 ist ein solcher $\text{Sb}_6\text{O}_{10}^{2-}$ -Ring gezeigt.

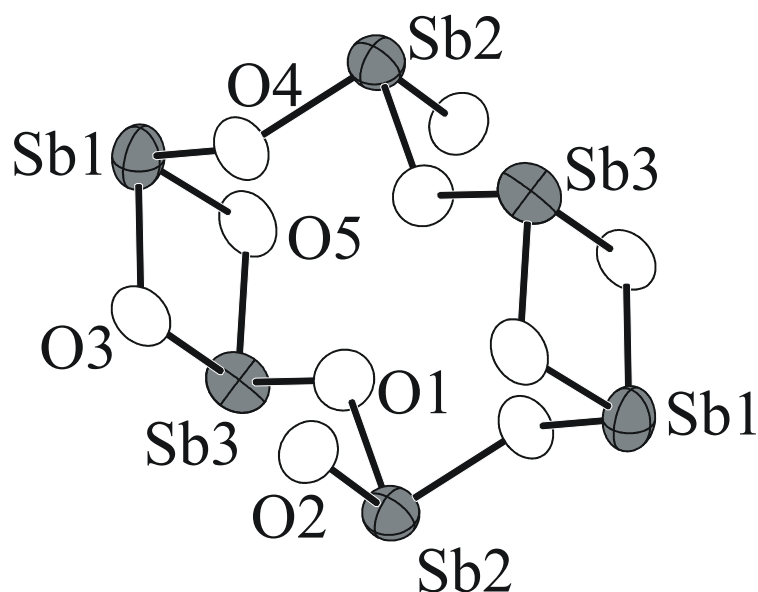


Abbildung 6.15: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur $\text{Sb}_6\text{O}_{10}^{2-}$ in $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$. Dieser Ring stellt einen Ausschnitt aus den Strängen $^1[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ in $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ und $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ dar.

Der prozentuale Anteil dieser Ringe an der Struktur ist ebenfalls vergleichbar mit dem Anteil der $^1[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ -Stränge in $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ und $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$, daher liegt diese Verbindung im Phasendiagramm auch in unmittelbarer Nähe dieser Verbindungen. Das Verhältnis von Antimon zu Sauerstoff beträgt hier 0.6 und liegt damit im Bereich der Verbindungen aus Kapitel 6 ($\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$: 0.56, $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$: 0.56, $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$: 0.5). Das Verhältnis Antimon zu Halogen dagegen beträgt für $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ genau 1. Damit liegt dieses oberhalb dessen von $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$ (0.5) aber unterhalb von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ (1.25) und $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ (1.67). Und auch die Antimon-Teilstruktur $\text{Sb}_6\text{O}_{10}^{2-}$ von $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ liegt von der Größe her zwischen den isolierten Sb_2O_4 -Einheiten in $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$ und den ausgedehnten Strängen $^1[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ und $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$. Dies ist ein weiteres Indiz dafür dass das Verhältnis Antimon zu Halogen in derartigen Verbindungen direkten Einfluss auf die Größe der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur hat.

$\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$ stellt ein neues Extrem der Zusammensetzung dar. Die Verbindung besteht zu 58 % aus Pn_2O_3 und lediglich zu 16 % aus MnO . Diese Anteile sind genau entgegengesetzt zu sämtlichen anderen Verbindungen dieses Systems (MnO : 50-65%, Pn_2O_3 : 8-35%). Zudem wird in dieser Verbindung das Pnicogenatom von Halogenatomen koordiniert. Dies ist in keiner anderen Eisen- oder Manganverbindung dieser Systeme so. Somit kann auch das Verhältnis Pnicogen zu Halogen nicht als Kriterium für die Größe der Teilstrukturen verwendet werden. $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 2.79 eV.

7. Photokatalyse

7.1 Einleitung

In den letzten Jahren haben verschiedene Forschergruppen festgestellt, dass schichtartige bismuthaltige Oxidhalogenide photokatalytische Aktivität zeigen. Hierbei wurden sowohl ternäre Verbindungen BiOX (X = Cl, Br, I) [61], [62] als auch quaternäre Verbindungen $MBiO_2Cl$ ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) und $PbBiO_2Br$, obwohl dessen Struktur noch nicht geklärt war, untersucht [63], [64], [65] und [66]. Besondere Beachtung fanden die Verbindungen $PbBiO_2Cl$ und $PbBiO_2Br$, da diese auch im sichtbaren Wellenlängenbereich gut absorbieren. Sämtliche Versuche, die bisher unternommen wurden, dienten der katalytischen Zersetzung organischer Komponenten im Abwasser. Als Modellsystem wurden meist Methylorange oder Methylblau gewählt.

7.2 Modellsystem $PbBiO_2Br$

Der Ansatz, quaternäre Oxidhalogenide als Katalysatoren für organische Synthesereaktionen zu verwenden, wurde bis dato nicht untersucht. Als Modellverbindung wurde $PbBiO_2Br$ gewählt, da für diese Verbindung bereits gute katalytische Aktivität nachgewiesen wurde [64]. Als Reaktion wurde die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin gewählt, da diese Reaktion photokatalytisch gut zugänglich und untersucht ist [67], [68], [69] und [70]. Stefan Földner untersucht im Rahmen seiner Dissertation diese und ähnliche Reduktionen mit neuartigen Katalysatoren [71]. Hierbei stellte sich heraus, dass $PbBiO_2Br$ ein sehr guter Photokatalysator für eben diese Reaktion ist. Das Schema dieser Modellreaktion ist in Abbildung 7.1 gezeigt.

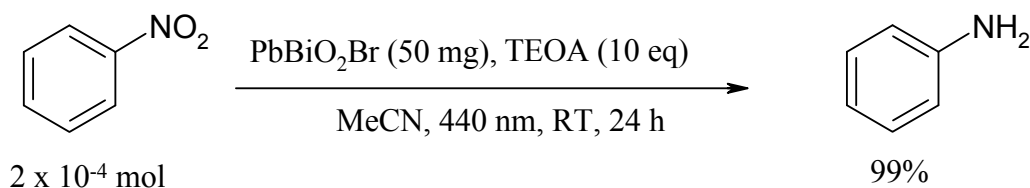


Abbildung 7.1: Synthese von Anilin aus Nitrobenzol durch Photokatalyse mit $PbBiO_2Br$ (TEOA = Triethanolamin). 50mg $PbBiO_2Br$ entspricht einer Stoffmenge von 0.1 mmol.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden von Hanna Bartling im Rahmen einer Bachelorarbeit weitere Untersuchungen zu diesem System durchgeführt [72]. Hierbei zeigte sich, dass eine Reduzierung der Stoffmenge des Katalysators deutlich schlechtere Ausbeuten an Anilin zur Folge hatte. Auch eine Verringerung der Reaktionsdauer hatte Einbußen in der Ausbeute zur Folge. Eine Tabelle mit den Auswirkungen der Reaktionsdauer und der Menge an Katalysator findet sich im Anhang in Tabelle A.43.

Um den Einfluss der Reaktionsdauer genauer zu bestimmen wurde die Kinetik der Reaktion untersucht. Dabei zeigte sich, dass die eigentliche Reaktion erst nach einer Induktionsphase von ca. fünf Stunden beginnt, anschließend konstant fortschreitet (der Anteil an Anilin nimmt exponentiell zu) bis sie nach 18 Stunden beendet ist. Der Verlauf der Reaktion in Abhängigkeit von der Zeit ist im Anhang in Abbildung A.33 gezeigt.

Ferner wurde versucht, andere funktionelle Gruppen am Aromaten zu reduzieren (Aldehyde, Carbonsäuren, Nitrile, Sulfoxide, Mehrfachbindungen), jedoch konnte bei keiner dieser Gruppen eine Umsetzung beobachtet werden.

Auch wurde versucht, die Modellreaktion unter Sonnenlicht durchzuführen. Hierbei lag die maximale Belichtungsdauer bei 14 Stunden. Nach dieser Zeit konnte ein Umsatz von 40 % beobachtet werden. Dieser entspricht exakt dem Umsatz im Modellsystem unter Einstrahlung von LED-Licht. Somit kann man sagen, dass sich das Laborsystem auch auf natürliche Bedingungen übertragen lässt. Es ist somit möglich, mit Sonnenlicht Nitrobenzol unter zu Hilfenahme von PbBiO_2Br als Katalysator zu Anilin zu reduzieren.

Zur Untersuchung der Stabilität des Katalysators wurde ein Pulverdiffraktogramm vor und nach der Reaktion miteinander verglichen. Dies ist im Anhang in Abbildung A.34 gezeigt. Der Katalysator verändert sich bei der Reaktion nicht, sondern bleibt stabil. Somit ist es auch möglich, ihn für mehrere Katalysezyklen zu benutzen.

7.3 Vergleich der Aktivitäten von PbPnO_2X ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)

Um eine wertende Aussage über die photokatalytische Aktivität einzelner Substanzen zu treffen, müssen diese sowohl von chemischer als auch physikalischer Seite untersucht werden. Die Kristallitgröße und Morphologie der Proben spielt eine große Rolle bei der heterogenen Katalyse. Ein guter Katalysator hat eine große spezifische Oberfläche. Eine Untersuchung mit Rastersondenmethoden könnte Aufschluss über das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bringen.

Alle sechs Verbindungen der Zusammensetzung PbPnO_2X ($\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) zeigen eine optische Bandlücke im sichtbaren Wellenlängenbereich, daher wurde auch mit Ihnen die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin untersucht. Dabei zeigte sich, dass lediglich PbBiO_2Cl und PbBiO_2Br katalytische Aktivität zeigten. Mögliche Gründe hierfür sollen im Folgenden diskutiert werden. Alle Verbindungen sind strukturell sehr ähnlich aufgebaut und teilweise sogar isotyp. Sie kristallisieren alle in einer *Sillén-XI*-Schichtstruktur mit der Schichtenfolge $[\text{PbPnO}_2]^+ \text{X}^-$. Da die heterogene Photokatalyse ein Oberflächeneffekt ist, muss von vornherein abgeklärt werden, aus welcher Schicht die Kristallitoberfläche besteht. Vom chemischen Standpunkt her sollte man davon ausgehen können, dass die kovalente Metalloxidschicht die Kristallitoberfläche bildet. Dies gilt jedoch nur für die Verbindungen PbSbO_2Cl , PbSbO_2Br , PbBiO_2Cl und PbBiO_2Br . Sie alle weisen plättchenförmige Kristallite auf, was einem Schichtwachstum in der *ab*-Ebene entspricht. Die beiden Iodverbindungen PbSbO_2I und PbBiO_2I jedoch bilden stäbchenförmige Kristalle aus. Dies ist gleichzusetzen mit einer bevorzugten Kristallwachstumsrichtung entlang $[001]$. Somit herrschen in diesen Verbindungen andere Bindungsverhältnisse vor. Die Metall-Halogen-Bindung ist hier deutlich stärker als in den Chlor- bzw. Bromverbindungen. Somit besteht für PbSbO_2I und PbBiO_2I die Oberfläche nicht zwangsläufig aus einer Metall-Sauerstoff-Schicht sondern kann ebenso gut von den Halogenen gebildet werden. Nun ist in den Metall-Sauerstoff-Schichten für die Bismutverbindungen die Metalllage mischbesetzt, wohingegen für die Antimonverbindungen die Positionen der Antimonatome leicht zu den Sauerstoffatomen hin versetzt sind. Somit liegen die Antimonatome nicht mehr direkt an der Oberfläche. Da als Katalyseträger nur ein Metallatom in Frage kommt, erklärt sich die fehlende Aktivität für PbSbO_2I und PbBiO_2I .

Somit bleiben als mögliche „Träger“ der Katalyse Blei und Bismut übrig. Vergleichende Experimente unter ansonsten identischen Verbindungen mit rotem PbO führten zu keinem Umsatz bei der Reaktion, obwohl rotes PbO eine identische Schichtstruktur aufweist, nur

ohne die Halogenschicht, und auch im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbiert. Somit muss die katalytische Eigenschaft der Verbindungen durch Bismut ausgelöst werden. Diese Annahme erklärt auch die fehlende katalytische Aktivität der drei Antimonverbindungen.

Die bismuthaltigen Verbindungen zeigen folgende optischen Bandlücken: 486 nm (PbBiO_2Cl), 501 nm (PbBiO_2Br) und 516 nm (PbBiO_2I). Sie absorbieren also alle bei der eingestrahlten Wellenlänge von 440 nm.

Einen größeren Unterscheid zwischen den drei Verbindungen liefern die Lumineszenzuntersuchungen. Die Anregungsspektren weisen für PbBiO_2I eine deutlich geringere Absorption auf. Der Vergleich dieser Spektren ist in Abbildung 7.2 zu sehen.

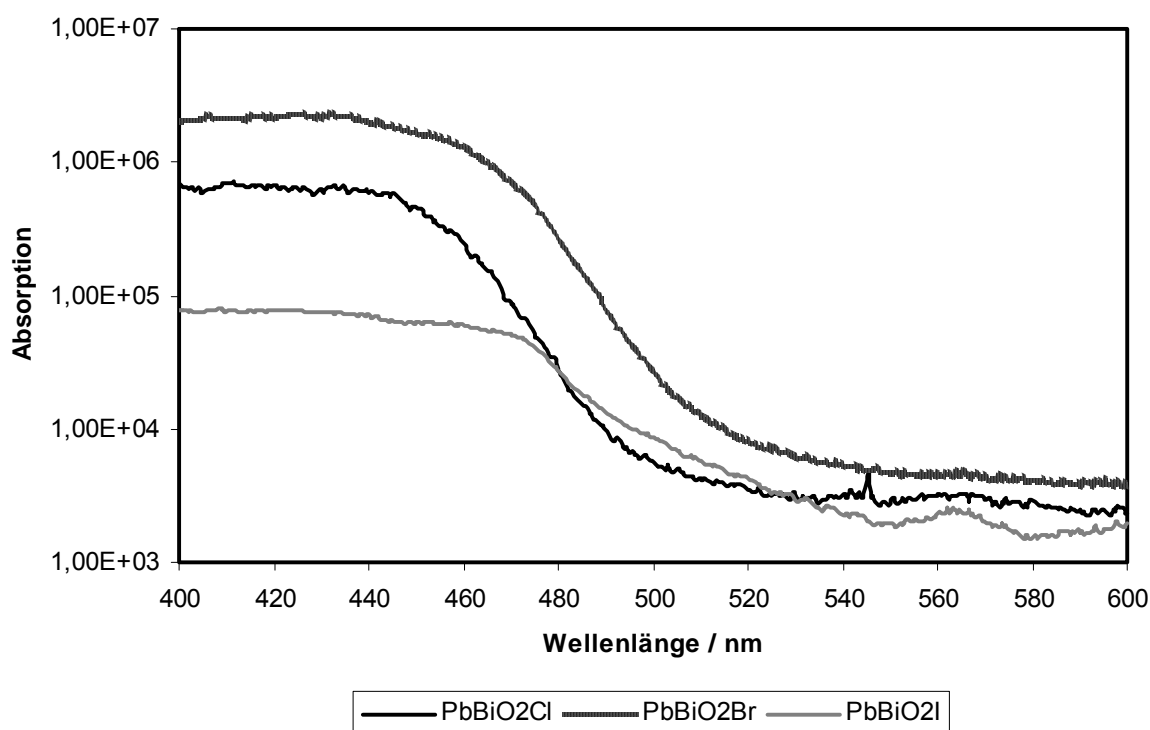


Abbildung 7.2: Vergleich der Anregungsspektren bei 77K für PbBiO_2Cl , PbBiO_2Br und PbBiO_2I . Die Absorption der Chlor- und Bromverbindungen liegt um eine Zehnerpotenz über der Iodverbindung.

Bei identischen Bedingungen zeigt PbBiO_2Cl bei 440 nm eine zehnmal höhere und PbBiO_2Br eine dreißig Mal höhere Absorption als die Iodverbindung. Auch bei den Emissionsspektren zeigt sich, dass die Iodverbindung schlechter emittiert als die Chlor- und Bromverbindung, wie in Abbildung 7.3 zu sehen ist.

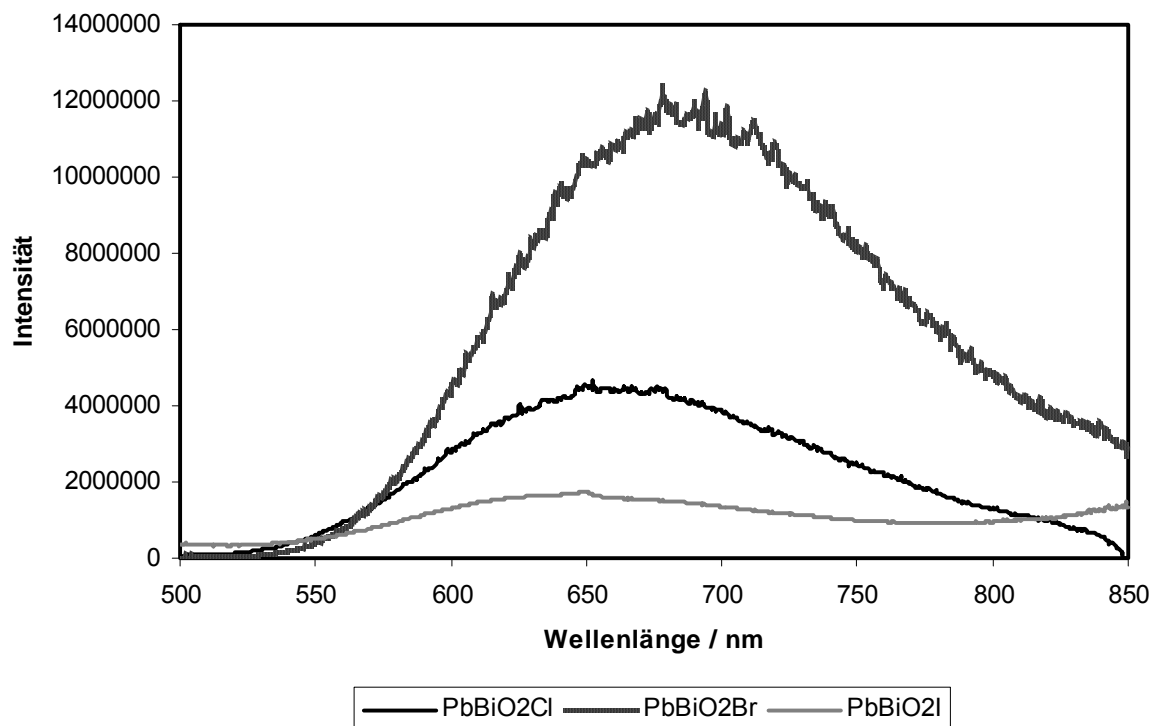


Abbildung 7.3: Vergleich der Emissionsspektren bei 77K für PbBiO₂Cl, PbBiO₂Br und PbBiO₂I. Die Iodverbindung emittiert deutlich schlechter als PbBiO₂Cl und PbBiO₂Br.

PbBiO₂Cl emittiert drei Mal so viel Licht wie PbBiO₂I, für PbBiO₂Br ist es sogar sieben Mal so viel. Dies könnte ebenfalls auf die unterschiedliche Beschaffenheit der Oberflächen zurückzuführen sein. Somit sollten vom chemischen Standpunkt her lediglich PbBiO₂Cl und PbBiO₂Br gute katalytische Aktivitäten zeigen, was durch die Experimente auch bewiesen wurde.

Mischkristallreihen dieser Systeme werden im Rahmen einer Zulassungsarbeit von Roland Stadler synthetisiert und auf ihre photokatalytische Aktivität hin untersucht um genauere Erkenntnisse zur Katalyse zu erhalten.

8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl der festkörperchemische Grundgedanke durch Synthese und Charakterisierung neuer Verbindungen verfolgt, als auch der Schritt zur Anwendung unternommen, indem ein Teil der Verbindungen auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht wurde.

Es wurden vierzehn neue Verbindungen synthetisiert und mittels Röntgenbeugung am Einkristall charakterisiert und beschrieben. Alle Verbindungen gehören zu den quaternären Oxidhalogeniden der Gruppe 15 mit der allgemeinen Summenformel $M^{\text{II}}_a\text{Pn}^{\text{III}}_b\text{O}_c\text{X}_d$.

Für fünf dieser Verbindungen gilt $M^{\text{II}} = \text{Pb}^{\text{II}}$. Damit konnten die Systeme $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-Pn}^{\text{III}}\text{-O-X}$ ($\text{Pn} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) vervollständigt werden, so dass nun für jedes dieser Systeme mindestens eine Verbindung existiert. Die Materialien des Systems $\text{Pb}^{\text{II}}\text{-As}^{\text{III}}\text{-O-X}$ weisen hohe strukturelle Verwandtschaft in ihren Arsen-Sauerstoff- und Blei-Sauerstoff-Halogen-Teilstrukturen auf ($\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$, $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$, $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$).

$\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ bildet eine Schichtstruktur ähnlich zu $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ aus. Der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen besteht in der Stapelung der Schichten. Beide Verbindungen sind homöotyp. $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ besteht aus einem dreidimensionalen Netzwerk. Dieses kommt durch eine andere Verknüpfung der Baueinheiten als in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ und $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ zu Stande.

Die Verbindungen PbSbO_2Br , PbSbO_2I und PbBiO_2Br kristallisieren isotyp zu PbBiO_2I in einer *anti*- ThCr_2Si_2 -Struktur mit dem Halogen auf der Thoriumposition, Sauerstoff auf der Chromposition und den Metallen auf der Siliciumposition. Im Vergleich zu den Mineralien *Nadorit* (PbSbO_2Cl) und *Perit* (PbBiO_2Cl) ist hier die Metalllage statistisch zu 50 % von Blei und dem Pnicogen besetzt. Für PbBiO_2Br teilen sich Blei und Bismut eine kristallographische Lage, wohingegen in PbSbO_2Br und PbSbO_2I die beiden Metalle eine unterschiedliche *c*-Koordinate aufweisen. Die Antimonatome befinden sich näher an den Sauerstoffatomen.

Die Beobachtung, dass synthetisches PbBiO_2Cl tetragonal kristallisiert und nicht orthorhombisch, wie das Mineral PbBiO_2Cl (*Perit*), konnte bestätigt werden.

Sämtliche Materialien PbPnO_2X mit $\text{Pn} = \text{Sb, Bi}$ und $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ und $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ wurden durch optische Methoden charakterisiert. Alle sechs Verbindungen besitzen eine Absorptionskante im sichtbaren Wellenlängenbereich und sind somit Halbleiter. Ferner zeigen sie Lumineszenz bei 77K. $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ zeigt im messbaren Bereich keine Lumineszenz und auch keine detektierbare Absorptionskante. Die Ergebnisse der optischen Untersuchungen sind in Tabelle Z.1 zusammengefasst

Tabelle Z.1: Ergebnisse der optischen Untersuchungen der Bleisysteme:

Verbindung	UV/Vis-Spektroskopie (RT)		Lumineszenzmessungen (77 K)	
	Absorptionskante	Opt. Bandlücke	Anregungskante	Emissionsmaximum
Pb ₂ As ₃ O ₆ I	527 nm	2.35 eV	317 nm	520 nm
PbSbO ₂ Cl	439 nm	2.83 eV	430 nm	550 nm
PbSbO ₂ Br	464 nm	2.67 eV	448 nm	600 nm
PbSbO ₂ I	523 nm	2.37 eV	519 nm	600 - 800 nm
PbBiO ₂ Cl	486 nm	2.55 eV	473 nm	650 nm
PbBiO ₂ Br	501 nm	2.47 eV	486 nm	680 nm
PbBiO ₂ I	516 nm	2.40 eV	493 nm	650 nm

Für die Antimon- und Bismutverbindungen nimmt die optische Bandlücke innerhalb der homologen Reihe Cl, Br, I erwartungsgemäß ab. Die Anregungskante der Lumineszenz liegt jeweils leicht kurzwelliger als die Absorptionskante. Das Emissionsmaximum aller Bismutverbindungen liegt im Bereich um 650 nm. Die Emissionsmaxima der Antimonverbindungen zeigen eine Verschiebung von Chlor (550 nm) über Brom (600 nm) zu Iod (600 – 800 nm) zu höheren Wellenlängen.

Das Anregungsspektrum der Lumineszenz von PbSbO₂I unterscheidet sich deutlich von den anderen, da hier zwei ausgeprägte Peaks existieren (490 nm, 420 nm) und der kurzwelligere Bereich deutlich verminderte Intensität zeigt. Mögliche Gründe hierfür könnten in den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen dieser Verbindung im Vergleich zu PbSbO₂Cl und PbSbO₂Br liegen. Die Chlor- und die Bromverbindung bilden plättchenförmige Kristalle aus, was einem Kristallwachstum in der *ab*-Ebene entspricht. PbSbO₂I bildet stäbchenförmige Kristalle aus. Dies entspricht einem Kristallwachstum entlang *c*, was dafür spricht, dass die Metall-Halogen-Bindung hier deutlich stärker ist.

Vier Verbindungen gehören zum System Fe^{II}-Sb^{III}-O-X mit X = Cl, Br, I. Sie kristallisieren in drei neuen Strukturtypen (Fe₃Sb₅O₉I₃, Fe₃Sb₂O₄Br₄, Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈) mit Schichtcharakter. Fe₃Sb₅O₉I₃ und Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈ weisen die gleiche Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur auf. Diese besteht aus den neuen Strängen $^1_\infty[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$. Ein solcher Strang ist in Abbildung Z.1 dargestellt.

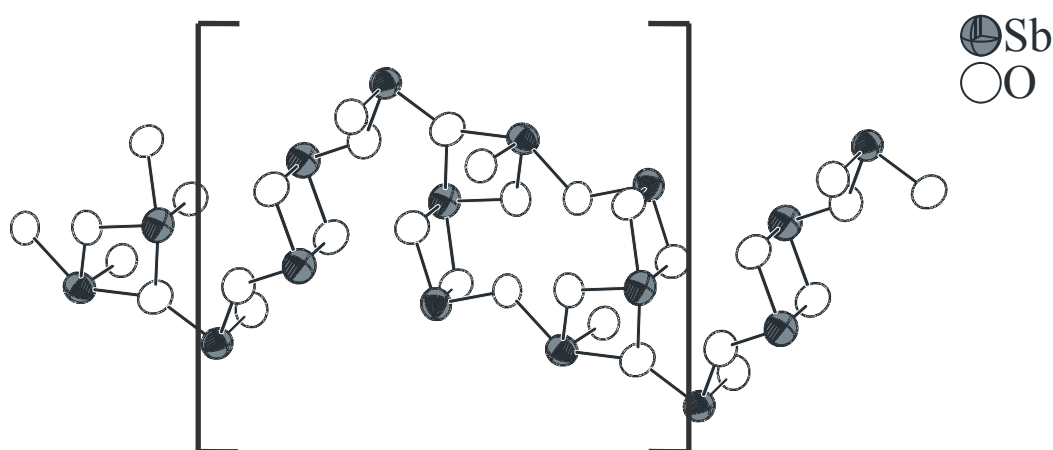


Abbildung Z.1: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$, $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ und $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ mit der Wiederholeinheit in eckigen Klammern.

$\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ entspricht der doppelten Summenformel von $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ plus einer zusätzlichen FeX_2 -Einheit. Daher besteht der Unterschied dieser Verbindungen in ihren Eisen-Sauerstoff-Halogen-Teilstrukturen und deren Verknüpfung untereinander. Während in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ zwei der drei Eisenatome die ungünstige Koordinationszahl fünf aufweisen, haben in $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$ und $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ alle Eisenatome durch den höheren Halogengehalt eine oktaedrische Umgebung. Der Aufbau der Schichten wird durch die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur dominiert.

In $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$ werden die Schichten hauptsächlich aus den Oktaedern um die Eisenatome gebildet. Die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur besteht aus isolierten $\text{Sb}_2\text{O}_4^{2-}$ -Einheiten. In allen Substanzen werden die Schichten nach außen hin von den Halogenatomen begrenzt. Die Verbindung $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ ist isotyp zu $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$.

Weitere Versuche, die hier beschriebenen Materialien mit anderen Halogenen zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich.

$\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ und $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ sind Halbleiter mit Bandlücken von 2.18 eV ($\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$) und 2.65 eV ($\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$).

Fünf Verbindungen enthalten Mn als zweiwertiges Metall und begründen damit ebenfalls ein neues System dieser Stoffklasse. Sämtliche Manganverbindungen sind isotyp zu den jeweiligen Eisenverbindungen gleicher Zusammensetzung ($\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ und $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$, $\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{I}_4$ und $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$, $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ und $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$). Zusätzlich kommen noch die zwei neuen Strukturtypen $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ und $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$ hinzu. $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ bildet Stränge aus, die nach dem Muster einer hexagonalen Stabpackung angeordnet sind. In diesen Strängen besteht die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur aus isolierten $\text{Sb}_6\text{O}_{10}^{2-}$ -Ringen. Diese

stellen einen Ausschnitt aus den Strängen ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ dar und nehmen einen ähnlichen prozentualen Anteil an der Gesamtstruktur ein wie die ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ -Stränge in $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ und $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$, weshalb diese drei Verbindungen im ternären Phasendiagramm $\text{MO}-\text{Pn}_2\text{O}_3-\text{PnX}_3$ nahe beieinander liegen. Die Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur von $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ ist in Abbildung Z.2 dargestellt.

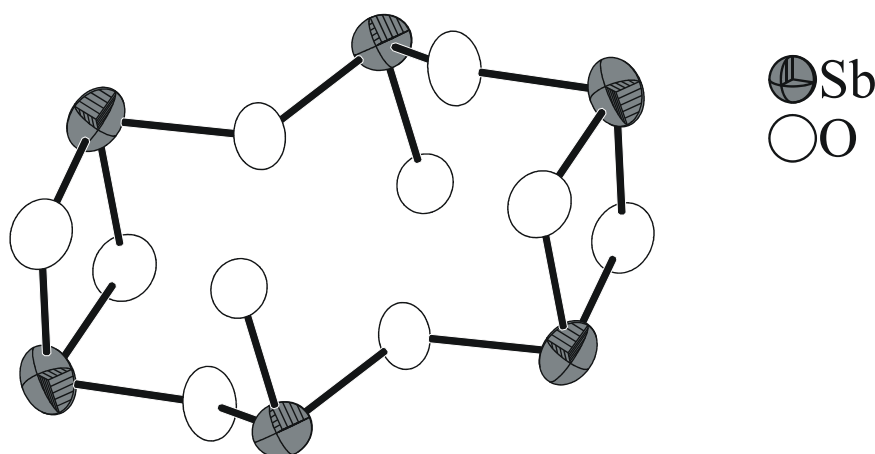


Abbildung Z.2: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur $\text{Sb}_6\text{O}_{10}^{2-}$ in $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$. Diese Ringe stellen einen Ausschnitt der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur von $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ dar.

$\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$ ist die einzige der hier beschriebenen Eisen- und Manganverbindungen, in der das Pnicogenatom auch von Halogenatomen koordiniert wird. Daher wird ihr Aufbau auch durch eine ausgedehnte Bismut-Sauerstoff-Halogen-Teilstruktur dominiert.

Weitere Versuche, die hier beschriebenen Verbindungen mit anderen Halogenen zu synthetisieren, waren nicht erfolgreich.

Für das ternäre Phasendiagramm $\text{MO}-\text{Pn}_2\text{O}_3-\text{PnX}_3$ ergeben sich nun fünf neue Punkte durch die neuen Strukturtypen, siehe Abbildung Z.3. Die Zusammensetzungen der restlichen Verbindungen waren bereits bekannt. Der neue Strukturtyp $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$ liegt außerhalb des Erwartungshorizontes. $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$ enthält mit 58 % einen deutlich größeren Anteil an Pn_2O_3 als sämtliche bisher bekannten Verbindungen dieser Systeme.

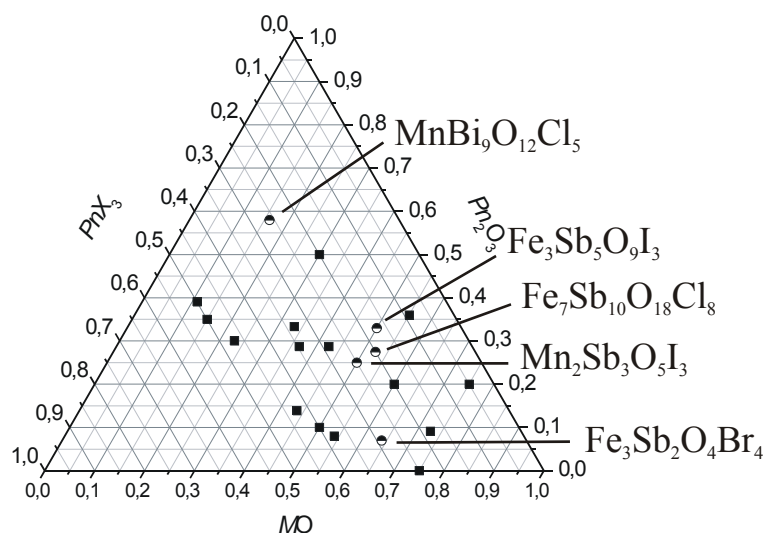


Abbildung Z.3: Ternäres Phasendiagramm $MO-Pn_2O_3-PnX_3$. Vierecke symbolisieren die vor dieser Arbeit bekannten Strukturtypen, die Kreise stehen für die in dieser Arbeit neu entdeckten Strukturtypen.

Es lässt sich keine Tendenz ableiten, in welchem Bereich sich neue Verbindungen finden lassen könnten. Jedoch scheint es so, dass eine ausgedehnte Pnicogen-Sauerstoff-Teilstruktur, die einen prozentualen Anteil von 20 bis 40 % ausmacht, eine Vielzahl verschiedener Strukturtypen zulässt.

Eine Möglichkeit, die großen Unterschiede in den Antimon-Sauerstoff-Teilstrukturen der hier vorgestellten Substanzen zu erklären, ist die Betrachtung der Verhältnisse einzelner Elemente innerhalb der Verbindungen. Dies ist in Tabelle Z.2 gezeigt.

Tabelle Z.2: Zusammenhang der Antimon-Sauerstoff-Teilstrukturen mit der Zusammensetzung der Verbindung.

Strukturtyp	$Fe_3Sb_5O_9I_3$	$Fe_7Sb_{10}O_{18}Cl_8$	$Mn_2Sb_3O_5I_3$	$Fe_3Sb_2O_4Br_4$
Verhältnis Sb:O	0.56	0.56	0.60	0.50
Verhältnis Sb: X	1.67	1.25	1.00	0.50
Teilstruktur	$^1_{\infty}[Sb_{10}O_{18}]^{6-}$	$^1_{\infty}[Sb_{10}O_{18}]^{6-}$	$Sb_6O_{10}^{2-}$	$Sb_2O_4^{2-}$

Wie man Tabelle Z.1 entnehmen kann, hat das Verhältnis von Antimon zu Sauerstoff keinen direkten Einfluss auf die Größe der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur. Jedoch scheint das Verhältnis von Antimon zu Halogen direkten Einfluss darauf zu haben. Ist mehr Halogen enthalten, wie in $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$ (Sb: $X = 0.50$), so entstehen isolierte kleine Antimon-Sauerstoff-Teilstrukturen. Erhöht man den Antimonanteil im Verhältnis zum Halogen in der Verbindung, so kommt man über Ringe $\text{Sb}_6\text{O}_{10}^{2-}$ ($\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$: Sb: $X = 1.00$) schließlich zu ausgedehnten Strängen ${}^\infty[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ ($\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$: Sb: $X = 1.25$; $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$: Sb: $X = 1.67$).

Die Verbindungen PbPnO_2X mit $\text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ wurden auf Grund ihrer guten Lichtabsorption bereits in der Literatur als Photokatalysatoren untersucht. Sämtliche Versuche, die bisher unternommen wurden, dienten der katalytischen Zersetzung organischer Komponenten im Abwasser. Als Modellsystem wurden meist Methylorange oder Methylblau gewählt [67], [68], [69] und [70].

PbBiO_2Cl und PbBiO_2Br katalysieren quantitativ die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin unter Bestrahlung mit 440 nm (PbBiO_2Cl und PbBiO_2Br) und unter Sonnenlicht (PbBiO_2Br). Die Katalysatoren sind über mehrere Zyklen stabil. Die Antimonverbindungen und PbBiO_2I zeigen keinerlei katalytische Aktivität.

Vergleichsmessungen mit rotem PbO zeigten keinerlei katalytische Aktivität trotz Absorption im eingestrahlten Wellenlängenbereich. Dies lässt den Schluss zu, dass das Pnicogenatom für die Katalyse verantwortlich ist. Da im Falle der Blei-Antimon-Verbindungen PbSbO_2Cl und PbSbO_2Br nur Blei an der Oberfläche sitzt, können diese Verbindungen nicht katalytisch aktiv sein. PbSbO_2I und PbBiO_2I bilden im Gegensatz zu den anderen Verbindungen stäbchenförmige Kristalle aus. Somit besteht deren Oberfläche nicht zwangsläufig aus der kovalenten Metall-Sauerstoff-Schicht sondern kann auch von den Halogenatomen gebildet werden. Daher zeigen diese Verbindungen ebenfalls keinerlei katalytische Aktivität.

Ein Teil der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse wurde bereits im Vorfeld in Fachzeitschriften und auf Tagungen präsentiert:

Publikationen:

P. Pohla, A. Pfitzner

Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $Mn_3Sb_5O_9I_3$ und $Fe_3Sb_5O_9I_3$.

Z. Anorg. Allg. Chem. **2008**, 634, 2070.

A. Pfitzner, P. Pohla

Syntheses and Crystal Structures of $PbSbO_2Br$, $PbSbO_2I$, and $PbBiO_2Br$.

Z. Anorg. Allg. Chem. **2009**, 635, 1157.

Posterbeiträge:

P. Pohla, F. Rau, A. Pfitzner

Synthese, Kristallstruktur und Eigenschaften von $Mn_3Sb_5O_9I_3$ und $Fe_3Sb_5O_9I_3$.

14. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung der GDCh, Bayreuth, **2008**.

P. Pohla

The System $Pb(II)-Pn-O-X$ ($Pn = As, Sb, Bi$; $X = Cl, Br, I$).

ECSSC XII (European Conference on Solid State Chemistry), Münster, **2009**.

Literaturverzeichnis

- [1] L.G. Sillén, *Naturwissenschaften*, **1942**, 22, 318.
- [2] A. Yamamoto, *Acta Crystallogr B* **1981**, 38, 1451.
- [3] B.T.M. Willis, H.P Rooksby, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 827.
- [4] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie* **1975**, F. Enke Verlag.
- [5] *STOE WINX^{POW}*, Version 1.08 (16-Nov-2000), STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2000**.
- [6] *X-Area*, Version 1.35 (03-Feb-2006), STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2006**.
- [7] *X-RED*, Version 1.19, STOE Data Reduction Program, STOE & Cie, Darmstadt **1999**.
- [8] *X-SHAPE*, Version 1.06, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, STOE & Cie, Darmstadt **1999**.
- [9] *XPREP - DATA PREPARATION & SPACE EXPLORATION* Ver. 5.1/NT, Bruker Analytical X-ray Systems, **1997**.
- [10] *SHELXS* Programm zur Strukturlösung, M.G. Sheldrick, Universität Göttingen **1997**.
- [11] A. Alternare, G. Gasparano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343.
- [12] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Gasparano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, SIR97. A Package for Crystal Structure Solution by Direct Methods and Refinement, Universität Göttingen, Bari, Rome, Italy, **1997**.
- [13] M. C. Burla, C. Rocco, M. Camalli, B. Benedetta, G. L. Gasparano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, 38, 381.
- [14] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **2008**, 64, 112.
- [15] V. Petříček, M. Dušek, “The crystallographic computing system JANA2000”, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2000**.
- [16] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, The crystallographic computing system Jana 2006, Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2006**.
- [17] A. L. Spek, Single-Crystal structure validation with the program PLATON, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
- [18] K. Brandenburg, H. Putz, Endeavour Version 1.7d (18-Feb-2010) Crystal Impact GbR 2010
- [19] OMEGA Programm zur Steuerung der Spektralphotometer der OMEGA-Serie, Version 3.3, Bruins Instruments, Puchheim **2004**.
- [20] P. Kubelka, F. Munk, *Z. Techn. Physik.* **1931**, 593.

- [21] G. V. Romanenko, S. V. Borisov, *J. Struct. Chem.* **2000**, 41(5), 888.
- [22] F. Pertlik, *Z. Krist.* **1988**, 184, 191.
- [23] H. Effenberger, F. Pertlik, *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* **1979**, 26, 95.
- [24] R. Klaska, W. Gebert, *Z. Krist.* **1982**, 159, 75.
- [25] G. Giuseppetti, C. Tadini, *Periodico di Mineralogia* **1973**, 42, 335.
- [26] Z. Jugonin, M. Johnsson, S. Lidin, D. Wulferding, P. Lemmens, R. K. Kremer, *J. Solid State Chem.* **2008**, 181, 2776.
- [27] F. Thuillier-Chevin, P. Maraine, G. Perez, *Rev. Chim. Miner.* **1980**, 17, 102.
- [28] K. Warzycha, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2010**.
- [29] B. Aurivillius, *Chem. Scr.* **1987**, 27, 397.
- [30] A. Lenz, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 25.
- [31] S. Fray, C. J. Milne, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **1997**, 128, 115.
- [32] L. G. Sillén, A. S. Gjoerling-Husberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 248, 121.
- [33] S. D. Kirik, E. G. Yakovleva, A. F. Shimanskii, Y. G. Kovalev, *Acta Cryst. C*, **2001**, 57, 1367.
- [34] L. G. Sillén, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 246, 331.
- [35] M. Gillberg, *Ark. Mineral. Geol.* **1960**, 2, 565.
- [36] L. G. Sillén, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 246, 115.
- [37] J. F. Huang, A. W. Sleight, *J. Solid State Chem.* **1992**, 96, 154.
- [38] L. G. Sillén, A. S. Gjoerling-Husberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1941**, 248, 135.
- [39] L. G. Sillén, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, 242, 41.
- [40] D. O. Charkin, P. S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, P. Lightfoot, *J. Solid State Chem.* **2003**, 175, 316.
- [41] E. G. Yakovleva, S. D. Kirik, Y. G. Kovalev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2002**, 47(12), 1956.
- [42] J. Ketterer, V. Krämer, *Mater. Res. Bull.* **1985**, 20, 1031.
- [43] L. G. Sillén, E. Joernstad, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, 250, 173.
- [44] L. G. Sillén, L. Melander, *Z. Krist.* **1941**, 40, 537.
- [45] V. Breskova, N.N. Mozgova, N.S. Bortnikov, A.I. Tsepin, *Doklady Bolgarskoi Akademii Nauk* **1978**, 31(6), 711.
- [46] Z.M. Protodyakonova, T.S. Timofeeva, R.R. Sokolova, *Zapiski Utzbekistan Otdeleniya Vseoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva* **1974**, 27, 95.
- [47] A.W.G. Kingsbury, *Mineral. Mag.* **1957**, 31, 499.

- [48] M. Lumbreras, J. Protas, S. Jebbari, G. J. Dirksen, J. Schoonman, *Solid State Ionics* **1986**, 20, 295.
- [49] A. Deschanvres, J. Gallay, J.-M. Hunout, M.-T. Thiault, C. Victor, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1970**, 270, 696.
- [50] Y. Porter, P.S. Halasyamani, *Z. Naturforsch.* **2002**, 57b, 360.
- [51] P. J. Bridge, *Mineral Mag.* **1976**, 40, 537.
- [52] P. Schmidt, O. Rademacher, H. Oppermann, S. Daebritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1999.
- [53] J. F. Ackermann, *Mat. Res. Bull.* **1982**, 17, 883.
- [54] B. Palosz, W. Steurer, H. Schulz, *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, 2, 5285.
- [55] L. Keller, D. Nason, *Powder Diffraction* **1996**, 11, 91.
- [56] H. Strunz, *Naturwissenschaften* **1942**, 30, 89.
- [57] G. Giuseppetti, G. Rossi, C. Tadini, *Am. Mineral.* **1971**, 56, 1174.
- [58] F. Pertlik, *Mineral. Petrol.* **1987**, 36, 85.
- [59] A. Pfitzner, D. Kurowski, *Z. Kristall.* **2000**, 215, 373.
- [60] P. Pohla, Diplomarbeit, Universität Regensburg **2007**.
- [61] W. Wang, F. Huang, X. Lin, J. Yang, *Catal. Commun.* **2008**, 9(1), 8.
- [62] H. An, T. Wang, C. Wang, W. Hao, J. Zhang, *Rare Met. (Beijing, China)* **2008**, 27(3), 243.
- [63] Z. Shan, W. Wang, X. Lin, H. Ding, F. Huang, *J. Solid State. Chem.* **2008**, 181, 1361.
- [64] Z. Shan, X. Lin, M. Liu, H. Ding, F. Huang, *Solid Stae Sci.* **2009**, 11, 1163.
- [65] W. Pingyu, Y. Qinglin, G. Lin, *Prog. Chem.* **2009**, 21(9), 1734.
- [66] X. Lin, F. Huang, W. Wang, Z. Shan, J. Lin, *Key. Eng. Mat.* **2008**, 368, 1503.
- [67] Y. heng, K. Ma, H. Wang, X. Sun, J. Jiang, C. Wang, R. Li, J. Ma, *Catal Lett.* **2008**, 124, 268.
- [68] M.O. Sydnes, M. Isobe, *Tet. Lett.* **2008**, 49, 1199.
- [69] H.H. Hodgson, E.R. Ward, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1316.
- [70] D.S. Wulfman, C.F. Cooper, *Synthesis* **1978**, 12, 924.
- [71] S. Földner, Dissertation, Universität Regensburg, **2010**.
- [72] H. Bartling, Bachelorarbeit, Universität Regensburg **2009**.

Anhang

A.1. Definitionen

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum_{hkl} |F_0^2 - F_0^2(\text{mean})|}{\sum_{hkl} [F_0^2]}$$

$$R_{\sigma} = \frac{\sum_{hkl} [\sigma(F_0^2)]}{\sum_{hkl} [F_0^2]}$$

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_0| - |F_c| \right|}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum_{hkl} [w(F_0^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}}$$

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

A.2. Ergänzende Informationen zu Kapitel 2

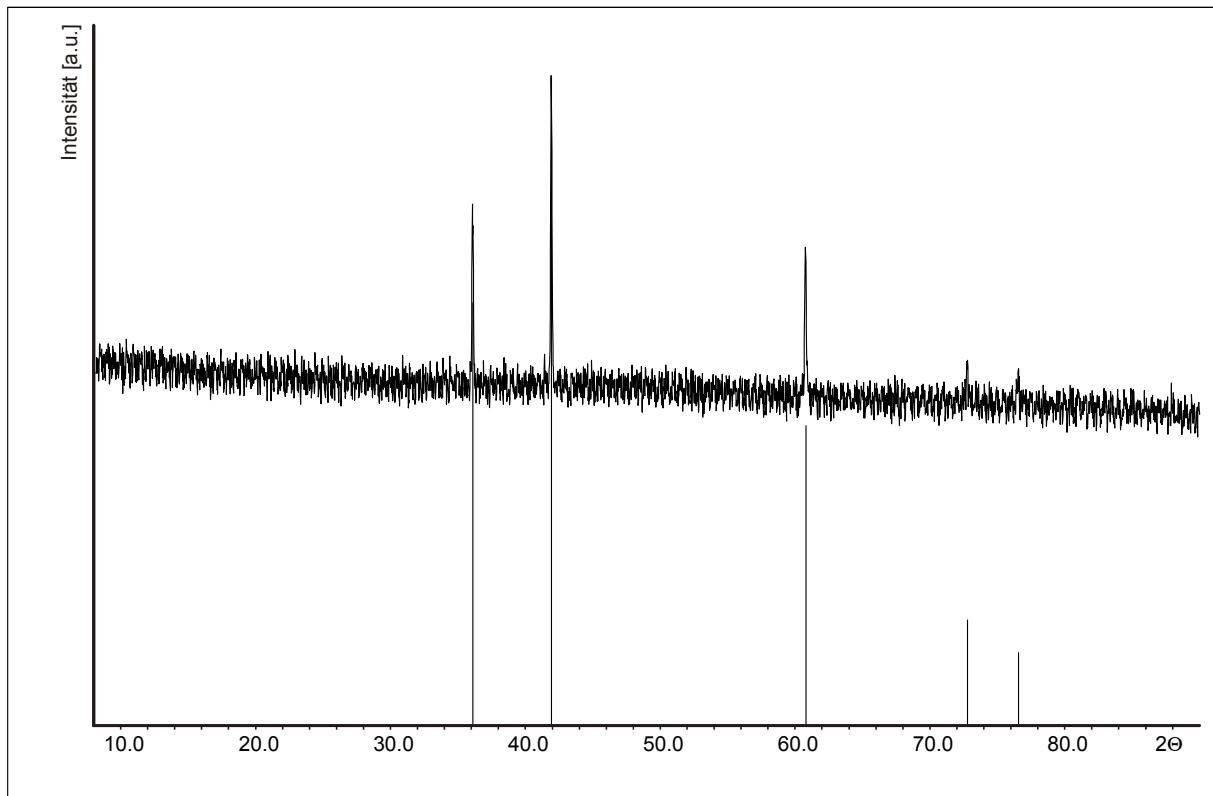


Abbildung A.1: Pulverdiffraktogramm von FeO. Aus fünf indizierten Reflexen wurde folgende kubische Zelle mit einem FOM von 84.5 erhalten: $a = 4.309(1) \text{ \AA}$. Die eingetragenen Linien entsprechen Literaturdaten [3] und entsprechen der Zusammensetzung $\text{Fe}_{0.974}\text{O}$.

A.3. Ergänzende Informationen zu Kapitel 3

Tabelle A.1: Stöchiometrien der bisher bekannten Verbindungen im System $M^{\text{II}}\text{-Pn}^{\text{III}}\text{-O-X}$.

Verbindung	MO	Pn_2O_3	PnX_3
$MPnO_2X$	3	1	1
$M_2Pn_3O_6X$	6	4	1
$MPn_2O_3X_2$	3	2	2
$MPn_4O_6X_2$	3	5	2
$M_3PnO_3X_3$	3	0	1
$M_5Pn_3O_9X$	15	4	1
$M_8Pn_4O_{11}X_6$	8	1	2
$MPn_3O_4X_3$	1	1	1
$M_4Pn_{19}O_{20}X_{25}$	12	16	25
$M_5Pn_6O_8X_{12}$	5	1	4
$MPn_8O_8X_{10}$	3	7	10
$MPn_{12}O_{12}X_{14}$	3	11	14
$M_7Pn_7O_{10}X_{15}$	7	1	5
$M_6Pn_{15}O_{20}X_{17}$	18	14	17
$M_{41}Pn_{66}O_{80}X_{120}$	41	13	40

A.4. Ergänzende Informationen zu Kapitel 4

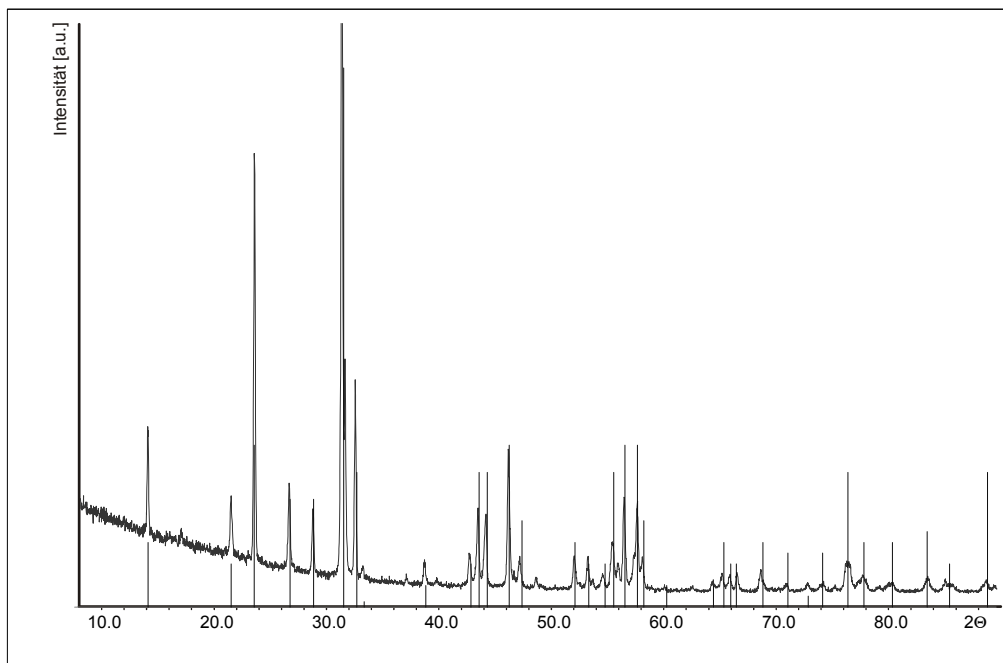


Abbildung A.2: Pulverdiffraktogramm von PbSbO_2Cl . Aus 35 indizierten Reflexen von denen vier nicht verfeinert werden konnten wurde folgende orthorhombische Zelle erhalten: $a = 12.253(2) \text{ \AA}$, $b = 5.5923(7) \text{ \AA}$ und $c = 5.4410(8) \text{ \AA}$. Die eingetragenen Linien entsprechen Literaturdaten [36].

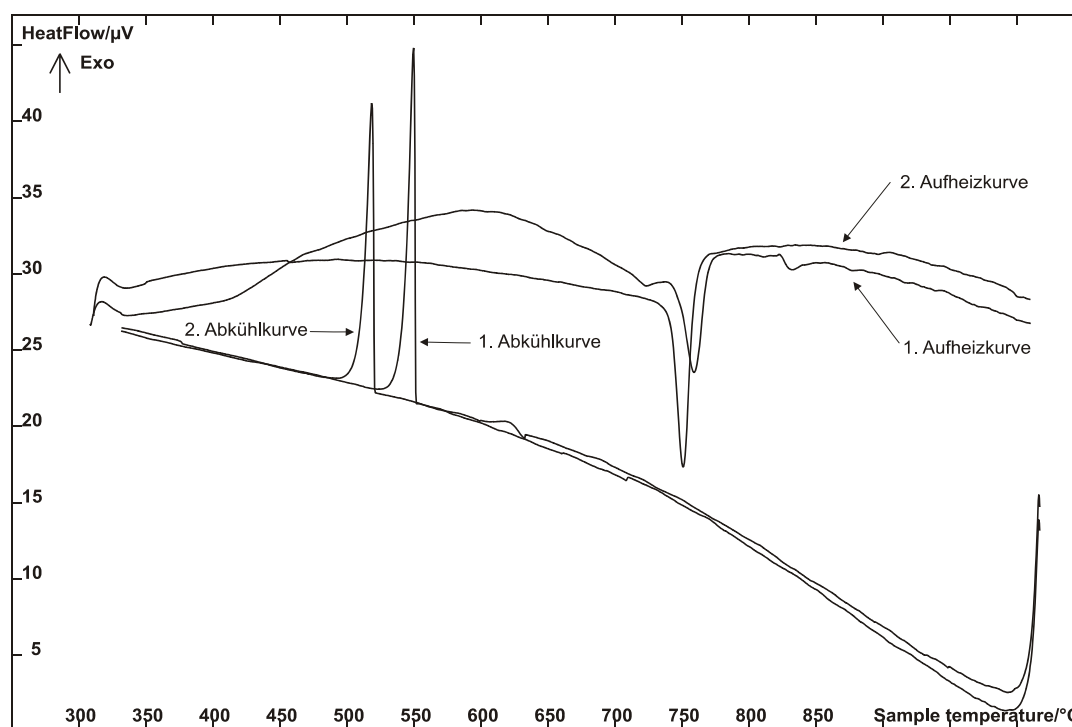


Abbildung A.3: DTA-Messung von PbSbO_2Cl im Bereich von 300 – 1000 °C. Gezeigt sind zwei Aufheiz- und Abkühlkurven. Die Verbindung schmilzt reversibel bei 741 °C (2. Aufheizkurve).

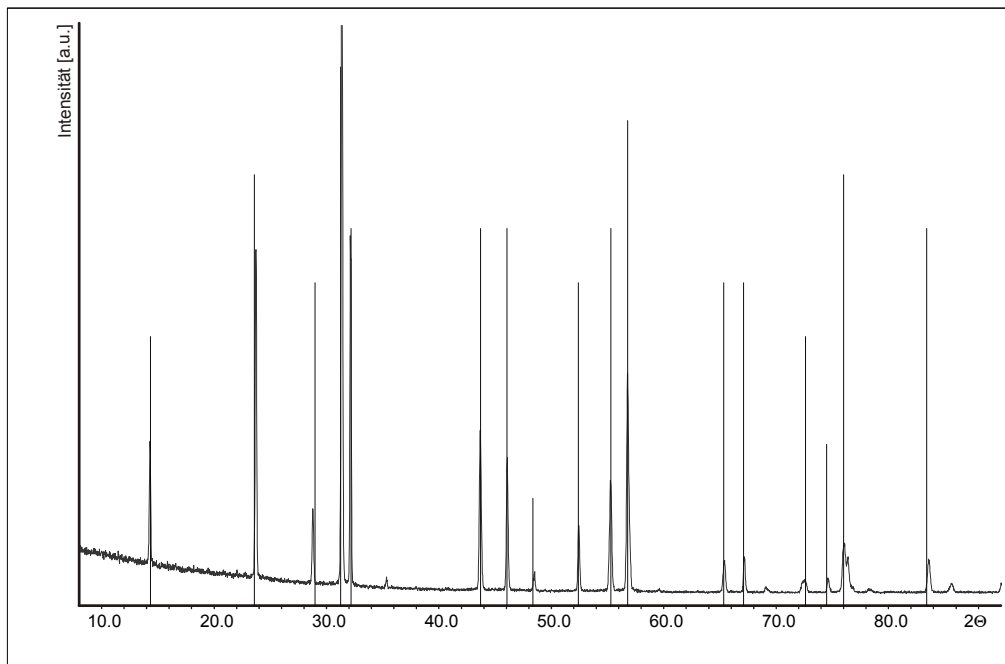


Abbildung A.4: Pulverdiffraktogramm von PbBiO_2Cl . Aus 20 indizierten Reflexen von denen drei nicht verfeinert werden konnten wurde folgende tetragonale Zelle erhalten: $a = 3.9430(9) \text{ \AA}$ und $c = 12.435(4) \text{ \AA}$. Die eingetragenen Linien entsprechen Literaturdaten [35].

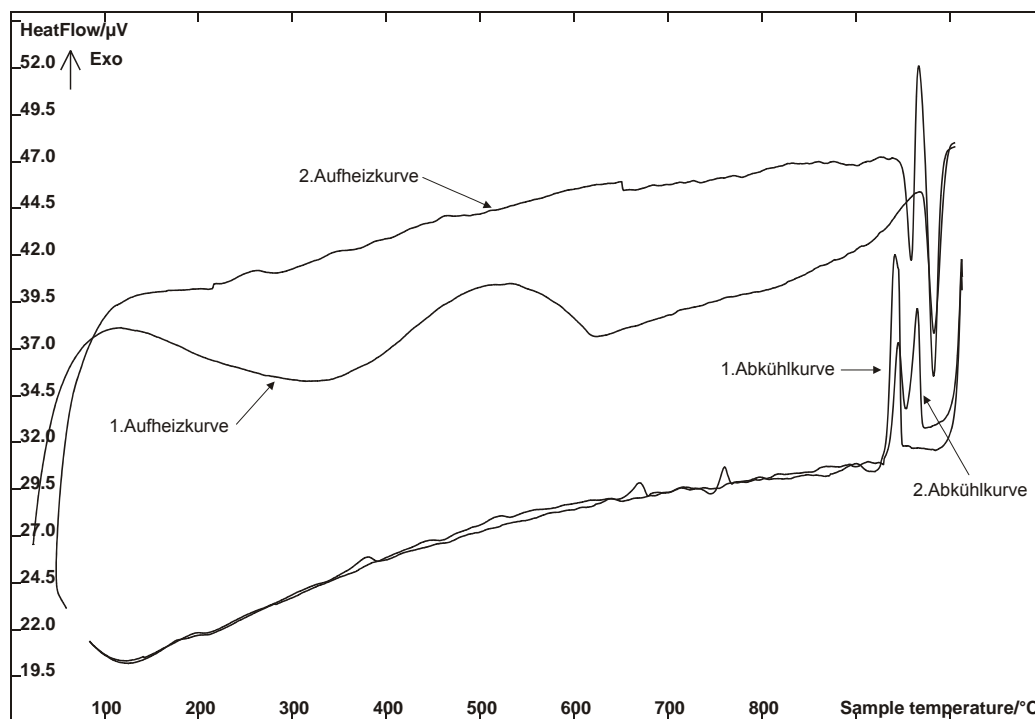


Abbildung A.5: DTA-Messung von PbBiO_2Cl im Bereich von 25 – 1000 °C. Gezeigt sind zwei Aufheiz- und Abkühlkurven. Die Verbindung schmilzt reversibel bei 983 °C (2. Aufheizkurve).

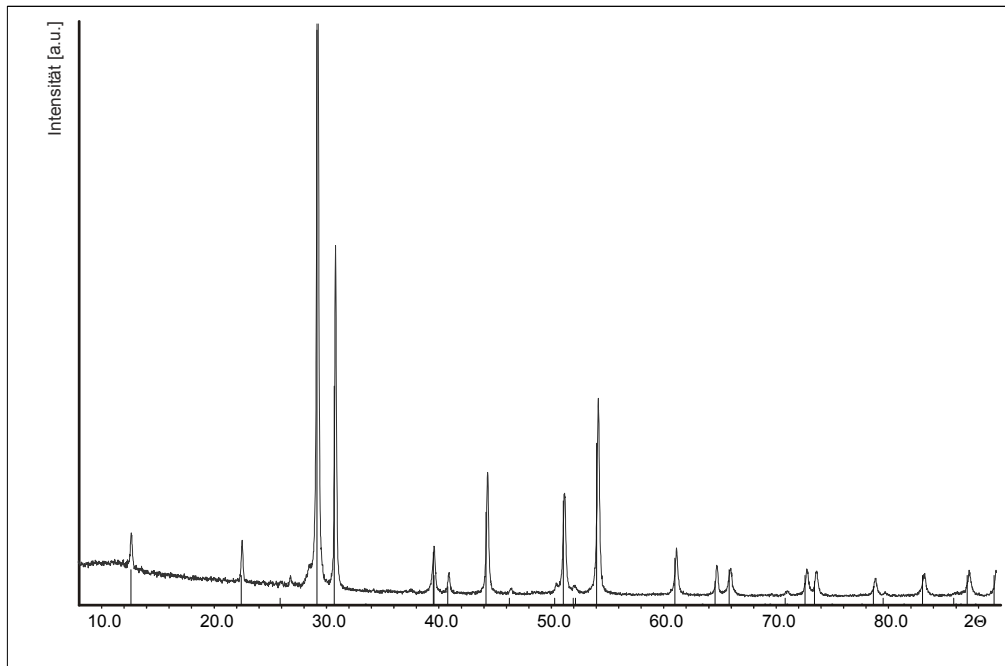


Abbildung A.6: Pulverdiffraktogramm von PbBiO_2I . Aus 22 initiierten Reflexen, von denen 2 nicht verfeinert werden konnten wurde folgende tetragonale Zelle erhalten: $a = 4.0469(8) \text{ \AA}$ und $c = 13.515(4) \text{ \AA}$. Die eingetragenen Linien entsprechen Literaturdaten [42].

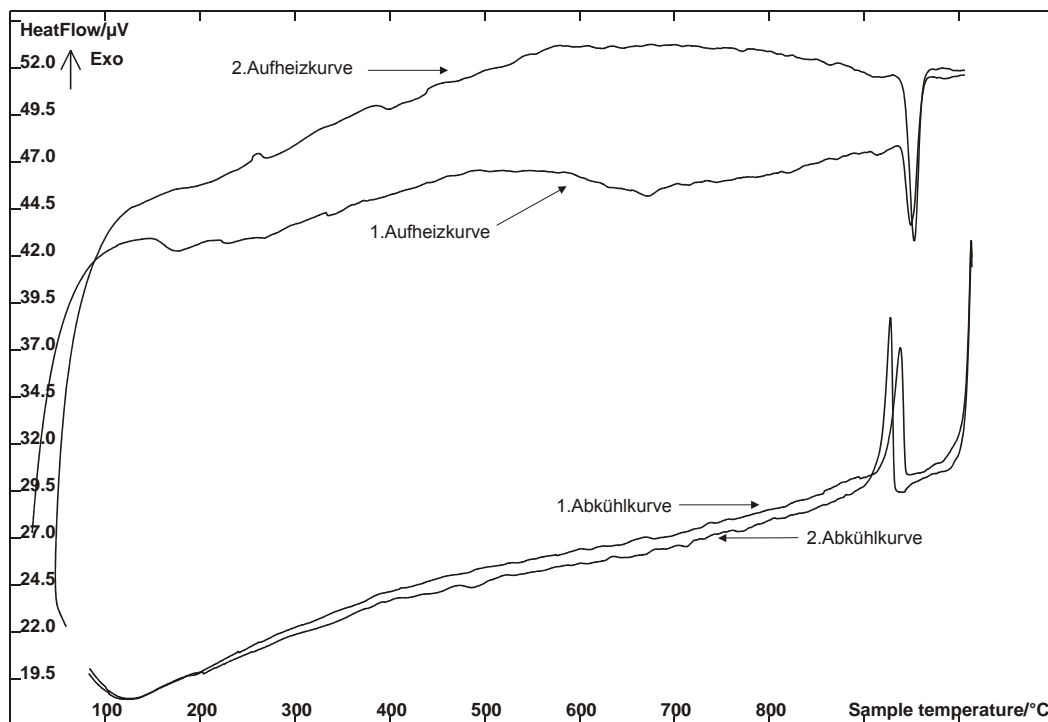


Abbildung A.7: DTA-Messung von PbBiO_2I im Bereich von 25 – 1000 °C. Gezeigt sind zwei Aufheiz- und Abkühlkurven. Die Verbindung schmilzt reversibel bei 942 °C (2. Aufheizkurve).

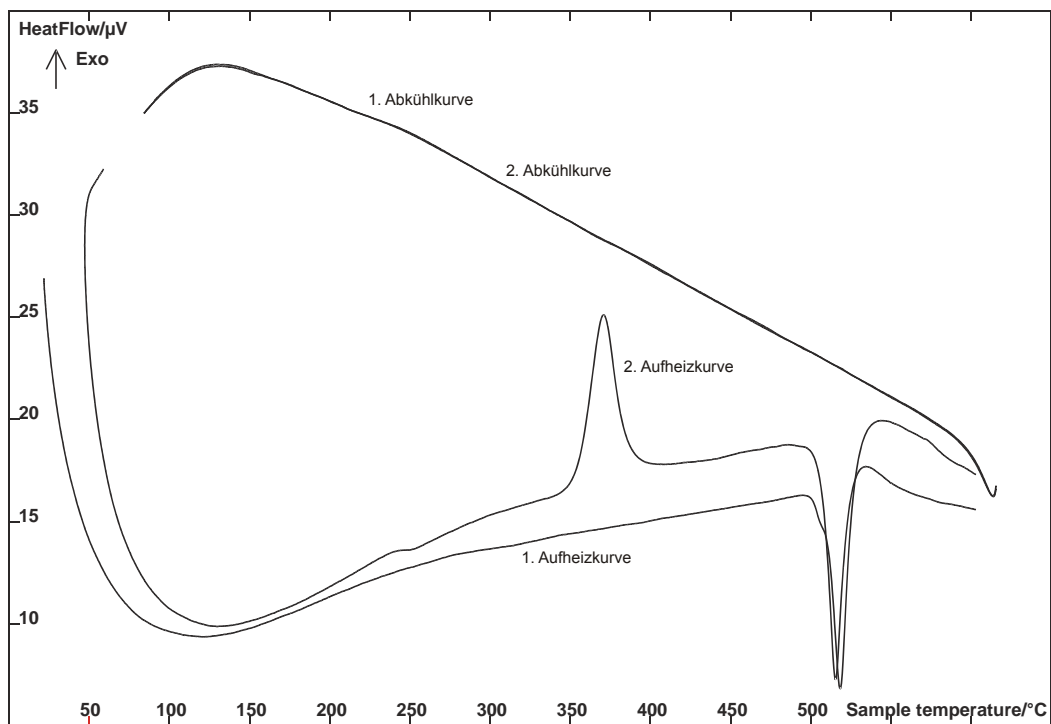


Abbildung A.8: DTA-Messung von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ im Bereich von 25 – 600 °C. Gezeigt sind zwei Aufheiz- und Abkühlkurven. Die Verbindung schmilzt bei 520 °C, erstarrt beim Abkühlen glasartig und geht beim Aufheizen bei 375 °C wieder vom glasartigen in den kristallinen Zustand über.

Tabelle A.2: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$.

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{eq}
Pb(1)	2e	0.8429(2)	0.2500	0.3904(1)	0.0029(1)
Pb(2)	2e	0.9618(2)	0.2500	0.7792(1)	0.0031(1)
As(1)	2e	0.2739(4)	0.2500	0.4189(3)	0.0026(1)
As(2)	2e	0.3939(4)	0.2500	0.1617(3)	0.0026(1)
As(3)	2e	0.3992(4)	0.2500	0.8182(3)	0.0026(1)
Br(1)	2e	0.1933(5)	0.7500	0.9303(3)	0.0039(1)
O(1)	4f	0.482(2)	0.998(3)	0.742(1)	0.0033(3)
O(2)	4f	0.126(2)	0.007(3)	0.412(1)	0.0030(3)
O(3)	2e	0.768(3)	0.7500	0.760(2)	0.0027(4)
O(4)	2e	0.193(3)	0.2500	0.706(3)	0.0038(6)

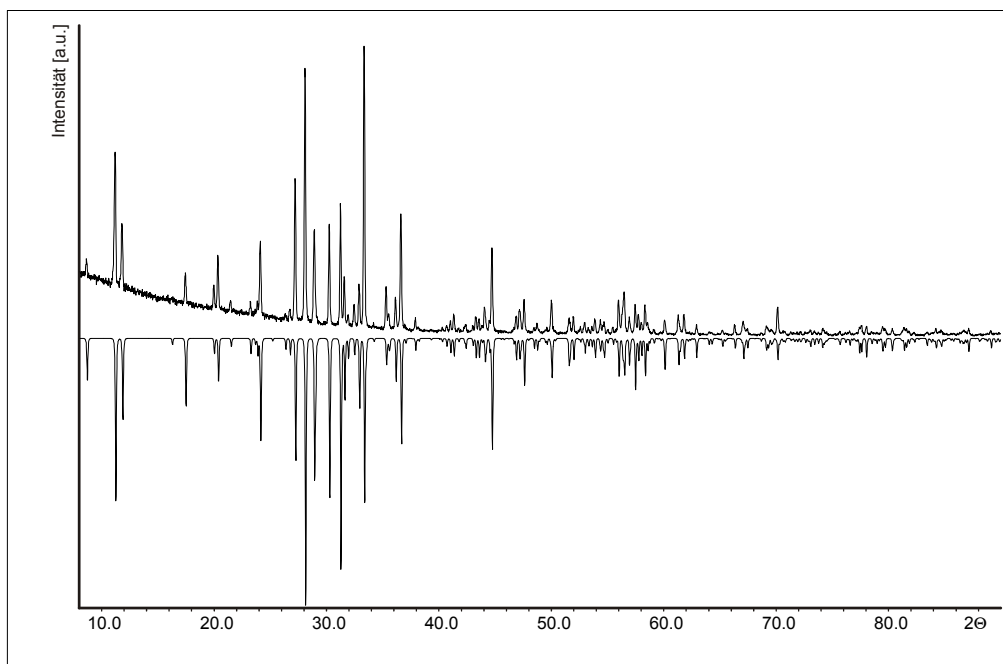


Abbildung A.9: Pulverdiffraktogramm von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$. Gezeigt ist das gemessene Diffraktogramm (positive Intensität) im Vergleich zu dem aus Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm (negative Intensität).

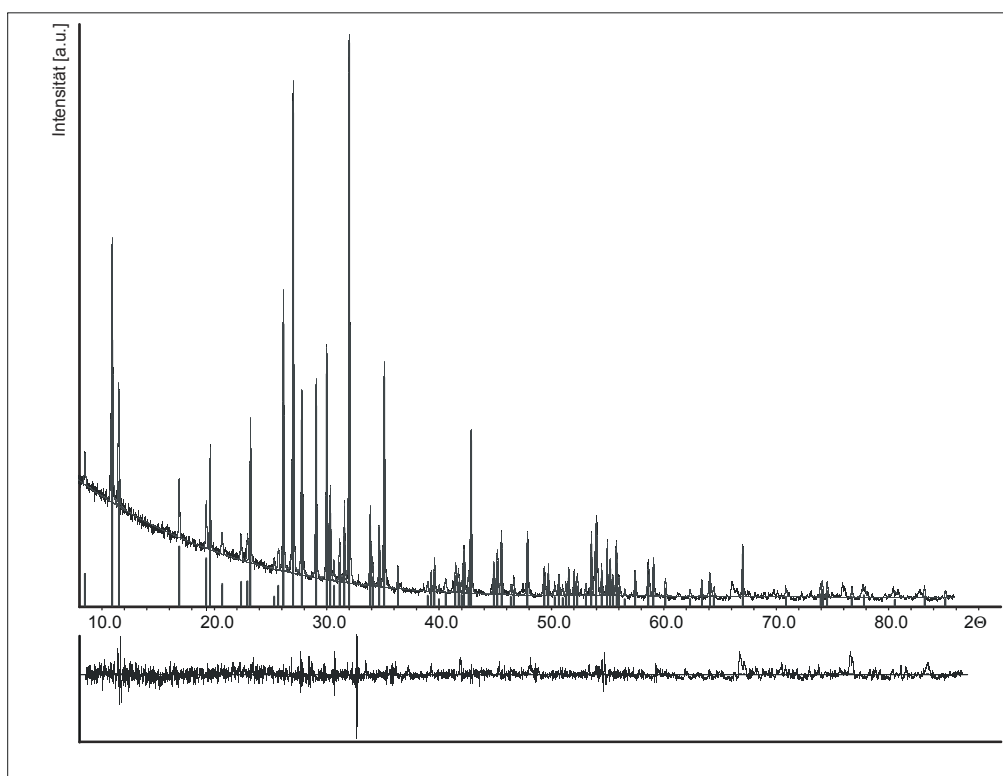


Abbildung A.10: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$. Aus 61 indizierten Reflexen wurde in der Raumgruppe $P2_1/m$ folgende Elementarzelle erhalten: $a = 8.2641(9) \text{ \AA}$, $b = 5.367(6) \text{ \AA}$, $c = 10.653(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.329(7)^\circ$. Der Figure of Merit (F30) für diese Zelle beträgt 110.9.

Tabelle A.3: Anisotrope Auslenkungsparameter für Pb₂As₃O₆Br.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb(1)	0.0030(1)	0.0028(1)	0.0031(1)	0	0.0011(1)	0
Pb(2)	0.0034(1)	0.0029(1)	0.0032(1)	0	0.0015(1)	0
As(1)	0.0024(1)	0.0024(2)	0.0031(2)	0	0.0009(1)	0
As(2)	0.0028(2)	0.0023(2)	0.0028(2)	0	0.0010(1)	0
As(3)	0.0024(2)	0.0024(2)	0.0031(2)	0	0.0010(1)	0
Br(1)	0.0041(2)	0.0039(2)	0.0036(2)	0	0.0012(1)	0
O(1)	0.0032(8)	0.0036(9)	0.0033(8)	0.0002(7)	0.0013(6)	-0.0001(7)
O(2)	0.0039(8)	0.0024(8)	0.0033(8)	-0.0002(7)	0.0018(7)	-0.0004(6)
O(3)	0.003(1)	0.002(1)	0.003(1)	0	0.00005(9)	0
O(4)	0.002(1)	0.003(1)	0.007(2)	0	0.002(1)	0

Tabelle A.4: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für Pb₂As₃O₆Br.

Pb(2)-O(4) ⁱ	2.28(2)	O(1)-As(3) ^x	1.82(2)	O(2)-As(1)-O(3) ^{vi}	93.1(7)
Pb(2)-O(2) ⁱⁱ	2.37(1)	O(2)-Pb(2) ⁱⁱ	2.37(1)	O(2) ^v -As(1)-O(3) ^{vi}	93.1(7)
Pb(2)-O(2) ⁱⁱⁱ	2.37(1)	O(2)-Pb(1) ⁱⁱ	2.46(2)	O(3) ^{vi} -As(2)-O(1) ^{vii}	96.3(6)
Pb(1)-O(2) ⁱⁱⁱ	2.46(2)	O(2)-Pb(1) ^{xi}	2.63(2)	O(3) ^{vi} -As(2)-O(1) ^{vi}	96.3(6)
Pb(1)-O(2) ⁱⁱ	2.46(2)	O(3)-As(2) ^{vi}	1.78(2)	O(1) ^{vii} -As(2)-O(1) ^{vi}	95.7(10)
Pb(1)-O(2) ^{iv}	2.63(2)	O(3)-As(1) ^{vi}	1.83(2)	O(4)-As(3)-O(1) ^{viii}	96.8(7)
Pb(1)-O(2) ⁱ	2.63(2)	O(4)-Pb(2) ^{xi}	2.28(2)	O(4)-As(3)-O(1) ^{ix}	96.8(7)
As(1)-O(2)	1.77(2)	O(4) ⁱ -Pb(2)-O(2) ⁱⁱ	76.8(6)	O(1) ^{viii} -As(3)-O(1) ^{ix}	95.8(10)
As(1)-O(2) ^v	1.77(2)	O(4) ⁱ -Pb(2)-O(2) ⁱⁱⁱ	76.8(6)	As(2) ^{vi} -O(1)-As(3) ^x	121.3(8)
As(1)-O(3) ^{vi}	1.83(2)	O(2) ⁱⁱ -Pb(2)-O(2) ⁱⁱⁱ	70.8(7)	As(1)-O(2)-Pb(2) ⁱⁱ	119.0(7)
As(2)-O(3) ^{vi}	1.78(2)	O(2) ⁱⁱⁱ -Pb(1)-O(2) ⁱⁱ	67.9(7)	As(1)-O(2)-Pb(1) ⁱⁱ	119.3(7)
As(2)-O(1) ^{vii}	1.79(2)	O(2) ⁱⁱⁱ -Pb(1)-O(2) ^{iv}	78.4(5)	Pb(2) ⁱⁱ -O(2)-Pb(1) ⁱⁱ	109.4(6)
As(2)-O(1) ^{vi}	1.79(2)	O(2) ⁱⁱ -Pb(1)-O(2) ^{iv}	110.7(3)	As(1)-O(2)-Pb(1) ^{xi}	102.8(7)
As(3)-O(4)	1.75(2)	O(2) ⁱⁱⁱ -Pb(1)-O(2) ⁱ	110.7(3)	Pb(2) ⁱⁱ -O(2)-Pb(1) ^{xi}	100.9(5)
As(3)-O(1) ^{viii}	1.82(2)	O(2) ⁱⁱ -Pb(1)-O(2) ⁱ	78.4(5)	Pb(1) ⁱⁱ -O(2)-Pb(1) ^{xi}	101.6(5)
As(3)-O(1) ^{ix}	1.82(2)	O(2) ^{iv} -Pb(1)-O(2) ⁱ	59.5(6)	As(2) ^{vi} -O(3)-As(1) ^{vi}	124.3(11)
O(1)-As(2) ^{vi}	1.79(2)	O(2)-As(1)-O(2) ^v	94.8(10)	As(3)-O(4)-Pb(2) ^{xi}	120.8(14)

i = x+1, y, z; ii = -x+1, -y, z+1, iii = -x+1, y+0.5, z+1, iv = x+1, -y+0.5, z; v = x, -y+0.5, z; vi = -x+1, -y+1, z+1;
vii = -x+1, y-0.5, -z+1; viii = x, y-1, y; ix = x, y+1.5, z; x = x, y+1, z; xi = x-1, y, z.

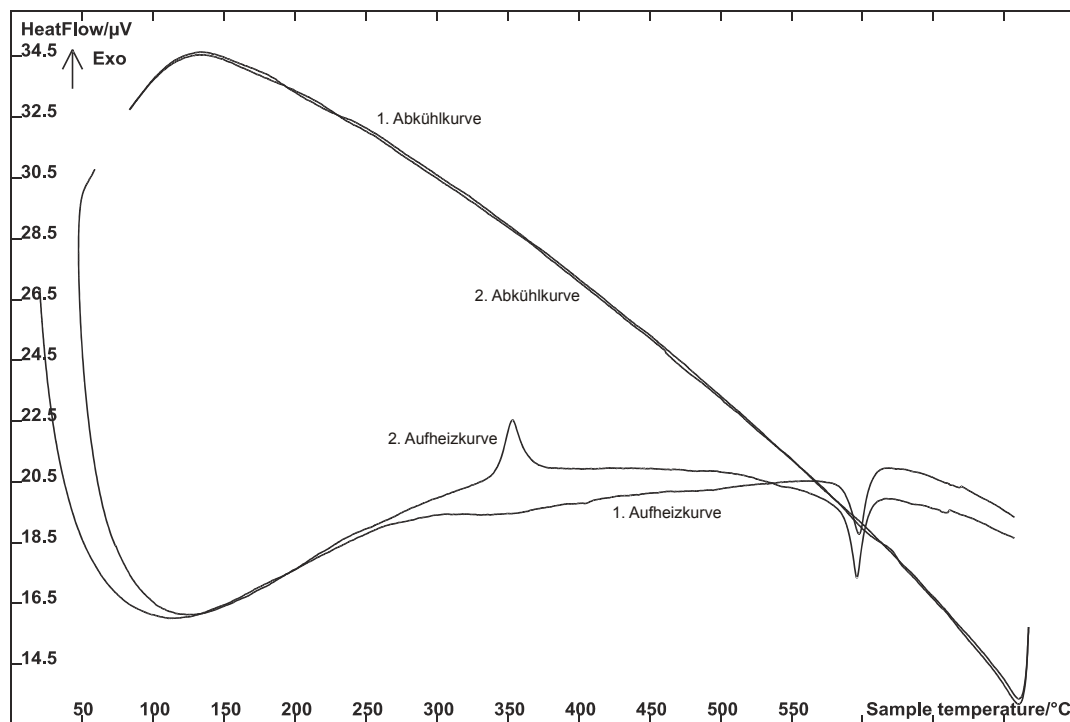


Abbildung A.11: DTA-Messung von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ im Bereich von 25 – 700 °C. Gezeigt sind zwei Aufheiz- und Abkühlkurven. Die Verbindung schmilzt bei 596 °C, erstarrt beim Abkühlen glasartig und geht beim Aufheizen bei 353 °C wieder vom glasartigen in den kristallinen Zustand über.

Tabelle A.5: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$.

Atom	Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Pb(1)	4 <i>c</i>	0.210(1)	0.2500	0.3781(1)	0.0024(1)
Pb(2)	4 <i>c</i>	0.1735(1)	0.2500	0.6571(1)	0.0026(1)
As(1)	4 <i>c</i>	0.1219(1)	0.2500	0.0849(1)	0.0021(1)
As(2)	4 <i>c</i>	0.4698(1)	0.2500	0.6652(1)	0.0022(1)
As(3)	4 <i>c</i>	0.8205(1)	0.2500	0.5437(1)	0.0021(1)
I(1)	4 <i>c</i>	0.3539(1)	0.2500	0.3674(1)	0.0033(1)
O(1)	8 <i>d</i>	0.1148(5)	0.002(1)	0.1898(5)	0.0025(1)
O(2)	8 <i>d</i>	0.3911(4)	0.006(1)	0.0114(5)	0.0024(1)
O(3)	4 <i>c</i>	0.0128(6)	0.2500	0.6969(7)	0.0022(2)
O(4)	4 <i>c</i>	0.2467(6)	0.2500	0.0841(8)	0.0027(2)

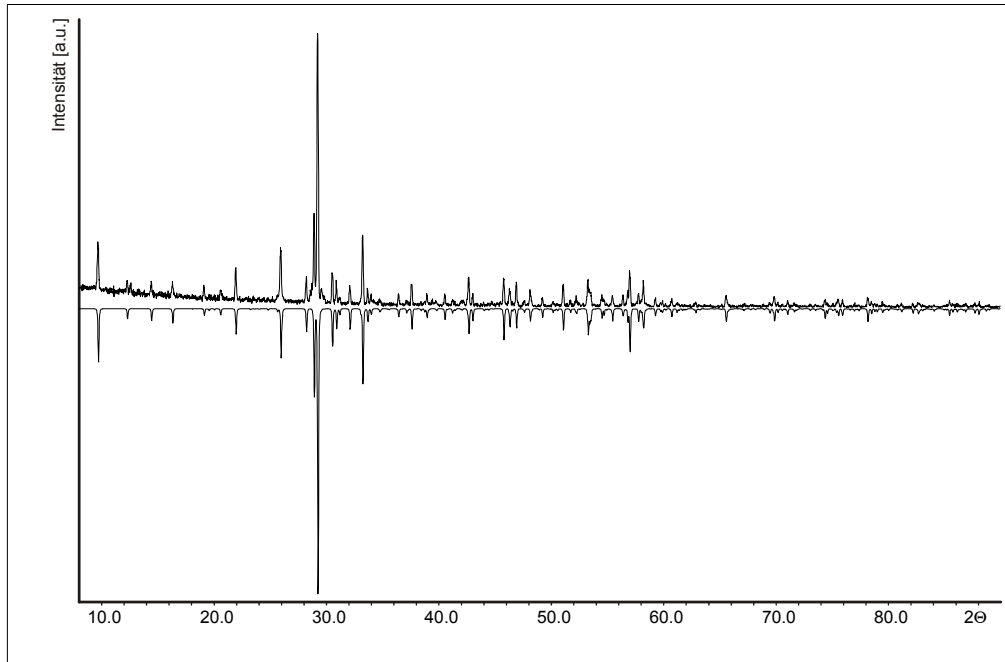


Abbildung A.12: Pulverdiffraktogramm von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$. Gezeigt ist das gemessene Diffraktogramm (positive Intensität) im Vergleich zu dem aus Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm (negative Intensität).

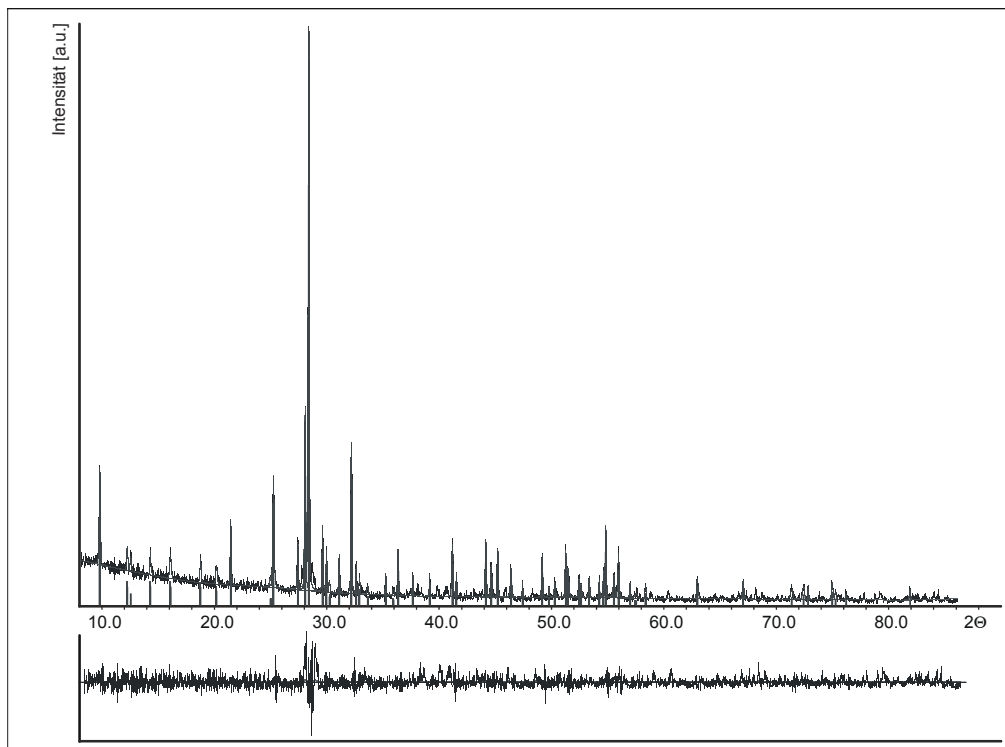


Abbildung A.13: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$. Aus 50 Reflexen wurde mit 43 indizierten Reflexen in der Raumgruppe $Pnma$ folgende Elementarzelle erhalten: $a = 14.316(2) \text{ \AA}$, $b = 11.676(2) \text{ \AA}$, $c = 5.3765(8) \text{ \AA}$. Der Figure of Merit (F30) für diese Zelle beträgt 36.8.

Tabelle A.6: Anisotrope Auslenkungsparameter für Pb₂As₃O₆I.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb(1)	0.0031(1)	0.0015(1)	0.0027(1)	0	0.0000(1)	0
Pb(2)	0.0031(1)	0.0015(1)	0.0032(1)	0	-0.0003(1)	0
As(1)	0.0029(1)	0.0010(2)	0.0025(1)	0	0.0000(1)	0
As(2)	0.0029(1)	0.0011(1)	0.0025(1)	0	0.0000(1)	0
As(3)	0.0028(1)	0.0010(1)	0.0024(1)	0	0.0000(1)	0
I(1)	0.0042(1)	0.0021(1)	0.0037(1)	0	-0.0001(1)	0
O(1)	0.0032(3)	0.0009(3)	0.0033(3)	-0.0002(2)	0.0000(2)	0.0001(3)
O(2)	0.0033(3)	0.0013(3)	0.0028(3)	0.0001(3)	0.0003(2)	0.0001(3)
O(3)	0.0030(4)	0.0014(4)	0.0022(4)	0	0.00004(3)	0
O(4)	0.0029(4)	0.0021(5)	0.0030(4)	0	0.0003(3)	0

Tabelle A.7: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für Pb₂As₃O₆I.

Pb(1)-O(2) ⁱ	2.431(6)	O(2)-As(3) ⁱⁱⁱ	1.775(6)	O(1) ^v -As(1)-O(1)	94.6(4)
Pb(1)-O(2) ⁱⁱ	2.431(6)	O(2)-Pb(2) ^{ix}	2.376(6)	O(3) ^{vi} -As(2)-O(1) ⁱⁱ	95.1(3)
Pb(1)-O(2) ⁱⁱⁱ	2.615(6)	O(2)-Pb(1) ^{ix}	2.431(6)	O(3) ^{vi} -As(2)-O(1) ⁱ	95.1(3)
Pb(1)-O(2) ^{iv}	2.615(6)	O(2)-Pb(1) ^{vii}	2.615(6)	O(1) ⁱⁱ -As(2)-O(1) ⁱ	95.0(4)
Pb(2)-O(3)	2.347(9)	O(3)-As(2) ^x	1.724(8)	O(2) ^{vii} -As(3)-O(2) ^{viii}	95.1(4)
Pb(2)-O(2) ⁱⁱ	2.376(6)	O(4)-As(3) ⁱⁱⁱ	1.828(9)	O(2) ^{vii} -As(3)-O(4) ^{vii}	91.9(3)
Pb(2)-O(2) ⁱ	2.376(6)	O(2) ⁱ -Pb(1)-O(2) ⁱⁱ	69.1(3)	O(2) ^{viii} -As(3)-O(4) ^{vii}	91.9(3)
As(1)-O(4)	1.786(9)	O(2) ⁱ -Pb(1)-O(2) ⁱⁱⁱ	109.7(1)	As(1)-O(1)-As(2) ^{ix}	118.2(3)
As(1)-O(1) ^v	1.812(6)	O(2) ⁱⁱ -Pb(1)-O(2) ⁱⁱⁱ	76.6(2)	As(3) ⁱⁱⁱ -O(2)-Pb(2) ^{ix}	117.8(3)
As(1)-O(1)	1.812(6)	O(2) ⁱ -Pb(1)-O(2) ^{iv}	76.6(2)	As(3) ⁱⁱⁱ -O(2)-Pb(1) ^{ix}	118.7(3)
As(2)-O(3) ^{vi}	1.724(8)	O(2) ⁱⁱ -Pb(1)-O(2) ^{iv}	109.7(1)	Pb(2) ^{ix} -O(2)-Pb(1) ^{ix}	109.3(2)
As(2)-O(1) ⁱⁱ	1.840(6)	O(2) ⁱⁱⁱ -Pb(1)-O(2) ^{iv}	60.1(3)	As(3) ⁱⁱⁱ -O(2)-Pb(1) ^{vii}	102.4(3)
As(2)-O(1) ⁱ	1.840(6)	O(3)-Pb(2)-O(2) ⁱⁱ	76.2(2)	Pb(2) ^{ix} -O(2)-Pb(1) ^{vii}	102.4(2)
As(3)-O(2) ^{vii}	1.775(6)	O(3)-Pb(2)-O(2) ⁱ	76.2(2)	Pb(1) ^{ix} -O(2)-Pb(1) ^{vii}	103.4(2)
As(3)-O(2) ^{viii}	1.775(6)	O(2) ⁱⁱ -Pb(2)-O(2) ⁱ	70.9(3)	As(2) ^x -O(3)-Pb(2)	122.4(4)
As(3)-O(4) ^{vii}	1.828(9)	O(4)-As(1)-O(1) ^v	93.4(3)	As(1)-O(4)-As(3) ⁱⁱⁱ	125.6(5)
O(1)-As(2) ^{ix}	1.840(6)	O(4)-As(1)-O(1)	93.4(3)		

i = -x+0.5, y+0.5, z+0.5, ii = -x+0.5, -y, z+0.5, iii = x-0.5, y, z+0.5, iv = x-0.5, -y+0.5, -z+0.5, v = x, -y+0.5, z; vi = x+0.5, y, z+1.5; vii = x+0.5, y, z+0.5, viii = x+0.5, -y+0.5, -z+0.5, ix = -x+0.5, -y, z-0.5; x = x-0.5, y, -z+1.5

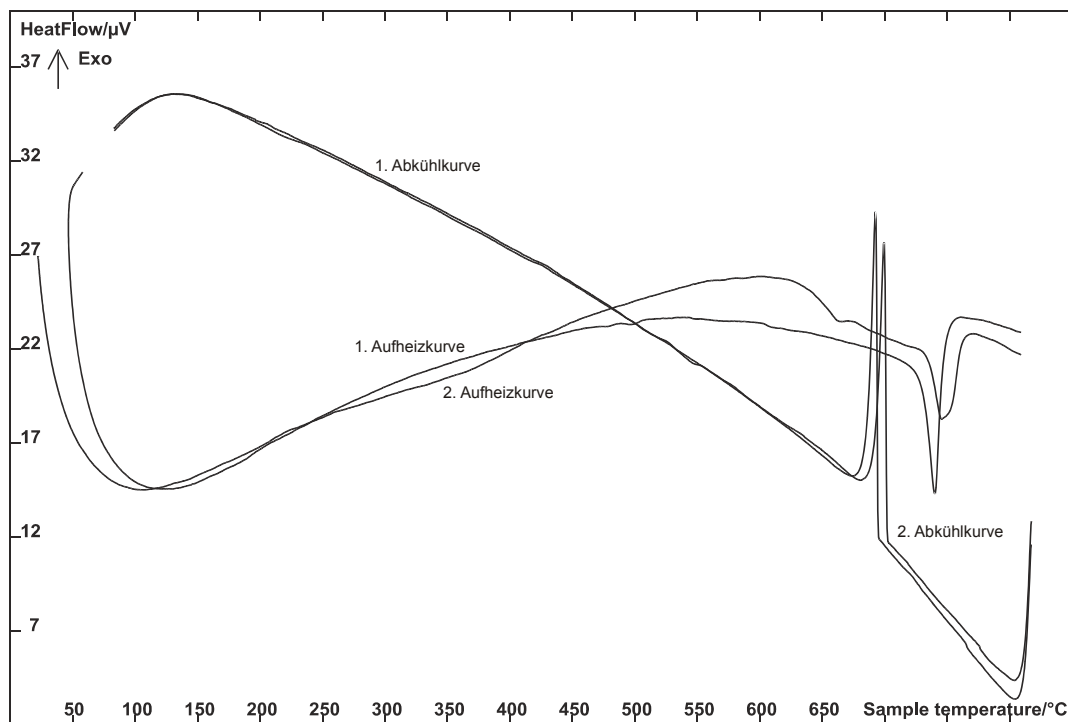


Abbildung A.14: DTA-Messung von PbSbO_2Br im Bereich von 25 – 800 °C. Gezeigt sind zwei Aufheiz- und Abkühlkurven. Die Verbindung schmilzt reversibel bei 740 °C (2. Aufheizkurve).

Tabelle A.8: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für PbSbO_2Br .

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{eq}
Pb	$4e$	0	0	0.3563(1)	0.0027(1)
Sb	$4e$	0	0	0.3321(3)	0.0031(1)
Br	$2a$	0	0	0	0.0033(1)
O	$4d$	0	0.5000	0.2500	0.0047(2)

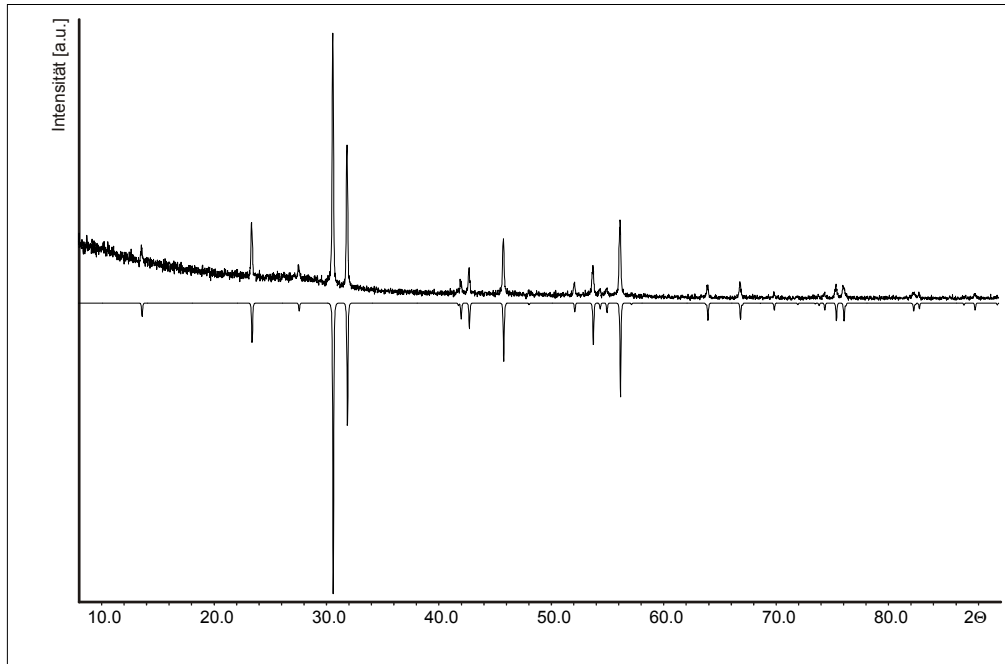


Abbildung A.15: Pulverdiffraktogramm von PbSbO_2Br . Gezeigt ist das gemessene Diffraktogramm (positive Intensität) im Vergleich zu dem aus Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm (negative Intensität).

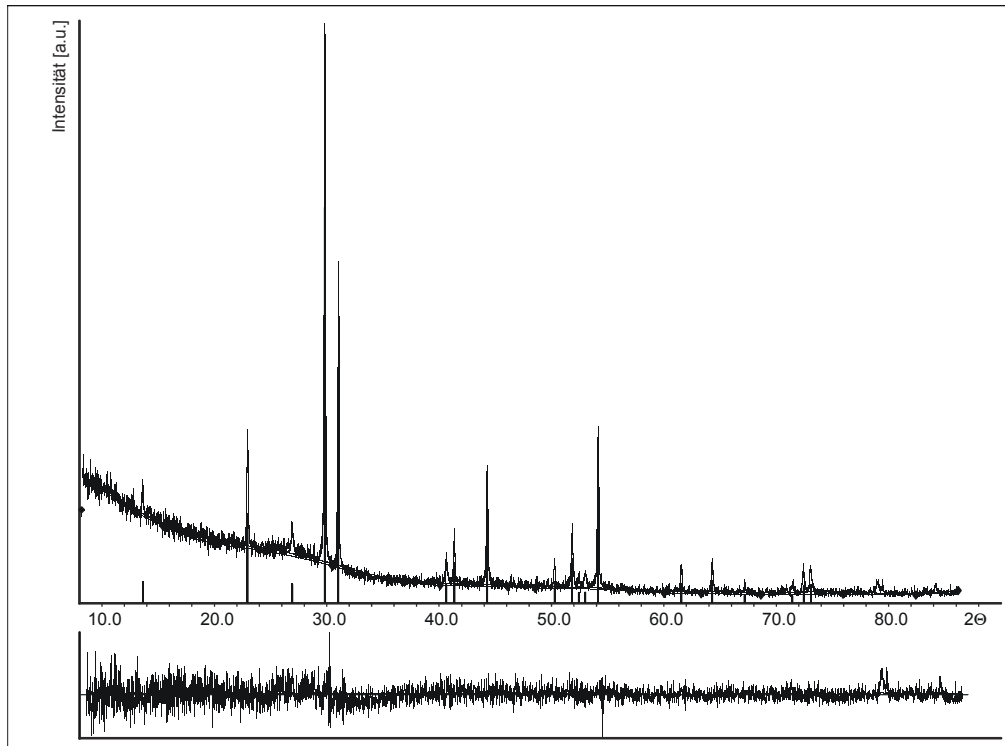


Abbildung A.16: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von PSbO_2Br . Aus 19 Reflexen wurde mit 19 indizierten Reflexen in der Raumgruppe $I4/mmm$ folgende Elementarzelle erhalten: $a = 3.9463(3) \text{ \AA}$, $c = 12.849(1) \text{ \AA}$. Der Figure of Merit (F30) für diese Zelle beträgt 77.1.

Tabelle A.9: Anisotrope Auslenkungsparameter für PbSbO₂Br.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb	0.0023(1)	0.0023(1)	0.0035(1)	0	0	0
Sb	0.0024(1)	0.0024(1)	0.0045(2)	0	0	0
Br	0.0028(1)	0.0028(2)	0.0044(1)	0	0	0
O	0.0053(3)	0.0053(3)	0.0036(4)	0	0	0

Tabelle A.10: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für PbSbO₂Br.

Pb(1)-O(1) ⁱ	2.400(1)	O(1) ⁱⁱⁱ -Pb(1)-O(1)	71.09(4)	Sb(1)-O(1)-Pb(1) ^v	117.17(7)
Pb(1)-O(1) ⁱⁱ	2.400(1)	O(1) ⁱ -Pb(1)-Pb(1) ^{iv}	124.70(4)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱ	6.6(1)
Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	2.400(1)	O(1) ⁱⁱ -Pb(1)-Pb(1) ^{iv}	124.70(4)	Sb(1) ^v -O(1)-Pb(1) ⁱ	105.57(4)
Pb(1)-O(1)	2.400(1)	O(1) ⁱⁱⁱ -Pb(1)-Pb(1) ^{iv}	124.70(4)	Sb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱ	117.17(7)
Pb(1)-Pb(1) ^{iv}	3.692(4)	O(1)-Pb(1)-Pb(1) ^{iv}	124.70(4)	Sb(1)-O(1)-Pb(1) ⁱ	105.57(4)
Sb(1)-O(1) ⁱ	2.237(2)	O(1) ⁱ -Sb(1)-O(1) ⁱⁱ	77.16(7)	Pb(1) ^v -O(1)-Pb(1) ⁱ	108.91(4)
Sb(1)-O(1) ⁱⁱ	2.237(2)	O(1) ⁱ -Sb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	123.7(2)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	117.17(7)
Sb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	2.237(2)	O(1) ⁱⁱ -Sb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	77.16(7)	Sb(1) ^v -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	105.57(4)
Sb(1)-O(1)	2.237(2)	O(1) ⁱ -Sb(1)-O(1)	77.16(7)	Sb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	6.6(1)
O(1)-Sb(1) ⁱ	2.237(2)	O(1) ⁱⁱ -Sb(1)-O(1)	123.7(2)	Sb(1)-O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	105.57(4)
O(1)-Sb(1) ^v	2.237(2)	O(1) ⁱⁱⁱ -Sb(1)-O(1)	77.16(7)	Pb(1) ^v -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	108.91(4)
O(1)-Sb(1) ⁱⁱⁱ	2.237(2)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Sb(1) ^v	102.84(7)	Pb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	110.61(7)
O(1)-Pb(1) ^v	2.400(1)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Sb(1) ⁱⁱⁱ	123.7(2)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1)	105.57(4)
O(1)-Pb(1) ⁱ	2.400(1)	Sb(1) ^v -O(1)-Sb(1) ⁱⁱⁱ	102.84(7)	Sb(1) ^v -O(1)-Pb(1)	117.17(7)
O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	2.400(1)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Sb(1)	102.84(7)	Sb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Pb(1)	105.57(4)
O(1) ⁱ -Pb(1)-O(1) ⁱⁱ	71.09(4)	Sb(1) ^v -O(1)-Sb(1)	123.7(2)	Sb(1)-O(1)-Pb(1)	6.6(1)
O(1) ⁱ -Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	110.61(7)	Sb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Sb(1)	102.84(7)	Pb(1) ^v -O(1)-Pb(1)	110.61(7)
O(1) ⁱⁱ -Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	71.09(4)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ^v	105.57(4)	Pb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1)	108.91(4)
O(1) ⁱ -Pb(1)-O(1)	71.09(4)	Sb(1) ^v -O(1)-Pb(1) ^v	6.6(1)	Pb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Pb(1)	108.91(4)
O(1) ⁱⁱ -Pb(1)-O(1)	110.61(7)	Sb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Pb(1) ^v	105.57(4)		

ⁱ = -x-0.5, -y+0.5, z+0.5; ⁱⁱ = x, y-1, z; ⁱⁱⁱ = -x+0.5, -y+0.5, -z+0.5; ^{iv} = -x, -y, -z+1, ^v = x, y+1, z.

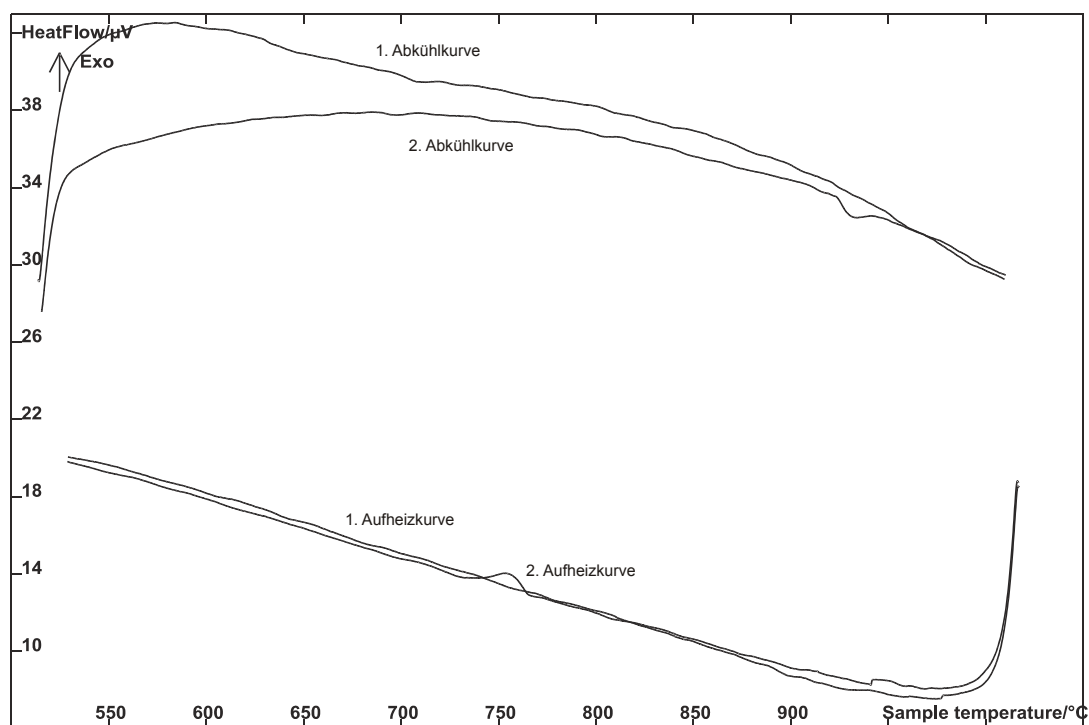


Abbildung A.17: DTA-Messung von PbSbO_2I im Bereich von 500 – 1000 °C. Gezeigt sind zwei Aufheiz- und Abkühlkurven. Die Verbindung zeigt über den gesamten Bereich keinerlei thermische Effekte.

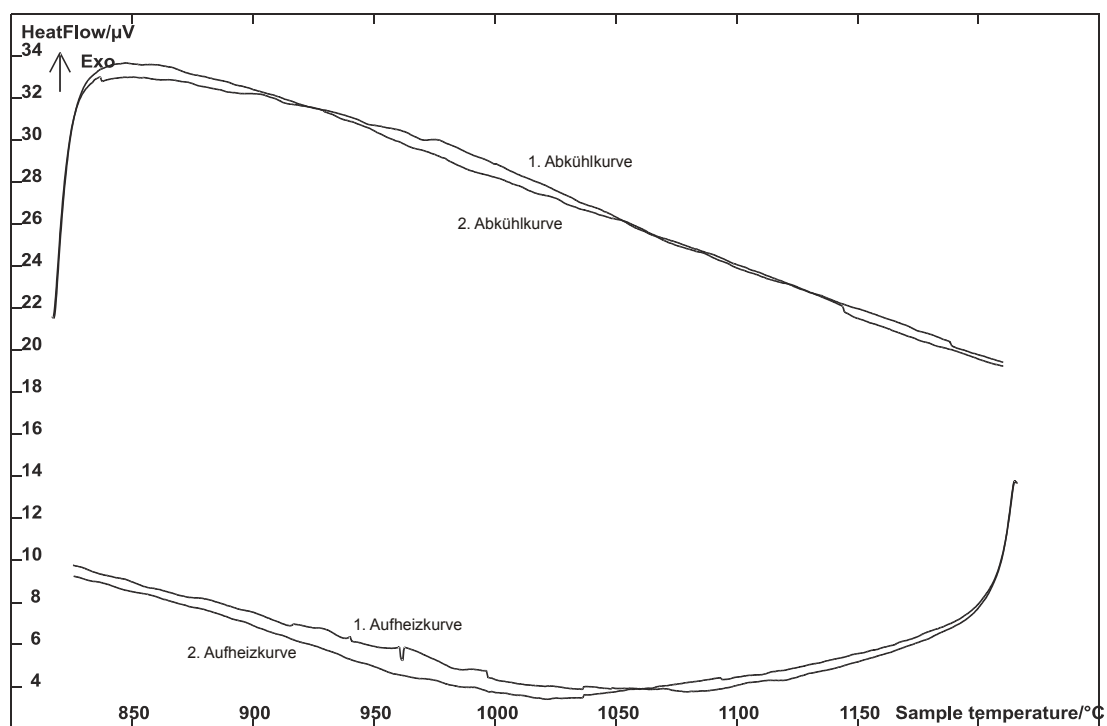


Abbildung A.18: DTA-Messung von PbSbO_2I im Bereich von 800 – 1200 °C. Gezeigt sind zwei Aufheiz- und Abkühlkurven. Die Verbindung zeigt über den gesamten Bereich keinerlei thermische Effekte.

Tabelle A.11: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für PbSbO₂I.

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{eq}
Pb	$4e$	0	0	0.3507(1)	0.0023(1)
Sb	$4e$	0	0	0.3235(2)	0.0019(1)
I	$2a$	0	0	0	0.0027(1)
O	$4d$	0	0.5000	0.2500	0.0048(2)

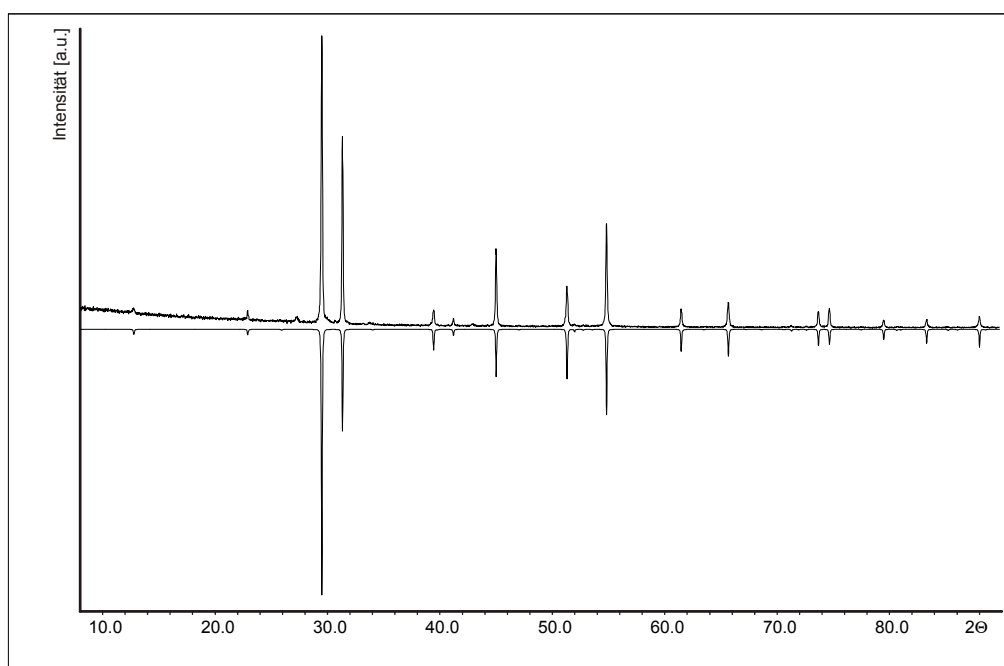


Abbildung A.19: Pulverdiffraktogramm von PbSbO₂I. Gezeigt ist das gemessene Diffraktogramm (positive Intensität) im Vergleich zu dem aus Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm (negative Intensität).

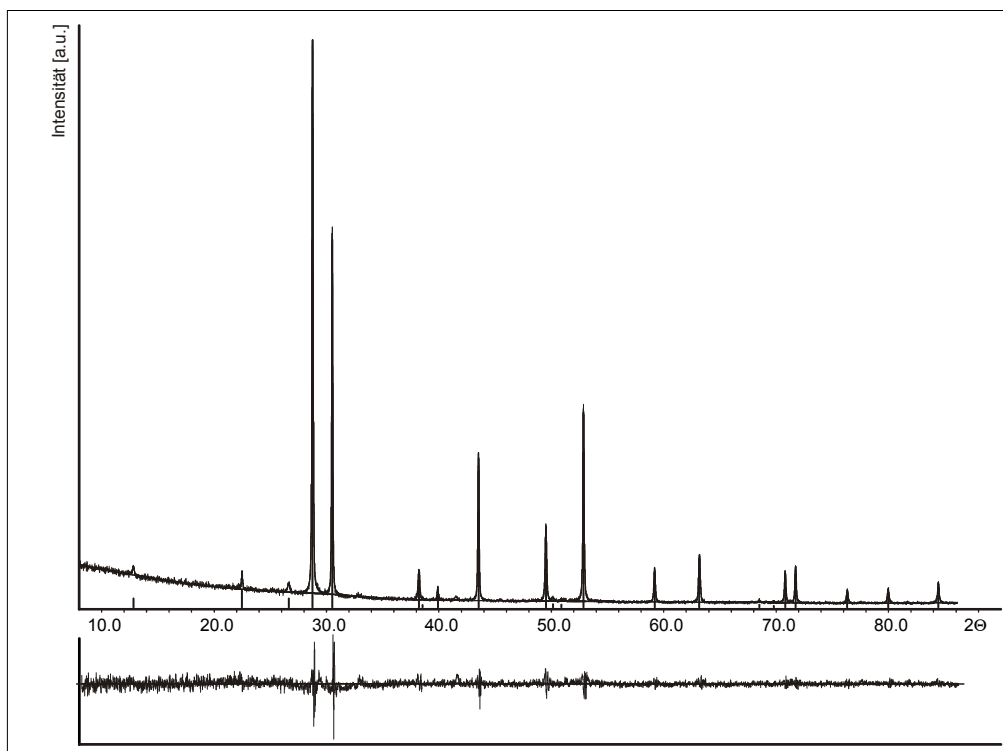


Abbildung A.20: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von PbSbO_2I . Aus 22 Reflexen wurde mit 20 indizierten und einem nicht indiziertem Reflex in der Raumgruppe $I4/mmm$ folgende Elementarzelle erhalten: $a = 4.0074(3) \text{ \AA}$, $c = 13.627(2) \text{ \AA}$. Der Figure of Merit (F30) für diese Zelle beträgt 71.1.

Tabelle A.12: Anisotrope Auslenkungsparameter für PbSbO_2I .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb	0.0024(1)	0.0024(1)	0.0019(1)	0	0	0
Sb	0.0023(1)	0.0023(1)	0.0012(2)	0	0	0
I	0.0022(1)	0.0022(1)	0.0037(1)	0	0	0
O	0.0055(3)	0.0055(3)	0.0033(4)	0	0	0

Tabelle A.13: Ausgewählte Atomabstände in Å und Bindungswinkel in ° für PbSbO₂I.

Pb(1)-O(1) ⁱ	2.400(1)	O(1) ⁱ -Pb(1)-O(1) ⁱⁱ	71.39(3)	Sb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Pb(1) ^{iv}	104.63(3)
Pb(1)-O(1) ⁱⁱ	2.400(1)	O(1) ⁱ -Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	111.22(6)	Sb(1)-O(1)-Pb(1) ^{iv}	119.05(6)
Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	2.400(1)	O(1) ⁱⁱ -Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	71.39(3)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱ	7.83(7)
Pb(1)-O(1) ⁱ	2.4282(8)	O(1) ⁱ -Pb(1)-O(1)	71.39(3)	Sb(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1) ⁱ	104.63(3)
Pb(1)-O(1) ⁱⁱ	2.4282(8)	O(1) ⁱⁱ -Pb(1)-O(1)	111.22(6)	Sb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱ	119.05(6)
Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	2.4282(8)	O(1) ⁱⁱⁱ -Pb(1)-O(1)	71.39(3)	Sb(1)-O(1)-Pb(1) ⁱ	104.63(3)
Pb(1)-O(1)	2.4282(8)	O(1) ⁱ -Sb(1)-O(1) ⁱⁱ	78.47(5)	Pb(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1) ⁱ	108.61(3)
Sb(1)-O(1) ⁱ	2.400(1)	O(1) ⁱ -Sb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	126.9(1)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	119.05(6)
Sb(1)-O(1) ⁱⁱ	2.400(1)	O(1) ⁱⁱ -Sb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	78.47(5)	Sb(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	104.63(3)
Sb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	2.400(1)	O(1) ⁱ -Sb(1)-O(1)	78.47(5)	Sb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	7.83(7)
Sb(1)-O(1)	2.400(1)	O(1) ⁱⁱ -Sb(1)-O(1)	126.9(1)	Sb(1)-O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	104.63(3)
O(1)-Sb(1) ⁱ	2.400(1)	O(1) ⁱⁱⁱ -Sb(1)-O(1)	78.47(5)	Pb(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	108.61(3)
O(1)-Sb(1) ^{iv}	2.400(1)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Sb(1) ^{iv}	101.53(5)	Pb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	111.22(6)
O(1)-Sb(1) ⁱⁱⁱ	2.400(1)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Sb(1) ⁱⁱⁱ	126.9(1)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1)	104.63(3)
O(1)-Pb(1) ^{iv}	2.4282(8)	Sb(1) ^{iv} -O(1)-Sb(1) ⁱⁱⁱ	101.53(5)	Sb(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1)	119.05(6)
O(1)-Pb(1) ⁱ	2.4282(8)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Sb(1)	101.53(5)	Sb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Pb(1)	104.63(3)
O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	2.4282(8)	Sb(1) ^{iv} -O(1)-Sb(1)	126.9(1)	Sb(1)-O(1)-Pb(1)	7.83(7)
O(1) ⁱⁱⁱ -Sb(1)-O(1)	77.16(7)	Sb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Sb(1)	101.53(5)	Pb(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1)	111.22(6)
Sb(1) ⁱ -O(1)-Sb(1) ^v	102.84(7)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ^{iv}	104.63(3)	Pb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1)	108.61(3)
Sb(1) ⁱ -O(1)-Sb(1) ⁱⁱⁱ	123.7(2)	Sb(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1) ^{iv}	7.83(7)	Pb(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Pb(1)	108.61(3)

i = -x-0.5, 0.5-y, 0.5-z; ii = x, y-1, z; iii = 0.5-x, 0.5-y, 0.5-z; iv = x, y+1, z.

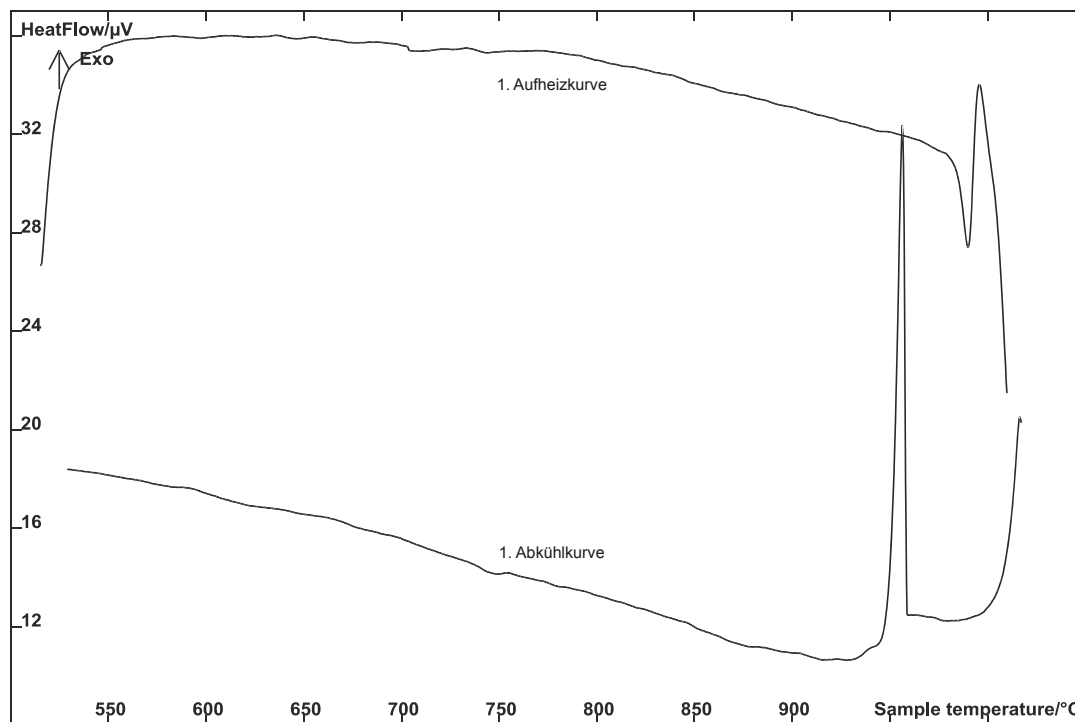


Abbildung A.21: DTA-Messung von PbBiO₂Br im Bereich von 500 – 1050 °C. Gezeigt ist eine Aufheiz- und Abkühlkurve. Die Verbindung schmilzt reversibel bei 990 °C.

Tabelle A.14: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für PbBiO₂Br.

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{eq}
Pb	$4e$	0	0	0.3445(1)	0.0029(1)
Bi	$4e$	0	0	0.3445(3)	0.0029(1)
Br	$2a$	0	0	0	0.0035(1)
O	$4d$	0	0.5000	0.2500	0.0032(3)

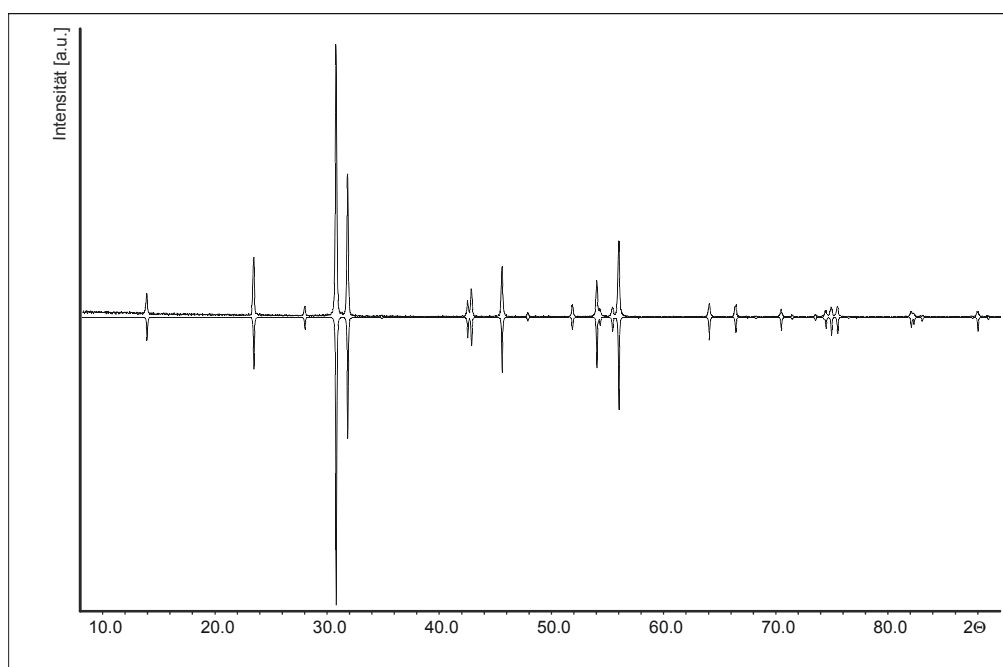


Abbildung A.22: Pulverdiffraktogramm von PbBiO₂Br. Gezeigt ist das gemessene Diffraktogramm (positive Intensität) im Vergleich zu dem aus Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm (negative Intensität).

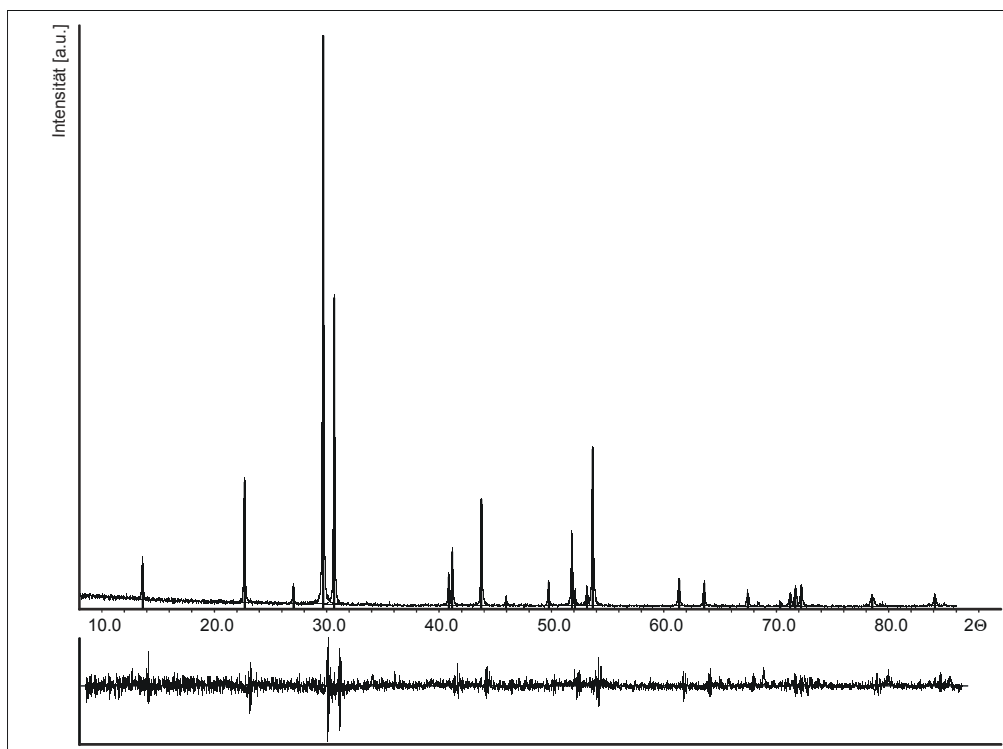


Abbildung A.23: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von PbBiO_2Br . Aus 23 Reflexen wurde mit 20 einzeln und einem nicht indiziertem Reflex in der Raumgruppe $I4/mmm$ folgende Elementarzelle erhalten: $a = 3.9818(4) \text{ \AA}$, $c = 12.766(2) \text{ \AA}$. Der Figure of Merit (F30) für diese Zelle beträgt 46.0.

Tabelle A.15: Anisotrope Auslenkungsparameter für PbBiO_2Br .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Pb	0.0026(1)	0.0026(1)	0.0035(1)	0	0	0
Bi	0.0026(1)	0.0026(1)	0.0035(1)	0	0	0
Br	0.0034(1)	0.0034(1)	0.0037(2)	0	0	0
O	0.0027(5)	0.0027(5)	0.0041(8)	0	0	0

Tabelle A.16: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für PbBiO₂Br.

Pb(1)-O(1) ⁱ	2.3281(5)	O(1) ⁱ -Pb(1)-O(1)	74.41(2)	Pb(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1)	117.55(4)
Pb(1)-O(1) ⁱⁱ	2.3281(5)	O(1) ⁱⁱ -Pb(1)-O(1)	117.55(4)	Bi(1) ⁱ -O(1)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	117.55(4)
Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	2.3281(5)	O(1) ⁱⁱⁱ -Pb(1)-O(1)	74.41(2)	Bi(1) ^{iv} -O(1)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	105.59(2)
Pb(1)-O(1)	2.3281(5)	Bi(1) ⁱ -O(1)-Bi(1) ^{iv}	105.59(2)	Pb(1) ⁱ -O(1)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	117.55(4)
O(1)-Bi(1) ⁱ	2.3281(5)	Bi(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱ	0.00(4)	Pb(1) ^{iv} -O(1)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	105.59(2)
O(1)-Bi(1) ^{iv}	2.3281(5)	Bi(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1) ⁱ	105.59(2)	Pb(1)-O(1)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	105.59(2)
O(1)-Pb(1) ⁱ	2.3281(5)	Bi(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ^{iv}	105.59(2)	Bi(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	117.55(4)
O(1)-Pb(1) ^{iv}	2.3281(5)	Bi(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1) ^{iv}	0.00(4)	Bi(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	105.59(2)
O(1)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	2.3281(5)	Pb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ^{iv}	105.59(2)	Pb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	117.55(4)
O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	2.3281(5)	Bi(1) ⁱ -O(1)-Pb(1)	105.59(2)	Pb(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	105.59(2)
O(1) ⁱ -Pb(1)-O(1) ⁱⁱ	74.41(2)	Bi(1) ^{iv} -O(1)-Pb(1)	117.55(4)	Pb(1)-O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	105.59(2)
O(1) ⁱ -Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	117.55(4)	Pb(1) ⁱ -O(1)-Pb(1)	105.59(2)	Bi(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Pb(1) ⁱⁱⁱ	0.00(4)
O(1) ⁱⁱ -Pb(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	74.41(2)				

i = -x-0.5, -y+0.5, -z+0.5; ii = x, y-1, z; iii = -x+0.5, -y+0.5, -z+0.5; iv = x, y+1, z

A.5. Ergänzende Informationen zu Kapitel 5

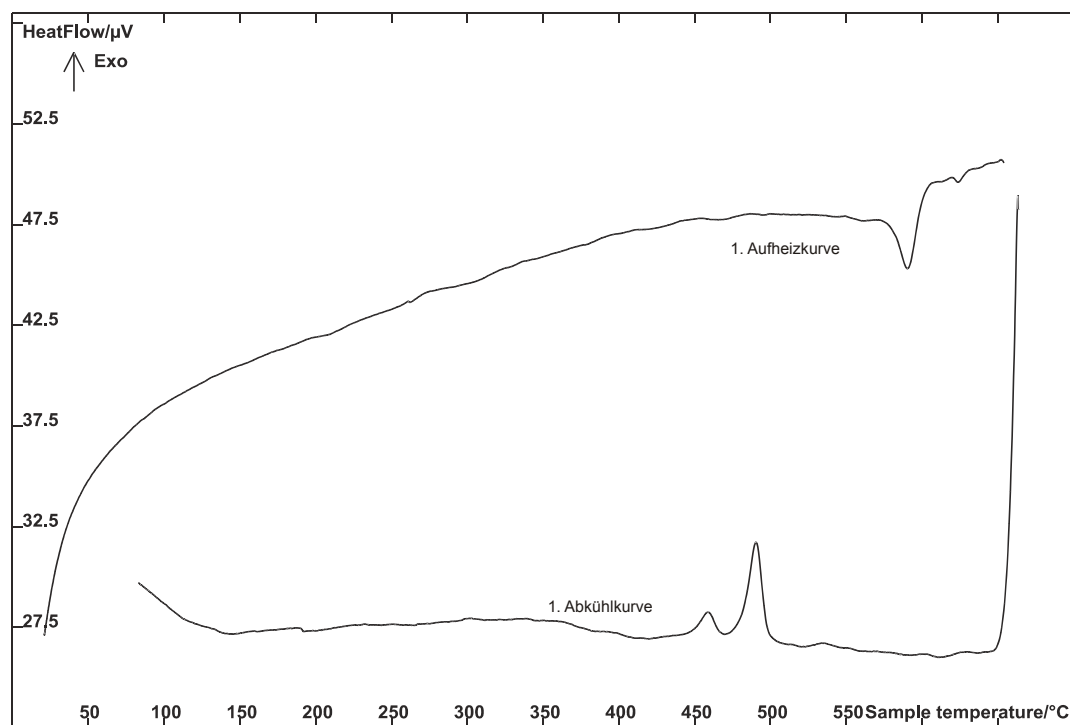


Abbildung A.24: DTA-Messung von $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ im Bereich von 25 – 650 °C. Gezeigt ist eine Aufheiz- und Abkühlkurve. Die Verbindung schmilzt reversibel bei 580 °C.

Tabelle A.17: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	2i	0.7063(2)	0.3522(1)	0.9884(2)	0.0030(1)
Fe(2)	2i	0.0216(2)	0.1300(1)	0.9630(2)	0.0031(1)
Fe(3)	2i	0.6134(2)	0.0596(1)	0.0949(2)	0.0029(1)
Sb(1)	2i	0.8785(1)	0.5020(1)	0.1868(1)	0.0028(1)
Sb(2)	2i	0.2440(1)	0.2569(1)	0.1687(1)	0.0026(1)
Sb(3)	2i	0.5334(1)	0.7520(1)	0.2139(1)	0.0026(1)
Sb(4)	2i	0.1882(1)	0.9799(1)	0.2745(1)	0.0025(1)
Sb(5)	2i	0.7874(1)	0.2021(1)	0.3261(1)	0.0025(1)
I(1)	2i	0.7183(1)	0.9235(1)	0.3664(1)	0.0031(1)
I(2)	2i	0.9059(1)	0.3166(1)	0.6696(1)	0.0039(1)
I(3)	2i	0.4833(1)	0.4224(1)	0.3075(1)	0.0037(1)
O(1)	2i	0.1468(8)	0.9819(4)	0.0619(7)	0.0025(1)
O(2)	2i	0.8593(8)	0.4813(6)	0.9703(7)	0.0030(1)
O(3)	2i	0.7788(8)	0.1966(4)	0.1051(7)	0.0027(1)
O(4)	2i	0.4419(8)	0.9033(4)	0.1426(7)	0.0025(1)
O(5)	2i	0.78538(8)	0.7686(4)	0.0470(7)	0.0027(1)
O(6)	2i	0.5071(8)	0.6982(5)	0.0265(7)	0.0030(1)
O(7)	2i	0.0313(8)	0.1351(4)	0.2714(7)	0.0029(1)
O(8)	2i	0.0746(8)	0.6570(4)	0.7607(8)	0.0032(1)
O(9)	2i	0.6383(8)	0.8955(4)	0.7983(7)	0.0026(1)

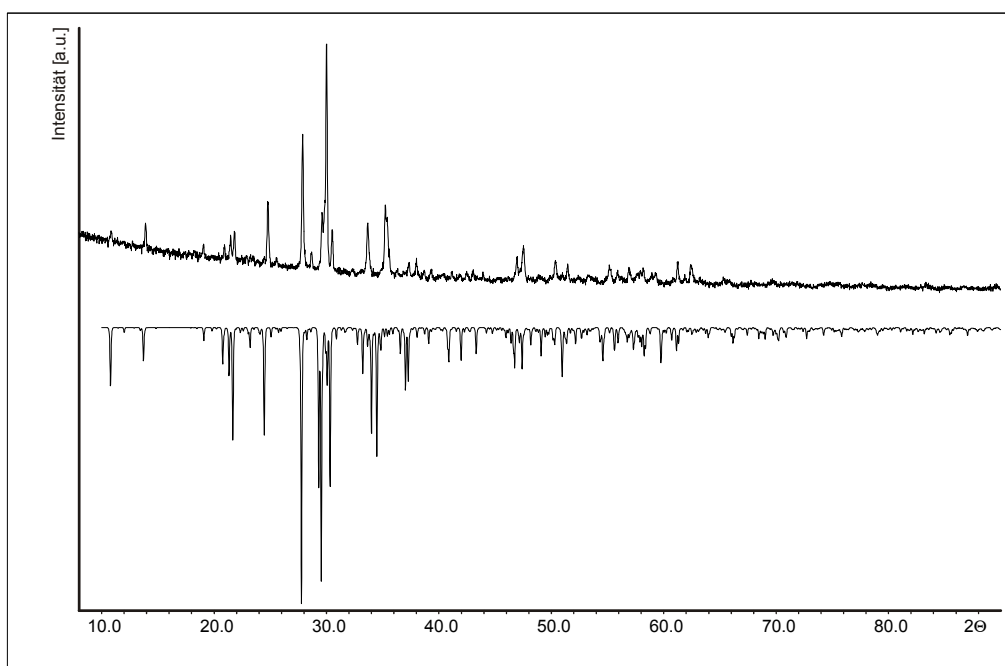


Abbildung A.25: Pulverdiffraktogramm von $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$. Gezeigt ist das gemessene Diffraktogramm (positive Intensität) im Vergleich zu dem aus Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm (negative Intensität).

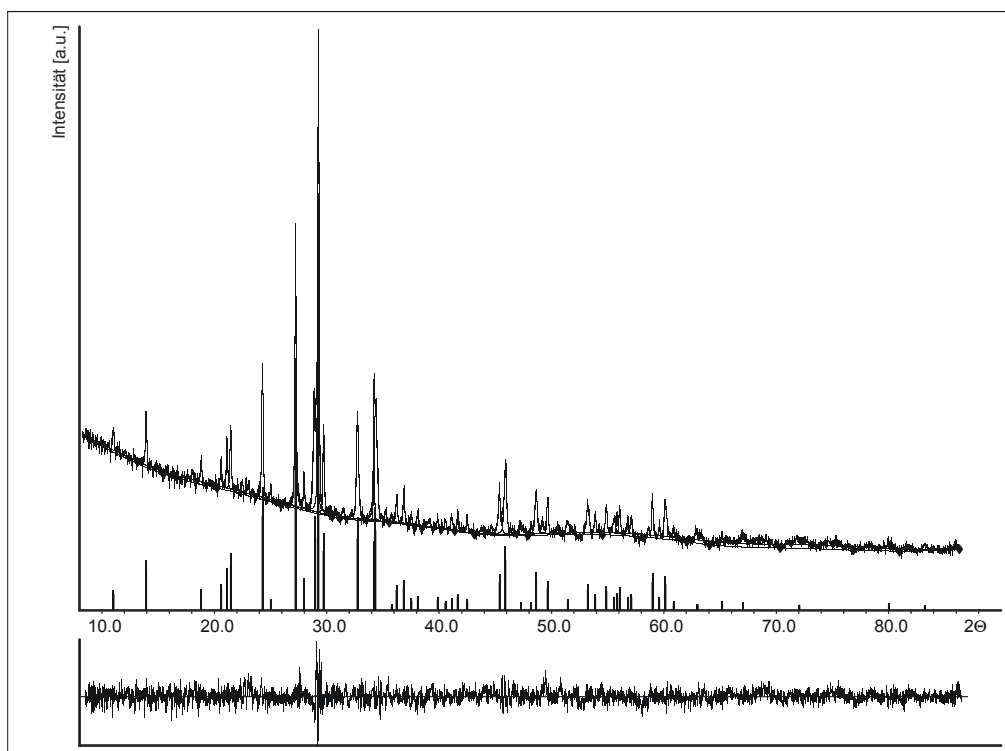


Abbildung A.26: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$. Aus 51 Reflexen wurde mit 25 einzeln und 10 nicht indiziertem Reflex in der Raumgruppe $P\bar{1}$ folgende Elementarzelle erhalten: $a = 8.087(2) \text{ \AA}$, $b = 12.328(3) \text{ \AA}$, $c = 8.869(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 78.11(3)^\circ$, $\beta = 70.50(3)^\circ$, $\gamma = 85.14(3)^\circ$. Der Figure of Merit (F30) für diese Zelle beträgt 5.0.

Tabelle A.18: Anisotrope Auslenkungsparameter für Fe₃Sb₅O₉I₃.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe(1)	0.0027(1)	0.0026(1)	0.0038(1)	-0.0007(1)	-0.0012(1)	0
Fe(2)	0.0023(1)	0.0025(1)	0.0048(1)	-0.0001(1)	-0.0013(1)	0
Fe(3)	0.0022(1)	0.0034(1)	0.0030(1)	0.0001(1)	-0.0008(1)	0
Sb(1)	0.0028(2)	0.0023(1)	0.0035(1)	-0.0002(1)	0.0010(1)	0
Sb(2)	0.0026(1)	0.0023(1)	0.0032(1)	0	0.0010(1)	0
Sb(3)	0.0026(1)	0.0023(1)	0.0029(1)	-0.0001(1)	0.0012(1)	0
Sb(4)	0.0025(1)	0.0025(1)	0.0025(1)	-0.0004(1)	0.0013(6)	-0.0001(7)
Sb(5)	0.0023(1)	0.0024(1)	0.0027(1)	-0.0001(1)	0.0018(7)	-0.0004(6)
I(1)	0.0032(1)	0.0030(1)	0.0032(1)	-0.0004(1)	-0.0011(1)	-0.0005(1)
I(2)	0.0036(1)	0.0040(1)	0.0041(1)	-0.0007(1)	-0.0007(1)	-0.0007(1)
I(3)	0.0030(1)	0.0038(1)	0.0044(1)	-0.0002(1)	-0.0010(1)	-0.0010(1)
O(1)	0.0024(3)	0.0022(3)	0.0032(3)	-0.0002(2)	-0.0011(2)	-0.0006(2)
O(2)	0.0023(3)	0.0033(3)	0.0037(3)	-0.0005(2)	-0.0012(3)	-0.0007(2)
O(3)	0.0027(4)	0.0026(3)	0.0031(3)	0	-0.0013(3)	-0.0007(2)
O(4)	0.0025(3)	0.0022(3)	0.0027(3)	0.0004(2)	-0.0009(2)	-0.0005(2)
O(5)	0.0024(3)	0.0032(3)	0.0031(3)	-0.0006(2)	-0.0013(3)	-0.0006(2)
O(6)	0.0020(3)	0.0033(3)	0.0036(3)	-0.0004(2)	-0.0010(3)	-0.0004(2)
O(7)	0.0025(3)	0.0024(3)	0.0024(3)	-0.0003(2)	-0.0008(3)	-0.0008(2)
O(8)	0.0028(4)	0.0018(3)	0.0018(3)	-0.0002(2)	-0.0011(3)	-0.0011(3)
O(9)	0.0027(3)	0.0020(2)	0.0020(2)	0	-0.0013(2)	-0.0013(2)

Tabelle A.19: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für Fe₃Sb₅O₉I₃.

I(1)-Fe(3) ⁱ	2.965(2)	O(8)-Sb(1) ⁱⁱⁱ	1.954(5)	O(1) ^x -Fe(2)-O(3) ^{xi}	82.7(2)
I(2)-Fe(1)	2.865(2)	O(8)-Sb(5) ⁱⁱⁱ	2.014(5)	O(5) ⁱⁱⁱ -Fe(2)-O(1) ^{xii}	92.9(2)
I(3)-Fe(1) ⁱⁱ	3.042(2)	O(9)-Fe(3) ⁱⁱⁱ	2.021(6)	O(1) ^x -Fe(2)-O(1) ^{xii}	85.0(2)
I(3)-Sb(1)	3.184(1)	O(9)-Sb(4) ^{vii}	2.025(5)	O(3) ^{xi} -Fe(2)-O(1) ^{xii}	122.0(2)
Sb(1)-O(8) ⁱⁱⁱ	1.954(5)	O(9)-Sb(2) ⁱⁱⁱ	2.044(5)	O(9) ⁱⁱⁱ -Fe(3)-O(1) ^{vi}	166.6(2)
Sb(1)-O(2) ⁱⁱ	2.046(6)	Fe(1) ⁱⁱ -I(3)-Sb(1)	66.56(4)	O(9) ⁱⁱⁱ -Fe(3)-O(4) ^{vi}	87.4(2)
Sb(1)-O(2) ^{iv}	2.112(6)	O(8) ⁱⁱⁱ -Sb(1)-O(2) ⁱⁱ	89.3(3)	O(1) ^{vi} -Fe(3)-O(4) ^{vi}	79.3(2)
Sb(1)-Sb(1) ^v	3.247(2)	O(8) ⁱⁱⁱ -Sb(1)-O(2) ^{iv}	88.0(2)	O(9) ⁱⁱⁱ -Fe(3)-O(3)	105.5(2)
Sb(2)-O(9) ⁱⁱⁱ	2.044(5)	O(2) ⁱⁱ -Sb(1)-O(2) ^{iv}	77.3(3)	O(1) ^{vi} -Fe(3)-O(3)	80.7(2)
Sb(2)-O(5) ^{vi}	2.092(6)	O(8) ⁱⁱⁱ -Sb(1)-I(3)	82.4(2)	O(4) ^{vi} -Fe(3)-O(3)	109.5(2)
Sb(2)-O(6) ^{vi}	2.196(6)	O(2) ⁱⁱ -Sb(1)-I(3)	80.3(2)	O(9) ⁱⁱⁱ -Fe(3)-O(4) ^{xiii}	73.2(2)
Sb(2)-O(7)	2.207(6)	O(2) ^{iv} -Sb(1)-I(3)	155.7(2)	O(1) ^{vi} -Fe(3)-O(4) ^{xiii}	103.3(2)
Sb(2)-Sb(3) ^{vi}	3.288(1)	O(8) ⁱⁱⁱ -Sb(1)-Sb(1) ^v	88.3(2)	O(4) ^{vi} -Fe(3)-O(4) ^{xiii}	82.9(2)
Sb(3)-O(6)	1.990(6)	O(2) ⁱⁱ -Sb(1)-Sb(1) ^v	39.4(2)	O(3)-Fe(3)-O(4) ^{xiii}	167.6(2)
Sb(3)-O(4)	2.005(5)	O(2) ^{iv} -Sb(1)-Sb(1) ^v	37.9(2)	O(9) ⁱⁱⁱ -Fe(3)-I(1) ^{xiii}	104.2(2)
Sb(3)-O(5)	2.077(6)	I(3)-Sb(1)-Sb(1) ^v	119.13(4)	O(1) ^{vi} -Fe(3)-I(1) ^{xiii}	87.8(2)
Sb(3)-Sb(2) ^{vi}	3.288(1)	O(9) ⁱⁱⁱ -Sb(2)-O(5) ^{vi}	91.2(2)	O(4) ^{vi} -Fe(3)-I(1) ^{xiii}	156.9(1)
Sb(4)-O(1)	2.017(6)	O(9) ⁱⁱⁱ -Sb(2)-O(6) ^{vi}	84.3(2)	O(3)-Fe(3)-I(1) ^{xiii}	87.0(2)
Sb(4)-O(9) ^{vii}	2.025(6)	O(5) ^{vi} -Sb(2)-O(6) ^{vi}	73.0(2)	O(4) ^{xiii} -Fe(3)-I(1) ^{xiii}	81.5(2)

Sb(4)-O(7) ⁱ	2.206(6)	O(9) ⁱⁱⁱ -Sb(2)-O(7)	73.5(2)	Sb(4)-O(1)-Fe(3) ^{vi}	105.4(3)
Sb(4)-O(4)	2.234(6)	O(5) ^{vi} -Sb(2)-O(7)	80.4(2)	Sb(4)-O(1)-Fe(2) ^x	122.6(3)
Sb(5)-O(3)	2.000(6)	O(6) ^{vi} -Sb(2)-O(7)	144.8(2)	Fe(3) ^{vi} -O(1)-Fe(2) ^x	101.7(2)
Sb(5)-O(8) ⁱⁱⁱ	2.014(5)	O(9) ⁱⁱⁱ -Sb(2)-Sb(3) ^{vi}	81.1(2)	Sb(4)-O(1)-Fe(2) ^{xiv}	117.2(2)
Sb(5)-O(7) ^{viii}	2.015(6)	O(5) ^{vi} -Sb(2)-Sb(3) ^{vi}	37.8(2)	Fe(3) ^{vi} -O(1)-Fe(2) ^{xiv}	114.4(3)
Fe(1)-O(6) ⁱⁱⁱ	1.953(6)	O(6) ^{vi} -Sb(2)-Sb(3) ^{vi}	36.1(2)	Fe(2) ^x -O(1)-Fe(2) ^{xiv}	95.0(2)
Fe(1)-O(2)	2.015(6)	O(7)-Sb(2)-Sb(3) ^{vi}	111.9(2)	Fe(1)-O(2)-Sb(1) ^{ix}	114.6(3)
Fe(1)-O(3) ^{ix}	2.148(6)	O(6)-Sb(3)-O(4)	91.7(2)	Fe(1)-O(2)-Sb(1) ^{iv}	123.1(3)
Fe(1)-I(3) ^{ix}	3.042(2)	O(6)-Sb(3)-O(5)	77.7(2)	Sb(1) ^{ix} -O(2)-Sb(1) ^{iv}	102.7(3)
Fe(2)-O(5) ⁱⁱⁱ	2.049(6)	O(4)-Sb(3)-O(5)	97.5(2)	Sb(5)-O(3)-Fe(1) ⁱⁱ	111.3(2)
Fe(2)-O(1) ^x	2.111(6)	O(6)-Sb(3)-Sb(2) ^{vi}	40.5(2)	Sb(5)-O(3)-Fe(2) ^{xv}	110.1(3)
Fe(2)-O(3) ^{xi}	2.150(6)	O(4)-Sb(3)-Sb(2) ^{vi}	89.4(2)	Fe(1) ⁱⁱ -O(3)-Fe(2) ^{xv}	113.6(3)
Fe(2)-O(1) ^{xii}	2.179(6)	O(5)-Sb(3)-Sb(2) ^{vi}	38.1(2)	Sb(5)-O(3)-Fe(3)	115.6(3)
Fe(3)-O(9) ⁱⁱⁱ	2.021(6)	O(1)-Sb(4)-O(9) ^{vii}	99.3(2)	Fe(1) ⁱⁱ -O(3)-Fe(3)	111.1(3)
Fe(3)-O(1) ^{vi}	2.069(6)	O(1)-Sb(4)-O(7) ⁱ	83.2(2)	Fe(2) ^{xv} -O(3)-Fe(3)	94.2(2)
Fe(3)-O(4) ^{vi}	2.246(6)	O(9) ^{vii} -Sb(4)-O(7) ⁱ	73.9(2)	Sb(3)-O(4)-Sb(4)	125.9(3)
Fe(3)-O(3)	2.275(6)	O(1)-Sb(4)-O(4)	80.7(2)	Sb(3)-O(4)-Fe(3) ^{vi}	118.7(2)
Fe(3)-O(4) ^{xiii}	2.354(6)	O(9) ^{vii} -Sb(4)-O(4)	75.9(2)	Sb(4)-O(4)-Fe(3) ^{vi}	93.0(2)
Fe(3)-I(1) ^{xiii}	2.965(2)	O(7) ⁱ -Sb(4)-O(4)	142.7(2)	Sb(3)-O(4)-Fe(3) ⁱ	119.6(3)
O(1)-Fe(3) ^{vi}	2.069(6)	O(3)-Sb(5)-O(8) ⁱⁱⁱ	91.5(2)	Sb(4)-O(4)-Fe(3) ⁱ	95.8(2)
O(1)-Fe(2) ^x	2.111(6)	O(3)-Sb(5)-O(7) ^{viii}	91.1(3)	Fe(3) ^{vi} -O(4)-Fe(3) ⁱ	97.1(2)
O(1)-Fe(2) ^{xiv}	2.179(6)	O(8) ⁱⁱⁱ -Sb(5)-O(7) ^{viii}	81.2(2)	Fe(2) ⁱⁱⁱ -O(5)-Sb(3)	127.5(3)
O(2)-Sb(1) ^{ix}	2.046(6)	O(6) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-O(2)	150.2(3)	Fe(2) ⁱⁱⁱ -O(5)-Sb(2) ^{vi}	119.9(3)
O(2)-Sb(1) ^{iv}	2.112(6)	O(6) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-O(3) ^{ix}	94.3(2)	Sb(3)-O(5)-Sb(2) ^{vi}	104.1(3)
O(3)-Fe(1) ⁱⁱ	2.148(6)	O(2)-Fe(1)-O(3) ^{ix}	114.8(2)	Fe(1) ⁱⁱⁱ -O(6)-Sb(3)	127.1(3)
O(3)-Fe(2) ^{xv}	2.150(6)	O(6) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-I(2)	91.7(2)	Fe(1) ⁱⁱⁱ -O(6)-Sb(2) ^{vi}	128.6(3)
O(4)-Fe(3) ^{vi}	2.246(6)	O(2)-Fe(1)-I(2)	92.7(2)	Sb(3)-O(6)-Sb(2) ^{vi}	103.4(3)
O(4)-Fe(3) ⁱ	2.354(6)	O(3) ^{ix} -Fe(1)-I(2)	92.8(2)	Sb(5) ^{xvi} -O(7)-Sb(4) ^{xiii}	145.5(3)
O(5)-Fe(2) ⁱⁱⁱ	2.049(6)	O(6) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-I(3) ^{ix}	88.0(2)	Sb(5) ^{xvi} -O(7)-Sb(2)	114.6(2)
O(5)-Sb(2) ^{vi}	2.092(6)	O(2)-Fe(1)-I(3) ^{ix}	84.4(2)	Sb(4) ^{xiii} -O(7)-Sb(2)	99.9(2)
O(6)-Fe(1) ⁱⁱⁱ	1.953(6)	O(3) ^{ix} -Fe(1)-I(3) ^{ix}	93.9(2)	Sb(1) ⁱⁱⁱ -O(8)-Sb(5) ⁱⁱⁱ	137.8(3)
O(6)-Sb(2) ^{vi}	2.196(6)	I(2)-Fe(1)-I(3) ^{ix}	173.35(5)	Fe(3) ⁱⁱⁱ -O(9)-Sb(4) ^{vii}	114.7(2)
O(7)-Sb(5) ^{xvi}	2.015(6)	O(5) ⁱⁱⁱ -Fe(2)-O(1) ^x	170.4(2)	Fe(3) ⁱⁱⁱ -O(9)-Sb(2) ⁱⁱⁱ	128.3(3)
O(7)-Sb(4) ^{xiii}	2.206(6)	O(5) ⁱⁱⁱ -Fe(2)-O(3) ^{xi}	106.2(2)	Sb(4) ^{vii} -O(9)-Sb(2) ⁱⁱⁱ	112.2(3)

i = x, y+1, z; ii = x, y, z-1; iii = -x+1, -y+1, -z+1; iv = -x+2, -y+1, -z+1; v = -x+2, -y+1, -z; vi = -x+1, -y+1, -z;
vii = -x+1, -y+2, -z+1; viii = x+1, y, z; ix = x, y, z+1; x = -x, -y+1, -z+1; xi = x-1, y, z+1; xii = x, y-1, z+1; xiii =
x, y-1, z; xiv = x, y+1, z-1; xv = x+1, y, z-1; xvi = x-1, y, z.

Tabelle A.20: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈.

Atom	Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Fe(1)	2 <i>i</i>	0.8551(1)	0.7335(1)	0.7041(1)	0.0022(1)
Fe(2)	2 <i>i</i>	0.4844(1)	0.3575(1)	0.1362(1)	0.0023(1)
Fe(3)	2 <i>i</i>	0.1600(1)	0.5329(1)	0.4098(1)	0.0023(1)
Fe(4)	1 <i>d</i>	0.5000	0.0000	0.0000	0.0033(1)
Sb(1)	2 <i>i</i>	0.1730(1)	0.9095(1)	0.5207(1)	0.0023(1)
Sb(2)	2 <i>i</i>	0.8396(1)	0.1299(1)	0.8718(1)	0.0021(1)
Sb(3)	2 <i>i</i>	0.5180(1)	0.3260(1)	0.7652(1)	0.0022(1)
Sb(4)	2 <i>i</i>	0.1672(1)	0.5743(1)	0.0278(1)	0.0021(1)
Sb(5)	2 <i>i</i>	0.2007(1)	0.2050(1)	0.6550(1)	0.0021(1)
Cl(1)	2 <i>i</i>	0.1405(2)	0.5588(2)	0.6768(2)	0.0029(1)
Cl(2)	2 <i>i</i>	0.4691(2)	0.3649(2)	0.3913(2)	0.0028(1)
Cl(3)	2 <i>i</i>	0.7766(2)	0.7794(2)	0.9813(2)	0.0029(1)
Cl(4)	2 <i>i</i>	0.5720(2)	0.9232(2)	0.7207(3)	0.0038(1)
O(1)	2 <i>i</i>	0.2355(6)	0.4429(5)	0.2038(6)	0.0020(1)
O(2)	2 <i>i</i>	0.0604(7)	0.10583(5)	0.3862(6)	0.0026(1)
O(3)	2 <i>i</i>	0.0975(5)	0.3410(5)	0.5042(6)	0.0023(1)
O(4)	2 <i>i</i>	0.4328(6)	0.4523(5)	0.9214(6)	0.0024(1)
O(5)	2 <i>i</i>	0.7593(6)	0.2943(5)	0.7063(6)	0.0022(1)
O(6)	2 <i>i</i>	0.6015(7)	0.1449(5)	0.9068(6)	0.0028(1)
O(7)	2 <i>i</i>	0.0111(6)	0.7395(6)	0.1800(6)	0.0024(1)
O(8)	2 <i>i</i>	0.1402(7)	0.10378(5)	0.6527(6)	0.0027(1)
O(9)	2 <i>i</i>	0.2751(6)	0.7265(5)	0.9743(6)	0.0024(1)

Tabelle A.21: Anisotrope Auslenkungsparameter für Fe₇Sb₁₀O₁₈Cl₈.

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Fe(1)	0.0023(1)	0.0020(1)	0.0024(1)	-0.0011(1)	-0.0004(1)	-0.0004(1)
Fe(2)	0.0020(1)	0.0025(1)	0.0023(1)	-0.0009(1)	-0.0003(1)	-0.0005(1)
Fe(3)	0.0023(1)	0.0021(1)	0.0022(1)	-0.0011(1)	-0.0001(1)	-0.0005(1)
Fe(4)	0.0027(1)	0.0022(1)	0.0046(1)	-0.0015(1)	-0.0007(1)	0.0001(1)
Sb(1)	0.0022(1)	0.0019(1)	0.0024(1)	-0.0006(1)	-0.0005(1)	-0.0006(1)
Sb(2)	0.0022(1)	0.0017(1)	0.0022(1)	-0.0007(1)	-0.0004(1)	-0.0004(1)
Sb(3)	0.0021(1)	0.0022(1)	0.0023(1)	-0.0008(1)	-0.0004(1)	-0.0007(1)
Sb(4)	0.0023(1)	0.0021(1)	0.0021(1)	-0.0009(1)	-0.0006(1)	-0.0003(1)
Sb(5)	0.0019(1)	0.0021(1)	0.0022(1)	-0.0008(1)	-0.0004(1)	-0.0003(1)
Cl(1)	0.0026(1)	0.0029(1)	0.0030(1)	-0.0007(1)	-0.0008(1)	-0.0007(1)
Cl(2)	0.0027(1)	0.0036(1)	0.0022(1)	-0.0014(1)	-0.0007(1)	-0.0002(1)
Cl(3)	0.0029(1)	0.0024(1)	0.0034(1)	-0.0010(1)	-0.0011(1)	-0.0004(1)
Cl(4)	0.0032(1)	0.0035(1)	0.0046(1)	-0.0004(1)	-0.0016(1)	-0.0012(1)
O(1)	0.0020(3)	0.0021(2)	0.0018(3)	-0.0007(2)	-0.0003(2)	-0.0006(2)
O(2)	0.0027(3)	0.0024(3)	0.0026(3)	-0.0013(2)	-0.0007(3)	-0.0002(2)
O(3)	0.0024(3)	0.0027(3)	0.0019(3)	-0.0012(2)	-0.0003(3)	-0.0006(2)
O(4)	0.0022(3)	0.0024(2)	0.0025(3)	-0.0011(2)	-0.0002(3)	-0.0006(2)
O(5)	0.0024(3)	0.0020(2)	0.0021(3)	-0.0012(2)	-0.0004(3)	-0.0001(2)
O(6)	0.0024(3)	0.0025(3)	0.0035(3)	-0.0013(2)	-0.0006(3)	-0.0001(2)
O(7)	0.0023(3)	0.0023(2)	0.0027(3)	-0.0013(2)	-0.0004(3)	-0.0005(2)
O(8)	0.0032(3)	0.0023(3)	0.0024(3)	-0.0012(2)	-0.0001(3)	-0.0007(2)
O(9)	0.0022(3)	0.0023(2)	0.0025(3)	-0.0010(2)	-0.0003(3)	-0.0005(2)

Tabelle A.21: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$.

Sb(1)-O(8)	1.939(5)	O(2)-Sb(1)-O(2) ⁱ	78.4(2)	O(3) ^{vii} -Fe(3)-O(3) ^{iv}	85.4(2)
Sb(1)-O(2)	2.039(5)	O(8)-Sb(1)-Sb(1) ⁱ	94.6(2)	O(5) ⁱⁱ -Fe(3)-O(1)	91.5(2)
Sb(1)-O(2) ⁱ	2.047(5)	O(2)-Sb(1)-Sb(1) ⁱ	39.3(2)	O(3) ^{vii} -Fe(3)-O(1)	81.4(2)
Sb(1)-Sb(1) ⁱ	3.168(2)	O(2) ⁱ -Sb(1)-Sb(1) ⁱ	39.1(1)	O(3) ^{iv} -Fe(3)-O(1)	114.4(2)
Sb(2)-O(9) ⁱⁱ	2.026(5)	O(9) ⁱⁱ -Sb(2)-O(5)	93.9(2)	O(5) ⁱⁱ -Fe(3)-Cl(1)	96.3(2)
Sb(2)-O(5)	2.076(5)	O(9) ⁱⁱ -Sb(2)-O(6)	84.6(2)	O(3) ^{vii} -Fe(3)-Cl(1)	89.8(2)
Sb(2)-O(6)	2.132(5)	O(5)-Sb(2)-O(6)	73.0(2)	O(3) ^{iv} -Fe(3)-Cl(1)	80.4(1)
Sb(2)-O(7) ⁱⁱⁱ	2.171(5)	O(9) ⁱⁱ -Sb(2)-O(7) ⁱⁱⁱ	73.6(2)	O(1)-Fe(3)-Cl(1)	161.8(1)
Sb(2)-Sb(3)	3.282(1)	O(5)-Sb(2)-O(7) ⁱⁱⁱ	80.4(2)	O(5) ⁱⁱ -Fe(3)-Cl(2)	86.1(2)
Sb(3)-O(4)	1.968(5)	O(6)-Sb(2)-O(7) ⁱⁱⁱ	144.2(2)	O(3) ^{vii} -Fe(3)-Cl(2)	90.3(2)
Sb(3)-O(6)	2.006(5)	O(9) ⁱⁱ -Sb(2)-Sb(3)	83.9(1)	O(3) ^{iv} -Fe(3)-Cl(2)	162.5(1)
Sb(3)-O(5)	2.064(5)	O(5)-Sb(2)-Sb(3)	37.4(1)	O(1)-Fe(3)-Cl(2)	81.5(1)
Sb(4)-O(1)	2.005(5)	O(6)-Sb(2)-Sb(3)	36.2(1)	Cl(1)-Fe(3)-Cl(2)	82.59(8)
Sb(4)-O(9)	2.047(5)	O(7) ⁱⁱⁱ -Sb(2)-Sb(3)	111.8(1)	O(6) ^{vi} -Fe(4)-O(6) ^{viii}	180.0(2)
Sb(4)-O(7) ^{iv}	2.171(5)	O(4)-Sb(3)-O(6)	89.0(2)	O(6) ^{vi} -Fe(4)-Cl(3) ^{ix}	92.1(2)
Sb(4)-O(4)	2.239(5)	O(4)-Sb(3)-O(5)	97.2(2)	O(6) ^{viii} -Fe(4)-Cl(3) ^{ix}	87.9(12)
Sb(5)-O(3)	1.974(5)	O(6)-Sb(3)-O(5)	75.9(2)	O(6) ^{vi} -Fe(4)-Cl(3)	87.9(2)
Sb(5)-O(7)	1.998(6)	O(4)-Sb(3)-Sb(2)	88.7(1)	O(6) ^{viii} -Fe(4)-Cl(3)	92.1(2)
Sb(5)-O(8) ^v	2.006(5)	O(6)-Sb(3)-Sb(2)	38.9(2)	Cl(3) ^{ix} -Fe(4)-Cl(3)	180.000(1)
Fe(1)-O(1) ^{vi}	2.110(5)	O(5)-Sb(3)-Sb(2)	37.7(1)	Fe(1)-Cl(1)-Fe(3)	86.62(8)
Fe(1)-O(2) ⁱ	2.118(5)	O(1)-Sb(4)-O(9)	101.1(2)	Fe(2)-Cl(2)-Fe(3)	81.22(7)
Fe(1)-O(3) ^{iv}	2.207(5)	O(1)-Sb(4)-O(7) ^{iv}	84.5(2)	Fe(4)-Cl(3)-Fe(1)	98.68(7)
Fe(1)-Cl(1)	2.489(2)	O(9)-Sb(4)-O(7) ^{iv}	73.2(2)	Sb(4)-O(1)-Fe(2)	107.9(2)
Fe(1)-Cl(4)	2.528(3)	O(1)-Sb(4)-O(4)	77.8(2)	Sb(4)-O(1)-Fe(1) ^{vi}	113.1(2)
Fe(1)-Cl(3)	2.661(2)	O(9)-Sb(4)-O(4)	74.0(2)	Fe(2)-O(1)-Fe(1) ^{vi}	110.4(2)
Fe(2)-O(9) ⁱⁱ	2.020(6)	O(7) ^{iv} -Sb(4)-O(4)	138.6(2)	Sb(4)-O(1)-Fe(3)	121.3(2)
Fe(2)-O(1)	2.051(5)	O(3)-Sb(5)-O(7)	91.6(2)	Fe(2)-O(1)-Fe(3)	104.9(2)
Fe(2)-O(4) ⁱⁱ	2.213(5)	O(3)-Sb(5)-O(8) ^v	92.3(2)	Fe(1) ^{vi} -O(1)-Fe(3)	98.6(2)
Fe(2)-O(4)	2.221(5)	O(7)-Sb(5)-O(8) ^v	84.0(2)	Sb(1)-O(2)-Sb(1) ⁱ	101.6(2)
Fe(2)-Cl(2)	2.495(2)	O(1) ^{vi} -Fe(1)-O(2) ⁱ	178.5(2)	Sb(1)-O(2)-Fe(1) ⁱ	117.6(2)
Fe(3)-O(5) ⁱⁱ	2.044(5)	O(1) ^{vi} -Fe(1)-O(3) ^{iv}	80.8(2)	Sb(1)i-O(2)-Fe(1) ⁱ	129.3(3)
Fe(3)-O(3) ^{vii}	2.098(5)	O(2) ⁱ -Fe(1)-O(3) ^{iv}	99.8(2)	Sb(5)-O(3)-Fe(3) ^x	114.1(2)
Fe(3)-O(3) ^{iv}	2.163(6)	O(1) ^{vi} -Fe(1)-Cl(1)	93.1(2)	Sb(5)-O(3)-Fe(3) ^{iv}	115.7(3)
Fe(3)-O(1)	2.193(5)	O(2) ⁱ -Fe(1)-Cl(1)	88.4(2)	Fe(3) ^x -O(3)-Fe(3) ^{iv}	94.6(2)
Fe(3)-Cl(1)	2.659(2)	O(3) ^{iv} -Fe(1)-Cl(1)	83.6(2)	Sb(5)-O(3)-Fe(1) ^{iv}	121.5(2)
Fe(3)-Cl(2)	2.672(2)	O(1) ^{vi} -Fe(1)-Cl(4)	90.4(2)	Fe(3) ^x -O(3)-Fe(1) ^{iv}	98.5(2)
Fe(4)-O(6) ^{vi}	1.905(5)	O(2) ⁱ -Fe(1)-Cl(4)	88.2(2)	Fe(3) ^{iv} -O(3)-Fe(1) ^{iv}	107.9(2)
Fe(4)-O(6) ^{viii}	1.905(5)	O(3) ^{iv} -Fe(1)-Cl(4)	96.0(2)	Sb(3)-O(4)-Fe(2) ⁱⁱ	116.8(3)
Fe(4)-Cl(3) ^{ix}	2.592(2)	Cl(1)-Fe(1)-Cl(4)	176.43(8)	Sb(3)-O(4)-Fe(2)	121.4(2)
Fe(4)-Cl(3)	2.592(2)	O(1) ^{vi} -Fe(1)-Cl(3)	88.0(2)	Fe(2) ⁱⁱ -O(4)-Fe(2)	96.8(2)
O(1)-Fe(1) ^{vi}	2.110(5)	O(2) ⁱ -Fe(1)-Cl(3)	91.4(2)	Sb(3)-O(4)-Sb(4)	122.9(2)
O(2)-Sb(1) ⁱ	2.047(5)	O(3) ^{iv} -Fe(1)-Cl(3)	168.8(1)	Fe(2) ⁱⁱ -O(4)-Sb(4)	98.6(2)
O(2)-Fe(1) ⁱ	2.118(5)	Cl(1)-Fe(1)-Cl(3)	96.73(8)	Fe(2)-O(4)-Sb(4)	94.7(2)

O(3)-Fe(3) ^x	2.098(5)	Cl(4)-Fe(1)-Cl(3)	84.36(8)	Fe(3) ⁱⁱ -O(5)-Sb(3)	120.6(2)
O(3)-Fe(3) ^{iv}	2.163(6)	O(9) ⁱⁱ -Fe(2)-O(1)	166.9(2)	Fe(3) ⁱⁱ -O(5)-Sb(2)	126.4(2)
O(3)-Fe(1) ^{iv}	2.207(5)	O(9) ⁱⁱ -Fe(2)-O(4) ⁱⁱ	75.1(2)	Sb(3)-O(5)-Sb(2)	104.9(2)
O(4)-Fe(2) ⁱⁱ	2.213(5)	O(1)-Fe(2)-O(4) ⁱⁱ	107.9(2)	Fe(4) ^{xi} -O(6)-Sb(3)	121.9(3)
O(5)-Fe(3) ⁱⁱ	2.044(5)	O(9) ⁱⁱ -Fe(2)-O(4)	90.7(2)	Fe(4) ^{xi} -O(6)-Sb(2)	131.0(3)
O(6)-Fe(4) ^{xi}	1.905(5)	O(1)-Fe(2)-O(4)	77.2(2)	Sb(3)-O(6)-Sb(2)	104.9(2)
O(7)-Sb(4) ^{iv}	2.171(5)	O(4) ⁱⁱ -Fe(2)-O(4)	83.24(19)	Sb(5)-O(7)-Sb(4) ^{iv}	141.8(2)
O(7)-Sb(2) ^{xii}	2.171(5)	O(9) ⁱⁱ -Fe(2)-Cl(2)	104.2(2)	Sb(5)-O(7)-Sb(2) ^{xii}	116.9(2)
O(8)-Sb(5) ^{xiii}	2.006(5)	O(1)-Fe(2)-Cl(2)	88.9(2)	Sb(4) ^{iv} -O(7)-Sb(2) ^{xii}	101.1(2)
O(9)-Fe(2) ⁱⁱ	2.020(6)	O(4) ⁱⁱ -Fe(2)-Cl(2)	82.0(2)	Sb(1)-O(8)-Sb(5) ^{xiii}	141.7(3)
O(9)-Sb(2) ⁱⁱ	2.026(5)	O(4)-Fe(2)-Cl(2)	155.5(2)	Fe(2) ⁱⁱ -O(9)-Sb(2) ⁱⁱ	127.6(2)
O(8)-Sb(1)-O(2)	93.6(2)	O(5) ⁱⁱ -Fe(3)-O(3) ^{vii}	172.4(2)	Fe(2) ⁱⁱ -O(9)-Sb(4)	112.2(2)
O(8)-Sb(1)-O(2) ⁱ	93.6(2)	O(5) ⁱⁱ -Fe(3)-O(3) ^{iv}	100.1(2)	Sb(2) ⁱⁱ -O(9)-Sb(4)	110.8(3)

i = -x, -y+1, -z+2; ii = -x+1, -y, -z+1; iii = x+2, y-1, z-1; iv = -x-1, -y+1, -z+2; v = x-1, y, z; vi = -x, -y+1, -z+1; vii = x+1, y, z-1; viii = x-1, y+1, z+1; ix = -x-1, -y+2, -z+2; x = x-1, y, z+1; xi = x+1, y-1, z-1; xii = x-2, y+1, z+1; xiii = x+1, y, z.

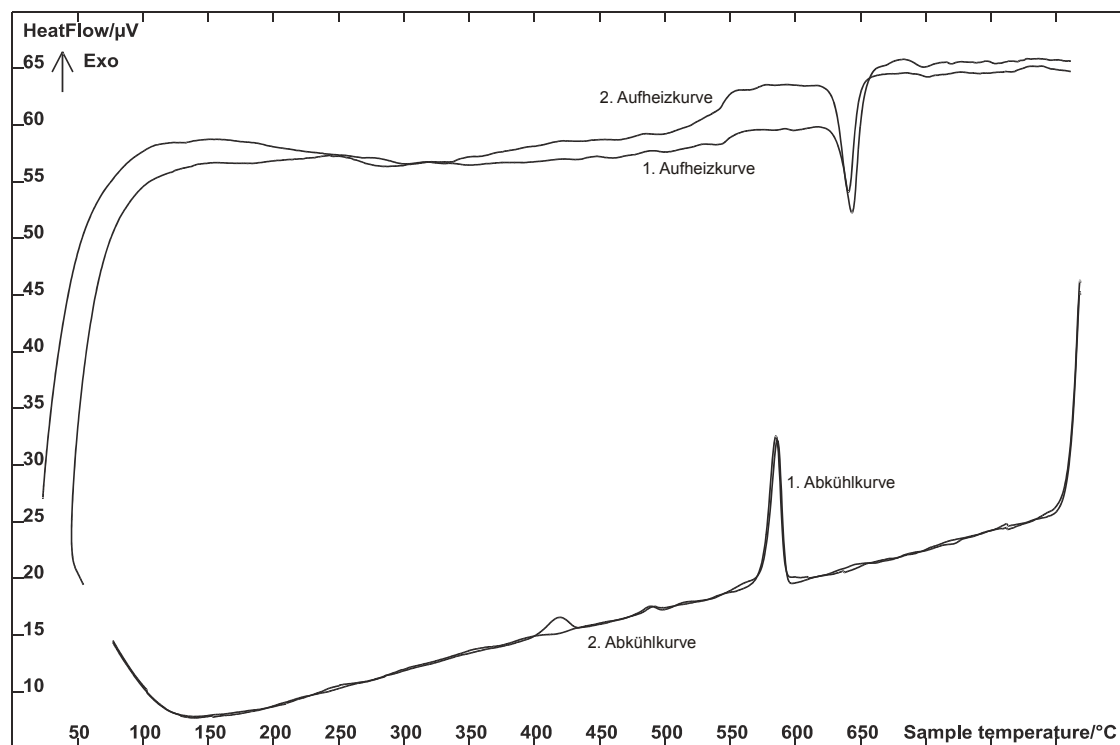


Abbildung A.27: DTA-Messung von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$ im Bereich von 25 – 800 °C. Gezeigt sind zwei Aufheiz- und Abkühlkurve. Die Verbindung schmilzt reversibel bei 640 °C

Tabelle A.22: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.

Atom	Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Fe(1)	2 <i>i</i>	0.1455(1)	0.2652(1)	0.3006(1)	0.0019(1)
Fe(2)	2 <i>i</i>	0.4830(1)	0.3610(1)	0.1321(1)	0.0020(1)
Fe(3)	2 <i>i</i>	0.8422(1)	0.4667(1)	0.5949(1)	0.0021(1)
Fe(4)	1 <i>d</i>	0.5000	0.0000	0.0000	0.0026(1)
Sb(1)	2 <i>i</i>	0.8339(1)	0.0859(1)	0.4782(1)	0.0019(1)
Sb(2)	2 <i>i</i>	0.8290(1)	0.1388(1)	0.8678(1)	0.0018(1)
Sb(3)	2 <i>i</i>	0.5179(1)	0.3258(1)	0.7692(1)	0.0018(1)
Sb(4)	2 <i>i</i>	0.1754(1)	0.5686(1)	0.0338(1)	0.0018(1)
Sb(5)	2 <i>i</i>	0.1877(1)	0.2108(1)	0.6522(1)	0.0018(1)
Br(1)	2 <i>i</i>	0.8584(1)	0.4433(1)	0.3170(1)	0.0024(1)
Br(2)	2 <i>i</i>	0.4788(1)	0.3569(1)	0.3934(1)	0.0025(1)
Br(3)	2 <i>i</i>	0.2166(1)	0.2190(1)	0.0141(1)	0.0024(1)
Br(4)	2 <i>i</i>	0.4337(1)	0.0656(1)	0.2836(1)	0.0029(1)
O(1)	2 <i>i</i>	0.2400(5)	0.4386(5)	0.2045(5)	0.0019(1)
O(2)	2 <i>i</i>	0.0627(5)	0.0859(5)	0.6112(5)	0.0021(1)
O(3)	2 <i>i</i>	0.0946(5)	0.3447(5)	0.5020(5)	0.0018(1)
O(4)	2 <i>i</i>	0.4335(5)	0.4521(4)	0.9235(5)	0.0018(1)
O(5)	2 <i>i</i>	0.7528(5)	0.3002(5)	0.7073(5)	0.0020(1)
O(6)	2 <i>i</i>	0.4033(5)	0.8508(5)	0.0926(6)	0.0022(1)
O(7)	2 <i>i</i>	0.9778(5)	0.2700(5)	0.8119(5)	0.0021(1)
O(8)	2 <i>i</i>	0.1280(6)	0.0439(5)	0.6517(6)	0.0024(1)
O(9)	2 <i>i</i>	0.7181(5)	0.2793(5)	0.0179(5)	0.0019(1)

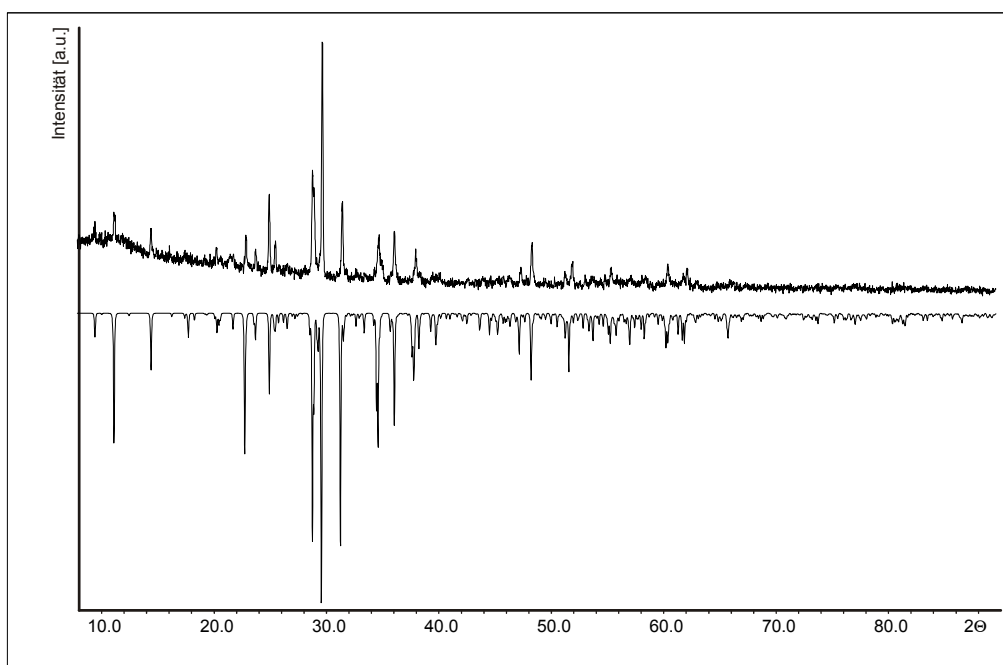


Abbildung A.28: Pulverdiffraktogramm von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$. Gezeigt ist das gemessene Diffraktogramm (positive Intensität) im Vergleich zu dem aus Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm (negative Intensität).

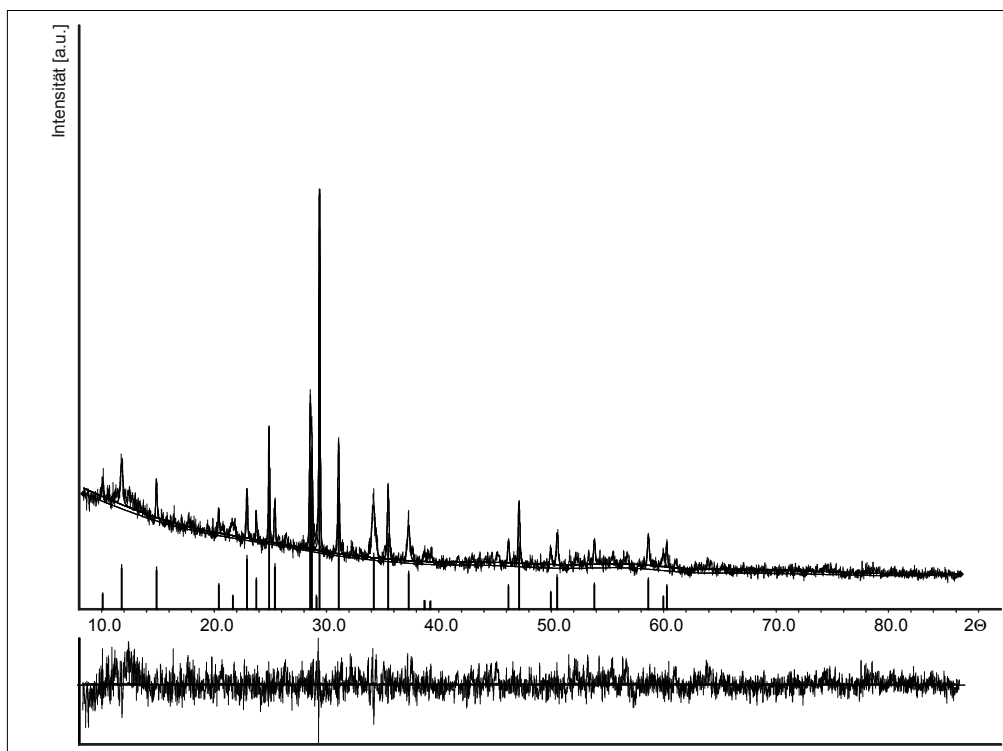


Abbildung A.29: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$. Aus 27 Reflexen wurde mit 16 einzeln und 1 nicht indiziertem Reflex in der Raumgruppe $P\bar{1}$ folgende Elementarzelle erhalten: $a = 9.999(9) \text{ \AA}$, $b = 10.036(9) \text{ \AA}$, $c = 10.13(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 72.67(7)^\circ$, $\beta = 64.49(5)^\circ$, $\gamma = 64.79(6)^\circ$. Der Figure of Merit (F30) für diese Zelle beträgt 3.1

Tabelle A.23: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Fe(1)	0.0020(1)	0.0016(1)	0.0022(1)	-0.0009(1)	-0.0005(1)	-0.0003(1)
Fe(2)	0.0017(1)	0.0022(1)	0.0021(1)	-0.0007(1)	-0.0004(1)	-0.0006(1)
Fe(3)	0.0023(1)	0.0018(1)	0.0021(1)	-0.0011(1)	-0.0001(1)	-0.0005(1)
Fe(4)	0.0024(1)	0.0018(1)	0.0034(1)	-0.0013(1)	-0.0006(1)	0.0000(1)
Sb(1)	0.0019(1)	0.0015(1)	0.0022(1)	-0.0006(1)	-0.0006(1)	-0.0005(1)
Sb(2)	0.0019(1)	0.0014(1)	0.0020(1)	-0.0007(1)	-0.0004(1)	-0.0004(1)
Sb(3)	0.0019(1)	0.0018(1)	0.0020(1)	-0.0008(1)	-0.0005(1)	-0.0006(1)
Sb(4)	0.0020(1)	0.0017(1)	0.0019(1)	-0.0008(1)	-0.0007(1)	-0.0003(1)
Sb(5)	0.0016(1)	0.0018(1)	0.0019(1)	-0.0006(1)	-0.0005(1)	-0.0003(1)
Br(1)	0.0022(1)	0.0024(1)	0.0026(1)	-0.0006(1)	-0.0008(1)	-0.0006(1)
Br(2)	0.0025(1)	0.0029(1)	0.0022(1)	-0.0012(1)	-0.0008(1)	-0.0002(1)
Br(3)	0.0024(1)	0.0019(1)	0.0029(1)	-0.0007(1)	-0.0009(1)	-0.0004(1)
Br(4)	0.0025(1)	0.0025(1)	0.0036(1)	-0.0004(1)	-0.0012(1)	-0.0009(1)
O(1)	0.0019(2)	0.0019(2)	0.0018(3)	-0.0006(2)	-0.0005(2)	-0.0005(2)
O(2)	0.0024(2)	0.0015(2)	0.0021(3)	-0.0007(2)	-0.0007(2)	0.0000(2)
O(3)	0.0018(2)	0.0016(2)	0.0020(3)	-0.0006(2)	-0.0005(2)	-0.0003(2)
O(4)	0.0021(2)	0.0012(2)	0.0019(3)	-0.0005(2)	-0.0006(2)	-0.0004(2)
O(5)	0.0017(2)	0.0020(2)	0.0021(3)	-0.0009(2)	-0.0004(2)	-0.0002(2)
O(6)	0.0015(2)	0.0015(2)	0.0033(3)	-0.0008(2)	-0.0005(2)	-0.0002(2)
O(7)	0.0023(2)	0.0021(2)	0.0023(3)	-0.0010(2)	-0.0007(2)	-0.0006(2)
O(8)	0.0027(2)	0.0020(2)	0.0028(3)	-0.0010(2)	-0.0006(2)	-0.0009(2)
O(9)	0.0019(2)	0.0017(2)	0.0022(3)	-0.0007(2)	-0.0005(2)	-0.0005(2)

Tabelle A.24: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für Fe₇Sb₁₀O₁₈Br₈.

Sb(1)-O(8) ⁱ	1.935(5)	O(2)-Sb(1)-Sb(1) ⁱ	39.5(1)	O(5)-Fe(3)-O(3)	102.5(2)
Sb(1)-O(2)	2.038(5)	O(2) ⁱ -Sb(1)-Sb(1) ⁱ	38.8(1)	O(3) ^v -Fe(3)-O(3)	84.8(2)
Sb(1)-O(2) ⁱ	2.066(5)	O(9)-Sb(2)-O(5) ⁱⁱ	93.3(2)	O(1) ^v -Fe(3)-O(3)	117.1(2)
Sb(1)-Sb(1) ⁱ	3.183(3)	O(9)-Sb(2)-O(6) ⁱⁱⁱ	84.8(2)	O(5)-Fe(3)-Br(1)	95.0(2)
Sb(2)-O(9)	2.006(5)	O(5) ⁱⁱ -Sb(2)-O(6) ⁱⁱⁱ	73.2(2)	O(3) ^v -Fe(3)-Br(1)	88.7(2)
Sb(2)-O(5) ⁱⁱ	2.072(5)	O(9)-Sb(2)-O(7) ⁱⁱ	73.8(2)	O(1) ^v -Fe(3)-Br(1)	158.5(1)
Sb(2)-O(6) ⁱⁱⁱ	2.140(5)	O(5) ⁱⁱ -Sb(2)-O(7) ⁱⁱ	80.4(2)	O(3)-Fe(3)-Br(1)	80.9(1)
Sb(2)-O(7) ⁱⁱ	2.184(4)	O(6) ⁱⁱⁱ -Sb(2)-O(7) ⁱⁱ	144.8(2)	O(6) ⁱⁱⁱ -Fe(4)-O(6)	180.0(2)
Sb(2)-Sb(3)	3.283(3)	O(9)-Sb(2)-Sb(3)	84.0(2)	O(6) ⁱⁱⁱ -Fe(4)-Br(3)	88.2(2)
Sb(3)-O(4)	1.973(5)	O(5) ⁱⁱ -Sb(2)-Sb(3)	37.6(1)	O(6)-Fe(4)-Br(3)	91.8(2)
Sb(3)-O(6) ⁱⁱⁱ	2.001(5)	O(6) ⁱⁱⁱ -Sb(2)-Sb(3)	36.1(1)	O(6) ⁱⁱⁱ -Fe(4)-Br(3) ⁱⁱⁱ	91.8(2)
Sb(3)-O(5) ⁱⁱ	2.071(5)	O(7) ⁱⁱ -Sb(2)-Sb(3)	112.4(1)	O(6)-Fe(4)-Br(3) ⁱⁱⁱ	88.2(2)
Sb(4)-O(1)	2.003(5)	O(4)-Sb(3)-O(6) ⁱⁱⁱ	89.1(2)	Br(3)-Fe(4)-Br(3) ⁱⁱⁱ	180.00(4)
Sb(4)-O(9) ^{iv}	2.041(4)	O(4)-Sb(3)-O(5) ⁱⁱ	96.7(2)	O(6) ⁱⁱⁱ -Fe(4)-Br(4) ⁱⁱⁱ	90.6(2)
Sb(4)-O(7) ^v	2.179(5)	O(6) ⁱⁱⁱ -Sb(3)-O(5) ⁱⁱ	76.1(2)	O(6)-Fe(4)-Br(4) ⁱⁱⁱ	89.4(2)
Sb(4)-O(4)	2.237(5)	O(4)-Sb(3)-Sb(2)	88.7(2)	Br(3)-Fe(4)-Br(4) ⁱⁱⁱ	95.00(8)
Sb(5)-O(3)	1.981(5)	O(6) ⁱⁱⁱ -Sb(3)-Sb(2)	39.1(1)	Br(3) ⁱⁱⁱ -Fe(4)-Br(4) ⁱⁱⁱ	85.00(8)
Sb(5)-O(7)	1.990(5)	O(5) ⁱⁱ -Sb(3)-Sb(2)	37.6(1)	O(6) ⁱⁱⁱ -Fe(4)-Br(4)	89.4(2)
Sb(5)-O(8)	2.005(4)	O(1)-Sb(4)-O(9) ^{iv}	100.5(2)	O(6)-Fe(4)-Br(4)	90.6(2)
Br(1)-Fe(1)	2.619(3)	O(1)-Sb(4)-O(7) ^v	84.5(2)	Br(3)-Fe(4)-Br(4)	85.00(8)
Br(1)-Fe(3)	2.825(3)	O(9) ^{iv} -Sb(4)-O(7) ^v	73.2(2)	Br(3) ⁱⁱⁱ -Fe(4)-Br(4)	95.00(8)
Br(2)-Fe(2)	2.617(3)	O(1)-Sb(4)-O(4)	77.8(2)	Br(4) ⁱⁱⁱ -Fe(4)-Br(4)	180.0
Br(3)-Fe(4)	2.723(3)	O(9) ^{iv} -Sb(4)-O(4)	73.8(2)	Sb(4)-O(1)-Fe(2)	107.5(2)
Br(3)-Fe(1)	2.808(3)	O(7) ^v -Sb(4)-O(4)	138.7(2)	Sb(4)-O(1)-Fe(1)	113.4(2)
Br(4)-Fe(1)	2.685(3)	O(3)-Sb(5)-O(7)	90.6(2)	Fe(2)-O(1)-Fe(1)	112.6(2)
Br(4)-Fe(4)	2.871(3)	O(3)-Sb(5)-O(8)	93.1(2)	Sb(4)-O(1)-Fe(3) ^v	119.0(2)
Fe(1)-O(2) ⁱ	2.097(5)	O(7)-Sb(5)-O(8)	84.6(2)	Fe(2)-O(1)-Fe(3) ^v	106.3(2)
Fe(1)-O(1)	2.114(5)	Fe(1)-Br(1)-Fe(3)	81.91(8)	Fe(1)-O(1)-Fe(3) ^v	97.8(2)
Fe(1)-O(3)	2.189(5)	Fe(4)-Br(3)-Fe(1)	94.19(8)	Sb(1)-O(2)-Sb(1) ⁱ	101.7(2)
Fe(2)-O(9)	2.029(5)	Fe(1)-Br(4)-Fe(4)	93.57(8)	Sb(1)-O(2)-Fe(1) ⁱ	118.0(2)
Fe(2)-O(1)	2.060(5)	O(2) ⁱ -Fe(1)-O(1)	177.0(2)	Sb(1) ⁱ -O(2)-Fe(1) ⁱ	129.7(2)
Fe(2)-O(4) ^{iv}	2.197(4)	O(2) ⁱ -Fe(1)-O(3)	101.1(2)	Sb(5)-O(3)-Fe(3) ^v	115.7(2)
Fe(2)-O(4)	2.216(5)	O(1)-Fe(1)-O(3)	80.9(2)	Sb(5)-O(3)-Fe(3)	113.6(2)
Fe(3)-O(5)	2.037(5)	O(2) ⁱ -Fe(1)-Br(1)	88.0(2)	Fe(3) ^v -O(3)-Fe(3)	95.2(2)
Fe(3)-O(3) ^v	2.080(5)	O(1)-Fe(1)-Br(1)	93.5(2)	Sb(5)-O(3)-Fe(1)	120.5(2)
Fe(3)-O(1) ^v	2.181(5)	O(3)-Fe(1)-Br(1)	85.7(1)	Fe(3) ^v -O(3)-Fe(1)	98.5(2)
Fe(3)-O(3)	2.183(5)	O(2) ⁱ -Fe(1)-Br(4)	87.0(2)	Fe(3)-O(3)-Fe(1)	109.6(2)
Fe(4)-O(6) ⁱⁱⁱ	1.916(4)	O(1)-Fe(1)-Br(4)	90.5(2)	Sb(3)-O(4)-Fe(2) ^{iv}	117.4(2)
Fe(4)-O(6)	1.916(4)	O(3)-Fe(1)-Br(4)	96.7(1)	Sb(3)-O(4)-Fe(2)	121.1(2)
Fe(4)-Br(3) ⁱⁱⁱ	2.723(3)	Br(1)-Fe(1)-Br(4)	175.63(4)	Fe(2) ^{iv} -O(4)-Fe(2)	95.3(2)
Fe(4)-Br(4) ⁱⁱⁱ	2.871(3)	O(2) ⁱ -Fe(1)-Br(3)	89.9(2)	Sb(3)-O(4)-Sb(4)	123.2(2)
O(1)-Fe(3) ^v	2.181(5)	O(1)-Fe(1)-Br(3)	88.3(1)	Fe(2) ^{iv} -O(4)-Sb(4)	99.1(2)
O(2)-Sb(1) ⁱ	2.066(5)	O(3)-Fe(1)-Br(3)	168.5(1)	Fe(2)-O(4)-Sb(4)	94.8(2)
O(2)-Fe(1) ⁱ	2.097(5)	Br(1)-Fe(1)-Br(3)	91.36(8)	Fe(3)-O(5)-Sb(3) ^{vi}	123.7(2)

O(3)-Fe(3) ^v	2.080(5)	Br(4)-Fe(1)-Br(3)	86.95(8)	Fe(3)-O(5)-Sb(2) ^{vi}	123.7(2)
O(4)-Fe(2) ^{iv}	2.197(4)	O(9)-Fe(2)-O(1)	166.6(2)	Sb(3) ^{vi} -O(5)-Sb(2) ^{vi}	104.8(2)
O(5)-Sb(3) ^{vi}	2.071(5)	O(9)-Fe(2)-O(4) ^{iv}	74.8(2)	Fe(4)-O(6)-Sb(3) ⁱⁱⁱ	122.3(2)
O(5)-Sb(2) ^{vi}	2.072(5)	O(1)-Fe(2)-O(4) ^{iv}	109.5(2)	Fe(4)-O(6)-Sb(2) ⁱⁱⁱ	130.2(2)
O(6)-Sb(3) ⁱⁱⁱ	2.001(5)	O(9)-Fe(2)-O(4)	90.9(2)	Sb(3) ⁱⁱⁱ -O(6)-Sb(2) ⁱⁱⁱ	104.8(2)
O(6)-Sb(2) ⁱⁱⁱ	2.140(5)	O(1)-Fe(2)-O(4)	77.1(2)	Sb(5)-O(7)-Sb(4) ^v	142.6(2)
O(7)-Sb(4) ^v	2.179(5)	O(4) ^{iv} -Fe(2)-O(4)	84.7(2)	Sb(5)-O(7)-Sb(2) ^{vi}	117.0(2)
O(7)-Sb(2) ^{vi}	2.184(4)	O(9)-Fe(2)-Br(2)	101.8(2)	Sb(4) ^v -O(7)-Sb(2) ^{vi}	100.3(2)
O(8)-Sb(1) ⁱ	1.935(5)	O(1)-Fe(2)-Br(2)	91.5(2)	Sb(1) ⁱ -O(8)-Sb(5)	141.1(3)
O(9)-Sb(4) ^{iv}	2.041(4)	O(4) ^{iv} -Fe(2)-Br(2)	82.1(1)	Sb(2)-O(9)-Fe(2)	127.7(2)
O(8) ⁱ -Sb(1)-O(2)	92.9(2)	O(4)-Fe(2)-Br(2)	158.5(1)	Sb(2)-O(9)-Sb(4) ^{iv}	111.7(2)
O(8) ⁱ -Sb(1)-O(2) ⁱ	94.3(2)	O(5)-Fe(3)-O(3) ^v	172.3(2)	Fe(2)-O(9)-Sb(4) ^{iv}	112.1(2)
O(2)-Sb(1)-O(2) ⁱ	78.3(2)	O(5)-Fe(3)-O(1) ^v	92.5(2)		
O(8) ⁱ -Sb(1)-Sb(1) ⁱ	94.7(2)	O(3) ^v -Fe(3)-O(1) ^v	81.8(2)		

i = -x, -y, -z+1; ii = x+1, y, z-1; iii = -x+1, -y, -z; iv = -x+1, -y+1, -z; v = -x, -y+1, -z+1, vi = x-1, y, z+1.

Tabelle A.25: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Fe₃Sb₂O₄Br₄.

Atom	Wyckoff	x	y	z	U _{eq}
Fe(1)	4a	0.5000	0.0000	0.50000	0.0034(1)
Fe(2)	8e	0.2500	0.0114(1)	0.7500	0.0032(1)
Sb(1)	8f	0.0000	0.1121(1)	0.5549(1)	0.0024(1)
Br(1)	8f	0.5000	0.1252(1)	0.3391(1)	0.0031(1)
Br(2)	8f	0.5000	0.1651(1)	0.6211(1)	0.0037(1)
O(1)	8d	0.1949(8)	0.0000	0.5000	0.0026(1)
O(2)	8f	0.0000	0.0412(4)	0.6743(3)	0.0026(1)

Tabelle A.26: Anisotrope Auslenkungsparameter für Fe₃Sb₂O₄Br₄.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Fe(1)	0.0014(1)	0.0055(1)	0.0033(1)	0	0	-0.0009(1)
Fe(2)	0.0020(1)	0.0052(1)	0.0025(1)	0	-0.0007(1)	0
Sb(1)	0.0024(1)	0.0028(1)	0.0019(1)	0	0	0.0001(1)
Br(1)	0.0031(1)	0.0034(1)	0.0026(1)	0	0	-0.0003(1)
Br(2)	0.0050(1)	0.0035(1)	0.0028(1)	0	0	-0.0002(1)
O(1)	0.0022(3)	0.0041(3)	0.0016(2)	0	0	0.0001(2)
O(2)	0.0014(3)	0.0042(3)	0.0021(2)	0	0	-0.0007(2)

Tabelle A.27: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für Fe₃Sb₂O₄Br₄.

Sb(1)-O(2)	1.950(5)	O(2)-Sb(1)-O(1) ⁱ	92.4(1)	Br(2)-Fe(1)-Br(1) ⁱⁱⁱ	82.91(3)
Sb(1)-O(1) ⁱ	2.026(3)	O(2)-Sb(1)-O(1)	92.4(1)	O(1) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-Br(1)	90.0
Sb(1)-O(1)	2.026(3)	O(1) ⁱ -Sb(1)-O(1)	75.0(2)	O(1)-Fe(1)-Br(1)	90.0
Sb(1)-Sb(1) ⁱ	3.215(1)	O(2)-Sb(1)-Sb(1) ⁱ	93.0(2)	Br(2) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-Br(1)	82.91(3)
Br(1)-Fe(2) ⁱⁱ	2.659(1)	O(1) ⁱ -Sb(1)-Sb(1) ⁱ	37.5(1)	Br(2)-Fe(1)-Br(1)	97.09(3)
Br(1)-Fe(2) ⁱⁱⁱ	2.659(1)	O(1)-Sb(1)-Sb(1) ⁱ	37.5(1)	Br(1) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-Br(1)	180.0
Br(1)-Fe(1)	2.8159(9)	Fe(2) ⁱⁱ -Br(1)-Fe(2) ⁱⁱⁱ	72.98(4)	O(2) ^{iv} -Fe(2)-O(2)	158.2(3)
Br(2)-Fe(1)	2.7075(9)	Fe(2) ⁱⁱ -Br(1)-Fe(1)	93.05(3)	O(2) ^{iv} -Fe(2)-Br(1) ^v	109.0(1)
Fe(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	1.930(5)	Fe(2) ⁱⁱⁱ -Br(1)-Fe(1)	93.05(3)	O(2)-Fe(2)-Br(1) ^v	85.2(1)
Fe(1)-O(1)	1.930(5)	O(1) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-O(1)	180.000(1)	O(2) ^{iv} -Fe(2)-Br(1) ⁱⁱⁱ	85.2(1)
Fe(1)-Br(2) ⁱⁱⁱ	2.7075(9)	O(1) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-Br(2) ⁱⁱⁱ	90.0	O(2)-Fe(2)-Br(1) ⁱⁱⁱ	109.0(1)
Fe(1)-Br(1) ⁱⁱⁱ	2.8159(9)	O(1)-Fe(1)-Br(2) ⁱⁱⁱ	90.000(1)	Br(1) ^v -Fe(2)-Br(1) ⁱⁱⁱ	100.59(5)
Fe(2)-O(2) ^{iv}	1.964(3)	O(1) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-Br(2)	90.0	Sb(1)-O(2)-Fe(2)	125.9(1)
Fe(2)-O(2)	1.964(3)	O(1)-Fe(1)-Br(2)	90.000(1)	Sb(1)-O(2)-Fe(2) ^{vi}	125.9(1)
Fe(2)-Br(1) ^v	2.659(1)	Br(2) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-Br(2)	180.0	Fe(2)-O(2)-Fe(2) ^{vi}	107.3(2)
Fe(2)-Br(1) ⁱⁱⁱ	2.659(1)	O(1) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-Br(1) ⁱⁱⁱ	90.0	Fe(1)-O(1)-Sb(1) ⁱ	127.5(1)
O(2)-Fe(2) ^{vi}	1.964(3)	O(1)-Fe(1)-Br(1) ⁱⁱⁱ	90.0	Fe(1)-O(1)-Sb(1)	127.5(1)
O(1)-Sb(1) ⁱ	2.026(3)	Br(2) ⁱⁱⁱ -Fe(1)-Br(1) ⁱⁱⁱ	97.09(3)	Sb(1) ⁱ -O(1)-Sb(1)	105.0(2)

i = -x, -y, -z+1; ii = -x+0.5, -y, z-0.5; iii = -x+1, -y, z+1; iv = x+0.5, y, -z+1.5; v = -x+0.5, -y, z+0.5; vi = x-0.5, y, -z+1.5.

A.6. Ergänzende Informationen zu Kapitel 6

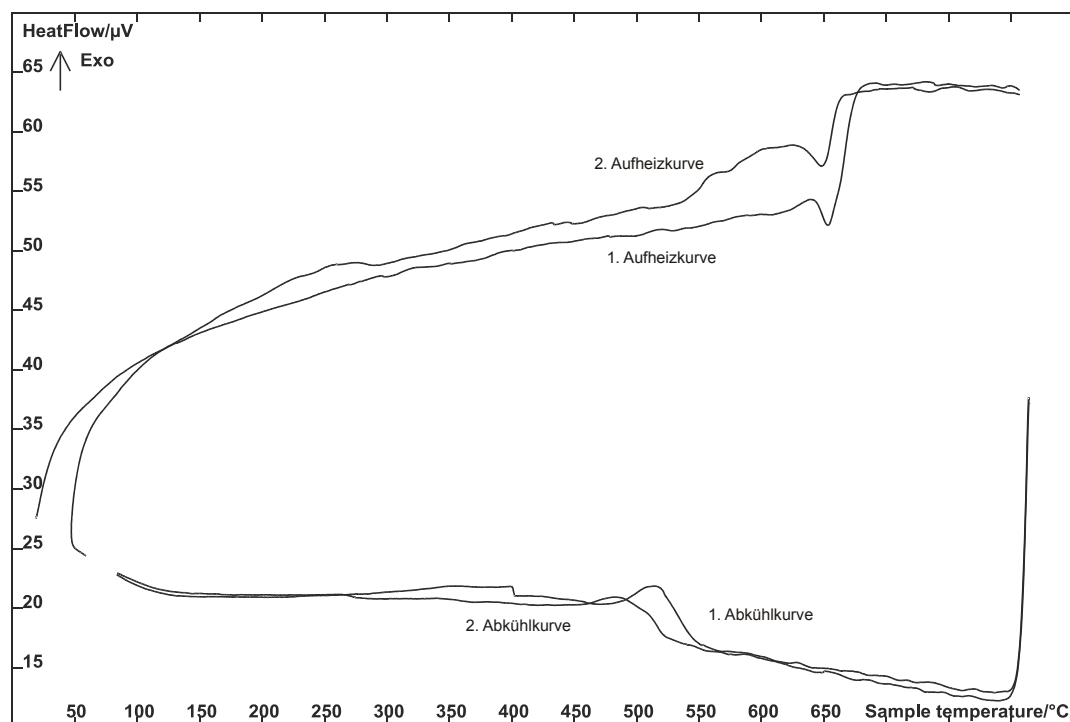


Abbildung A.30: DTA-Messung von $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ im Bereich von 25 – 800 °C. Gezeigt sind zwei Aufheiz- und Abkühlkurve. Die Verbindung schmilzt reversibel bei 640 °C.

Tabelle A.28: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	2i	0.7064(2)	0.3568(1)	0.9864(2)	0.0028(1)
Mn(2)	2i	0.0231(1)	0.1297(1)	0.9674(2)	0.0026(1)
Mn(3)	2i	0.6102(2)	0.0702(1)	0.0917(2)	0.0029(1)
Sb(1)	2i	0.8802(1)	0.5011(1)	0.1857(1)	0.0025(1)
Sb(2)	2i	0.2434(1)	0.2563(1)	0.1622(1)	0.0023(1)
Sb(3)	2i	0.5296(1)	0.7542(1)	0.2180(1)	0.0023(1)
Sb(4)	2i	0.1853(1)	0.9809(1)	0.2750(1)	0.0023(1)
Sb(5)	2i	0.7895(1)	0.2032(1)	0.3286(1)	0.0022(1)
I(1)	2i	0.7156(1)	0.9225(1)	0.3688(1)	0.0029(1)
I(2)	2i	0.9120(1)	0.3153(1)	0.6654(1)	0.0036(1)
I(3)	2i	0.4808(1)	0.4282(1)	0.2992(1)	0.0037(1)
O(1)	2i	0.1483(9)	0.9804(5)	0.0643(7)	0.0021(1)
O(2)	2i	0.8629(9)	0.4852(6)	0.9673(8)	0.0026(1)
O(3)	2i	0.7744(9)	0.7654(5)	0.0549(7)	0.0020(1)
O(4)	2i	0.437(1)	0.9038(5)	0.1501(8)	0.0028(1)
O(5)	2i	0.7788(8)	0.7654(5)	0.0549(7)	0.0020(1)
O(6)	2i	0.5031(9)	0.7087(6)	0.0236(8)	0.0024(1)
O(7)	2i	0.0276(9)	0.1374(5)	0.2599(8)	0.0024(1)
O(8)	2i	0.0790(1)	0.6572(5)	0.7635(9)	0.0031(2)
O(9)	2i	0.6487(8)	0.8952(2)	0.7976(8)	0.0021(1)

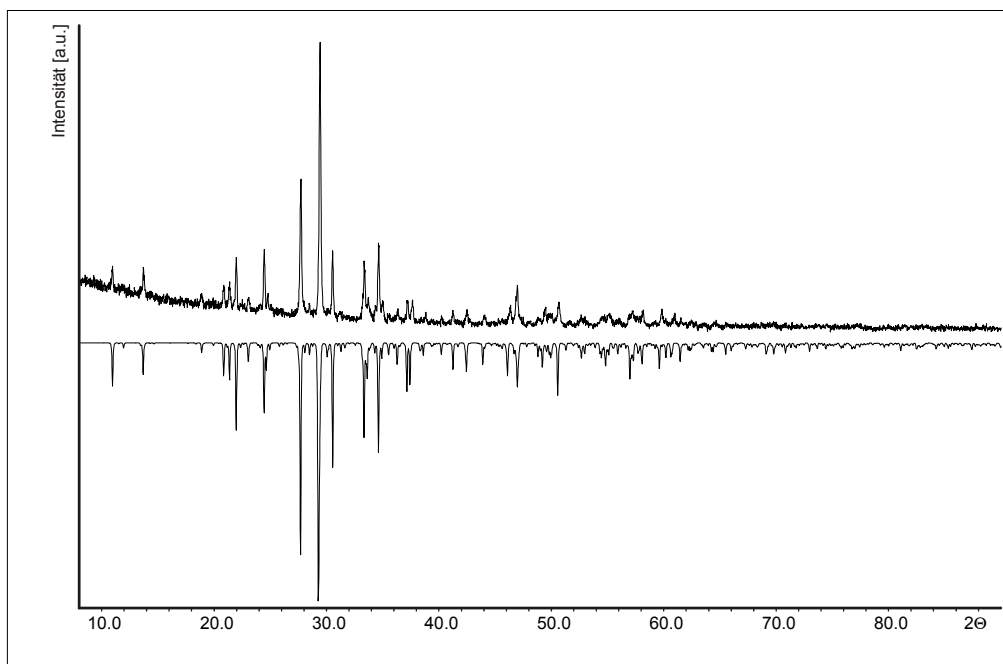


Abbildung A.31: Pulverdiffraktogramm von $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$. Gezeigt ist das gemessene Diffraktogramm (positive Intensität) im Vergleich zu dem aus Einkristalldaten berechnetem Diffraktogramm (negative Intensität).

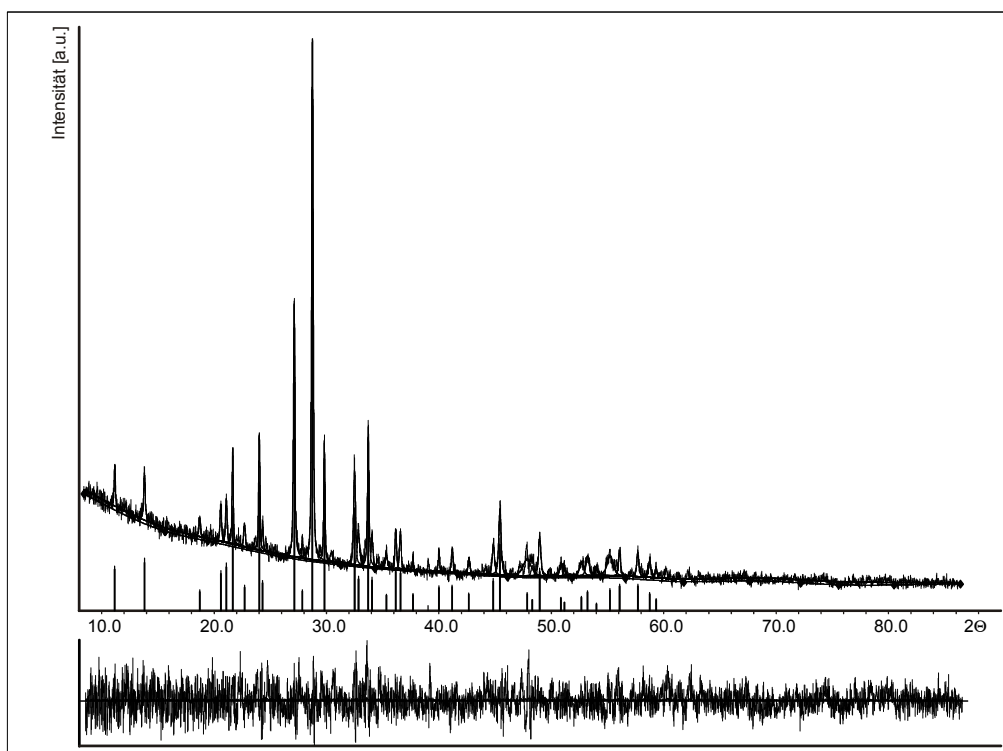


Abbildung A.32: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$. Aus 40 Reflexen wurde mit 19 einzeln und 1 nicht indiziertem Reflex in der Raumgruppe $P\bar{1}$ folgende Elementarzelle erhalten: $a = 8.201(4) \text{ \AA}$, $b = 12.407(6) \text{ \AA}$, $c = 8.786(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 77.70(4)^\circ$, $\beta = 69.97(4)^\circ$, $\gamma = 84.36(4)^\circ$. Der Figure of Merit (F30) für diese Zelle beträgt 5.4.

Tabelle A.29: Anisotrope Auslenkungsparameter für Mn₃Sb₅O₉I₃.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn(1)	0.0024(1)	0.0026(1)	0.0036(1)	-0.0006(1)	-0.0011(1)	-0.0007(1)
Mn(2)	0.0024(1)	0.0024(1)	0.0034(1)	-0.0003(1)	-0.0011(1)	-0.0009(1)
Mn(3)	0.0021(1)	0.0040(1)	0.0029(1)	0.0001(1)	-0.0010(1)	-0.0014(1)
Sb(1)	0.0026(1)	0.0021(1)	0.0031(1)	-0.0002(1)	0.0011(1)	-0.0008(1)
Sb(2)	0.0022(1)	0.0024(1)	0.0027(1)	0.0001(1)	-0.0010(1)	-0.0010(1)
Sb(3)	0.0023(1)	0.0022(1)	0.0023(1)	-0.0001(1)	-0.0009(1)	-0.0003(1)
Sb(4)	0.0023(1)	0.0026(1)	0.0020(1)	-0.0004(1)	-0.0008(1)	-0.0003(1)
Sb(5)	0.0021(1)	0.0024(1)	0.0022(1)	-0.0001(1)	-0.0007(1)	-0.0006(1)
I(1)	0.0030(1)	0.0032(1)	0.0027(1)	-0.0004(1)	-0.0009(1)	-0.0007(1)
I(2)	0.0034(1)	0.0038(1)	0.0035(1)	-0.0007(1)	-0.0007(1)	-0.0012(1)
I(3)	0.0028(1)	0.0043(1)	0.0044(1)	-0.0002(1)	-0.0008(1)	-0.0021(1)
O(1)	0.0020(4)	0.0027(3)	0.0021(3)	0.0000(3)	-0.0010(2)	-0.0007(2)
O(2)	0.0023(4)	0.0031(3)	0.0025(3)	-0.0005(3)	-0.0008(3)	-0.0006(3)
O(3)	0.0027(4)	0.0026(3)	0.0024(3)	0.0002(3)	-0.0015(3)	-0.0005(2)
O(4)	0.0035(5)	0.0021(3)	0.0028(3)	0.0002(3)	-0.0012(3)	-0.0004(2)
O(5)	0.0012(3)	0.0027(3)	0.0023(3)	0.0001(3)	-0.0006(2)	-0.0010(2)
O(6)	0.0015(4)	0.0042(4)	0.0026(3)	-0.002(3)	-0.0004(3)	-0.0009(3)
O(7)	0.0016(4)	0.0022(3)	0.0033(3)	0.0000(3)	-0.0005(3)	-0.0005(2)
O(8)	0.0031(4)	0.0015(3)	0.0043(4)	-0.0001(3)	-0.0012(3)	0.0000(3)
O(9)	0.0012(3)	0.0022(3)	0.0029(3)	0.0004(2)	-0.0006(2)	-0.0008(2)

Tabelle A.30: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für Mn₃Sb₅O₉I₃.

I(1)-Mn(3) ⁱ	3.044(2)	O(9)-Sb(2) ⁱⁱ	2.013(6)	O(1) ^{xi} -Mn(2)-Mn(2) ^{xiii}	42.9(2)
I(1)-Mn(2) ⁱⁱ	3.156(2)	O(9)-Mn(3) ⁱⁱ	2.057(7)	O(3) ^{xii} -Mn(2)-Mn(2) ^{xiii}	106.2(2)
I(2)-Mn(1)	2.876(2)	Mn(3) ⁱ -I(1)-Mn(2) ⁱⁱ	72.69(5)	I(1) ⁱⁱ -Mn(2)-Mn(2) ^{xiii}	80.34(7)
I(3)-Mn(1) ⁱⁱⁱ	3.002(2)	O(8) ⁱⁱ -Sb(1)-O(2) ⁱⁱⁱ	89.3(3)	O(9) ⁱⁱ -Mn(3)-O(1) ^{vi}	165.1(3)
Sb(1)-O(8) ⁱⁱ	1.944(6)	O(8) ⁱⁱ -Sb(1)-O(2) ^{iv}	88.3(3)	O(9) ⁱⁱ -Mn(3)-O(4) ^{vi}	88.8(3)
Sb(1)-O(2) ⁱⁱⁱ	2.024(7)	O(2) ⁱⁱⁱ -Sb(1)-O(2) ^{iv}	78.1(3)	O(1) ^{vi} -Mn(3)-O(4) ^{vi}	78.2(3)
Sb(1)-O(2) ^{iv}	2.078(7)	O(8) ⁱⁱ -Sb(1)-Sb(1) ^v	88.4(2)	O(9) ⁱⁱ -Mn(3)-O(3)	110.5(3)
Sb(1)-Sb(1) ^v	3.187(2)	O(2) ⁱⁱⁱ -Sb(1)-Sb(1) ^v	39.6(2)	O(1) ^{vi} -Mn(3)-O(3)	82.0(3)
Sb(2)-O(9) ⁱⁱ	2.013(6)	O(2) ^{iv} -Sb(1)-Sb(1) ^v	38.4(2)	O(4) ^{vi} -Mn(3)-O(3)	114.6(2)
Sb(2)-O(5) ^{vi}	2.052(6)	O(9) ⁱⁱ -Sb(2)-O(5) ^{vi}	92.4(3)	O(9) ⁱⁱ -Mn(3)-O(4) ^{xiv}	69.6(2)
Sb(2)-O(6) ^{vi}	2.177(7)	O(9) ⁱⁱ -Sb(2)-O(6) ^{vi}	82.8(3)	O(1) ^{vi} -Mn(3)-O(4) ^{xiv}	100.9(2)
Sb(2)-O(7)	2.233(6)	O(5) ^{vi} -Sb(2)-O(6) ^{vi}	74.2(3)	O(4) ^{vi} -Mn(3)-O(4) ^{xiv}	82.1(2)
Sb(2)-Sb(3) ^{vi}	3.246(1)	O(9) ⁱⁱ -Sb(2)-O(7)	73.2(3)	O(3)-Mn(3)-O(4) ^{xiv}	163.3(2)
Sb(3)-O(4)	1.987(7)	O(5) ^{vi} -Sb(2)-O(7)	79.8(2)	O(9) ⁱⁱ -Mn(3)-I(1) ^{xiv}	103.7(2)
Sb(3)-O(6)	1.995(7)	O(6) ^{vi} -Sb(2)-O(7)	143.7(3)	O(1) ^{vi} -Mn(3)-I(1) ^{xiv}	84.9(2)
Sb(3)-O(5)	2.056(6)	O(9) ⁱⁱ -Sb(2)-Sb(3) ^{vi}	82.0(2)	O(4) ^{vi} -Mn(3)-I(1) ^{xiv}	150.9(2)
Sb(3)-Sb(2) ^{vi}	3.246(1)	O(5) ^{vi} -Sb(2)-Sb(3) ^{vi}	37.8(2)	O(3)-Mn(3)-I(1) ^{xiv}	85.9(2)
Sb(4)-O(1)	1.977(6)	O(6) ^{vi} -Sb(2)-Sb(3) ^{vi}	36.9(2)	O(4) ^{xiv} -Mn(3)-I(1) ^{xiv}	78.0(2)
Sb(4)-O(9) ^{vii}	2.009(6)	O(7)-Sb(2)-Sb(3) ^{vi}	111.2(2)	O(9) ⁱⁱ -Mn(3)-Sb(4) ^{vi}	130.0(2)
Sb(4)-O(4)	2.211(8)	O(4)-Sb(3)-O(6)	89.7(3)	O(1) ^{vi} -Mn(3)-Sb(4) ^{vi}	35.9(2)

Sb(4)-O(7) ⁱ	2.233(7)	O(4)-Sb(3)-O(5)	100.1(3)	O(4) ^{vi} -Mn(3)-Sb(4) ^{vi}	42.7(2)
Sb(4)-Mn(3) ^{vi}	3.251(2)	O(6)-Sb(3)-O(5)	78.1(3)	O(3)-Mn(3)-Sb(4) ^{vi}	102.8(2)
Sb(5)-O(3)	1.973(6)	O(4)-Sb(3)-Sb(2) ^{vi}	91.2(2)	O(4) ^{xiv} -Mn(3)-Sb(4) ^{vi}	88.4(2)
Sb(5)-O(7) ^{viii}	1.985(7)	O(6)-Sb(3)-Sb(2) ^{vi}	41.0(2)	I(1) ^{xiv} -Mn(3)-Sb(4) ^{vi}	115.16(6)
Sb(5)-O(8) ⁱⁱ	2.000(6)	O(5)-Sb(3)-Sb(2) ^{vi}	37.8(2)	Sb(4)-O(1)-Mn(3) ^{vi}	105.2(3)
Mn(1)-O(6) ⁱⁱ	2.009(7)	O(1)-Sb(4)-O(9) ^{vii}	100.1(2)	Sb(4)-O(1)-Mn(2) ^x	124.8(3)
Mn(1)-O(2)	2.089(7)	O(1)-Sb(4)-O(4)	81.8(3)	Mn(3) ^{vi} -O(1)-Mn(2) ^x	100.2(3)
Mn(1)-O(3) ^{ix}	2.162(7)	O(9) ^{vii} -Sb(4)-O(4)	76.6(3)	Sb(4)-O(1)-Mn(2) ^{xv}	115.0(3)
Mn(1)-I(3) ^{ix}	3.002(2)	O(1)-Sb(4)-O(7) ⁱ	81.8(3)	Mn(3) ^{vi} -O(1)-Mn(2) ^{xv}	117.5(3)
Mn(2)-O(5) ⁱⁱ	2.115(6)	O(9) ^{vii} -Sb(4)-O(7) ⁱ	73.3(3)	Mn(2) ^x -O(1)-Mn(2) ^{xv}	93.9(3)
Mn(2)-O(1) ^x	2.177(6)	O(4)-Sb(4)-O(7) ⁱ	142.3(2)	Sb(1) ^{ix} -O(2)-Sb(1) ^{iv}	101.9(3)
Mn(2)-O(1) ^{xi}	2.184(7)	O(1)-Sb(4)-Mn(3) ^{vi}	38.9(2)	Sb(1) ^{ix} -O(2)-Mn(1)	113.8(3)
Mn(2)-O(3) ^{xiii}	2.199(8)	O(9) ^{vii} -Sb(4)-Mn(3) ^{vi}	83.9(2)	Sb(1) ^{iv} -O(2)-Mn(1)	123.3(4)
Mn(2)-I(1) ⁱⁱ	3.156(2)	O(4)-Sb(4)-Mn(3) ^{vi}	43.4(2)	Sb(5)-O(3)-Mn(1) ⁱⁱⁱ	112.6(3)
Mn(2)-Mn(2) ^{xiii}	3.188(3)	O(7) ⁱ -Sb(4)-Mn(3) ^{vi}	110.6(2)	Sb(5)-O(3)-Mn(2) ^{xvi}	107.3(3)
Mn(3)-O(9) ⁱⁱ	2.057(7)	O(3)-Sb(5)-O(7) ^{viii}	89.3(3)	Mn(1) ⁱⁱⁱ -O(3)-Mn(2) ^{xvi}	112.9(3)
Mn(3)-O(1) ^{vi}	2.114(7)	O(3)-Sb(5)-O(8) ⁱⁱ	91.3(3)	Sb(5)-O(3)-Mn(3)	119.1(3)
Mn(3)-O(4) ^{vi}	2.238(7)	O(7) ^{viii} -Sb(5)-O(8) ⁱⁱ	81.6(3)	Mn(1) ⁱⁱⁱ -O(3)-Mn(3)	108.3(3)
Mn(3)-O(3)	2.251(7)	O(6) ⁱⁱ -Mn(1)-O(2)	155.1(3)	Mn(2) ^{xvi} -O(3)-Mn(3)	95.4(3)
Mn(3)-O(4) ^{xiv}	2.490(7)	O(6) ⁱⁱ -Mn(1)-O(3) ^{ix}	89.7(3)	Sb(3)-O(4)-Sb(4)	127.9(3)
Mn(3)-I(1) ^{xiv}	3.044(2)	O(2)-Mn(1)-O(3) ^{ix}	114.6(3)	Sb(3)-O(4)-Mn(3) ^{vi}	114.1(3)
Mn(3)-Sb(4) ^{vi}	3.251(2)	O(6) ⁱⁱ -Mn(1)-I(2)	91.7(2)	Sb(4)-O(4)-Mn(3) ^{vi}	93.9(3)
O(1)-Mn(3) ^{vi}	2.114(7)	O(2)-Mn(1)-I(2)	92.5(2)	Sb(3)-O(4)-Mn(3) ⁱ	120.9(4)
O(1)-Mn(2) ^x	2.177(6)	O(3) ^{ix} -Mn(1)-I(2)	93.0(2)	Sb(4)-O(4)-Mn(3) ⁱ	95.5(2)
O(1)-Mn(2) ^{xv}	2.184(7)	O(6) ⁱⁱ -Mn(1)-I(3) ^{ix}	88.5(2)	Mn(3) ^{vi} -O(4)-Mn(3) ⁱ	97.9(2)
O(2)-Sb(1) ^{ix}	2.024(7)	O(2)-Mn(1)-I(3) ^{ix}	84.4(2)	Sb(2) ^{vi} -O(5)-Sb(3)	104.4(3)
O(2)-Sb(1) ^{iv}	2.078(7)	O(3) ^{ix} -Mn(1)-I(3) ^{ix}	94.3(2)	Sb(2) ^{vi} -O(5)-Mn(2) ⁱⁱ	116.1(3)
O(3)-Mn(1) ⁱⁱⁱ	2.162(7)	I(2)-Mn(1)-I(3) ^{ix}	172.76(6)	Sb(3)-O(5)-Mn(2) ⁱⁱ	129.0(3)
O(3)-Mn(2) ^{xvi}	2.199(7)	O(5) ⁱⁱ -Mn(2)-O(1) ^x	167.6(2)	Sb(3)-O(6)-Mn(1) ⁱⁱ	127.1(3)
O(4)-Mn(3) ^{vi}	2.238(7)	O(5) ⁱⁱ -Mn(2)-O(1) ^{xi}	94.5(2)	Sb(3)-O(6)-Sb(2) ^{vi}	102.1(3)
O(4)-Mn(3) ⁱ	2.490(7)	O(1) ^x -Mn(2)-O(1) ^{xi}	86.1(3)	Mn(1) ⁱⁱ -O(6)-Sb(2) ^{vi}	130.8(4)
O(5)-Sb(2) ^{vi}	2.052(6)	O(5) ⁱⁱ -Mn(2)-O(3) ^{xiii}	107.9(3)	Sb(5) ^{xvii} -O(7)-Sb(4) ^{xiv}	144.5(3)
O(5)-Mn(2) ⁱⁱ	2.115(6)	O(1) ^x -Mn(2)-O(3) ^{xiii}	81.8(3)	Sb(5) ^{xvii} -O(7)-Sb(2)	115.9(3)
O(6)-Mn(1) ⁱⁱ	2.009(7)	O(1) ^{xi} -Mn(2)-O(3) ^{xiii}	123.3(2)	Sb(4) ^{xiv} -O(7)-Sb(2)	98.6(3)
O(6)-Sb(2) ^{vi}	2.177(7)	O(5) ⁱⁱ -Mn(2)-I(1) ⁱⁱ	83.0(2)	Sb(1) ⁱⁱ -O(8)-Sb(5) ⁱⁱ	140.1(4)
O(7)-Sb(5) ^{xvii}	1.985(7)	O(1) ^x -Mn(2)-I(1) ⁱⁱ	84.9(2)	Sb(4) ^{vii} -O(9)-Sb(2) ⁱⁱ	114.7(3)
O(7)-Sb(4) ^{xiv}	2.233(7)	O(1) ^{xi} -Mn(2)-I(1) ⁱⁱ	81.0(2)	Sb(4) ^{vii} -O(9)-Mn(3) ⁱⁱ	118.1(3)
O(8)-Sb(1) ⁱⁱ	1.944(6)	O(3) ^{xiii} -Mn(2)-I(1) ⁱⁱ	151.0(2)	Sb(2) ⁱⁱ -O(9)-Mn(3) ⁱⁱ	122.7(3)
O(8)-Sb(5) ⁱⁱ	2.000(6)	O(5) ⁱⁱ -Mn(2)-Mn(2) ^{xiii}	136.1(2)		
O(9)-Sb(4) ^{vii}	2.009(6)	O(1) ^x -Mn(2)-Mn(2) ^{xiii}	43.1(2)		

i = x, y+1, z; ii = -x+1, -y+1, -z+1; iii = x, y, z-1; iv = -x+2, -y+1, -z+1; v = -x+2, -y+1, -z; vi = -x+1, -y+1, -z; vii = -x+1, -y+2, -z+1; viii = x+1, y, z; ix = x, y, z+1; x = -x, -y+1, -z+1; xi = x, y-1, z+1; xii = x-1, y, z+1; xiii = -x, -y, -z+2; xiv = x, y-1, z; xv = x, y+1, z-1; xvi = x+1, y, z-1; xvii = x-1, y, z.

Tabelle A.31: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.

Atom	Wyckoff	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	$2i$	0.2784(2)	0.4166(1)	0.9974(1)	0.0023(1)
Mn(2)	$2i$	0.4823(1)	0.2901(1)	0.2630(1)	0.0024(1)
Sb(1)	$2i$	0.0072(1)	0.1423(1)	0.2163(1)	0.0022(1)
Sb(2)	$2i$	0.1498(1)	0.7330(1)	0.0843(1)	0.0019(1)
Sb(3)	$2i$	0.0515(1)	0.5633(1)	0.3323(1)	0.0021(1)
I(1)	$2i$	0.4463(1)	0.5911(1)	0.3042(1)	0.0025(1)
I(2)	$2i$	0.5839(1)	0.0131(1)	0.1727(1)	0.0030(1)
I(3)	$2i$	0.1551(1)	0.1970(1)	0.5345(1)	0.0035(1)
O(1)	$2i$	0.9952(1)	0.5445(6)	0.1452(6)	0.0022(1)
O(2)	$2i$	0.387(1)	0.6296(6)	0.961(1)	0.0021(1)
O(3)	$2i$	0.1898(9)	0.31149(6)	0.2200(6)	0.0021(1)
O(4)	$2i$	0.055(1)	0.2417(6)	0.0272(6)	0.0022(1)
O(5)	$2i$	0.775(1)	0.2779(6)	0.3035(6)	0.0022(1)

Tabelle A.32: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn(1)	0.0023(1)	0.0022(1)	0.0021(1)	-0.0003(1)	-0.0002(1)	-0.0002(1)
Mn(2)	0.0017(1)	0.0031(1)	0.0026(1)	0.0000(1)	-0.0010(1)	-0.0001(1)
Sb(1)	0.0019(1)	0.0020(1)	0.0025(1)	0.0000(1)	-0.0007(1)	0.0003(1)
Sb(2)	0.0019(1)	0.0021(1)	0.0019(1)	0.0001(1)	-0.0006(1)	-0.0004(1)
Sb(3)	0.0019(1)	0.0027(1)	0.0016(1)	-0.0002(1)	-0.0003(1)	-0.0003(1)
I(1)	0.0024(1)	0.0028(1)	0.0023(1)	-0.0001(1)	-0.0006(1)	-0.0005(1)
I(2)	0.0031(1)	0.0024(1)	0.0037(1)	-0.0003(1)	-0.0012(1)	-0.0003(1)
I(3)	0.0036(1)	0.0038(1)	0.0024(1)	-0.0001(1)	-0.0006(1)	0.0005(1)
O(1)	0.0023(3)	0.0021(3)	0.0019(3)	-0.0003(2)	0-0.0005(2)	0.0003(2)
O(2)	0.0019(3)	0.0021(3)	0.0019(3)	0.0001(2)	-0.0002(2)	-0.0001(2)
O(3)	0.0011(3)	0.0027(3)	0.0022(3)	-0.0002(2)	-0.0004(2)	-0.0003(2)
O(4)	0.0021(3)	0.0025(3)	0.0021(3)	-0.0004(2)	-0.0010(2)	0.0005(2)
O(5)	0.0014(3)	0.0029(3)	0.0022(3)	0.0000(2)	-0.0005(2)	-0.0001(2)

Tabelle A.33: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.

Sb(1)-O(4)	2.013(5)	O(4)-Sb(1)-I(2)	83.7(2)	O(5)-Mn(2)-I(2)	86.7(2)
Sb(1)-O(5)	2.018(6)	O(5)-Sb(1)-I(2)	79.8(2)	O(3) ⁱⁱⁱ -Mn(2)-I(2)	96.2(2)
Sb(1)-O(3)	2.092(6)	O(3)-Sb(1)-I(2)	150.1(2)	O(2) ⁱ -Mn(2)-I(2)	85.2(2)
Sb(1)-Sb(3)	3.201(1)	Sb(3)-Sb(1)-I(2)	117.20(3)	O(5)-Mn(2)-I(3)	103.0(2)
Sb(1)-I(2)	3.233(1)	O(2)-Sb(2)-O(4) ⁱ	99.0(2)	O(3) ⁱⁱⁱ -Mn(2)-I(3)	78.4(2)
Sb(2)-O(2)	1.984(5)	O(2)-Sb(2)-O(1)	84.7(2)	O(2) ⁱ -Mn(2)-I(3)	158.7(2)
Sb(2)-O(4) ⁱ	2.019(6)	O(4) ⁱ -Sb(2)-O(1)	81.5(2)	I(2)-Mn(2)-I(3)	96.93(5)
Sb(2)-O(1)	2.038(6)	O(1)-Sb(3)-O(5)	95.4(2)	O(5)-Mn(2)-I(1)	90.2(2)
Sb(3)-O(1)	2.027(5)	O(1)-Sb(3)-O(3)	81.8(2)	O(3) ⁱⁱⁱ -Mn(2)-I(1)	86.7(2)
Sb(3)-O(5)	2.041(6)	O(5)-Sb(3)-O(3)	77.1(2)	O(2) ⁱ -Mn(2)-I(1)	84.7(2)
Sb(3)-O(3)	2.055(6)	O(1)-Sb(3)-Sb(1)	92.9(2)	I(2)-Mn(2)-I(1)	168.93(5)
I(1)-Mn(2)	2.991(2)	O(5)-Sb(3)-Sb(1)	37.7(2)	I(3)-Mn(2)-I(1)	94.12(5)
I(1)-Mn(1) ⁱ	3.077(2)	O(3)-Sb(3)-Sb(1)	39.9(2)	Sb(3)-O(1)-Sb(2)	123.3(3)
I(2)-Mn(2)	2.940(2)	Mn(2)-I(1)-Mn(1) ⁱ	74.33(5)	Sb(3)-O(1)-Mn(1)	103.2(2)
I(3)-Mn(2)	2.979(2)	Mn(2)-I(2)-Sb(1)	69.82(4)	Sb(2)-O(1)-Mn(1)	96.2(2)
Mn(1)-O(2)	2.149(6)	O(2)-Mn(1)-O(4)	157.8(2)	Sb(2)-O(2)-Mn(1)	106.3(3)
Mn(1)-O(4)	2.189(6)	O(2)-Mn(1)-O(3)	115.5(2)	Sb(2)-O(2)-Mn(2) ⁱ	119.3(3)
Mn(1)-O(3)	2.298(6)	O(4)-Mn(1)-O(3)	71.4(2)	Mn(1)-O(2)-Mn(2) ⁱ	112.9(3)
Mn(1)-O(2) ⁱⁱ	2.361(6)	O(2)-Mn(1)-O(2) ⁱⁱ	83.9(2)	Sb(2)-O(2)-Mn(1) ⁱⁱ	121.1(3)
Mn(1)-O(1)	2.397(6)	O(4)-Mn(1)-O(2) ⁱⁱ	118.1(2)	Mn(1)-O(2)-Mn(1) ⁱⁱ	96.1(2)
Mn(1)-I(1) ⁱ	3.077(2)	O(3)-Mn(1)-O(2) ⁱⁱ	73.7(2)	Mn(2) ⁱ -O(2)-Mn(1) ⁱⁱ	99.1(2)
Mn(2)-O(5)	2.067(6)	O(2)-Mn(1)-O(1)	72.9(2)	Sb(3)-O(3)-Mn(2) ^{iv}	119.2(3)
Mn(2)-O(3) ⁱⁱⁱ	2.079(6)	O(4)-Mn(1)-O(1)	91.5(2)	Sb(3)-O(3)-Sb(1)	101.1(2)
Mn(2)-O(2) ⁱ	2.250(6)	O(3)-Mn(1)-O(1)	69.3(2)	Mn(2) ^{iv} -O(3)-Sb(1)	121.0(3)
O(2)-Mn(2) ⁱ	2.250(6)	O(2) ⁱⁱ -Mn(1)-O(1)	120.9(2)	Sb(3)-O(3)-Mn(1)	105.8(2)
O(2)-Mn(1) ⁱⁱ	2.361(6)	O(2)-Mn(1)-I(1) ⁱ	84.3(2)	Mn(2) ^{iv} -O(3)-Mn(1)	106.5(2)
O(3)-Mn(2) ^{iv}	2.079(6)	O(4)-Mn(1)-I(1) ⁱ	100.1(2)	Sb(1)-O(3)-Mn(1)	101.1(2)
O(4)-Sb(2) ⁱ	2.019(6)	O(3)-Mn(1)-I(1) ⁱ	148.1(2)	Sb(1)-O(4)-Sb(2) ⁱ	129.9(3)
O(4)-Sb(1)-O(5)	92.7(2)	O(2) ⁱⁱ -Mn(1)-I(1) ⁱ	84.7(1)	Sb(1)-O(4)-Mn(1)	107.6(3)
O(4)-Sb(1)-O(3)	79.2(2)	O(1)-Mn(1)-I(1) ⁱ	142.5(1)	Sb(2) ⁱ -O(4)-Mn(1)	115.1(3)
O(5)-Sb(1)-O(3)	76.8(2)	O(5)-Mn(2)-O(3) ⁱⁱⁱ	176.7(2)	Sb(1)-O(5)-Sb(3)	104.1(3)
O(4)-Sb(1)-Sb(3)	89.5(2)	O(5)-Mn(2)-O(2) ⁱ	98.3(2)	Sb(1)-O(5)-Mn(2)	120.2(3)
O(5)-Sb(1)-Sb(3)	38.2(2)	O(3) ⁱⁱⁱ -Mn(2)-O(2) ⁱ	80.3(2)	Sb(3)-O(5)-Mn(2)	127.7(3)
O(3)-Sb(1)-Sb(3)	39.01(2)				

i = -x, -y+1, -z; ii = -x+1, -y+1, -z; iii = x-1, y, z; iv = x+1, y, z.

Tabelle A.34: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Mn₃Sb₂O₄I₄.

Atom	Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>y</i>	<i>U</i> _{eq}
Mn(1)	4 <i>a</i>	0.5000	0.0000	0.50000	0.0032(1)
Mn(2)	8 <i>e</i>	0.2500	0.0113(1)	0.2500	0.0034(1)
Sb(1)	8 <i>f</i>	0.0000	0.0997(1)	0.4444(1)	0.0023(1)
I(1)	8 <i>f</i>	0.5000	0.1673(1)	0.3747(1)	0.0031(1)
I(2)	8 <i>f</i>	0.5000	0.1338(1)	0.6585(1)	0.0030(1)
O(1)	8 <i>d</i>	0.1912(6)	0.0000	0.5000	0.0025(1)
O(2)	8 <i>f</i>	0.0000	0.0368(3)	0.3278(2)	0.0025(1)

Tabelle A.35: Anisotrope Auslenkungsparameter für Mn₃Sb₂O₄I₄.

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Mn(1)	0.0016(1)	0.0049(1)	0.0032(1)	0	0	0.0007(1)
Mn(2)	0.0021(1)	0.0055(1)	0.0027(1)	0	0.0005(1)	0
Sb(1)	0.0022(1)	0.0025(1)	0.0021(1)	0	0	0.0000(1)
I(1)	0.0034(1)	0.0029(1)	0.0029(1)	0	0	0.0003(1)
I(2)	0.0032(1)	0.0029(1)	0.0028(1)	0	0	0.0001(1)
O(1)	0.0013(2)	0.0037(2)	0.0025(2)	0	0	0.0007(1)
O(2)	0.0021(2)	0.0036(2)	0.0019(2)	0	0	0.0001(1)

Tabelle A.36: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für Mn₃Sb₂O₄I₄.

Sb(1)-O(2)	1.958(3)	O(2)-Sb(1)-O(1) ⁱ	94.36(8)	I(1) ⁱⁱⁱ -Mn(1)-I(2) ⁱⁱⁱ	92.13(2)
Sb(1)-O(1) ⁱ	2.036(2)	O(2)-Sb(1)-O(1)	94.36(8)	O(1) ⁱⁱⁱ -Mn(1)-I(2)	90.0
Sb(1)-O(1)	2.036(2)	O(1) ⁱ -Sb(1)-O(1)	76.2(2)	O(1)-Mn(1)-I(2)	90.0
Sb(1)-Sb(1) ⁱ	3.2033(8)	O(2)-Sb(1)-Sb(1) ⁱ	95.5(1)	I(1)-Mn(1)-I(2)	92.13(2)
I(1)-Mn(1)	2.9691(5)	O(1) ⁱ -Sb(1)-Sb(1) ⁱ	38.11(8)	I(1) ⁱⁱⁱ -Mn(1)-I(2)	87.88(2)
I(2)-Mn(2) ⁱⁱ	2.9240(8)	O(1)-Sb(1)-Sb(1) ⁱ	38.11(8)	I(2) ⁱⁱⁱ -Mn(1)-I(2)	180.0
I(2)-Mn(2) ⁱⁱⁱ	2.9240(8)	Mn(2) ⁱⁱ -I(2)-Mn(2) ⁱⁱⁱ	68.36(2)	O(2)-Mn(2)-O(2) ^{iv}	160.4(2)
I(2)-Mn(1)	3.0116(6)	Mn(2) ⁱⁱ -I(2)-Mn(1)	87.84(2)	O(2)-Mn(2)-I(2) ^v	86.33(9)
Mn(1)-O(1) ⁱⁱⁱ	2.029(4)	Mn(2) ⁱⁱⁱ -I(2)-Mn(1)	87.84(2)	O(2) ^{iv} -Mn(2)-I(2) ^v	107.16(9)
Mn(1)-O(1)	2.029(4)	O(1) ⁱⁱⁱ -Mn(1)-O(1)	180.0	O(2)-Mn(2)-I(2) ⁱⁱⁱ	107.16(9)
Mn(1)-I(1) ⁱⁱⁱ	2.9691(5)	O(1) ⁱⁱⁱ -Mn(1)-I(1)	90.0	O(2) ^{iv} -Mn(2)-I(2) ⁱⁱⁱ	86.33(9)
Mn(1)-I(2) ⁱⁱⁱ	3.0116(6)	O(1)-Mn(1)-I(1)	90.0	I(2) ^v -Mn(2)-I(2) ⁱⁱⁱ	94.45(3)
Mn(2)-O(2)	2.049(2)	O(1) ⁱⁱⁱ -Mn(1)-I(1) ⁱⁱⁱ	90.0	Mn(1)-O(1)-Sb(1) ⁱ	128.11(8)
Mn(2)-O(2) ^{iv}	2.049(2)	O(1)-Mn(1)-I(1) ⁱⁱⁱ	90.0	Mn(1)-O(1)-Sb(1)	128.11(8)
Mn(2)-I(2) ^v	2.9240(8)	I(1)-Mn(1)-I(1) ⁱⁱⁱ	180.0	Sb(1) ⁱ -O(1)-Sb(1)	103.8(2)
Mn(2)-I(2) ⁱⁱⁱ	2.9239(8)	O(1) ⁱⁱⁱ -Mn(1)-I(2) ⁱⁱⁱ	90.0	Sb(1)-O(2)-Mn(2) ^{vi}	126.12(8)
O(1)-Sb(1) ⁱ	2.036(2)	O(1)-Mn(1)-I(2) ⁱⁱⁱ	90.0	Sb(1)-O(2)-Mn(2)	126.12(8)
O(2)-Mn(2) ^{vi}	2.049(2)	I(1)-Mn(1)-I(2) ⁱⁱⁱ	87.88(2)	Mn(2) ^{vi} -O(2)-Mn(2)	106.6(1)

i = -x, -y, -z+1; ii = -x+0.5, -y, z+0.5; iii = -x+1, -y, -z+1; iv = x+0.5, y, -z+0.5; v = -x+0.5, -y, z-0.5; vi = x-0.5, y, -z+0.5

Tabelle A.37: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für Mn₇Sb₁₀O₁₈Br₈.

Atom	Wyckoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>y</i>	<i>U</i> _{eq}
Mn(1)	2 <i>i</i>	0.1434(1)	0.2635(1)	0.7996(1)	0.0013(1)
Mn(2)	2 <i>i</i>	0.4904(1)	0.3476(1)	0.1259(1)	0.0016(1)
Mn(3)	2 <i>i</i>	0.8434(1)	0.4622(1)	0.6031(1)	0.0013(1)
Mn(4)	1 <i>f</i>	0.5000	0.0000	0.0000	0.0019(1)
Sb(1)	2 <i>i</i>	0.8367(1)	0.0853(1)	0.4756(1)	0.0013(1)
Sb(2)	2 <i>i</i>	0.8295(1)	0.1435(1)	0.8624(1)	0.0012(1)
Sb(3)	2 <i>i</i>	0.5137(1)	0.3249(1)	0.7735(1)	0.0012(1)
Sb(4)	2 <i>i</i>	0.1754(1)	0.5654(1)	0.0342(1)	0.0012(1)
Sb(5)	2 <i>i</i>	0.1852(1)	0.2157(1)	0.6509(1)	0.0011(1)
Br(1)	2 <i>i</i>	0.8550(1)	0.4415(1)	0.3143(1)	0.0019(1)
Br(2)	2 <i>i</i>	0.4753(1)	0.3645(1)	0.3933(1)	0.0019(1)
Br(3)	2 <i>i</i>	0.2137(1)	0.2135(1)	0.0105(1)	0.0017(1)
Br(4)	2 <i>i</i>	0.4357(1)	0.0610(1)	0.2861(1)	0.0022(1)
O(1)	2 <i>i</i>	0.2421(4)	0.4363(4)	0.2002(3)	0.0011(1)
O(2)	2 <i>i</i>	0.9376(4)	0.9212(4)	0.6108(3)	0.0019(1)
O(3)	2 <i>i</i>	0.0958(4)	0.3427(4)	0.4999(3)	0.0011(1)
O(4)	2 <i>i</i>	0.4293(4)	0.4565(4)	0.9220(3)	0.0012(1)
O(5)	2 <i>i</i>	0.7458(4)	0.2965(4)	0.7094(3)	0.0013(1)
O(6)	2 <i>i</i>	0.4101(4)	0.8402(4)	0.0807(4)	0.0016(1)
O(7)	2 <i>i</i>	0.9734(4)	0.2801(4)	0.7994(4)	0.0014(1)
O(8)	2 <i>i</i>	0.1302(4)	0.0493(4)	0.6478(3)	0.0019(1)
O(9)	2 <i>i</i>	0.7293(4)	0.2797(4)	0.0129(3)	0.0013(1)

Tabelle A.38: Anisotrope Auslenkungsparameter für Mn₇Sb₁₀O₁₈Br₈.

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₁₂	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Mn(1)	0.0014(1)	0.0011(1)	0.0013(1)	-0.0006(1)	-0.0002(1)	-0.0002(1)
Mn(2)	0.0010(1)	0.0019(1)	0.0014(1)	-0.0004(1)	-0.0001(1)	-0.0001(1)
Mn(3)	0.0014(1)	0.0011(1)	0.0013(1)	-0.0007(1)	0.0001(1)	-0.0003(1)
Mn(4)	0.0016(1)	0.0012(1)	0.0027(1)	-0.0009(1)	-0.0002(1)	0.0000(1)
Sb(1)	0.0013(1)	0.0010(1)	0.0014(1)	-0.0003(1)	-0.0003(1)	-0.0003(1)
Sb(2)	0.0012(1)	0.0009(1)	0.0012(1)	-0.0003(1)	-0.0001(1)	-0.0002(1)
Sb(3)	0.0011(1)	0.0013(1)	0.0012(1)	-0.0005(1)	-0.0002(1)	-0.0004(1)
Sb(4)	0.0013(1)	0.0012(1)	0.0011(1)	-0.0006(1)	-0.0005(1)	0.0000(1)
Sb(5)	0.0008(1)	0.0018(1)	0.0011(1)	-0.0004(1)	-0.0002(1)	-0.0001(1)
Br(1)	0.0015(1)	0.0021(1)	0.0019(1)	-0.0004(1)	-0.0006(1)	-0.0005(1)
Br(2)	0.0018(1)	0.0026(1)	0.0014(1)	-0.0010(1)	-0.0006(1)	0.0000(1)
Br(3)	0.0016(1)	0.0016(1)	0.0019(1)	-0.0004(1)	-0.0006(1)	-0.0003(1)
Br(4)	0.0019(1)	0.0021(1)	0.0024(1)	-0.0002(1)	-0.0008(1)	-0.0006(1)
O(1)	0.0011(2)	0.0014(2)	0.0007(2)	-0.0007(2)	0.0000(2)	0.0002(2)
O(2)	0.0022(2)	0.0023(2)	0.0013(2)	-0.0015(2)	0.0002(2)	-0.0006(2)
O(3)	0.0014(2)	0.0011(2)	0.0009(2)	-0.0008(2)	-0.0001(2)	0.0001(2)
O(4)	0.0008(2)	0.0013(2)	0.0012(2)	-0.0004(2)	0.0002(2)	-0.0005(2)
O(5)	0.0008(2)	0.0012(2)	0.0014(2)	-0.0003(2)	0.0005(2)	-0.0007(2)
O(6)	0.0012(2)	0.0012(2)	0.0024(2)	-0.0009(2)	-0.0006(2)	0.0005(2)
O(7)	0.0014(2)	0.0016(2)	0.0011(2)	-0.0008(2)	0.0003(2)	-0.0005(2)
O(8)	0.0016(2)	0.0016(2)	0.0012(2)	-0.0011(2)	-0.0004(2)	0.0005(2)
O(9)	0.0009(2)	0.0015(2)	0.0013(2)	-0.0007(2)	-0.0001(2)	-0.0002(2)

Tabelle A.39: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für Mn₇Sb₁₀O₁₈Br₈.

Mn(1)-O(2) ⁱ	2.170(4)	O(1)-Mn(1)-Br(1)	93.9(1)	O(9)-Sb(2)-O(7) ^v	73.8(1)
Mn(1)-O(1)	2.172(4)	O(3)-Mn(1)-Br(1)	85.8(1)	O(5) ^v -Sb(2)-O(7) ^v	79.2(1)
Mn(1)-O(3)	2.187(3)	O(2) ⁱ -Mn(1)-Br(4)	85.8(1)	O(6) ^{iv} -Sb(2)-O(7) ^v	141.6(1)
Mn(1)-Br(1)	2.638(2)	O(1)-Mn(1)-Br(4)	90.2(1)	O(9)-Sb(2)-Sb(3)	85.2(1)
Mn(1)-Br(4)	2.738(2)	O(3)-Mn(1)-Br(4)	96.3(1)	O(5) ^v -Sb(2)-Sb(3)	37.1(1)
Mn(1)-Br(3)	2.862(1)	Br(1)-Mn(1)-Br(4)	175.6(4)	O(6) ^{iv} -Sb(2)-Sb(3)	37.05(9)
Mn(2)-O(9)	2.073(3)	O(2) ⁱ -Mn(1)-Br(3)	90.8(1)	O(7) ^v -Sb(2)-Sb(3)	110.4(1)
Mn(2)-O(1)	2.117(4)	O(1)-Mn(1)-Br(3)	86.69(9)	O(4)-Sb(3)-O(6) ^{iv}	87.2(1)
Mn(2)-O(4)	2.250(4)	O(3)-Mn(1)-Br(3)	168.8(1)	O(4)-Sb(3)-O(5) ^v	99.1(1)
Mn(2)-O(4) ⁱⁱ	2.300(4)	Br(1)-Mn(1)-Br(3)	91.77(5)	O(6) ^{iv} -Sb(3)-O(5) ^v	77.1(1)
Mn(2)-Br(2)	2.704(1)	Br(4)-Mn(1)-Br(3)	86.92(5)	O(4)-Sb(3)-Sb(2)	91.2(1)
Mn(3)-O(5)	2.109(4)	O(9)-Mn(2)-O(1)	168.6(1)	O(6) ^{iv} -Sb(3)-Sb(2)	40.3(1)
Mn(3)-O(3) ⁱⁱⁱ	2.171(4)	O(9)-Mn(2)-O(4)	92.7(1)	O(5) ^v -Sb(3)-Sb(2)	36.96(9)
Mn(3)-O(1) ⁱⁱⁱ	2.184(3)	O(1)-Mn(2)-O(4)	76.0(1)	O(1)-Sb(4)-O(9) ⁱⁱ	102.9(2)
Mn(3)-O(3)	2.210(4)	O(9)-Mn(2)-O(4) ⁱⁱ	71.8(1)	O(1)-Sb(4)-O(4)	79.3(1)
Mn(3)-Br(2) ⁱⁱⁱ	2.900(2)	O(1)-Mn(2)-O(4) ⁱⁱ	105.6(1)	O(9) ⁱⁱ -Sb(4)-O(4)	74.7(1)
Mn(3)-Br(1)	2.946(1)	O(4)-Mn(2)-O(4) ⁱⁱ	81.7(1)	O(1)-Sb(4)-O(7) ⁱⁱⁱ	81.8(1)
Mn(4)-O(6)	1.995(4)	O(9)-Mn(2)-Br(2)	102.9(1)	O(9) ⁱⁱ -Sb(4)-O(7) ⁱⁱⁱ	72.8(1)
Mn(4)-O(6) ^{iv}	1.995(4)	O(1)-Mn(2)-Br(2)	87.2(1)	O(4)-Sb(4)-O(7) ⁱⁱⁱ	137.3(1)
Mn(4)-Br(3) ^{iv}	2.739(1)	O(4)-Mn(2)-Br(2)	149.88(9)	O(3)-Sb(5)-O(8)	93.6(2)
Mn(4)-Br(3)	2.739(1)	O(4) ⁱⁱ -Mn(2)-Br(2)	79.03(9)	O(3)-Sb(5)-O(7)	89.4(1)
Mn(4)-Br(4) ^{iv}	2.8901(9)	O(5)-Mn(3)-O(3) ⁱⁱⁱ	170.6(1)	O(8)-Sb(5)-O(7)	84.9(2)
Mn(4)-Br(4)	2.8901(9)	O(5)-Mn(3)-O(1) ⁱⁱⁱ	94.0(1)	Sb(4)-O(1)-Mn(2)	107.6(1)
Sb(1)-O(8) ⁱ	1.935(4)	O(3) ⁱⁱⁱ -Mn(3)-O(1) ⁱⁱⁱ	82.6(1)	Sb(4)-O(1)-Mn(1)	114.9(2)
Sb(1)-O(2)	2.027(4)	O(5)-Mn(3)-O(3)	104.9(1)	Mn(2)-O(1)-Mn(1)	111.1(2)
Sb(1)-O(2) ⁱ	2.034(4)	O(3) ⁱⁱⁱ -Mn(3)-O(3)	84.3(1)	Sb(4)-O(1)-Mn(3) ⁱⁱⁱ	116.3(2)
Sb(1)-Sb(1) ⁱ	3.148(1)	O(1) ⁱⁱⁱ -Mn(3)-O(3)	121.4(1)	Mn(2)-O(1)-Mn(3) ⁱⁱⁱ	110.1(2)
Sb(2)-O(9)	1.996(3)	O(5)-Mn(3)-Br(2) ⁱⁱⁱ	82.3(1)	Mn(1)-O(1)-Mn(3) ⁱⁱⁱ	96.7(1)
Sb(2)-O(5) ^v	2.036(3)	O(3) ⁱⁱⁱ -Mn(3)-Br(2) ⁱⁱⁱ	88.4(1)	Sb(1)-O(2)-Sb(1) ⁱ	101.6(2)
Sb(2)-O(6) ^{iv}	2.160(4)	O(1) ⁱⁱⁱ -Mn(3)-Br(2) ⁱⁱⁱ	81.2(1)	Sb(1)-O(2)-Mn(1) ⁱ	118.8(2)
Sb(2)-O(7) ^v	2.194(4)	O(3)-Mn(3)-Br(2) ⁱⁱⁱ	154.84(9)	Sb(1) ⁱ -O(2)-Mn(1) ⁱ	127.5(2)
Sb(2)-Sb(3)	3.256(1)	O(5)-Mn(3)-Br(1)	94.0(1)	Sb(5)-O(3)-Mn(3) ⁱⁱⁱ	117.8(2)
Sb(3)-O(4)	1.969(3)	O(3) ⁱⁱⁱ -Mn(3)-Br(1)	85.72(9)	Sb(5)-O(3)-Mn(1)	122.0(2)
Sb(3)-O(6) ^{iv}	2.010(4)	O(1) ⁱⁱⁱ -Mn(3)-Br(1)	155.8(1)	Mn(3) ⁱⁱⁱ -O(3)-Mn(1)	96.6(1)
Sb(3)-O(5) ^v	2.044(3)	O(3)-Mn(3)-Br(1)	78.2(1)	Sb(5)-O(3)-Mn(3)	109.0(1)
Sb(4)-O(1)	1.988(3)	Br(2) ⁱⁱⁱ -Mn(3)-Br(1)	77.29(5)	Mn(3) ⁱⁱⁱ -O(3)-Mn(3)	95.7(1)
Sb(4)-O(9) ⁱⁱ	2.014(4)	O(6)-Mn(4)-O(6) ^{iv}	180.0(2)	Mn(1)-O(3)-Mn(3)	112.3(2)
Sb(4)-O(4)	2.218(3)	O(6)-Mn(4)-Br(3) ^{iv}	87.2(1)	Sb(3)-O(4)-Sb(4)	124.0(2)
Sb(4)-O(7) ⁱⁱⁱ	2.225(3)	O(6) ^{iv} -Mn(4)-Br(3) ^{iv}	92.8(1)	Sb(3)-O(4)-Mn(2)	114.5(2)
Sb(5)-O(3)	1.963(3)	O(6)-Mn(4)-Br(3)	92.8(1)	Sb(4)-O(4)-Mn(2)	95.7(1)
Sb(5)-O(8)	1.987(4)	O(6) ^{iv} -Mn(4)-Br(3)	87.2(1)	Sb(3)-O(4)-Mn(2) ⁱⁱ	120.1(2)
Sb(5)-O(7)	1.988(3)	Br(3) ^{iv} -Mn(4)-Br(3)	180.00(4)	Sb(4)-O(4)-Mn(2) ⁱⁱ	99.0(1)
O(1)-Mn(3) ⁱⁱⁱ	2.184(3)	O(6)-Mn(4)-Br(4) ^{iv}	87.6(1)	Mn(2)-O(4)-Mn(2) ⁱⁱ	98.3(1)
O(2)-Sb(1) ⁱ	2.034(4)	O(6) ^{iv} -Mn(4)-Br(4) ^{iv}	92.5(1)	Sb(2) ^{vi} -O(5)-Sb(3) ^{vi}	105.9(2)

O(2)-Mn(1) ⁱ	2.170(4)	Br(3) ^{iv} -Mn(4)-Br(4) ^{iv}	86.35(4)	Sb(2) ^{vi} -O(5)-Mn(3)	119.0(2)
O(3)-Mn(3) ⁱⁱⁱ	2.171(4)	Br(3)-Mn(4)-Br(4) ^{iv}	93.65(4)	Sb(3) ^{vi} -O(5)-Mn(3)	125.5(2)
O(4)-Mn(2) ⁱⁱ	2.300(4)	O(6)-Mn(4)-Br(4)	92.5(1)	Mn(4)-O(6)-Sb(3) ^{iv}	120.4(2)
O(5)-Sb(2) ^{vi}	2.036(3)	O(6) ^{iv} -Mn(4)-Br(4)	87.6(1)	Mn(4)-O(6)-Sb(2) ^{iv}	128.6(2)
O(5)-Sb(3) ^{vi}	2.044(3)	Br(3) ^{iv} -Mn(4)-Br(4)	93.65(4)	Sb(3) ^{iv} -O(6)-Sb(2) ^{iv}	102.6(2)
O(6)-Sb(3) ^{iv}	2.010(4)	Br(3)-Mn(4)-Br(4)	86.35(4)	Sb(5)-O(7)-Sb(2) ^{vi}	118.0(2)
O(6)-Sb(2) ^{iv}	2.160(4)	Br(4) ^{iv} -Mn(4)-Br(4)	180.00(3)	Sb(5)-O(7)-Sb(4) ⁱⁱⁱ	142.2(2)
O(7)-Sb(2) ^{vi}	2.194(4)	O(8) ⁱ -Sb(1)-O(2)	93.0(2)	Sb(2) ^{vi} -O(7)-Sb(4) ⁱⁱⁱ	98.9(1)
O(7)-Sb(4) ⁱⁱⁱ	2.225(3)	O(8) ⁱ -Sb(1)-O(2) ⁱ	94.0(2)	Sb(1) ⁱ -O(8)-Sb(5)	143.4(2)
O(8)-Sb(1) ⁱ	1.935(4)	O(2)-Sb(1)-O(2) ⁱ	78.4(2)	Sb(2)-O(9)-Sb(4) ⁱⁱ	113.8(2)
O(9)-Sb(4) ⁱⁱ	2.014(4)	O(8) ⁱ -Sb(1)-Sb(1) ⁱ	94.5(1)	Sb(2)-O(9)-Mn(2)	122.0(2)
Br(2)-Mn(3) ⁱⁱⁱ	2.900(2)	O(2)-Sb(1)-Sb(1) ⁱ	39.3(1)	Sb(4) ⁱⁱ -O(9)-Mn(2)	114.4(2)
O(2) ⁱ -Mn(1)-O(1)	175.5(1)	O(2) ⁱ -Sb(1)-Sb(1) ⁱ	39.1(1)	Mn(1)-Br(1)-Mn(3)	81.47(5)
O(2) ⁱ -Mn(1)-O(3)	100.2(1)	O(9)-Sb(2)-O(5) ^v	95.2(1)	Mn(2)-Br(2)-Mn(3) ⁱⁱⁱ	77.88(5)
O(1)-Mn(1)-O(3)	82.6(1)	O(9)-Sb(2)-O(6) ^{iv}	81.7(1)	Mn(4)-Br(3)-Mn(1)	93.60(5)
O(2) ⁱ -Mn(1)-Br(1)	89.9(1)	O(5) ^v -Sb(2)-O(6) ^{iv}	74.0(1)	Mn(1)-Br(4)-Mn(4)	93.00(5)

i = -x, -y, 1-z; ii = 1-x, 1-y, -z; iii = -x, 1-y, 1-z; iv = 1-x, -y, -z; v = x+1, y, z-1; vi = x-1, y, z+1.

Tabelle A.40: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für MnBi₉O₁₂Cl₅.

Atom	Wyckoff	x	y	y	U _{eq}
Mn(1)	2e	0.1309(6)	0.7500	0.2614(1)	0.0017(1)
Bi(1)	4f	0.5581(1)	0.3804(1)	0.1161(1)	0.0016(1)
Bi(2)	4f	0.2643(1)	0.4047(1)	0.5287(1)	0.0016(1)
Bi(3)	2e	0.1315(1)	0.2500	0.2628(1)	0.0016(1)
Bi(4)	4f	0.5649(1)	0.6266(1)	0.1299(1)	0.0018(1)
Bi(5)	4f	0.1456(1)	0.5116(1)	0.2911(1)	0.0021(1)
Cl(1)	4f	0.6815(1)	0.3681(2)	0.3631(1)	0.0023(1)
Cl(2)	2e	0.993(1)	0.2500	0.9871(1)	0.0028(1)
Cl(3)	2a	0.0000	0.5000	0.0000	0.0026(1)
Cl(4)	2e	0.7937(1)	0.2500	0.5874(2)	0.0024(1)
O(1)	2e	0.595(3)	0.2500	0.5874(2)	0.0024(1)
O(2)	4f	0.102(2)	0.6252(4)	0.2016(4)	0.0016(1)
O(3)	4f	0.092(2)	0.3668(4)	0.1834(4)	0.0018(1)
O(4)	2e	0.600(3)	0.7500	0.2004(6)	0.0019(2)
O(5)	4f	0.7748(1)	0.4721(4)	0.5508(4)	0.0021(2)
O(6)	4f	0.593(2)	0.4977(4)	0.1847(4)	0.0016(1)
O(7)	4f	0.3336(1)	0.4177(5)	0.6634(4)	0.0023(2)

Tabelle A.41: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Mn(1)	0.0019(1)	0.0013(!)	0.0019(1)	0	0.0001(1)	0
Bi(1)	0.0018(1)	0.0012(1)	0.0016(1)	0.0000(1)	0.0001(1)	0.0000(1)
Bi(2)	0.0018(1)	0.0012(1)	0.0019(1)	0.0000(1)	0.0001(1)	-0.0001(1)
Bi(3)	0.0018(1)	0.0012(1)	0.0018(1)	0	0.0001(1)	0
Bi(4)	0.0020(1)	0.0014(1)	0.0019(1)	0.0000(1)	0.0001(1)	0.0001(1)
Bi(5)	0.0028(1)	0.0012(1)	0.0022(1)	0.0000(1)	0.0002(1)	0.0002(1)
Cl(1)	0.0026(1)	0.0020(1)	0.0023(1)	-0.0001(1)	0.0002(1)	-0.0005(1)
Cl(2)	0.0034(2)	0.0020(2)	0.0030(2)	0	0.0002(2)	0
Cl(3)	0.0032(2)	0.0020(2)	0.0025(2)	0.0001(1)	0.0002(1)	0.0003(1)
Cl(4)	0.0032(2)	0.0020(2)	0.0021(2)	0	0.0001(1)	0
O(1)	0.0012(5)	0.0007(4)	0.0031(5)	0	0.0000(4)	0
O(2)	0.0018(4)	0.0013(3)	0.0016(3)	0.0000(2)	-0.0002(2)	0.0002(2)
O(3)	0.0018(4)	0.0014(3)	0.0023(3)	0.0000(3)	0.0002(3)	0.0001(3)
O(4)	0.0016(5)	0.0015(4)	0.0025(5)	0	-0.0001(4)	0
O(5)	0.0028(4)	0.0018(3)	0.0016(3)	0.0002(3)	0.0001(3)	0.0003(3)
O(6)	0.0020(4)	0.0012(3)	0.0015(3)	-0.0001(2)	0.0000(3)	-0.0004(2)
O(7)	0.0027(4)	0.0025(4)	0.0016(3)	0.0000(3)	-0.0002(3)	0.0000(3)

Tabelle A.42: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für MnBi₉O₁₂Cl₅.

Bi(1)-O(6)	2.155(6)	O(3) ⁱⁱⁱ -Bi(3)-O(3)	111.4(3)	O(4)-Mn(1)-O(2)	78.8(2)
Bi(1)-O(3)	2.229(7)	O(3) ⁱⁱⁱ -Bi(3)-O(1) ^{iv}	72.6(2)	O(4) ^{iv} -Mn(1)-O(2)	78.9(2)
Bi(1)-O(3) ⁱ	2.233(7)	O(3)-Bi(3)-O(1) ^{iv}	72.6(2)	O(4)-Mn(1)-O(2) ^{viii}	78.8(2)
Bi(1)-O(1)	2.357(5)	O(3) ⁱⁱⁱ -Bi(3)-O(1)	72.9(2)	O(4) ^{iv} -Mn(1)-O(2) ^{viii}	78.9(2)
Bi(1)-Bi(3)	3.6710(5)	O(3)-Bi(3)-O(1)	72.9(2)	O(2)-Mn(1)-O(2) ^{viii}	128.6(3)
Bi(1)-Bi(3) ⁱ	3.6786(5)	O(1) ^{iv} -Bi(3)-O(1)	116.6(4)	O(4)-Mn(1)-Cl(4) ^{vii}	116.4(3)
Bi(2)-O(7)	2.154(7)	O(3) ⁱⁱⁱ -Bi(3)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	34.7(2)	O(4) ^{iv} -Mn(1)-Cl(4) ^{vii}	116.6(3)
Bi(2)-O(5) ⁱ	2.246(8)	O(3)-Bi(3)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	96.2(2)	O(2)-Mn(1)-Cl(4) ^{vii}	115.7(2)
Bi(2)-O(5)	2.247(8)	O(1) ^{iv} -Bi(3)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	96.6(2)	O(2) ^{viii} -Mn(1)-Cl(4) ^{vii}	115.7(2)
Bi(2)-O(5) ⁱⁱ	2.327(7)	O(1)-Bi(3)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	38.4(1)	O(4)-Mn(1)-Bi(4) ^{viii}	39.5(1)
Bi(3)-O(3) ⁱⁱⁱ	2.240(6)	O(3) ⁱⁱⁱ -Bi(3)-Bi(1)	96.2(2)	O(4) ^{iv} -Mn(1)-Bi(4) ^{viii}	103.4(2)
Bi(3)-O(3)	2.240(6)	O(3)-Bi(3)-Bi(1)	34.7(2)	O(2)-Mn(1)-Bi(4) ^{viii}	104.3(2)
Bi(3)-O(1) ^{iv}	2.29(1)	O(1) ^{iv} -Bi(3)-Bi(1)	96.6(2)	O(2) ^{viii} -Mn(1)-Bi(4) ^{viii}	39.5(2)
Bi(3)-O(1)	2.29(1)	O(1)-Bi(3)-Bi(1)	38.4(1)	Cl(4) ^{vii} -Mn(1)-Bi(4) ^{viii}	127.15(9)
Bi(3)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	3.6710(5)	Bi(1) ⁱⁱⁱ -Bi(3)-Bi(1)	68.53(1)	O(4)-Mn(1)-Bi(4)	39.5(1)
Bi(3)-Bi(1) ^v	3.6786(5)	O(3) ⁱⁱⁱ -Bi(3)-Bi(1) ^v	34.6(2)	O(4) ^{iv} -Mn(1)-Bi(4)	103.4(2)
Bi(3)-Bi(1) ^{iv}	3.6786(5)	O(3)-Bi(3)-Bi(1) ^v	96.0(2)	O(2)-Mn(1)-Bi(4)	39.5(2)
Bi(4)-O(6)	2.222(6)	O(1) ^{iv} -Bi(3)-Bi(1) ^v	38.3(1)	O(2) ^{viii} -Mn(1)-Bi(4)	104.3(2)
Bi(4)-O(2)	2.250(8)	O(1)-Bi(3)-Bi(1) ^v	96.8(2)	Cl(4) ^{vii} -Mn(1)-Bi(4)	127.15(9)
Bi(4)-O(4)	2.254(5)	Bi(1) ⁱⁱⁱ -Bi(3)-Bi(1) ^v	63.914(8)	Bi(4) ^{viii} -Mn(1)-Bi(4)	68.84(4)
Bi(4)-O(2) ⁱ	2.261(7)	Bi(1)-Bi(3)-Bi(1) ^v	101.12(2)	O(4)-Mn(1)-Bi(4) ^{iv}	103.5(2)
Bi(4)-Mn(1)	3.458(2)	O(3) ⁱⁱⁱ -Bi(3)-Bi(1) ^{iv}	96.0(2)	O(4) ^{iv} -Mn(1)-Bi(4) ^{iv}	39.4(1)
Bi(4)-Mn(1) ⁱ	3.466(2)	O(3)-Bi(3)-Bi(1) ^{iv}	34.6(2)	O(2)-Mn(1)-Bi(4) ^{iv}	39.6(2)
Bi(4)-Bi(5)	3.6966(5)	O(1) ^{iv} -Bi(3)-Bi(1) ^{iv}	38.3(1)	O(2) ^{viii} -Mn(1)-Bi(4) ^{iv}	104.2(2)
Bi(5)-O(2)	2.296(6)	O(1)-Bi(3)-Bi(1) ^{iv}	96.8(2)	Cl(4) ^{vii} -Mn(1)-Bi(4) ^{iv}	127.27(9)
Bi(5)-O(7) ^{vi}	2.354(8)	Bi(1) ⁱⁱⁱ -Bi(3)-Bi(1) ^{iv}	101.12(2)	Bi(4) ^{viii} -Mn(1)-Bi(4) ^{iv}	105.59(5)
Bi(5)-O(7) ^{vii}	2.364(8)	Bi(1)-Bi(3)-Bi(1) ^{iv}	63.914(8)	Bi(4)-Mn(1)-Bi(4) ^{iv}	68.36(3)
Bi(5)-O(5) ^{viii}	2.531(7)	Bi(1) ^v -Bi(3)-Bi(1) ^{iv}	68.37(1)	O(4)-Mn(1)-Bi(4) ^{ix}	103.5(2)
Bi(5)-O(6)	2.587(7)	O(6)-Bi(4)-O(2)	78.1(2)	O(4) ^{iv} -Mn(1)-Bi(4) ^{ix}	39.4(1)
Bi(5)-O(6) ^{iv}	2.590(7)	O(6)-Bi(4)-O(4)	127.0(3)	O(2)-Mn(1)-Bi(4) ^{ix}	104.2(2)
Mn(1)-O(4)	2.17(1)	O(2)-Bi(4)-O(4)	75.9(3)	O(2) ^{viii} -Mn(1)-Bi(4) ^{ix}	39.6(2)
Mn(1)-O(4) ^{iv}	2.18(1)	O(6)-Bi(4)-O(2) ⁱ	77.9(2)	Cl(4) ^{vii} -Mn(1)-Bi(4) ^{ix}	127.27(9)
Mn(1)-O(2)	2.195(6)	O(2)-Bi(4)-O(2) ⁱ	119.2(3)	Bi(4) ^{viii} -Mn(1)-Bi(4) ^{ix}	68.36(3)
Mn(1)-O(2) ^{viii}	2.195(6)	O(4)-Bi(4)-O(2) ⁱ	75.9(3)	Bi(4)-Mn(1)-Bi(4) ^{ix}	105.59(5)
Mn(1)-Cl(4) ^{vii}	2.407(4)	O(6)-Bi(4)-Mn(1)	106.5(2)	Bi(4) ^{iv} -Mn(1)-Bi(4) ^{ix}	68.66(4)
Mn(1)-Bi(4) ^{viii}	3.458(2)	O(2)-Bi(4)-Mn(1)	38.3(2)	Bi(3) ⁱ -O(1)-Bi(3)	116.6(4)
Mn(1)-Bi(4) ^{iv}	3.466(2)	O(4)-Bi(4)-Mn(1)	37.7(3)	Bi(3) ⁱ -O(1)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	104.8(3)
Mn(1)-Bi(4) ^{ix}	3.466(2)	O(2) ⁱ -Bi(4)-Mn(1)	100.6(2)	Bi(3)-O(1)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	104.5(3)
Cl(4)-Mn(1) ^{vii}	2.407(4)	O(6)-Bi(4)-Mn(1) ⁱ	106.3(2)	Bi(3) ⁱ -O(1)-Bi(1)	104.8(3)
O(1)-Bi(3) ⁱ	2.29(1)	O(2)-Bi(4)-Mn(1) ⁱ	100.6(2)	Bi(3)-O(1)-Bi(1)	104.5(3)
O(1)-Bi(1) ⁱⁱⁱ	2.357(5)	O(4)-Bi(4)-Mn(1) ⁱ	37.8(3)	Bi(1) ⁱⁱⁱ -O(1)-Bi(1)	122.6(4)
O(2)-Bi(4) ^{iv}	2.261(7)	O(2) ⁱ -Bi(4)-Mn(1) ⁱ	38.3(2)	Mn(1)-O(2)-Bi(4)	102.2(3)
O(3)-Bi(1) ^{iv}	2.233(7)	Mn(1)-Bi(4)-Mn(1) ⁱ	68.36(3)	Mn(1)-O(2)-Bi(4) ^{iv}	102.1(3)

O(4)-Mn(1) ⁱ	2.18(1)	O(6)-Bi(4)-Bi(5)	43.5(2)	Bi(4)-O(2)-Bi(4) ^{iv}	119.2(3)
O(4)-Bi(4) ^{viii}	2.254(5)	O(2)-Bi(4)-Bi(5)	36.0(2)	Mn(1)-O(2)-Bi(5)	115.9(3)
O(5)-Bi(2) ^{iv}	2.246(8)	O(4)-Bi(4)-Bi(5)	94.7(2)	Bi(4)-O(2)-Bi(5)	108.8(3)
O(5)-Bi(2) ⁱⁱ	2.327(7)	O(2) ⁱ -Bi(4)-Bi(5)	95.6(2)	Bi(4) ^{iv} -O(2)-Bi(5)	108.8(3)
O(5)-Bi(5) ^{vii}	2.531(7)	Mn(1)-Bi(4)-Bi(5)	64.20(2)	Bi(1)-O(3)-Bi(1) ^{iv}	121.3(3)
O(6)-Bi(5) ⁱ	2.590(7)	Mn(1) ⁱ -Bi(4)-Bi(5)	98.85(3)	Bi(1)-O(3)-Bi(3)	110.4(3)
O(7)-Bi(5) ^{vi}	2.354(8)	O(2)-Bi(5)-O(7) ^{vi}	79.5(2)	Bi(1) ^{iv} -O(3)-Bi(3)	110.6(3)
O(7)-Bi(5) ^{vii}	2.364(8)	O(2)-Bi(5)-O(7) ^{vii}	79.5(3)	Mn(1)-O(4)-Mn(1) ⁱ	127.0(5)
O(6)-Bi(1)-O(3)	80.9(3)	O(7) ^{vi} -Bi(5)-O(7) ^{vii}	111.1(3)	Mn(1)-O(4)-Bi(4)	102.9(3)
O(6)-Bi(1)-O(3) ⁱ	80.7(3)	O(2)-Bi(5)-O(5) ^{vii}	122.5(2)	Mn(1) ⁱ -O(4)-Bi(4)	102.9(3)
O(3)-Bi(1)-O(3) ⁱ	121.3(3)	O(7) ^{vi} -Bi(5)-O(5) ^{vii}	69.0(3)	Mn(1)-O(4)-Bi(4) ^{viii}	102.9(3)
O(6)-Bi(1)-O(1)	120.8(3)	O(7) ^{vii} -Bi(5)-O(5) ^{vii}	69.5(2)	Mn(1) ⁱ -O(4)-Bi(4) ^{viii}	102.9(3)
O(3)-Bi(1)-O(1)	71.8(3)	O(2)-Bi(5)-O(6)	70.2(2)	Bi(4)-O(4)-Bi(4) ^{viii}	120.2(4)
O(3) ⁱ -Bi(1)-O(1)	71.4(3)	O(7) ^{vi} -Bi(5)-O(6)	67.9(2)	Bi(2) ^{iv} -O(5)-Bi(2)	119.9(3)
O(6)-Bi(1)-Bi(3)	99.5(2)	O(7) ^{vii} -Bi(5)-O(6)	149.4(2)	Bi(2) ^{iv} -O(5)-Bi(2) ⁱⁱ	108.3(3)
O(3)-Bi(1)-Bi(3)	34.9(2)	O(5) ^{vii} -Bi(5)-O(6)	131.1(2)	Bi(2)-O(5)-Bi(2) ⁱⁱ	108.3(3)
O(3) ⁱ -Bi(1)-Bi(3)	95.8(2)	O(2)-Bi(5)-O(6) ^{iv}	70.2(2)	Bi(2) ^{iv} -O(5)-Bi(5) ^{vii}	102.0(3)
O(1)-Bi(1)-Bi(3)	37.1(2)	O(7) ^{vi} -Bi(5)-O(6) ^{iv}	149.4(2)	Bi(2)-O(5)-Bi(5) ^{vii}	101.6(3)
O(6)-Bi(1)-Bi(3) ⁱ	99.3(2)	O(7) ^{vii} -Bi(5)-O(6) ^{iv}	67.7(2)	Bi(2) ⁱⁱ -O(5)-Bi(5) ^{vii}	117.1(3)
O(3)-Bi(1)-Bi(3) ⁱ	95.9(2)	O(5) ^{vii} -Bi(5)-O(6) ^{iv}	131.4(2)	Bi(1)-O(6)-Bi(4)	126.4(3)
O(3) ⁱ -Bi(1)-Bi(3) ⁱ	34.8(2)	O(6)-Bi(5)-O(6) ^{iv}	97.4(2)	Bi(1)-O(6)-Bi(5)	113.8(3)
O(1)-Bi(1)-Bi(3) ⁱ	36.9(2)	O(2)-Bi(5)-Bi(4)	35.2(2)	Bi(4)-O(6)-Bi(5)	100.2(2)
Bi(3)-Bi(1)-Bi(3) ⁱ	63.914(8)	O(7) ^{vi} -Bi(5)-Bi(4)	63.1(2)	Bi(1)-O(6)-Bi(5) ⁱ	114.0(3)
O(7)-Bi(2)-O(5) ⁱ	78.1(3)	O(7) ^{vii} -Bi(5)-Bi(4)	114.3(2)	Bi(4)-O(6)-Bi(5) ⁱ	100.4(2)
O(7)-Bi(2)-O(5)	78.7(3)	O(5) ^{vii} -Bi(5)-Bi(4)	129.7(2)	Bi(5)-O(6)-Bi(5) ⁱ	97.4(2)
O(5) ⁱ -Bi(2)-O(5)	119.9(3)	O(6)-Bi(5)-Bi(4)	36.3(1)	Bi(2)-O(7)-Bi(5) ^{vi}	110.9(3)
O(7)-Bi(2)-O(5) ⁱⁱ	117.5(3)	O(6) ^{iv} -Bi(5)-Bi(4)	89.0(2)	Bi(2)-O(7)-Bi(5) ^{vii}	110.2(3)
O(5) ⁱ -Bi(2)-O(5) ⁱⁱ	71.7(3)	O(4)-Mn(1)-O(4) ^{iv}	127.0(5)	Bi(5) ^{vi} -O(7)-Bi(5) ^{vii}	111.1(3)
O(5)-Bi(2)-O(5) ⁱⁱ	71.7(3)				

i = x+1, y, z; ii = -x-2, 1-y, 1-z; iii = x, 0.5-y, z; iv = x-1, y, z; v = x-1, 0.5-y, z; vi = -x, 1-y, 1-z; vii = -x-1, 1-y, 1-z; viii = x, 1.5-y, z; ix = x-1, 1.5-y, z.

A.7. ergänzende Informationen zu Kapitel 7

Tabelle A.43: Einflüsse auf die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin mit PbBiO_2Br als Photokatalysator.

Katalysatormenge [mg]	Zeit [h]	Umsatz [%]
50.0	24	99
10.6	24	14
5.3	24	11
1.0	24	15
50.0	1	1
50.0	10	36

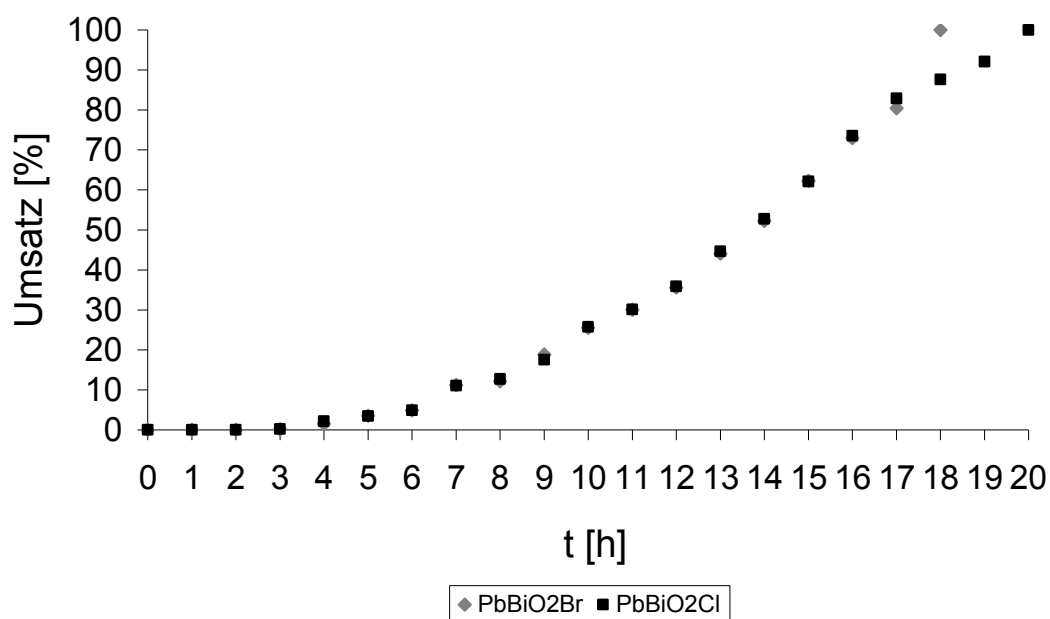


Abbildung A.33: Kinetik der Katalyse von Nitrobenzol zu Anilin. Gezeigt ist der Anteil an Anilin in Abhängigkeit der Zeit.

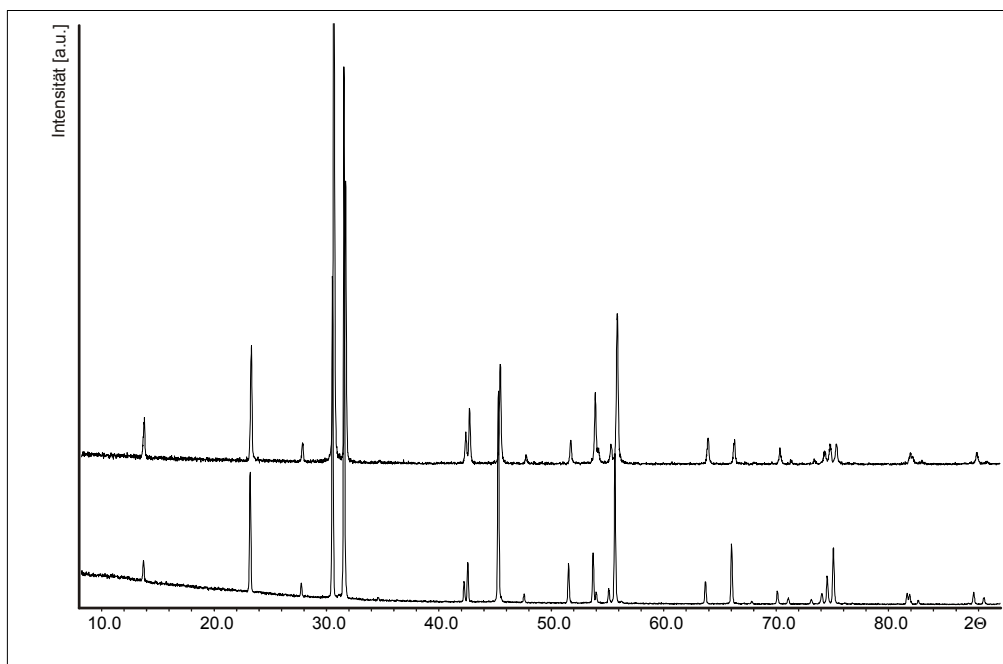


Abbildung A.34: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von PbBiO_2Br vor (unten) und nach (oben) einer photokatalytischen Reaktion. Der Katalysator ist stabil.

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 3.1: Ternäres Phasendiagramm $MO-Pn_2O_3-PnX_3$ aus Literaturdaten.
- Abbildung 4.1: Struktur von $PbSbO_2Cl$.
- Abbildung 4.2: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur ${}^1_{{\infty}}[SbO_2]^-$ in Nadorit.
- Abbildung 4.3: Blei-Sauerstoff-Chlor-Teilstruktur in $PbSbO_2Cl$.
- Abbildung 4.4: Schichtstruktur von $PbBiO_2I$.
- Abbildung 4.5: Koordination von Arsen und Blei in $Pb_5As_3O_9Cl$.
- Abbildung 4.6: Struktur von $Pb_5As_3O_9Cl$.
- Abbildung 4.7: Koordination von Arsen in $Pb_8As_4O_{11}Cl_6$.
- Abbildung 4.8: Koordination von Blei in $Pb_8As_4O_{11}Cl_6$.
- Abbildung 4.9: Struktur von $Pb_8As_4O_{11}Cl_6$.
- Abbildung 4.10: AsO_2 -Ketten ${}^1_{{\infty}}[AsO_2]^-$ in $PbAsO_2Cl$.
- Abbildung 4.11: Koordination von Blei in $PbAsO_2Cl$.
- Abbildung 4.12: Ausschnitt der Struktur von $PbAsO_2Cl$.
- Abbildung 4.13: Struktur von $PbAsO_2Cl$ ohne bzw. mit eingezeichneten Bleipolyedern.
- Abbildung 4.14: ${}^1_{{\infty}}[AsO_{3/2}AsO_2O_{1/2}]$ -Ketten in $Pb_2As_3O_6Cl$.
- Abbildung 4.15: Koordination von Blei in $Pb_2As_3O_6Cl$.
- Abbildung 4.16: Blei-Sauerstoff-Halogen-Teilstruktur in $Pb_2As_3O_6Cl$.
- Abbildung 4.17: Struktur von $Pb_2As_3O_6Cl$.
- Abbildung 4.18: Ternäres Phasendiagramm $PbO-Pn_2O_3-PnX_3$.
- Abbildung 4.19: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $PbSbO_2Cl$.
- Abbildung 4.20: Lumineszenzspektren von $PbSbO_2Cl$ bei 77 K.
- Abbildung 4.21: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $PbBiO_2Cl$.
- Abbildung 4.22: Lumineszenzspektren von $PbBiO_2Cl$ bei 77 K.
- Abbildung 4.23: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $PbBiO_2I$.
- Abbildung 4.24: Lumineszenzspektren von $PbBiO_2I$ bei 77 K.
- Abbildung 4.25: Darstellung der Verzwillingung von $Pb_2As_3O_6Br$.
- Abbildung 4.26: Struktur von $Pb_2As_3O_6Br$.
- Abbildung 4.27: Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur in $Pb_2As_3O_6Br$.
- Abbildung 4.28: Koordination von Blei in $Pb_2As_3O_6Br$.
- Abbildung 4.29: Blei-Sauerstoff-Brom-Teilstruktur in $Pb_2As_3O_6Br$.

- Abbildung 4.30: Vergleich der Strukturen von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ und $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$.
- Abbildung 4.31: Struktur von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$.
- Abbildung 4.32: Vergleich der Blei-Sauerstoff-Halogen-Teilstrukturen in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ und $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$.
- Abbildung 4.33: Arsen-Sauerstoffketten ${}^1_{\infty}[\text{AsO}_{3/2}\text{AsO}_2\text{O}_{1/2}]$ in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$.
- Abbildung 4.34: Koordination von Blei in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$.
- Abbildung 4.35: Blei-Sauerstoff-Iod-Teilstruktur in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$.
- Abbildung 4.36: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$.
- Abbildung 4.37: Lumineszenzspektren von $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ bei 77 K.
- Abbildung 4.38: Struktur von PbSbO_2Br .
- Abbildung 4.39: Blick auf die Metall-Sauerstoff-Schicht in PbSbO_2Br .
- Abbildung 4.40: Koordination von Antimon und Blei in PbSbO_2Br .
- Abbildung 4.41: UV/Vis-Absorptionsspektrum von PbSbO_2Br .
- Abbildung 4.42: Lumineszenzspektren von PbSbO_2Br bei 77 K.
- Abbildung 4.43: UV/Vis-Absorptionsspektrum von PbSbO_2I .
- Abbildung 4.44: Lumineszenzspektren von PbSbO_2I bei 77 K.
- Abbildung 4.45: Struktur von PbBiO_2Br .
- Abbildung 4.46: UV/Vis-Absorptionsspektrum von PbBiO_2Br .
- Abbildung 4.47: Lumineszenzspektren von PbBiO_2Br bei 77 K.
-
- Abbildung 5.1: Struktur von $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.
- Abbildung 5.2: Koordination von Eisen in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.
- Abbildung 5.3: Ausschnitt der Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.
- Abbildung 5.4: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.
- Abbildung 5.5: Verknüpfung der Stränge ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ mit den Polyedern um die Eisenatome in $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.
- Abbildung 5.6: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.
- Abbildung 5.7: Schichtstruktur von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$.
- Abbildung 5.8: Koordination der Eisenatome in $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$.
- Abbildung 5.9: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur ${}^1_{\infty}[\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}]^{6-}$ in $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$.
- Abbildung 5.10: Aufbau einer Schicht in $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$.
- Abbildung 5.11: Schichtstruktur von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.
- Abbildung 5.12: Koordination von Eisen in $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.

- Abbildung 5.13: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.
- Abbildung 5.14: Struktur von $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$.
- Abbildung 5.15: Draufsicht auf eine Schicht in $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$.
- Abbildung 5.16: Draufsicht auf eine Schicht in $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$ mit Oktaedern um die Eisenatome.
- Abbildung 5.17: Koordination von Eisen in $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$.
- Abbildung 5.18: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur in $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$.
- Abbildung 5.19: Ternäres Phasendiagramm $\text{FeO-Sb}_2\text{O}_3\text{-SbX}_3$.
-
- Abbildung 6.1: Koordination von Mangan in $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.
- Abbildung 6.2: UV/Vis-Absorptionsspektrum von $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.
- Abbildung 6.3: Struktur von $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.
- Abbildung 6.4: Ausschnitt eines Stranges in $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.
- Abbildung 6.5: Koordination von Mangan in $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.
- Abbildung 6.6: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur in $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.
- Abbildung 6.7: Vergleich der Antimon-Sauerstoff-Teilstrukturen in $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ und $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.
- Abbildung 6.8: Koordination von Mangan in $\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{I}_4$.
- Abbildung 6.9: Koordination von Mangan in $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.
- Abbildung 6.10: Schichtstruktur von $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$.
- Abbildung 6.11: Koordination von Bismut in $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$.
- Abbildung 6.12: Koordination von Mangan in $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$.
- Abbildung 6.13: Aufbau der Schichten in $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$.
- Abbildung 6.14: Ternäres Phasendiagramm $\text{MnO-Pn}_2\text{O}_3\text{-PnX}_3$.
- Abbildung 6.15: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur $\text{Sb}_6\text{O}_{10}^{2-}$ in $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.
-
- Abbildung 7.1: Synthese von Anilin aus Nitrobenzol durch Photokatalyse mit PbBiO_2Br .
- Abbildung 7.2: Vergleich der Anregungsspektren bei 77K für PbBiO_2Cl , PbBiO_2Br und PbBiO_2I .
- Abbildung 7.3: Vergleich der Emissionsspektren bei 77K für PbBiO_2Cl , PbBiO_2Br und PbBiO_2I .

- Abbildung Z.1: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur ${}^1_{\infty}[Sb_{10}O_{18}]^{6-}$ in $Fe_3Sb_5O_9I_3$, $Fe_7Sb_{10}O_{18}Cl_8$ und $Fe_7Sb_{10}O_{18}Br_8$.
- Abbildung Z.2: Antimon-Sauerstoff-Teilstruktur $Sb_6O_{10}^{2-}$ in $Mn_2Sb_3O_5I_3$.
- Abbildung Z.3: Ternäres Phasendiagramm $MO-Pn_2O_3-PnX_3$.
-
- Abbildung A.1: Pulverdiffraktogramm von FeO .
- Abbildung A.2: Pulverdiffraktogramm von $PbSbO_2Cl$.
- Abbildung A.3: DTA-Messung von $PbSbO_2Cl$ im Bereich von 300 – 1000 °C.
- Abbildung A.4: Pulverdiffraktogramm von $PbBiO_2Cl$.
- Abbildung A.5: DTA-Messung von $PbBiO_2Cl$ im Bereich von 25 – 1000 °C.
- Abbildung A.6: Pulverdiffraktogramm von $PbBiO_2I$.
- Abbildung A.7: DTA-Messung von $PbBiO_2I$ im Bereich von 25 – 1000 °C.
- Abbildung A.8: DTA-Messung von $Pb_2As_3O_6Br$ im Bereich von 25 – 600 °C.
- Abbildung A.9: Pulverdiffraktogramm von $Pb_2As_3O_6Br$.
- Abbildung A.10: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $Pb_2As_3O_6Br$.
- Abbildung A.11: DTA-Messung von $Pb_2As_3O_6I$ im Bereich von 25 – 700 °C.
- Abbildung A.12: Pulverdiffraktogramm von $Pb_2As_3O_6I$.
- Abbildung A.13: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $Pb_2As_3O_6I$.
- Abbildung A.14: DTA-Messung von $PbSbO_2Br$ im Bereich von 25 – 800 °C.
- Abbildung A.15: Pulverdiffraktogramm von $PbSbO_2Br$.
- Abbildung A.16: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $PSbO_2Br$.
- Abbildung A.17: DTA-Messung von $PbSbO_2I$ im Bereich von 500 – 1000 °C.
- Abbildung A.18: DTA-Messung von $PbSbO_2I$ im Bereich von 800 – 1200 °C.
- Abbildung A.19: Pulverdiffraktogramm von $PbSbO_2I$.
- Abbildung A.20: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $PbSbO_2I$.
- Abbildung A.21: DTA-Messung von $PbBiO_2Br$ im Bereich von 500 – 1050 °C.
- Abbildung A.22: Pulverdiffraktogramm von $PbBiO_2Br$.
- Abbildung A.23: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $PbBiO_2Br$.
- Abbildung A.24: DTA-Messung von $Fe_3Sb_5O_9I_3$ im Bereich von 25 – 650 °C.
- Abbildung A.25: Pulverdiffraktogramm von $Fe_3Sb_5O_9I_3$.
- Abbildung A.26: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $Fe_3Sb_5O_9I_3$.
- Abbildung A.27: DTA-Messung von $Fe_7Sb_{10}O_{18}Br_8$ im Bereich von 25 – 800 °C.
- Abbildung A.28: Pulverdiffraktogramm von $Fe_7Sb_{10}O_{18}Br_8$.
- Abbildung A.29: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $Fe_7Sb_{10}O_{18}Br_8$.

- Abbildung A.30: DTA-Messung von $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ im Bereich von 25 – 800 °C.
- Abbildung A.31: Pulverdiffraktogramm von $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.
- Abbildung A.32: Indizierung des Pulverdiffraktogramms von $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.
- Abbildung A.33: Kinetik der photokatalytischen Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin.
- Abbildung A.34: Vergleich der Pulverdiffraktogramme von PbBiO_2Br vor und nach einer photokatalytischen Reaktion.

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Verwendete Chemikalien

Tabelle 3.1: Verbindungen im System $M(\text{II})\text{-As(III)-O-X}$.

Tabelle 3.2: Verbindungen im System $M(\text{II})\text{-Sb(III)-O-X}$.

Tabelle 3.3: Verbindungen im System $M(\text{II})\text{-Bi(III)-O-X}$.

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$.

Tabelle 4.2: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$.

Tabelle 4.3: Kristallographische Daten und Messparameter für PbSbO_2Br .

Tabelle 4.4: Kristallographische Daten und Messparameter für PbSbO_2I .

Tabelle 4.5: Kristallographische Daten und Messparameter für PbBiO_2Br .

Tabelle 4.6: Ergebnisse der optischen Untersuchungen der Bleisysteme.

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.

Tabelle 5.2: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Cl}_8$.

Tabelle 5.3: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.

Tabelle 5.4: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$.

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.

Tabelle 6.2: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.

Tabelle 6.3: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{I}_4$.

Tabelle 6.4: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.

Tabelle 6.5: Kristallographische Daten und Messparameter für $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$.

Tabelle Z.1: Ergebnisse der optischen Untersuchungen der Bleisysteme.

Tabelle Z.2: Zusammenhang der Antimon-Sauerstoff-Teilstrukturen mit der Zusammensetzung der Verbindung.

- Tabelle A.1: Stöchiometrien der bisher bekannten Verbindungen im System $M(II)-Pn(III)-O-X$.
- Tabelle A.2: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $Pb_2As_3O_6Br$.
- Tabelle A.3: Anisotrope Auslenkungsparameter für $Pb_2As_3O_6Br$.
- Tabelle A.4: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $Pb_2As_3O_6Br$.
- Tabelle A.5: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $Pb_2As_3O_6I$.
- Tabelle A.6: Anisotrope Auslenkungsparameter für $Pb_2As_3O_6I$.
- Tabelle A.7: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $Pb_2As_3O_6I$.
- Tabelle A.8: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $PbSbO_2Br$.
- Tabelle A.9: Anisotrope Auslenkungsparameter für $PbSbO_2Br$.
- Tabelle A.10: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $PbSbO_2Br$.
- Tabelle A.11: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $PbSbO_2I$.
- Tabelle A.12: Anisotrope Auslenkungsparameter für $PbSbO_2I$.
- Tabelle A.13: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $PbSbO_2I$.
- Tabelle A.14: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $PbBiO_2Br$.
- Tabelle A.15: Anisotrope Auslenkungsparameter für $PbBiO_2Br$.
- Tabelle A.16: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $PbBiO_2Br$.
- Tabelle A.17: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $Fe_3Sb_5O_9I_3$.
- Tabelle A.18: Anisotrope Auslenkungsparameter für $Fe_3Sb_5O_9I_3$.
- Tabelle A.19: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $Fe_3Sb_5O_9I_3$.
- Tabelle A.20: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $Fe_7Sb_{10}O_{18}Cl_8$.
- Tabelle A.21: Anisotrope Auslenkungsparameter für $Fe_7Sb_{10}O_{18}Cl_8$.
- Tabelle A.21: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $Fe_7Sb_{10}O_{18}Cl_8$.
- Tabelle A.22: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $Fe_7Sb_{10}O_{18}Br_8$.
- Tabelle A.23: Anisotrope Auslenkungsparameter für $Fe_7Sb_{10}O_{18}Br_8$.

Tabelle A.24: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $\text{Fe}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.

Tabelle A.25: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$.

Tabelle A.26: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$.

Tabelle A.27: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $\text{Fe}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{Br}_4$.

Tabelle A.28: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.

Tabelle A.29: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.

Tabelle A.30: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$.

Tabelle A.31: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.

Tabelle A.32: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.

Tabelle A.33: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$.

Tabelle A.34: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{I}_4$.

Tabelle A.35: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{I}_4$.

Tabelle A.36: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{I}_4$.

Tabelle A.37: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.

Tabelle A.38: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.

Tabelle A.39: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $\text{Mn}_7\text{Sb}_{10}\text{O}_{18}\text{Br}_8$.

Tabelle A.40: Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter für $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$.

Tabelle A.41: Anisotrope Auslenkungsparameter für $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$.

Tabelle A.42: Ausgewählte interatomare Abstände in Å und Bindungswinkel in ° für $\text{MnBi}_9\text{O}_{12}\text{Cl}_5$.

Tabelle A.43: Einflüsse auf die Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin mit PbBiO_2Br als Photokatalysator.