

Quaternäre Oxidhalogenide der Gruppe 15 mit Zink und Cadmium

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat

an der naturwissenschaftlichen Fakultät IV
-Chemie und Pharmazie-
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Nadia Rück, geb. Hussain
Sialkot, Pakistan

Juli 2014

Die praktischen Arbeiten wurden von April 2009 bis Juli 2012 am Institut für Anorganische Chemie im Arbeitskreis Professor Arno Pfitzner an der Universität Regensburg durchgeführt.

Die Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Arno Pfitzner

Promotionsgesuch eingereicht am 03.06.2014

Kolloquiumstermin 30.07.2014

Prüfungsausschuss

Vorsitzender	Prof. Dr. Frank-Michael Matysik
Erstgutachter	Prof. Dr. Arno Pfitzner
Zweitgutachter	PD Dr. Richard Weihrich
Drittgutachter	Prof. Dr. Bernhard Dick

Danksagung

Mein Dank gehört an erster Stelle Prof. Dr. Arno Pfitzner, der mir die Möglichkeit gegeben hat, dieses interessante Forschungsgebiet zu bearbeiten. Er hat mir große Freiheiten geboten, hatte aber immer ein offenes Ohr und stand stets mit gutem Rat zur Seite, fachlich und persönlich. Mein besonderer Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis, der mich sehr unterstützte und damit zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Ich danke meinen Eltern, dass sie mir durch ihren Mut diese Ausbildung ermöglicht haben.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Regensburg, 03. Juni 2014

Nadia Rück

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
2 Experimentelles	4
2.1 Edukte	5
2.2 Darstellung von Antimontrichlorid und Antimontribromid	5
2.3 Darstellung von Antimontriiodid	6
2.4 Darstellung von Antimonoxidchlorid	6
2.5 Sublimation von Arsen(III)-oxid	6
2.6 Darstellung der quaternären Verbindungen	7
2.6.1 Festkörpersynthese	7
2.6.2 Solvothermalsynthese	7
2.6.3 Chemische Transportreaktionen	8
2.6.4 Präparation von Einkristallen	8
2.7 Charakterisierungsmethoden	10
2.7.1 Röntgenpulverdiffraktometrie	10
2.7.2 Weissenbergaufnahmen	11
2.7.3 Einkristallstrukturanalyse	12
2.7.4 Thermische Analyse	14
2.7.5 Energiedispersive Röntgenanalyse	14
2.7.6 UV/VIS Spektroskopie	15
2.7.7 Lumineszenzmessungen	16
2.7.8 Raman- und IR-Spektroskopie	17
3 Synthetisierte Verbindungen	21
3.1 $Zn_3As_4O_8I_2$	21
3.1.1 Synthese	21
3.1.2 Strukturanalyse	22
3.1.3 Charakterisierung	30
3.1.3.1 Ramanspektroskopie	30
3.1.3.2 IR-Spektroskopie	30
3.1.3.3 UV/VIS-Spektroskopie	33
3.1.3.4 Lumineszenzmessungen	34
3.2 $Zn_3(AsO_4)_2(H_2O)_4$	36
3.2.1 Synthese	36
3.2.2 Strukturanalyse	37
3.2.3 Charakterisierung	46
3.2.3.1 Ramanspektroskopie	46

3.2.3.2	IR-Spektroskopie	46
3.2.3.3	UV/VIS-Spektroskopie	50
3.2.3.4	Lumineszenzmessungen	51
3.3	$\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	53
3.3.1	Synthese	53
3.3.2	Strukturanalyse	53
3.3.3	Charakterisierung	64
3.3.3.1	Ramanspektroskopie	64
3.3.3.2	IR-Spektroskopie	64
3.3.3.3	UV/VIS-Spektroskopie	68
3.3.3.4	Lumineszenzmessungen	69
3.4	$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{X}(\text{OH})$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$	71
3.4.1	Synthese	71
3.4.2	Strukturanalyse	71
3.4.3	Charakterisierung	81
3.4.3.1	Ramanspektroskopie	81
3.4.3.2	IR-Spektroskopie	81
3.4.3.3	UV/VIS-Spektroskopie	88
3.4.3.4	Lumineszenzmessungen	90
3.5	CdSbO_2Cl	93
3.5.1	Synthese	93
3.5.2	Strukturanalyse	93
3.5.3	Charakterisierung	100
3.5.3.1	Ramanspektroskopie	100
3.5.3.2	IR-Spektroskopie	100
3.5.3.3	UV/VIS-Spektroskopie	103
3.5.3.4	Lumineszenzmessungen	104
3.6	$\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	106
3.6.1	Synthese	106
3.6.2	Strukturanalyse	106
3.6.3	Charakterisierung	116
3.6.3.1	Ramanspektroskopie	116
3.6.3.2	IR-Spektroskopie	116
3.6.3.3	UV/VIS-Spektroskopie	119
4	Zusammenfassung	120
5	Anhang	125
5.1	Definitionen	125
5.2	Ergänzende Informationen	126
	Abbildungsverzeichnis	156
	Tabellenverzeichnis	166
	Literaturverzeichnis	168

Kapitel 1

Einleitung

Die anorganische Festkörperchemie als ein Teilgebiet der Chemie befasst sich mit der Synthese, Struktur und den Eigenschaften von festen Materialien. Nicht zuletzt aufgrund der gemeinsamen Untersuchungsmethoden weist sie immer größere Schnittmengen zu anderen Forschungsbereichen wie der Mineralogie, den Werkstoffwissenschaften und der Kristallographie auf.

Die Röntgenstrukturanalyse ist heute nicht nur eine Standardmethode der Chemie, sondern auch der Strukturbioologie, da sie längst nicht mehr nur zur Aufklärung von Kristallstrukturen, sondern auch von komplexen Molekülstrukturen dient. Die Bedeutung der Kristallstrukturanalyse spiegelt sich nicht zuletzt in der Vergabe zahlreicher Nobelpreise auf diesem Gebiet wieder, angefangen bei Wilhelm Conrad Röntgen und Max von Laue mit der Entdeckung von Röntgenstrahlen 1901 und der Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen im Jahre 1914. Eines der populärsten Beispiele für die Strukturaufklärung durch Röntgenbeugung ist die Entschlüsselung der Kristallstruktur der DNA durch James Watson und Francis Crick, die dafür zusammen mit dem Röntgenkristallographen Maurice Wilkins 1962 den Nobelpreis erhielten. Dorothy Crowfoot Hodgkin erhielt 1964 den Nobelpreis für die kristallographische Analyse der Struktur des Vitamin B12, gefolgt von Jerome Karle und Herbert A. Hauptman, die für ihre Beiträge zur Entwicklung der Direkten Methoden zur Kristallstrukturanalyse 1985 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden. 1988 wurden Johann Deisenhofer, Robert Huber und Hartmut Michel für die röntgenstrukturanalytische Aufklärung der dreidimensionalen Struktur des photosynthetischen Reaktionszentrums der Purpurbakterien mit dem Nobelpreis geehrt. Der israelische Physiker Daniel Shechtman entdeckte

1984 bei der Kristallstrukturanalyse einer rasche abgekühlten Al-Mn-Legierung Kristalle mit fünfzähliger Symmetrie - eigentlich nicht möglich, aber existent in Quasikristallen - und in den Ornamenten jahrhundertealter Moscheen [67, 95]. Shechtman erweiterte mit seiner Entdeckung die über hundertjährige Definition, was einen Kristall überhaupt ausmacht und erhielt 2011 den Nobelpreis für Chemie. Die experimentelle Entdeckung der Quasikristalle macht den Zusammenhang zwischen Grundlagenforschung, Materialwissenschaft und Anwendung deutlich: Die ersten quasikristallinen Stoffe haben bereits den Markt erreicht. Neben Bratpfannen mit quasikristallinen Beschichtungen aus gezielten Mischungen aus Al, Fe und Cu, die ähnliche Eigenschaften wie Teflon aufweisen, aber härter und wesentlich hitzebeständiger sind, wird Stahl mit quasikristallinen Einschlüssen gehärtet und als extrem festes, korrosions- und alterungsbeständiges Material in der Medizintechnik verwendet. Aber auch wenn die Grundlagenforschung heute vermehrt unter dem Rechtfertigungzwang der Anwendbarkeit steht, so ist doch nicht von der Hand zu weisen, dass der erste Schritt stets mit der Synthese und Charakterisierung eines neuen Materials beginnt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden quaternäre Oxidhalogenide aus den Übergangsmetallen Zink und Cadmium und den Pnicogenen Arsen, Antimon und Bismut synthetisiert und physikalisch charakterisiert. Die systematische Beschreibung der Stoffklasse der quaternären Oxidhalogenide erfolgte erstmals von Lars Gunnar Sillen. Er erkannte, dass die meisten dieser Verbindungen schichtartig aufgebaut sind und führte 1942 in einer Veröffentlichung die Bezeichnung der Verbindungen auf Basis der Schichtfolge ein [103]. Er ging von tetragonalen Oxidhalogeniden aus, in denen sich Schichten von Metall-Sauerstoff-Ionen und Halogeniden abwechseln. Noch heute werden diese Strukturen als X_n -Strukturen bezeichnet, wobei n die Anzahl der Halogenidschichten zwischen den Metall-Sauerstoff-Schichten darstellt. Seit einigen Jahren werden Verbindungen, die in ihrer Struktur Pnicogene enthalten, wodurch freie Elektronenpaare zur Verfügung stehen, intensiv erforscht. Grund dafür ist das freie Elektronenpaar am Pn^{3+} - Kation, das für eine Reihe interessanter Eigenschaften verantwortlich ist. Freie Elektronenpaare bestimmen nicht nur den räumlichen Bau von Molekülen, sondern in erheblichem Maße die Eigenschaften von Materialien. Bekanntestes Beispiel dafür ist wohl das Wassermolekül mit seiner gewinkelten Form, die entscheidend ist für bestimmte Eigenschaften des Wassers. Jean Galy und Georges Meunier postulierten 1975 in einer Publikation, dass das effektive Volumen, das ein freies Elektronenpaar um ein Atom einnimmt, in etwa dem eines Oxidions entspricht

[51]. Verbindungen mit freien Elektronenpaaren weisen eine Reihe technisch bedeutsamer Eigenschaften auf, wie beispielsweise Ferroelektrizität, Piezoelektrizität und Pyroelektrizität [27, 59, 65, 66]. Die stereoaktiven freien Elektronenpaare erzeugen eine Asymmetrie um die Zentraltome, welche wiederum eine Nicht-Zentrosymmetrie im Kristall zur Folge haben kann, auf die die oben genannten Eigenschaften zurückzuführen sind [40, 77, 93]. Das Vorhandensein freier Elektronenpaare in Verbindungen mit Übergangsmetallkationen und Halogeniden ermöglicht eine erstaunliche Strukturchemie, in der die lone pair-Kationen als im Verhältnis zu den anderen Bindungspartnern starke Lewissäuren eine Bindung zu den Sauerstoffanionen als starke Lewisbasen bevorzugen und die Übergangsmetallkationen Bindungen zu den Halogenidionen ausbilden [16, 69, 76, 92, 116]. Ergebnis sind meist niederdimensionale Schichten und Ketten, in denen die Struktur unterteilt ist in halophile und chalcophile Substrukturen, die lediglich durch schwache van-der-Waals-Kräfte verbunden sind. Aufgrund ihrer strukturdirezierenden Eigenschaft werden lone pair-Kationen in der Literatur häufig als chemical scissors bezeichnet [16, 58, 70–72].

Jedes Kapitel der vorliegenden Arbeit behandelt zunächst die Synthese der dargestellten Verbindung und deren Strukturbestimmung mittels Röntgenstrukturanalyse. Anschließend erfolgt die physikalische Charakterisierung, die neben Raman - und Infrarotspektroskopie UV/VIS - und Lumineszenzmessungen umfasst. Daten zu Pulverdiffraktometrie und DTA-Messungen finden sich im Anhang.

Kapitel 2

Experimentelles

In diesem Kapitel werden zunächst die eingesetzten Edukte tabellarisch aufgelistet und die Verfahren zur Darstellung der Edukte beschrieben, die selbst hergestellt wurden. In Abschnitt 2.6 werden allgemein die unterschiedlichen Verfahren zur Herstellung der quaternären Verbindungen und die Vorbereitung zur Charakterisierung mittels Einkristallstrukturanalyse behandelt. Abschnitt 2.7 beschreibt die physikalischen Methoden, anhand derer die Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert wurden, charakterisiert wurden.

Die in Tabelle 2.1 dargestellten Verbindungen wurden als Edukte zur Herstellung aller im folgenden vorgestellten Verbindungen verwendet. Die Edukte wurden zum Teil selbst dargestellt, zum Teil aus dem Handel verwendet.

2.1 Edukte

Tabelle 2.1: Verwendete Chemikalien

Name	Summenformel	Reinheit [%]	Hersteller
Arsen(III)-oxid	As ₂ O ₃	99.99	Chempur
Bismut(III)-oxid	Bi ₂ O ₃	99.8	Chempur
Bismut(III)-chlorid	BiCl ₃	99.99	Chempur
Bismut(III)-bromid	BiBr ₃	99	Alfa Aesar
Bismut(III)-iodid	BiI ₃	99	Chempur
Bismuthydroxid	Bi(OH) ₃	99.9	Chempur
Cadmium(II)-oxid	CdO	p.A.	Merck
Cadmiumiodid	CdI ₂	99.999	Aldrich
Antimon(III)-oxid	Sb ₂ O ₃	99	Merck
Antimon(III)-chlorid	SbCl ₃	n.a.	synthetisiert
Antimon(III)-bromid	SbBr ₃	n.a.	synthetisiert
Antimon(III)-iodid	SbI ₃	n.a.	synthetisiert
Antimonoxychlorid	SbOCl	n.a.	synthetisiert
Zink(II)-oxid	ZnO	p.A.	Merck
Zinkchlorid	ZnCl ₂	p.A.	Ventron
Zinkbromid	ZnBr ₂	99	Acros
Zinkiodid	ZnI ₂	98	ABCR

2.2 Darstellung von Antimontrichlorid und Antimontribromid

Die Darstellung von SbCl₃ und SbBr₃ erfolgte nach Brauer aus fein pulverisiertem Sb₂S₃ und einer wässrigen Lösung von HX (X = Cl, Br) [24].



Es wurden farblose Kristalle für SbCl_3 und gelbe für SbBr_3 erhalten, die im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet wurden.

2.3 Darstellung von Antimontriiodid

SbI_3 wurde nach einer Synthesemethode von Brauer gewonnen [24]. Fein pulverisiertes Antimon wurde mit einer Lösung von Iod in Toluol versetzt und so lange unter Rückfluss erhitzt, bis die charakteristische Iodfärbung verschwunden war. Anschließend wurde die gelbgrüne Lösung durch Absaugen von Antimonrückständen befreit. Nach längerem Stehen fielen die roten plättchenförmige Kristalle des SbI_3 aus.



Das Produkt wurde aus Toluol umkristallisiert.

2.4 Darstellung von Antimonoxidchlorid

Die Darstellung von SbOCl erfolgte nach Brauer aus einer Mischung von SbCl_3 und Wasser [24]. Diese wurde gründlich gerührt und einige Tage stehen lassen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden abgesaugt, mit Ether gewaschen und getrocknet.



2.5 Sublimation von Arsen(III)-oxid

Das verwendete As_2O_3 fiel bei der Reinigung von grauem Arsen an, da dieses häufig durch die Oxidation mit Luftsauerstoff durch Arsenik, As_2O_3 , verunreinigt ist. Graues Arsen sublimiert bei 616°C [25], As_2O_3 dagegen bereits unterhalb seines Schmelzpunktes von 313°C [49]. Ein Schlenkrohr wurde mit dem verunreinigten Arsen bestückt, evakuiert und das befüllte Ende

mit Hilfe einer Trockenpistole auf 300 °C erhitzt. Die Temperatur des unbefüllten Endes entspricht im Wesentlichen der Außentemperatur, so dass sich nach einiger Zeit an diesem kalten Ende farblose Kristalle von As_2O_3 bildeten. Am erhitzten Ende blieb das reine, metallisch glänzende graue Arsen zurück. Somit stellt die Reinigung von mit Arsenik verunreinigtem grauem Arsen mittels Sublimation von As_2O_3 eine elegante Möglichkeit dar, sowohl reines graues Arsen, wie auch das im Rahmen dieser Arbeit verwendete reine Arsenoxid zu erhalten.

2.6 Darstellung der quaternären Verbindungen

2.6.1 Festkörpersynthese

Die Präparation der Proben erfolgt in Quarzglasampullen von etwa 4 cm Länge, 1 cm Durchmesser und einer Wandstärke von 1 mm. Um anhaftendes Wasser zu entfernen, werden die Ampullen vor Gebrauch zunächst bei 170 °C ausgeheizt. Die Edukte werden im gewünschten Verhältnis auf einer Analysewaage der Firma Kern mit einer Messgenauigkeit von 0.1 mg eingewogen, die Eduktmischung in einer Achatreibschale homogenisiert und anschließend mit Hilfe eines Trichters quantitativ in eine Kieselglasampulle überführt. Werden die Edukte unter Luft eingewogen, wird die Ampulle nach der Einwaage zum restlosen Entfernen der Luft mehrmals mit Argon gespült, um anschließend bei einem Druck von unter 0.2×10^{-3} bar evakuiert zu werden. Erfolgt die Einwaage der Edukte in der Glovebox, werden die zuvor evakuierten Ampullen in diese eingeschleust, um unter Luftausschluss bestückt zu werden. Anschließend werden die Ampullen aus der Glovebox ausgeschleust, erneut evakuiert und schließlich mit Hilfe eines Wasserstoff-Sauerstoff-Gebläsebrenners abgeschmolzen. Das Temperiern der Reaktionsmischung erfolgt in Röhrenöfen mit programmierbaren Temperaturreglern (± 1 °C). Nach der Reaktionszeit werden die Ampullen auf Raumtemperatur gekühlt, mit Hilfe eines Glasschneiders angeritzt und gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre aufgebrochen.

2.6.2 Solvothermalsynthese

Mit Hilfe der Solvothermalsynthese lassen sich Lösungsmittel wie Wasser oder Alkohole in der flüssigen Phase über ihren jeweiligen Siedepunkt hinaus erhitzen, wodurch es zu veränderten Eigenschaften kommt. Auch hier werden zunächst die Edukte in Quarzglasampullen eingewogen, dann das Lösungsmittel hinzugefügt und durch vorsichtiges Spülen mit Argon entgast.

Zum Evakuieren und anschließenden Abschmelzen der Ampullen ist es notwendig, das Lösungsmittel mit Hilfe von flüssigem Stickstoff einzufrieren. Die abgeschmolzenen Ampullen werden in Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz überführt, in die zum Druckausgleich ein geeignetes Lösungsmittel vorgelegt wird. Um Explosionen zu vermeiden, wird das Lösungsmittel in den Ampullen vor dem Öffnen selbiger erneut mit Hilfe von Flüssigstickstoff eingefroren. Als Lösungsmittel wurde im Rahmen dieser Dissertation ausschließlich Wasser verwendet.

2.6.3 Chemische Transportreaktionen

Der chemische Transport ist ein Prozess zur Reinigung und Kristallisation nichtflüchtiger Stoffe, der in den 1950er Jahren von Harald Schäfer als Methode zur Kristallsynthese und Kristallzüchtung eingeführt wurde. Das Verfahren beinhaltet die reversible Umwandlung nichtflüchtiger Elemente oder Verbindungen in flüchtige Derivate. Üblicherweise findet die Reaktion in einer geschlossenen evakuierten Ampulle von 15-20 cm Länge statt, die in einem sogenannten Zweizonen-Röhrenofen erhitzt wird. Die zwei Heizzonen verursachen einen Temperaturgradienten innerhalb der Ampulle, so dass auf der einen Seite der Ampulle das flüchtige Derivat der erwünschten Substanz entsteht und mit Hilfe eines geeigneten Transportmittels an das andere Ende der Ampulle wandert, wo es sich als Feststoff abscheidet, wobei das Transportmittel wieder freigesetzt wird.

2.6.4 Präparation von Einkristallen

Geeignete Einkristalle werden der Probe mit Hilfe einer Präpariernadel unter einem Stereomikroskop entnommen und zunächst auf einen Objektträger, auf dem sich Schliffbett befindet, überführt. Der Kristall wird mehrmals in Schliffbett gewendet, um ihn von anhaftenden Partikeln zu befreien und anschließend in Toluol gebadet, um das Schliffbett zu lösen. Ein Glasfaden dient dazu, den Kristall zu montieren, wobei am Glasfaden ein in Aceton gelöster Polymerkleber haftet, der im Idealfall so präpariert wurde, dass aus ihm ein Kleberfaden herausragt. Um das Klebervolumen möglichst gering zu halten, wird der Kristall an der Spitze dieses Kleberfadens positioniert, um bei der Messung störende diffuse Streuung durch den Kleber zu vermeiden. Lufempfindliche Kristalle müssen in der Glovebox unter Schutzgasatmosphäre präpariert werden, wobei sie zunächst mit perfluoriertem Ether gewaschen und anschließend mit Hilfe eines Zweikomponentenklebers an der Spitze eines Glasfadens fixiert werden. Der

Glasfaden wird in ein Markröhrchen überführt, das schließlich abgeschmolzen wird.

2.7 Charakterisierungsmethoden

2.7.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Basierend auf der Annahme, dass es sich bei Röntgenstrahlung um elektromagnetische Wellen sehr kleiner Wellenlänge handelt, führten Friedrich, Knipping und Max von Laue 1912 das erste Röntgenbeugungsexperiment an Kupfersulfat- und Zinksulfateinkristallen durch. Debye und Scherrer erzeugten vier Jahre später das erste Pulverdiffraktogramm nach einer Methode, die heute nach ihnen benannt ist [32]. Heute stellt die Röntgenpulverdiffraktometrie sowohl an Hochschulen wie auch in der Industrie eine der wichtigsten Analyseverfahren in der Festkörperforschung dar, wenn es um die Identifizierung unbekannter Verbindungen, um Homogenitätsbestimmungen von Pulverproben und nicht zuletzt um quantitative Phasenbestimmungen geht.

Die Röntgenpulverdiffraktometrie wurde im Rahmen dieser Arbeit als Standardmethode zur Charakterisierung und Phasenanalyse angewandt. Um eine statistische Orientierung der Probenkörper zu erhalten, wird die pulvelförmige Probe zunächst in einem Achatmörser fein gemahlen und anschließend mit Hilfe des Silikonfetts Baysilone (Bayer) zwischen zwei Polyethylenfolien fixiert. Diese werden im nächsten Schritt auf einem Flachbetträger befestigt. Dabei sei darauf geachtet, dass eine geeignete Schichtdicke der Probe zwischen den Mylarfolien erreicht wird, um bei der Transmissionsmessung Absorptionseffekte zu vermeiden. Die Messung erfolgten an einem Stoe STADI P Pulverdiffraktometer, bei dem $CuK_{\alpha 1}$ - Strahlung ($\lambda = 1.540\,598\text{ \AA}$) als Röntgenstrahlung dient, die mit Hilfe eines Germaniumeinkristalls monochromatisiert wird. Zur Datensammlung dient ein PSD als linearer ortsempfindlicher Detektor, der die Intensitäten in einem Bereich von beispielsweise $8^\circ < 2\Theta < 90^\circ$ misst. Die gemessenen Diffraktogramme werden mit Hilfe des Programmpakets Win XPow ausgewertet [3]. Um die gemessenen Diffraktogramme mit Literaturdaten vergleichen und gegebenenfalls kristalline Phasen identifizieren zu können, wird von der ICDD die PDF - Datenbank (Powder Diffraction File) zur Verfügung gestellt. Mittels Patternfitting ist es möglich, die genauen Zellkonstanten zu bestimmen, indem ein Peak-File an die gemessenen Rohdaten angepasst und die Zellkonstanten nach der Indizierung bis zur Konvergenz verfeinert werden. Da die Zellkonstanten aus einer Pulvermessung eine wesentlich größere Genauigkeit aufweisen als die aus einer Einkristallmessung, wurden die Einkristallstrukturen in der vorliegenden Arbeit

mit den Zellkonstanten aus Pulvermessungen verfeinert, sofern es möglich war, die Proben phasenrein darzustellen. Zur Verifizierung des Strukturmodells können die gemessenen Pulverdiffraktogramme mit aus Einkristallstrukturdaten simulierten verglichen werden.

2.7.2 Weissenbergaufnahmen

Drei bekannte Verfahren dienen der Abbildung eines reziproken Gitters eines Einkristalls auf photographischen Filmen: Die Buergeraufnahmen, die DeJong-Bouman - und Weissenbergaufnahmen [42]. Im Rahmen dieser Dissertation wurden zur Vorabprüfung der Qualität und Streukraft der Einkristalle Schwenkaufnahmen mit einer Weissenbergkamera aufgenommen. Dazu wurde zunächst der Kristall in einem Markröhrchen fixiert, das auf einem Goniometerkopf befestigt wird. Der Goniometerkopf hat zwei senkrecht zueinander stehende Planschlitten und zwei senkrecht zueinander stehende Bogenschlitten. Die Planschlitten erlauben die genaue Platzierung des zu untersuchenden Einkristalls in den Röntgenstrahl, während die Bogenschlitten die korrekte Orientierung ermöglichen, die bei der Weissenbergaufnahme so erreicht wird, dass der Kristall während der Justieraufnahme um $\pm 5^\circ$ geschwenkt wird. Die Reflexe liegen auf Linien, die parallel zueinander verlaufen, den sogenannten Schichtlinien.

Die zu korrigierende Dejustierung des Kristalls lässt sich erfassen als der Winkel, den die nullte Schicht mit der Waagerechten einschließt. Eine reale Achse des Kristalls ist parallel zur Drehachse ausgerichtet, wenn die nullte Schicht genau waagerecht liegt. Durch zylindrische Blenden lassen sich außer der nullten Schichtlinie alle anderen ausblenden.

Durch Kopplung der Drehung des Kristalls mit der Verschiebung des Films wird ein verzerrtes Abbild der nullten Schichtlinie erhalten, das sich auf Polarkoordinatenpapier übertragen und mit Hilfe eines Buerger - Dreiecks entzerrten lässt. Somit werden zwei reziproke Achsen und der Winkel, den sie einschließen, erhalten. Systematische Auslöschen liefern zudem Informationen über das Bravais - Gitter und die Raumgruppe. Die verwendete Weissenbergkamera stammt von der Firma Huber. Die Kamera ist mit einem Nickelfilter ausgestattet und nutzt als Röntgenstrahlung CuK_α - Strahlung.

2.7.3 Einkristallstrukturanalyse

Aufgrund ihrer hohen Aussagekraft und Genauigkeit hat sich die Methode der Kristallstrukturbestimmung mittels Röntgenbeugung in den letzten 30-40 Jahren zu einem der wichtigsten Werkzeuge der Grundlagenforschung sowohl in der anorganischen wie auch in der organischen Chemie entwickelt. Nicht zuletzt haben die enormen Fortschritte im Bereich der Datenverarbeitung dazu beigetragen, dass heute die Strukturdaten von mehr als 160000 chemischen Verbindungen in der ICSD hinterlegt sind.

Die Genauigkeit einer Einkristallstrukturanalyse hängt nicht nur von Faktoren wie der Messstrategie, der Streukraft des Kristalls bei hohen Beugungswinkeln und der Strukturverfeinerung ab, sondern in hohem Maße von der Qualität des gewählten Einkristalls. Die Güte eines Einkristalls kann durch die spätere Datensammlung und - aufbereitung nicht ersetzt werden, daher muss Zucht und Auswahl des zu messenden Kristalls mit größtmöglicher Sorgfalt erfolgen.

Datensammlung

Geeignete Einkristalle, die wie in Kapitel 2.6.4 beschrieben auf einem Glasfaden präpariert wurden, wurden auf einem Stoe IPDS I mit MoK_{α} - Strahlung ($\lambda = 0.710\,73\text{ \AA}$) als Röntgenquelle gemessen. Zur Monochromatisierung dient ein Graphitkristall. Die Intensitäten werden auf einer Bildplatte, einem sogenannten Imaging Plate gesammelt. Neben dem IPDS I kamen auch ein Oxford Diffraction Gemini R Ultra Diffraktometer mit Cu oder Mo Strahlung und einem Ruby CCD - Detektor und eine Oxford Diffraction SuperNova mit einer Cu Quelle und einem Atlas CCD - Detektor zum Einsatz.

Strukturlösung und Verfeinerung

Das Ziel einer Strukturlösung ist die Darstellung einer dreidimensionalen Elektronendichte-Verteilung ρ_{xyz} innerhalb des Volumens V einer Elementarzelle. Die Elektronendichte eines Kristalls lässt sich mathematisch als Fourierreihe darstellen, dabei sind die Strukturfaktoren F_{hkl} die Fourierkoeffizienten:

$$\rho_{xyz} = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \exp[-i2\pi(hx + ky + lz)] \quad (2.4)$$

Für die gemessenen Intensitäten gilt:

$$I_{hkl} \approx |F_{hkl}|^2 \quad (2.5)$$

Das heißt, die gemessenen Intensitäten sind proportional zum Betragsquadrat der Strukturfaktoren, allerdings geht die Information über den Phasenwinkel P_{hkl} verloren.

Mehrere statistische Methoden wurden entwickelt, um dieses Phasenproblem zu lösen. Die Patterson-Methode wurde 1934 von Lindo Patterson eingeführt und ist als die Fouriertransformierte der Quadrate der Strukturfaktorbeträge definiert. Die Patterson-Methode liefert nicht direkt die Positionen der Atome, sondern nutzt die Intensitäten, um die interatomaren Vektoren zu erhalten, wobei die Länge eines Vektors dem interatomaren Abstand und dessen Richtung der interatomaren Richtung entspricht [78, 79].

Direkte Methoden, für deren Entwicklung Herbert A. Hauptmann und Jerome Karle 1985 den Nobelpreis erhielten, nutzen zur Lösung des kristallographischen Problems statistische Methoden. Sie verwenden die Zusammenhänge zwischen den Intensitäten von Reflexgruppen und den Phasen und versuchen somit eine direkte Lösung des Phasenproblems. Sie berechnen normierte Strukturfaktoren unabhängig vom Beugungswinkel, um starke Reflexe mit hoher Wahrscheinlichkeit richtigen Phasen zu finden. In einer abschließenden Fouriersynthese wird aus der besten Lösung das Startmodell der Struktur erhalten [68].

Die Datenverarbeitung erfolgte mit dem Programmpaket X-Area der Firma Stoe [1], das sowohl eine Betrachtung des reziproken Raumes mittels des Programms Recipe, als auch die Verfeinerung der Zellkonstanten zur Integration erlaubt. Zudem lassen sich partiell merodrische Verzwilligungen und Verwachsungen gut erkennen. Die Programme X-RED [5] und X-SHAPE [6] dienen sowohl der numerischen Absorptionskorrektur als auch der Optimierung der Kristallform, wobei die exakte Zusammensetzung und Symmetrie bekannt sein muss. Das Programm X-RED wählt bis zu 5000 starke Reflexe aus der Reflexdatei und unterteilt diese in symmetrieäquivalente Gruppen. Die Kristallform wird durch das Programm X-SHAPE so angepasst, dass die symmetrieäquivalenten Reflexe möglichst gleiche Intensitäten haben, darauf basierend werden die Intensitäten der Reflexe numerisch korrigiert. Die Datenanalyse erfolgt

mit dem Programm XPREP [2], zur Strukturlösung dienen die Programme SHELXS86 [96] SHELXS97 [98], SIR92 [11], SIR97 [10] und SIR2004 [26] und zur Strukturverfeinerung erfolgt das Programm SHELXL97 [97]. Im Anschluss werden die Strukturen mit dem Programmpaket PLATON [104] analysiert, das mit den Programmen ADDSYM und STRUCTURETIDY übersehene Symmetrien findet und die Struktur in die Standardaufstellung überführt. Graphische Analyse und Visualisierung der Strukturen erfolgt mit Hilfe von Programmen wie ENDEAVOUR [21] oder DIAMOND [8].

2.7.4 Thermische Analyse

Als thermische Analyseverfahren wurden Differentialthermoanalyse (DTA), Thermogravimetrie (TG) und Differential Scanning Calometry (DSC) durchgeführt. Die Proben für die DTA wurden in evakuierten Quarzampullen von etwa 10 mm Länge und 3 mm Außendurchmesser eingeschmolzen und am SETARAM TG-DTA 92-16 gemessen. Die Messung bei der TG wurden in Al_2O_3 - Tiegeln im Argonstrom durchgeführt. Die DSC erfolgte am METTLER TOLEDO DSC 30, hierzu wurden die Proben in Aluminiumtiegeln eingewogen und gegen einen leeren Tiegel als Referenz gemessen. Die Temperaturbereiche liegen bei DTA und TG zwischen 25 °C und 1000 °C, bei der DSC zwischen –170 °C und 600 °C.

2.7.5 Energiedispersive Röntgenanalyse

Die energiedispersive Röntgenanalyse ist ein modernes Verfahren zur Bestimmung der räumlichen Anordnung der Atome in einer Verbindung. Dabei werden die Atome in der Probe durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl angeregt, wodurch sie Röntgenstrahlung einer für das jeweilige Element spezifischen Energie aussenden. Diese charakteristische Röntgenstrahlung, für deren Entdeckung Charles G. Barkla 1917 den Nobelpreis erhielt, ist ein Linienspektrum von Röntgenstrahlung, das bei Übergängen zwischen Energieniveaus der inneren Elektronenhülle entsteht und für jedes Element spezifisch ist. Ein freies energiereiches Elektron schlägt ein gebundenes Elektron aus einer inneren Schale des Atoms heraus. Da die Energie, die auf das gestoßene Elektron übertragen wird, meist größer ist als seine Bindungsenergie, wird das Atom ionisiert. Das Elektron hinterlässt somit eine Lücke, die durch ein Elektron aus einer äußeren Schale geschlossen wird, wobei dieses energiereichere Elektron seine überschüssige Energie beim Fall in eine weiter innen gelegene Schale in Form von

Röntgenstrahlung abgibt.

Die Energiedifferenz der Schalen ist elementspezifisch und somit die abgegebene Röntgenstrahlung charakteristisch für das jeweilige Element. Da für ein Element verschiedene Übergänge erlaubt sind, je nachdem aus welcher Schale das energiereichere Elektron kommt und in welchem Energiezustand die Lücke aufzufüllen ist, entstehen Röntgenquanten unterschiedlicher Energie, die als $K_\alpha, K_\beta, L_\alpha$ etc. bezeichnet werden. Die Lage einer Linie im Spektrum entspricht der Energie der Röntgenlinie und ist ein Beleg dafür, um welches Element es sich handelt. Die Linienstärke ist abhängig von der Konzentration des Elements in der Probe. Der breite unspezifische Hintergrund im EDX-Spektrum ist auf die Bremsstrahlung zurückzuführen, die durch die Abbremsung von Elektronen im Coulomb-Feld der Atomkerne entsteht. Die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an einem FEI Quanta 400 F Elektronenmikroskop mit EDAX Genesis 2000 Detektor durchgeführt. Zur Auswertung der aufgenommenen Spektren wurde das Programm Genesis [4] verwendet.

2.7.6 UV/VIS Spektroskopie

Bei dieser Spektroskopieart werden Moleküle mit elektromagnetischen Wellen im Bereich des ultravioletten und des sichtbaren Spektrums bestrahlt, wobei Valenzelektronen in höhere Energieniveaus angeregt werden.

Dabei muss die Energie des absorbierten Photons mindestens der Energiedifferenz zwischen Valenzband und Leitungsband entsprechen.

Mit Hilfe der Einstein - Bohr - Gleichung

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.6)$$

mit h als dem Planckschen Wirkungsquantum, c als der Lichtgeschwindigkeit und f als der Frequenz, lässt sich die Wellenlänge λ des absorbierten Lichts berechnen, die für die aufzuwendende Energie E notwendig ist.

Die Messung der UV/VIS - Spektren erfolgte auf einem UVIKON-XL Spektralphotometer, das über eine Ulbricht-Kugel verfügt. Zu diesem Zweck wurden die pulvelförmigen Proben per Vakuum auf einen Filter gesaugt und dieser in den Probenraum des Spektrometers eingebracht.

Im Zuge der Messung wird der Probenstrahl am Pulver reflektiert und anschließend mit Hilfe eines Einzelphotonenvervielfachers detektiert. Je stärker die Probe Licht bestimmter Wellenlängen absorbiert, desto geringer ist die gemessene Intensität der reflektierten Strahlung. Das Reflexionsvermögen des Filtermaterials wird mit Hilfe eines Referenzstrahls bestimmt und das Messsignal entsprechend korrigiert.

2.7.7 Lumineszenzmessungen

Das Phänomen der Lumineszenz, abgeleitet vom lateinischen Wort *lumen* für "kaltes Licht", ist in vielen Bereichen des täglichen Leben zu beobachten, beispielsweise beim Fernsehen, am Computerbildschirm oder in Geldscheinen, die lumineszierende Materialien enthalten, um Original von Fälschung zu unterscheiden. Auch aus der Natur sind Lumineszenz-Phänomene bekannt, wie Glühwürmchen, faulenden Baumstämme und Mineralien. Allgemein lässt sich sagen, dass bei allen Leuchterscheinungen Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung von einem Material ausgesandt wird, die beim Übergang des zuvor angeregten Materials in den Grundzustand entsteht. Die emittierte Strahlung hat ganz bestimmte Frequenzen bzw. Wellenlängen, die mit Hilfe spektroskopischer Methoden als Linien registriert werden und sogenannte Linienspektren ergeben, die für spezifische Materialien charakteristisch sind. Die Anregung des Materials kann beispielsweise mechanisch (Tribolumineszenz), durch ionisierende Strahlung (Radiolumineszenz) oder durch chemische Reaktionen (Chemolumineszenz) erfolgen [41]. Die Emission in den Grundzustand wird unter anderem unterschieden in Fluoreszenz, bei der die Emission im Nanosekundenbereich liegt und Phosphoreszenz, bei der das Nachleuchten bis zu Sekunden anhalten kann [18]. Dabei liegt die elektromagnetische Strahlung, die von lumineszierenden Materialien emittiert wird, meist im sichtbaren Spektralbereich.

Lumineszenzvorgänge können an Halbleitern und Isolatoren beobachtet werden, in denen Valenz- und Leitungsband durch einen bestimmten Energiebereich voneinander getrennt sind. In Kristallen fungieren Fremdionen und Defekte als sogenannte Aktivatoren der Lumineszenz. Bei der Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband ins Leitungsband entsteht ein Loch im Valenzband, das durch ein Elektron des Aktivators aufgefüllt wird, wobei die Energiedifferenz bei diesem Übergang als Gitterschwingung abgegeben wird. Fällt das angeregte Elektron aus dem instabilen Zustand im Leitungsband zurück ins Valenzband, gibt es die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen als Licht ab.

Die Anregungs- und Emissionsspektren wurden auf einem steady-state Fluoreszenz Spektrometer (Jobin Yvon Fluorolog 3) bei 77 K aufgenommen.

2.7.8 Raman- und IR-Spektroskopie

Die Raman- und Infrarotspektroskopie ermöglichen einzigartige spektrale Fingerabdrücke eines Materials. Grundlage beider Spektroskopiearten sind Molekül- und Gitterschwingungen, allerdings beruhen sie auf unterschiedlichen physikalischen Grundlagen [88]. Die Raman-Spektroskopie beruht auf dem Raman-Effekt, für deren experimentellen Nachweis der indische Physiker Sir C.V. Raman 1930 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Der Raman-Effekt entsteht durch Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit der Elektronenhülle der beteiligten Atome und ist im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie unabhängig von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung. Um durch eine möglichst große Photonenzahl die Wahrscheinlichkeit für Raman-Streuung zu erhöhen, wird die Probe mit hochenergetischen monochromatischen Laserlicht bestrahlt und die Frequenzen des an der Probe gestreuten Lichts beobachtet. Dabei durchstrahlt der größte Teil der Lichts die Probe. Ein Teil der Lichtquanten wird elastisch an den Teilchen der Probe in alle Raumrichtungen gestreut, wobei die gestreute Strahlung dieselbe Frequenz hat wie die Erregerstrahlung, was als sogenannte Rayleigh-Streuung bezeichnet wird. Bei der Raman-Streuung dagegen wird ein noch viel kleinerer Teil des Erregerlichts, nur etwa $10^{-6}\%$, inelastisch gestreut. Dieser inelastische Streuvorgang lässt sich unterscheiden in Stokes- und Anti-Stokes-Streuung, die zusammen den Raman-Effekt bilden.

Bei der Stokes-Streuung besitzt die Streustrahlung eine kleinere Frequenz als die einfallende Strahlung und der Energiezustand des Moleküls nach dem Streuvorgang ist höher als davor, bei der Anti-Stokes-Streuung dagegen niedriger, es werden also kürzere Wellenlängen abgestrahlt. Grund dafür ist, dass durch thermisch angeregte Moleküle zusätzlich Schwingungsenergie der Molekülgruppen an die Photonen abgegeben wird. Im Spektrum wird meist die Wellenzahl des Lasers gleich Null gesetzt und der Frequenzunterschied dann relativ zur Laserfrequenz angegeben. Dies ist der sogenannte Raman-Shift, bei dem Stokes- und Anti-Stokes-Strahlung um praktisch den gleichen Betrag zu kleineren bzw. größeren Wellenzahlen verschoben sind, d.h. sie haben den gleichen Raman-Shift mit umgekehrtem Vorzeichen. Da-

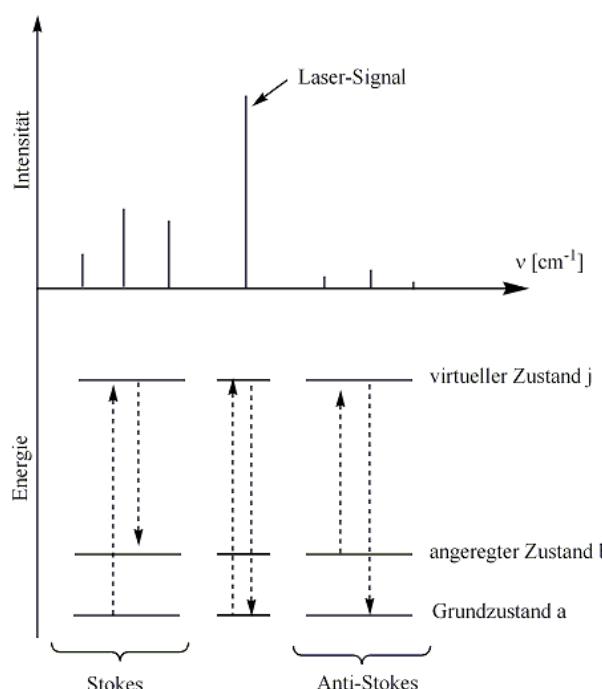


Abbildung 2.1: Exemplarisches Ramanspektrum mit den zu Grunde liegenden energetischen Prozessen

bei weisen die Anti-Stokes-Linien eine geringere Intensität auf, was darauf zurückzuführen ist, dass bei der Anti-Stokes-Streuung die Anregung nicht aus dem Grundzustand, sondern aus einem angeregten Schwingungszustand erfolgt, bei Raumtemperatur sich die meisten Moleküle aber im Grundzustand befinden.

Während die Raman-Spektroskopie also auf inelastischer Streuung von Photonen beruht, erfolgt bei der Infrarot-Spektroskopie durch Absorption von Lichtquanten die Anhebung eines Moleküls vom Grundzustand in einen angeregten Schwingungszustand. Die Infrarot-Spektroskopie gehört zu den ältesten und am weitesten verbreiteten spektroskopischen Untersuchungsmethoden und erlaubt qualitative Aussagen über Teilstrukturen von Molekülen und Atomgruppierungen. Dabei werden Molekülschwingungen und -rotationen angeregt, die charakteristisch sind für bestimmte funktionelle Gruppen innerhalb des Moleküls. Es werden drei Bereiche unterschieden, in denen gemessen wird: Nahes IR von 3 bis 400 cm^{-1} , mittleres IR im Bereich 400 bis 4000 cm^{-1} und fernes IR von 4000 bis 12500 cm^{-1} . Eine Schwingung ist dann IR-aktiv, wenn sie ein Übergangsdiopolmoment besitzt, wenn bei der Schwingungsanregung also ein Dipolmoment erzeugt wird, das vom Schwingungsgrundzustand verschieden ist. Je stärker dieses Dipolmoment ist, desto intensiver ist die IR-Bande. Anhand sogenannter Auswahlregeln lässt sich vorhersagen, welche Schwingungen Raman- bzw. IR-aktiv sind. Der Gesamtdrehimpuls im elektronischen Grundzustand muss bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen konstant bleiben, daher können nur bestimmte Übergänge induziert werden. Das Alternativ-Verbot besagt, dass, wenn ein Molekül hohe Symmetrie besitzt, alle Schwingungen, die symmetrisch zum Symmetriezentrum verlaufen, IR-inaktiv sind, da sich dabei das Dipolmoment nicht ändert. Im Raman-Spektrum sind diese Schwingungen jedoch erlaubt, dagegen alle, die antisymmetrisch sind, verboten. Grundsätzlich wird eine Infrarot-Absorption dann beobachtet, wenn sich durch die Normalschwingung das Dipolmoment μ im Molekül ändert.

$$I_{IR} \approx \left(\frac{d\mu}{dq} \right)^2 \quad (2.7)$$

Dagegen ist eine Normalschwingung dann Raman-aktiv, wenn sich die Polarisierbarkeit α des Moleküls während der Schwingung ändert:

$$I_{Raman} \approx \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)^2 \quad (2.8)$$

Die Infrarotspektren wurden auf einem Varian 670-IR FT-IR Spectrometer von Agilent Technologies aufgenommen. Für die Aufnahme der Raman-Spektren wurden die mikrokristallinen Proben zunächst in Durankapillaren mit einem Außendurchmesser von 1.5 mm überführt. Die Messung der Spektren erfolgte auf einem Varian FTS 7000e Spektrometer mit angeschlossenem Varian FT-Raman Modul mit einem Nd:YAG Laser mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 1064\text{ nm}$ und einem Germanium Detektor, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Die Auflösung der Spektren lag bei 2 cm^{-1} , zur Auswertung der Spektren diente die Software Varian Resolution Pro [112].

Kapitel 3

Synthetisierte Verbindungen

Dieses Kapitel befasst sich mit den Verbindungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert wurden. Die Verbindungen sind der Stoffklasse der Oxidhalogenide zuzuordnen, die Übergangsmetallkationen und Elemente der Hauptgruppe 15 enthalten. Als Übergangsmetalle wurden Zink und Cadmium eingesetzt, als Pnicogene Arsen, Antimon und Bismut.

3.1 $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$

3.1.1 Synthese

Die Darstellung erfolgte nach klassischer Festkörpersynthese aus den Edukten ZnO , As_2O_3 und ZnI_2 im molaren Verhältnis 2:2:1. Die Edukte wurden fein gemörser und in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen. Diese wurde bei einer Temperatur von 400 °C im Ofen belassen, wobei das Aufheizen kontrolliert in $0.5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ - Schritten erfolgte. Nach einer Reaktionszeit von 8 Tagen erfolgte das Abkühlen auf Raumtemperatur ebenfalls schrittweise mit $0.5\text{ }^\circ\text{C}$ pro Minute. Das Produkt ist ein weißes Pulver mit farblosen nadelförmigen Kristallen. Durch Röntgenpulverdiffraktometrie wurde die Phasenreinheit bestätigt. Eine DTA-Messung im Bereich von 25 °C bis 1000 °C ergab einen Schmelzpunkt von 564 °C. Weiterhin wurde die Probe mittels Pulverdiffraktometrie, Einkristallstrukturanalyse und Raman- und IR-Spektroskopie, sowie UV/VIS-Spektroskopie und EDX charakterisiert.

3.1.2 Strukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit den Gitterparametern $a = 16.491(1)$ Å, $b = 4.611(4)$ Å, $c = 17.385(1)$, $\beta = 102.90(5)$ °, $V = 1288.7(3)$ Å³ und $Z = 4$. Die Gitterparameter wurden aus Pulverdaten verfeinert. Die Datensammlung erfolgte an einem STOE IPDS I. Zur Datenanalyse, um Symmetrie und mögliche Raumgruppen der Verbindung zu bestimmen, wurde das Programm X-PREP [2] herangezogen. Die Lösung der Strukturen erfolgte auf Basis direkter Methoden mit Hilfe des Programms SIR-92 [11] und die Verfeinerung mit SHELXL-97 [97]. Die Strukturverfeinerung erfolgte gegen F^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei einem $R_1, wR_2[I > 2\sigma] = 0.0338, 0.0876$ und $R_1, wR_2[\text{alleReflexe}] = 0.0378, 0.0889$.

Tabelle 3.2 enthält die kristallographischen Daten und die Messparameter, die Tabellen 5.1 und 5.2 im Anhang geben die Atomlagen, die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter wieder.

Tabelle 3.1 zeigt bisher bekannte Verbindungen im System ÜM(II)-As(III)-Q-X mit ÜM = Übergangsmetall, Q = O, S, Se und X = Cl, Br, I. Wie aus der Tabelle ersichtlich wird, handelt es sich bei $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$ um die erste quaternäre Verbindung mit Zink und Arsen überhaupt. Auch die Zusammensetzung $M3Pn4O8I2$ taucht in dieser Verbindung das erste Mal auf. Die Verbindung weist eine Schichtstruktur auf, in der $[\text{ZnO}_3\text{I}]^-$ -Tetraeder mit eindimensionalen $[\text{AsO}_2]^-$ -Ketten verknüpft sind. Die Iodidionen befinden sich aus sterischen Gründen jeweils auf der gegenüberliegenden Seite (Abbildung 3.1). Die Polyeder der Zink(1)- und Zink(2)-Kationen sind über gemeinsame Sauerstoffanionen miteinander verknüpft und bilden eine eindimensionale Netzstruktur (Abbildung 3.2).

Tabelle 3.1: Auflistung bisher bekannter Verbindungen der Zusammensetzung TM-As-Q-X mit TM = transition metal, Q = O, S, Se, X = Cl, Br, I

Zusammensetzung	Kristallsystem	Raumgruppe	Jahr	Literatur
$\text{Hg}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$	kubisch	$P2_13$	2001	[89]
PbAsO_2Cl	orthorhombisch	$P2_12_12_1$	1988	[80]
$\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$	orthorhombisch	$Pmcn$	1988	[37]
$\text{Pb}_5\text{As}_3\text{O}_9\text{Cl}$	hexagonal	$P6_3/m$	1932	[37]
$\text{Pb}_5\text{As}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$	hexagonal	$P6_3/m$	1991	[47]
$\text{Pb}_8\text{As}_4\text{O}_{11}\text{Cl}_6$	monoklin	$P2/c$	1982	[64]
$\text{Pb}_{10}\text{As}_6\text{O}_{18}\text{Cl}_2$	hexagonal	$P213$	2001	[12]
$\text{Pb}_{10}\text{As}_6\text{O}_{24.26}\text{Cl}_{1.48}$	hexagonal	$P6_3/m$	2008	[12]
$\text{Pb}_{14}\text{As}_2\text{O}_{17}\text{Cl}_4$	monoklin	$C2/m$	2003	[19]
$\text{Ag}_{13}\text{As}_3\text{O}_{12}\text{I}_4$	monoklin	$P2/c$	2009	[84]
$\text{Cd}_{4.92}\text{As}_3\text{O}_{12}\text{Br}_{1.537}$	hexagonal	$P6_3/m$	1982	[107]
$\text{Cu}_2\text{AsO}_4\text{Cl}$	monoklin	$P2/m$	1977	[87]
$\text{Ce}_3\text{As}_2\text{O}_7\text{Cl}$	monoklin	$P2/m$	2009	[17]
$\text{Nd}_5\text{As}_2\text{O}_{10}\text{Cl}_4$	monoklin	$C2/m$	2009	[60]
$\text{Nd}_5\text{As}_4\text{O}_{12}\text{Cl}_3$	monoklin	$P2/n$	2006	[44]
$\text{Cu}_2\text{As}_4\text{S}_3\text{Cl}_2$	monoklin	$P2/m$	2008	[91]
$\text{HgAs}_4\text{S}_4\text{I}_2$	monoklin	$P2/c$	2006	[20]
$\text{Hg}_3\text{AsS}_4\text{Cl}$	hexagonal	$P6_3mc$	2000	[14]
$\text{Hg}_3\text{AsS}_4\text{Br}$	hexagonal	$P6_3mc$	2000	[14]
$\text{Hg}_3\text{As}_8\text{S}_8\text{Br}_6$	monoklin	$P2/c$	2007	[23]
$\text{Hg}_3\text{AsSe}_4\text{I}$	hexagonal	$P6_3mc$	2000	[15]
$\text{Hg}_3\text{AsSe}_4\text{Br}$	hexagonal	$P6_3mc$	2000	[15]

Tabelle 3.2: Kristallographische Daten und Messparameter der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$

Kristallparameter	
Summenformel	$\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$
Kristallform, Kristallfarbe	farbloses Plättchen
Molare Masse	$299.19 \text{ g mol}^{-1}$
Röntgenographische Dichte	4.677 g cm^{-3}
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
Gitterparameter	$a = 16.491(1) \text{ \AA}$ $b = 4.611(4) \text{ \AA}$ $c = 17.385(1) \text{ \AA}$ $\beta = 102.90(5)^\circ$
Zellvolumen, Z	$1288.7(3) \text{ \AA}^3$, 4
Datensammlung	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Messtemperatur	$293(2) \text{ K}$
Θ -Bereich	2.42° - 26.81°
hkl -Bereich	$-20 \leq h \leq 20$ $-5 \leq k \leq 5$ $-21 \leq l \leq 21$
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	
Unabhängige Reflexe, gemessene Reflexe	1289, 7134
R_{int}, R_σ	0.0289, 0.0165
Strukturlösung	SIR-92 [11]
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [97]
Absorptionskorrektur	numerisch [5, 6]
Absorptionskoeffizient	20.595 mm^{-1}
Parameter, Restraints	78, 0
GooF	1.208
$R_1, wR_2[I > 2\sigma]$	0.0338, 0.0876
$R_1, wR_2[\text{alleReflexe}]$	0.0378, 0.0889
Restelektronendichte	$+1.134, -0.690 \text{ \AA}^{-3}$

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$

Zn(1) - I(1)	2.6852(12)	Zn(2) - I(1)	2.7070(12)
As(2) - O(1)	1.815(7)	As(2) - O(4)	1.816(6)
As(2) - O(2)	1.827(6)	As(3) - O(3)	1.790(6)
As(3) - O(2)	1.805(7)	As(3) - O(1)	1.821(6)
Zn(1) - O(4)	1.957(6)	Zn(1) - O(4)	1.957(6)
Zn(2) - O(4)	1.956(6)	O(1) - As(3)	1.821(6)
Zn(2) - O(3)	1.967(6)	Zn(2) - O(4)	1.956(6)
O(1) - As(2) - O(4)	98.8(3)	O(2) - As(3) - O(1)	91.3(3)
O(1) - As(2) - O(2)	92.2(3)	O(4) - As(2) - O(2)	93.9(3)
O(3) - As(3) - O(2)	95.1(3)	O(3) - As(3) - O(1)	96.7(3)
O(4) - Zn(2) - O(3)	118.6(2)	O(4) - Zn(1) - O(4)	124.8(4)
O(4) - Zn(1) - I(1)	101.15(1)	O(4) - Zn(1) - I(1)2x	106.98(1)
O(4) - Zn(1) - I(1)	101.15(1)	I(1) - Zn(1) - I(1)	116.85(7)
O(3) - Zn(2) - O(4)	119.1(3)	O(3) - Zn(2) - O(3)	100.77(1)
O(3) - Zn(2) - I(1)	109.22(19)	O(3) - Zn(2) - I(1)	109.01(1)
O(4) - Zn(2) - I(1)	99.91(18)	O(3) - Zn(2) - I(1)	109.22(1)

Die Zn^{2+} -Ionen haben zwei unterschiedliche Koordinationssphären, in denen das $\text{Zn}(1)^{2+}$ -Kation eine tetraedrische $[\text{ZnO}_2\text{I}_2]^{4-}$ und das $\text{Zn}(2)^{2+}$ -Kation eine tetraedrische $[\text{ZnO}_3\text{I}]^{5-}$ -Koordination besitzt. (Abbildung 3.3) Die Bindungslängen für Zn-O liegen für $\text{Zn}(1)^{2+}$ bei $d(\text{Zn-O}) = 1.957 \text{ \AA}$ und 1.957 \AA und für $\text{Zn}(2)^{2+}$ bei $d(\text{Zn-O}) = 1.956 \text{ \AA}$, 1.966 \AA , 1.952 \AA und 2.901 \AA . Im Durchschnitt beträgt der Zn-O-Bindungsabstand $d(\text{Zn-O}) = 2.1148 \text{ \AA}$ und ist somit um 0.136 \AA länger als der Bindungsabstand in reinem Zinkoxid ZnO mit $d(\text{Zn-O}) = 1.9783 \text{ \AA}$ [9].

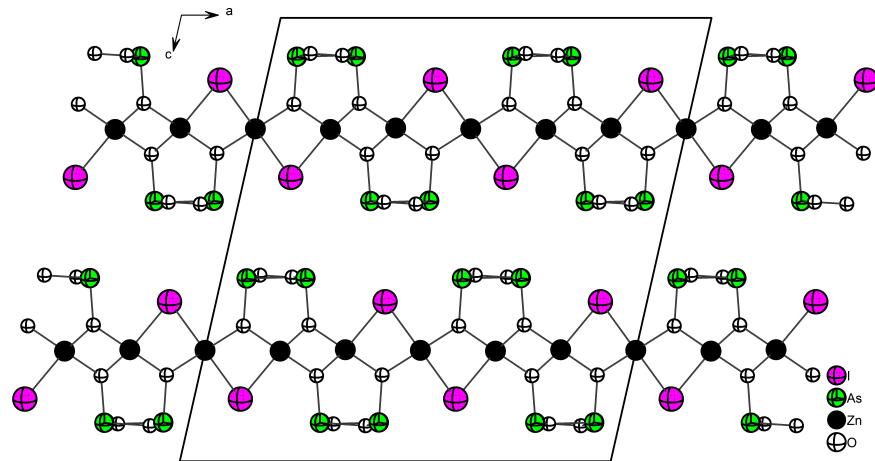


Abbildung 3.1: Struktur der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$. Sie zeigt zwei Stränge in der Elementarzelle, die in $[100]$ wachsen

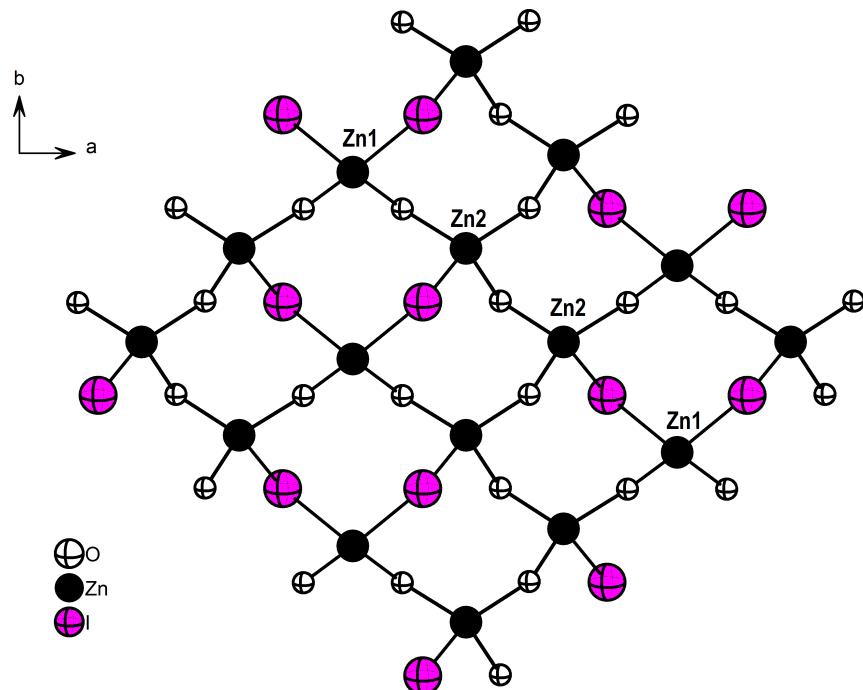


Abbildung 3.2: Eindimensionale Netzstruktur aus $[\text{ZnO}_2\text{I}_2]^{2-}$ -Tetraedern und Tetraedern aus $[\text{ZnO}_3\text{I}]^{6-}$

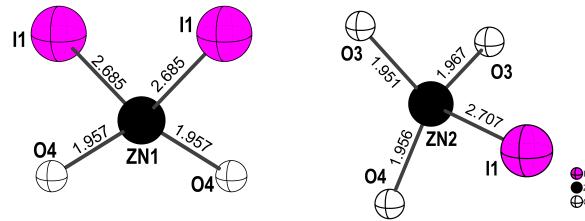


Abbildung 3.3: Das $\text{Zn}(1)^{2+}$ -Ion (links) ist tetraedrisch von zwei Iodidionen und zwei Oxidionen umgeben, während das $\text{Zn}(2)^{2+}$ -Ion (rechts) eine tetraedrische Koordination aus einem Iodidion und drei Oxidionen aufweist. Alle Bindungslängen sind in Å angegeben



Abbildung 3.4: Die beiden Arsenkationen befinden sich auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen. Sie sind von je drei Oxidionen koordiniert. Die Bindungslängen sind in Å angegeben

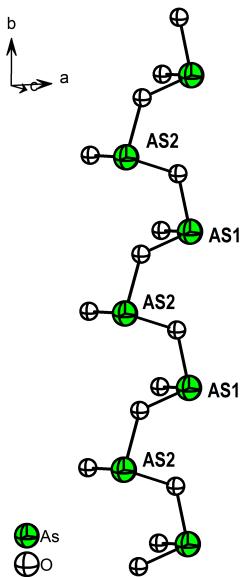


Abbildung 3.5: Abbildung der As-O-Kette. Die Zick-Zack-Konfiguration resultiert aus den $4s^2$ lone pair-Elektronen an den Arsenkationen

Die As^{3+} -Kationen befinden sich auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen. Sie sind jeweils von drei O^{2-} -Ionen umgeben und bilden eine As-O-Kette (Abbildung 3.4). Die $As(III)$ -Ionen haben eine tetraedrische $[AsO_3]^{3-}$ -Koordination, in der E das $4s^2$ lone pair ist. Aufgrund dieses lone pairs zeigen die $[AsO_3]^{3-}$ -Polyeder eine lokale Asymmetrie in ihrer Koordinationssphäre, woraus resultiert, dass die $[AsO_2]^-$ -Kette eine Zickzack-Konfiguration besitzt, wobei die nicht-brückenden O^{2-} -Ionen Teil der Zn-Tetraeder sind. Diese Verbindung ist ein weiteres Beispiel für den Effekt, den sowohl die lone pair-Elektronen, als auch die Halogenatome auf die Gesamtstruktur ausüben: Sie unterteilen diese regelrecht in einzelne Schichten, weshalb sie als sogenannte chemical scissors bezeichnet werden [54]. Die As-O-Bindungsabstände betragen für $As(2)^{3+}$ $d(As-O) = 1.814 \text{ \AA}$, 1.828 \AA und 1.817 \AA und für $As(3)^{3+}$ $d(As-O) = 1.804 \text{ \AA}$, 1.822 \AA und 1.790 \AA . Die durchschnittliche As-O-Bindungslänge liegt bei $d(As(2)-O) = 1.819 \text{ \AA}$ und $d(As(3)-O) = 1.805 \text{ \AA}$. Die durchschnittlichen As-O-Bindungsabstände in den erstmals von P. Pohla 2009 im Rahmen seiner Dissertation veröffentlichten Verbindungen $Pb_2As_3O_6Br$ und $Pb_2As_3O_6Br$ liegen in einem relativ ähnlichen

Bereich. In der Verbindung $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ liegen die durchschnittlichen Bindungslängen für die $\text{As}(1)^{3+}$ -Kationen bei $d(\text{As}(1)\text{-O}) = 1.804 \text{ \AA}$, für die $\text{As}(2)^{3+}$ -Kationen bei $d(\text{As}(2)\text{-O}) = 1.782 \text{ \AA}$ und für die $\text{As}(3)^{3+}$ -Kationen bei $d(\text{As}(3)\text{-O}) = 1.793 \text{ \AA}$. Die Verbindung $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Br}$ zeigt As-O-Bindungsabstände von $d(\text{As}(1)\text{-O}) = 1.792 \text{ \AA}$, $d(\text{As}(2)\text{-O}) = 1.795 \text{ \AA}$ und $d(\text{As}(3)\text{-O}) = 1.789 \text{ \AA}$ und liegt damit etwa in demselben Bereich [85]. Gute Übereinstimmung damit zeigen auch die Werte für die durchschnittlichen As-O-Bindungsabstände in den Verbindungen $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{Cl}$ [80], PbAsO_2Cl [80], $\text{Pb}_5\text{As}_3\text{O}_9\text{Cl}$ [37], $\text{Pb}_8\text{As}_4\text{O}_{11}\text{Cl}$ [64] und $\text{Hg}_3\text{AsO}_4\text{Cl}$ [89]. In der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$ liegen die kürzesten Kation-Kation-Abstände innerhalb einer Schicht zwischen $d(\text{As-As}) = 3.219(1) \text{ \AA} - 4.605(2) \text{ \AA}$, während die kürzesten Kation-Kation-Abstände zwischen zwei benachbarten Schichten zwischen $d(\text{As-As}) = 3.681(4) \text{ \AA} - 4.266(4) \text{ \AA}$ liegen. Somit sind die kürzesten Abstände zweier Kationen zwischen zwei Schichten nur unwesentlich länger als die kürzesten Abstände zwischen zwei Kationen innerhalb einer Schicht. Die kürzesten Arsen-Halogen-Bindungslängen innerhalb einer Schicht betragen $d(\text{As-I}) = 3.766(2) \text{ \AA} - 3.976(22) \text{ \AA}$, während die kürzesten Kation-Anion-Bindungsabstände zwischen den Schichten bei $d(\text{As-I}) = 4.246(2) \text{ \AA}$ liegen. Sie entsprechen damit ebenfalls in etwa den kürzesten Kation-Anion-Abständen innerhalb einer Schicht, was den Rückschluss zulässt, dass es sich bei den Kräften, die die einzelnen Schichten zusammenhalten, lediglich um schwache van-der-Waals-Kräfte handelt.

3.1.3 Charakterisierung

3.1.3.1 Ramanspektroskopie

Das Ramanspektrum der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$ zeigt die stärksten Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 255 cm^{-1} , 457 cm^{-1} , 547 cm^{-1} und 602 cm^{-1} . Diese können anhand von Literaturdaten As-O-Schwingungen zugeordnet werden [52]. Die starken Banden bei 150 cm^{-1} und 807 cm^{-1} entsprechen (Zn-I)-Schwingungen bzw. (Zn-O)-Schwingungen [114]. Die Zuordnung aller Schwingungsbanden zu den jeweiligen Schwingungen erfolgte anhand von Literaturdaten.

3.1.3.2 IR-Spektroskopie

Das FIR-Spektrum zeigt (Zn-I)-Schwingungsbanden bei 123 cm^{-1} , 145 cm^{-1} , 156 cm^{-1} , 164 cm^{-1} , 170 cm^{-1} und 220 cm^{-1} , wie in der Abbildung zu sehen ist. (As-O)-Schwingungen treten bei den höheren Wellenzahlen 459 cm^{-1} , 514 cm^{-1} , 558 cm^{-1} , 614 cm^{-1} , 720 cm^{-1} und 781 cm^{-1} im NIR-Spektrum auf. (Zn-O)-Schwingungen können ebenfalls bei 781 cm^{-1} liegen.

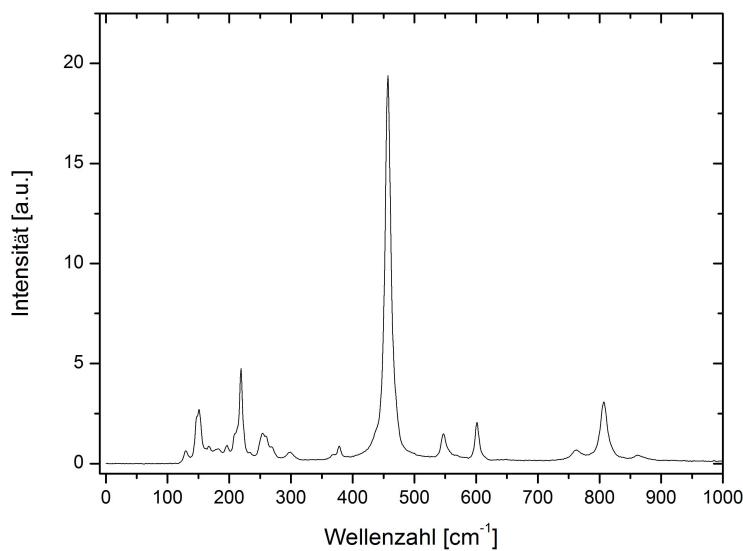


Abbildung 3.6: Raman-Spektrum der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$

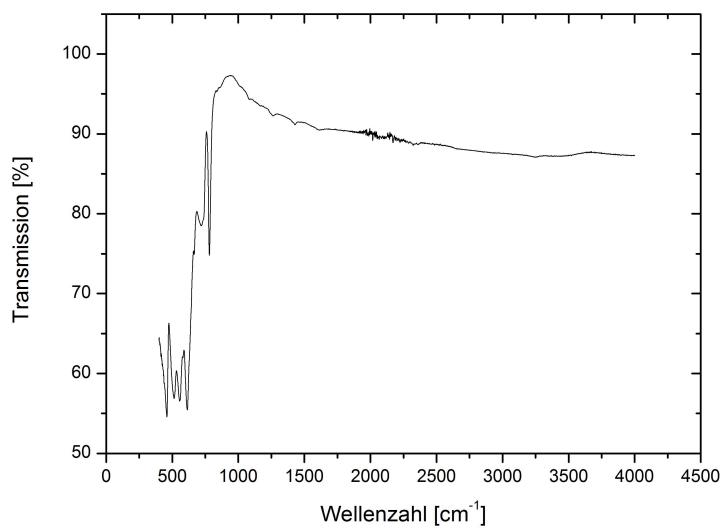
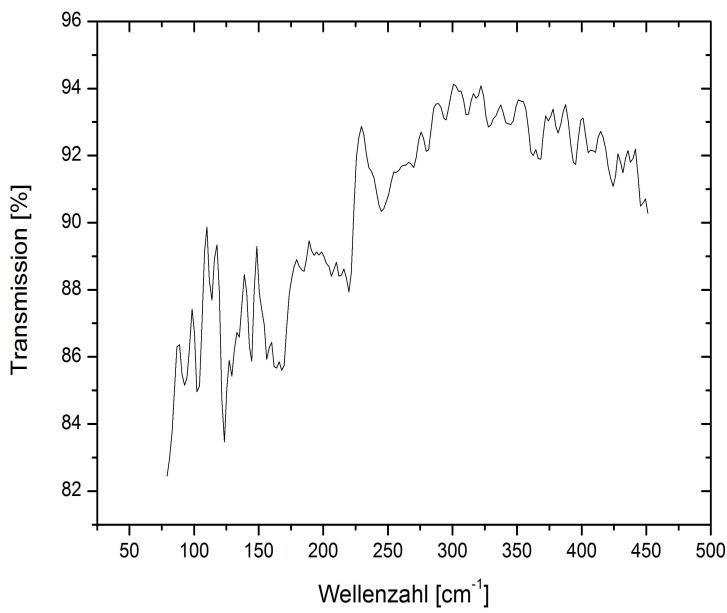
Abbildung 3.7: NIR-Spektrum der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$ Abbildung 3.8: FIR-Spektrum der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$

Tabelle 3.4: Raman- und IR-Schwingungsbanden in $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$

Raman	FIR	NIR	Zuordnung [52, 114]
129 (w)	123		$\nu(\text{Zn-I})$
150 (m)	145		$\nu(\text{Zn-I})$
	156		$\nu(\text{Zn-I})$
166 (vw)	164		$\nu(\text{Zn-I})$
180 (vw)	170		$\nu(\text{Zn-I})$
197 (vw)			$\nu(\text{Zn-I})$
208 (sh)			$\nu(\text{Zn-I})$
235 (vw)	220		$\nu(\text{Zn-I})$
253 (w,b)	245		$\nu(\text{As-O})$
255 (m)			$\nu(\text{As-O})$
298 (w,b)			$\nu(\text{As-O})$
378 (w)			$\nu(\text{As-O})$
457 (s)	459		$\nu(\text{As-O})$
547 (m)	514		$\nu(\text{As-O})$
	558		$\nu(\text{As-O})$
602 (m)	614		$\nu(\text{As-O})$
	720		$\nu(\text{As-O})$
760 (w,b)			$\nu(\text{As-O})$
	781		$\nu(\text{As-O}), \nu(\text{ZnO})$
807 (m)			$\nu(\text{Zn-O})$

3.1.3.3 UV/VIS-Spektroskopie

Das UV/VIS-Absorptionsspektrum der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$ zeigt eine maximale Absorption der Probe im UV-Bereich bei 230 nm. Die Absorptionskante tritt bei einer Wellenlänge von 260 nm auf. Daraus resultiert eine optische Bandlücke von 4.50 eV.

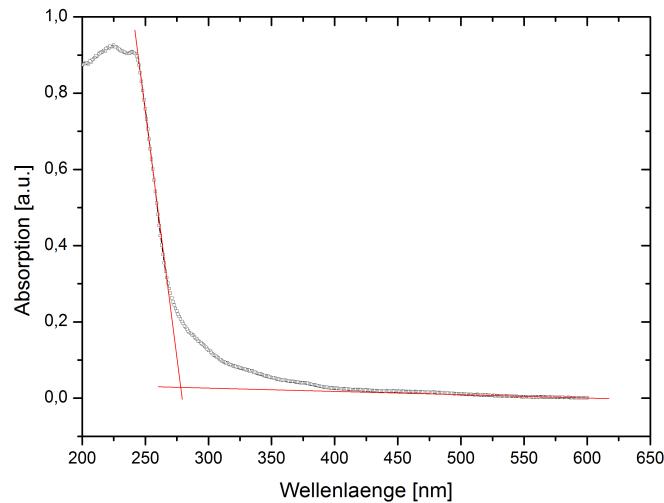


Abbildung 3.9: UV/VIS-Spektrum der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$. Das Absorptionsmaximum liegt bei 260 nm, die optische Bandlücke bei 4.50 eV

3.1.3.4 Lumineszenzmessungen

Eine Lumineszenzerscheinung bei dieser farblosen Verbindung nur bei 77 K beobachtet werden. Es wurden sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektren aufgenommen. Im Anregungsspektrum erfolgt die Emission ab 270 nm, das Emissionsmaximum liegt bei 300 nm. Die Absorptionskante liegt bei 335 nm, woraus eine optische Bandlücke von 3.70 eV folgt. Im Emissionsspektrum erfolgt die Anregung bei 250 nm und liefert ein Emissionsmaximum bei 420 nm. Nach einem Emissionsminimum zwischen 600 nm und 550 nm steigt die Emission im sichtbaren Bereich zwischen 700 nm und 750 nm erneut an, erreicht allerdings nur die Hälfte der Intensität im Vergleich zur Emission bei 420 nm.

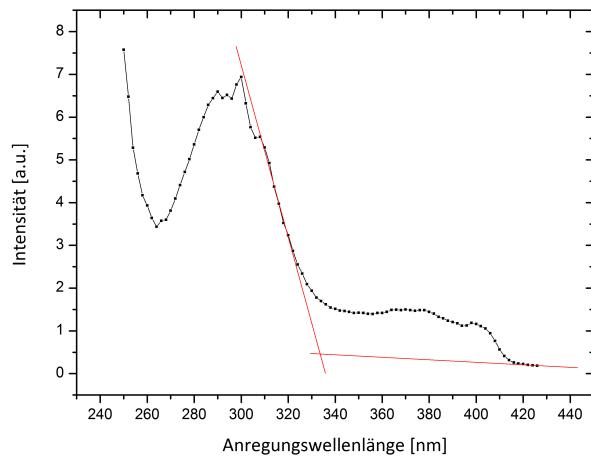


Abbildung 3.10: Lumineszenz-Anregungsspektrum der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$. Die Emission erfolgt ab 270 nm, das Emissionsmaximum liegt bei 300 nm. Die Absorptionskante tritt bei 335 nm auf und ergibt eine optische Bandlücke von 3.70 eV

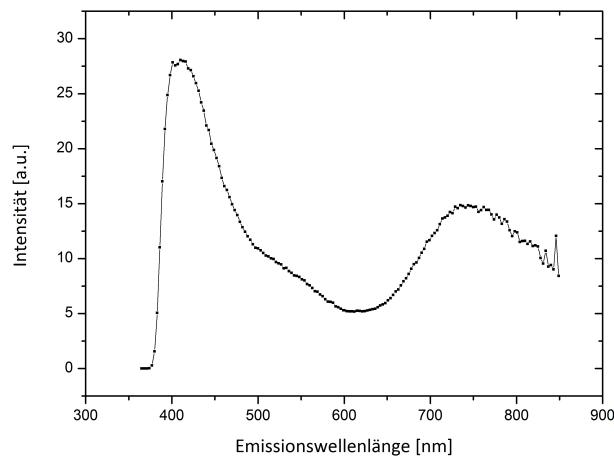


Abbildung 3.11: Lumineszenz-Emissionsspektrum der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$. Die Anregung erfolgt bei 250 nm und liefert ein Emissionsmaximum bei 420 nm. Nach einem Emissionsminimum zwischen 600 nm und 550 nm steigt die Emission im sichtbaren Bereich zwischen 700 nm und 750 nm erneut an.

3.2 $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

Minerale sind natürlich vorkommende Festkörper, die durch geologische Prozesse terrestriischen oder extraterrestrischen Ursprungs gebildet wurden. Das Mineral Arsenhopeit wurde in der Tsumeb Mine in Namibia gefunden und erstmals 2012 von Franz Neuhold et. al. beschrieben [74]. Nach Neuhold ergab die Elektronenstrahlmikroanalyse in [wt%] für $\text{ZnO} = 44.92$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.92$, $\text{MnO} = 0.51$, $\text{MgO} = 0.20$, $\text{CuO} = 0.02$ und $\text{As}_2\text{O}_5 = 45.84$. Basierend auf 12 Sauerstoffatomen lautet die empirische Formel des Arsenhopeit

$(\text{Zn}_{2.80}\text{Fe}_{0.06}\text{Mn}_{0.04}\text{Mg}_{0.03})_{2.93}(\text{As}_{1.01}\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [74]. Tabelle 3.5 gibt die analytische Zusammensetzung der Probe wieder. Die Angabe der Zusammensetzung ergibt sich aus dem Durchschnitt von acht Analysen [74]. Die in dieser Literaturstelle angegebenen Zellkonstanten betragen $a = 10.804(2)\text{ \AA}$, $b = 19.003(4)\text{ \AA}$, $c = 5.112(1)\text{ \AA}$, $V = 1049.5(4)\text{ \AA}^3$ und $Z = 4$.

Tabelle 3.5: Analytische Zusammensetzung des Arsenhopeit [74]

Bestandteil	Mittelwert [wt. %]	Schwankung	Standardabweichung
ZnO	44.92	43.61 - 45.97	0.73
Fe_2O_3	0.92	0.68 - 1.15	0.15
MnO	0.51	0.48 - 0.55	0.02
MgO	0.20	0.12 - 0.28	0.05
CuO	0.02	0.00 - 0.14	0.05
As_2O_5	45.84	44.61 - 47.80	1.11
H_2O (calc.)	14.21		
Total	106.62		

3.2.1 Synthese

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die vorliegende Verbindung durch Zufall erhalten. Die Darstellung erfolgte aus einer Kombination aus Festkörper- und Hydrothermalsynthese aus den Edukten ZnO , As_2O_3 und SbI_3 im molaren Verhältnis 3:1:1. Diese wurden zunächst fein

gemörsert, nach klassischer Festkörpersynthese in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen und bei 500 °C 3 Tage getempert. Anschließend wurde die Ampulle geöffnet, das Produkt homogenisiert, anschließend unter Zugabe von 3 ml Wasser erneut eingeschmolzen und in einem Autoklaven bei 90 °C 14 Tage erhitzt. Das Produkt ist ein weißes Pulver mit farblosen nadelförmigen Kristallen. Dieses wurde abgesaugt, mit Ethanol gespült und an der Vakuumpumpe getrocknet.

3.2.2 Strukturanalyse

$\text{Zn}_3\text{As}_2\text{O}_{12}\text{H}_8$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62) mit den Gitterparametern $a = 10.793(5)$ Å, $b = 19.020(10)$ Å, $c = 5.0837(24)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ und $Z = 4$. Die Zellparameter wurden aus Pulverdaten verfeinert. Die Datensammlung erfolgte an einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra Diffraktometer mit Cu-Strahlung und einem Ru-By CCD-Detektor, die Strukturverfeinerung konvergiert bei einem $R_1, wR_2[I > \sigma] = 0.0156$, 0.0391 und einem $R_1, wR_2[\text{alleReflexe}] = 0.0179, 0.0400$. Tabelle 3.6 gibt die kristallographischen Daten und Messparameter der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ wieder. Die Atomlagen, isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter finden sich in den Tabellen 5.4 und 5.5 im Anhang.

Tabelle 3.6: Kristallographischen Daten und Messparameter der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Kristallparameter

Summenformel	$\text{Zn}_{12}\text{As}_8\text{O}_{48}\text{H}_{32}$
Kristallform, Kristallfarbe	farblose Nadel
Molare Masse	$2184.28\text{ g mol}^{-1}$
Röntgenographische Dichte	3.461 g cm^{-3}
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62)
Gitterparameter	$a = 10.799(6)\text{ \AA}$ $b = 18.992(5)\text{ \AA}$ $c = 5.109(5)\text{ \AA}$
Zellvolumen, Z	$1048.02(3)\text{ \AA}^3$, 4

Datensammlung

Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Messtemperatur	$293(2)\text{ K}$
Θ -Bereich	7.546° - 65.404°
hkl -Bereich	- $16 \leq h \leq 15$ - $27 \leq k \leq 28$ - $7 \leq l \leq 7$

Strukturlösung, Strukturverfeinerung

Unabhängige Reflexe	1912
R_{int}, R_σ	0.0211
Strukturlösung	SIR-92 [11]
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [97]
Absorptionskorrektur	numerisch [5, 6]
Absorptionskoeffizient	13.135 mm^{-1}
Parameter, Restraints	101, 0
GooF	1.058
$R_1, wR_2[I > \sigma]$	0.0156, 0.0391
$R_1, wR_2[\text{alleReflexe}]$	0.0179, 0.0400
Restelektronendichte	$0.65, -0.40\text{ \AA}^{-3}$

Die Verbindung bildet eine Netzstruktur, in der $[\text{ZnO}_2(\text{OH}_2)_4]^{2-}$ -Oktaeder und $[\text{AsO}_4]^{5-}$ -Tetraeder Eckenverknüpfungen aufweisen (Abbildung 3.12). Die $[\text{AsO}_4]^{3-}$ -Tetraeder sind ihrerseits über Ecken mit $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ -Tetraedern verknüpft. Die Zn^{2+} -Kationen befinden sich auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen, wobei die $\text{Zn}(1)^{2+}$ -Kationen oktaedrisch von vier H_2O -Molekülen und zwei O^{2-} -Anionen koordiniert sind, während die Umgebung der $\text{Zn}(2)^{2+}$ -Kationen aus vier O^{2-} -Anionen besteht (Abbildung 3.14).

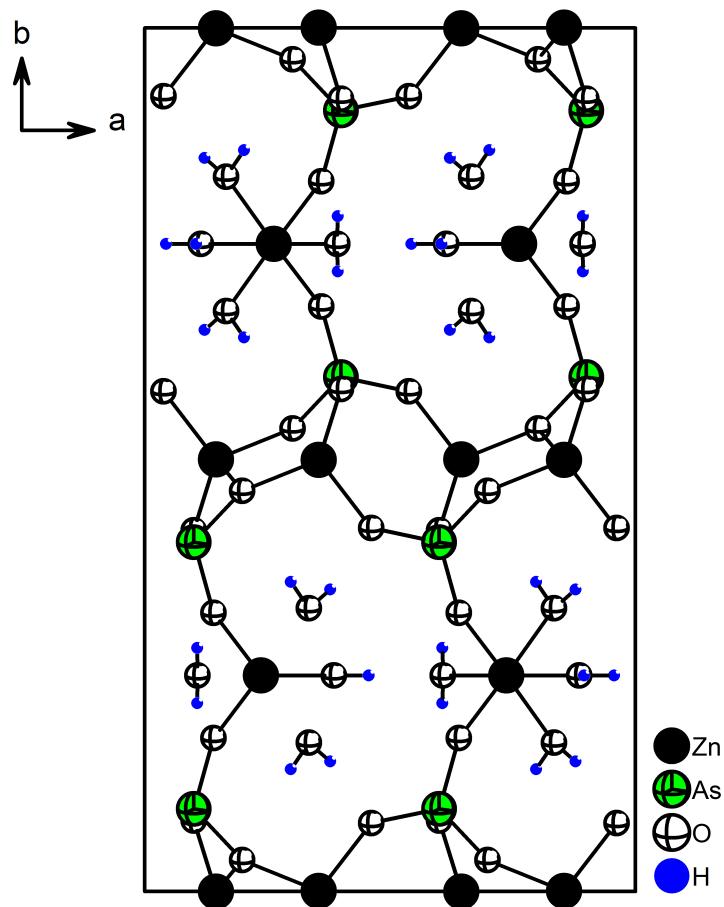


Abbildung 3.12: Struktur des Arsenopeit $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

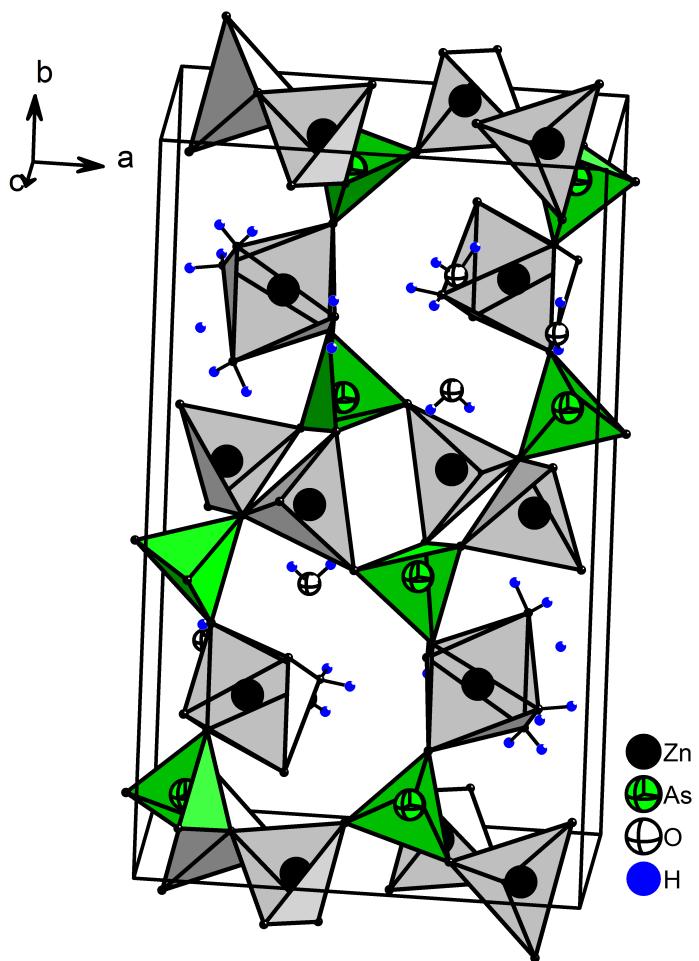


Abbildung 3.13: Die Struktur des $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zeigt eckenverknüpfte $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ - und $[\text{AsO}_4]^{3-}$ -Tetraeder und $[\text{ZnO}_2(\text{OH}_2)_4]^{2-}$ -Oktaeder

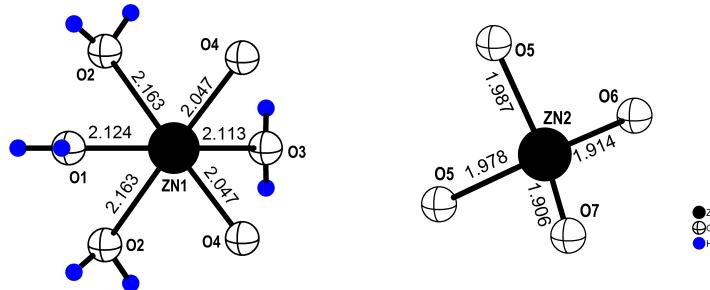


Abbildung 3.14: Die Zinkkationen weisen zwei unterschiedliche Koordinationssphären auf. Das Zink(1)-Ion (links) ist oktaedrisch von zwei Oxidionen und vier Wassermolekülen umgeben, während das Zink(2)-Ion (rechts) tetraedrisch von vier Oxidionen umgeben ist. Alle Bindungslängen sind in Å angegeben

Die As^{5+} -Kationen sind ebenfalls tetraedrisch von vier O^{2-} -Ionen umgeben, über die jeweils eine Verbindung zu benachbarten Zn^{2+} -Kationen geknüpft wird

Durch die Sechsfachkoordination des Zn^{2+} -Kations in $\text{Zn}_3\text{As}_2\text{O}_8\text{x}_4\text{H}_2\text{O}$ müssen aufgrund der Abstoßung der Elektronenhüllen der Ligandatome diese einen größeren Abstand voneinander einnehmen. Im Vergleich dazu liegen die Bindungsabstände bei den vierfach koordinierten Zinkionen zwischen $d(\text{Zn-O}) = 1.906 \text{ Å} - 1.987 \text{ Å}$, der durchschnittliche Wert beträgt hier also $d(\text{Zn-O}) = 1.946 \text{ Å}$ und ist um 0.032 Å kleiner als der durchschnittliche Zn-O-Bindungsabstand in ZnO [9] und um 0.163 Å kleiner als der durchschnittliche Zn-O-Bindungsabstand bei den sechsfach koordinierten Zn^{2+} -Kationen. Im Vergleich dazu weist die von Neuhold et al. veröffentlichte Struktur des Arsenhopeit nur minimal größere Bindungsabstände auf. Die durchschnittliche Zn-O-Bindungslänge für die oktaedrisch koordinierten Zinkatome liegt bei $d(\text{Zn-O}) = 2.117 \text{ Å}$ und ist damit um 0.008 Å größer als die Zn-O- Bindungslänge in der im Rahmen dieser Dissertation synthetisierten Verbindung. Der von Whitaker angegebene Wert liegt bei $d(\text{Zn-O}) = 2.099 \text{ Å}$, ist also um 0.01 Å kleiner als der in der vorliegenden synthetisierten Verbindung [115]. Die Abweichung des Wertes von Whitaker vom durchschnittlichen Zn-O-Bindungsabstand für das sechsfach koordinierte Zinkkation im Hopeit, wie er von Hill und Jones 1976 publiziert wurde, beträgt $d(\text{Zn-O}) = 0.072 \text{ Å}$. Der durchschnittliche Bindungsabstand für die tetraedrisch koordinierten Zinkkationen im Arsenhopeit wird von Neuhold mit $d(\text{Zn-O}) = 1.946 \text{ Å}$ angegeben und entspricht exakt dem Wert des in dieser Arbeit präsen-

tierten synthetisch hergestellten Arsenhopeit. Whitaker gibt im Hopeit für das tetraedrisch koordinierte Zinkkation eine durchschnittliche Bindungslänge von $d(\text{Zn-O}) = 1.963 \text{ \AA}$ an und liegt damit relativ nahe am Wert für die Zn(2)-O-Bindungslängen im Arsenhopeit [115]. Hill und Jones hingegen fanden mit $d(\text{Zn-O}) = 2.106 \text{ \AA}$ einen etwas höheren durchschnittlichen Bindungsabstand für die tetraedrisch koordinierten Zn^{2+} -Kationen [48]. Die As^{5+} -Kationen sind jeweils von vier O^{2-} -Anionen umgeben, wobei die As-O-Bindungsabstände bei 1.658 \AA , 1.669 \AA , 1.679 \AA und 1.711 \AA liegen. Der durchschnittliche Bindungsabstand beträgt $d(\text{As-O}) = 1.679 \text{ \AA}$. Diese Werte stimmen relativ gut überein mit den As-O-Bindungsabständen im Mineral Davidlloydit, die zwischen $d(\text{As-O}) = 1.675(2) \text{ \AA}$ - $1.713(2) \text{ \AA}$ liegen und einen durchschnittlichen As-O-Bindungsabstand von $d(\text{As-O}) = 1.687 \text{ \AA}$ aufweisen [38].

Tabelle 3.7: Ausgewählte Bindungslängen in \AA und Bindungswinkel in $^\circ$ in $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

Zn(1) - O(4)2x	2.0473(11)	Zn(1) - O(3)	2.1131(18)
Zn(1) - O(1)	2.1240(2)	Zn(1) - O(2)2x	2.1632(14)
Zn(2) - O(7)	1.9061(12)	Zn(2) - O(6)	1.9139(11)
Zn(2) - O(5)	1.9786(10)	Zn(2) - O(5)	1.9866(11)
As(1) - O(4)	1.6580(12)	As(1) - O(7)	1.6690(12)
As(1) - O(6)	1.6793(11)	As(1) - O(4)	1.6580(12)
As(1) - O(5)	1.711(1)		
O(4) - Zn(1) - O(4)	84.48(7)	O(3) - Zn(1) - O(4)	93.85(5)
O(1) - Zn(1) - O(4)	91.78(6)	O(2) - Zn(1) - O(4)	178.46(6)
O(2) - Zn(1) - O(4)	94.70(5)	O(3) - Zn(1) - O(4)	93.85(5)
O(1) - Zn(3) - O(3)	172.39(8)	O(2) - Zn(1) - O(4)2x	84.90(6)
O(6) - Zn(2) - O(7)	124.62(6)	O(5) - Zn(2) - O(7)	107.35(5)
O(5) - Zn(2) - O(7)	103.89(5)	O(5) - Zn(2) - O(6)	107.97(5)
O(5) - Zn(2) - O(6)	107.88(5)	O(5) - Zn(2) - O(5)	103.13(3)
O(7) - As(1) - O(4)	111.59(6)	O(6) - As(1) - O(4)	108.40(6)
O(5) - As(1) - O(4)	111.10(6)	O(6) - As(1) - O(7)	112.43(7)
O(5) - As(1) - O(7)	108.27(6)	O(5) - As(1) - O(6)	104.86(6)
Zn(1) - O(4) - As(1)	130.04(6)	Zn(2) - O(5) - As(1)	126.11(6)
Zn(2) - O(5) - As(1)	115.19(5)	Zn(2) - O(5) - Zn(2)	118.68(5)
Zn(2) - O(6) - As(1)	128.11(7)	Zn(2) - O(7) - As(1)	129.10(7)

Die tetraedrisch koordinierten Zinkkationen bilden mit der Arsen-Sauerstoff-Teilstruktur zwei verschiedene Ringsysteme, zum Einen einen sechsgliedrigen Ring aus $[\text{Zn}_2\text{AsO}_3]_3^+$ -Einheiten und zum Anderen einen achtgliedrigen $[\text{Zn}_2\text{As}_2\text{O}_4]_6^+$ -Ring (Abbildung 3.15). Je zwei der kleineren und ein großer Ring sind zu einer Einheit kondensiert, der Zusammenschluss dieser Einheiten führt zu einer Art Netzstruktur (Abbildung 3.16). In der Gesamtstruktur bilden die Ringsysteme Schichten entlang der kristallographischen [100]-Richtung, die über die sechsfach koordinierten Zinkkationen miteinander verbunden sind und zugleich von diesen getrennt werden (Abbildung 3.17)

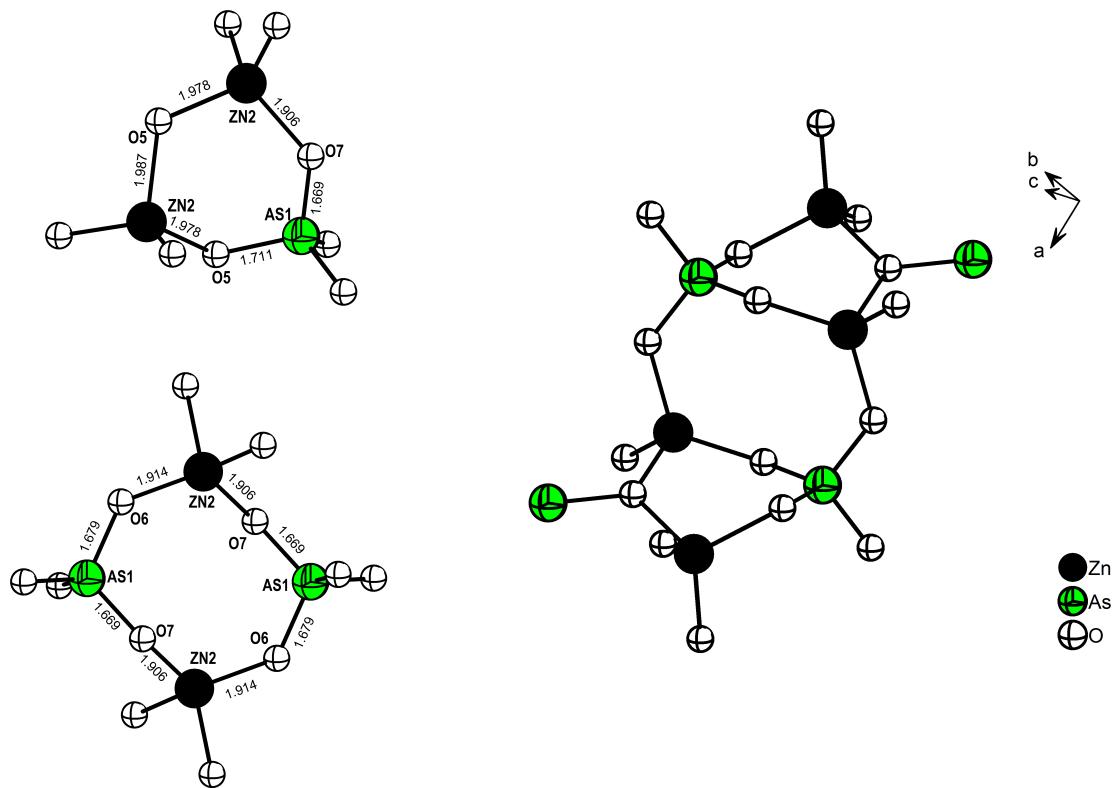


Abbildung 3.15: Sechsgliedriger $[\text{Zn}_2\text{AsO}_3]_3^+$ - und achtgliedriger $[\text{Zn}_2\text{As}_2\text{O}_4]_6^+$ -Ring (im Bild links). Je zwei der sechsgliedrigen und ein achtgliedriger Ring sind zu einer Einheit kondensiert (im Bild rechts)

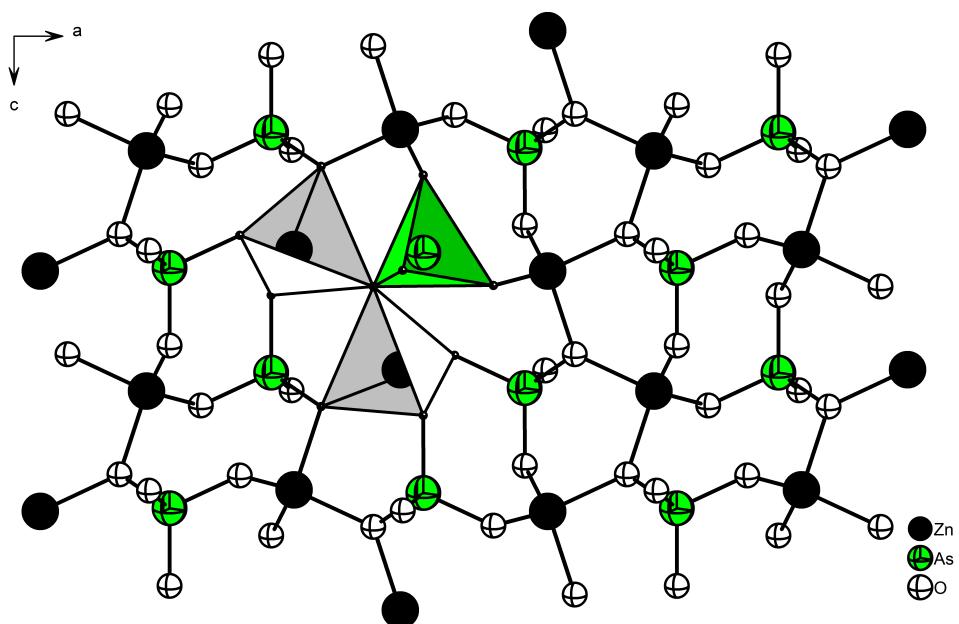


Abbildung 3.16: Netzstruktur aus kondensierten sechsgliedrigen $[\text{Zn}_2\text{AsO}_3]^{3+}$ -Dreier- und achtgliedrigen $[\text{Zn}_2\text{As}_2\text{O}_4]^{6+}$ -Vierer-Ringen mit eingezeichneten $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ - und $[\text{AsO}_4]^{3-}$ - Tetraedern

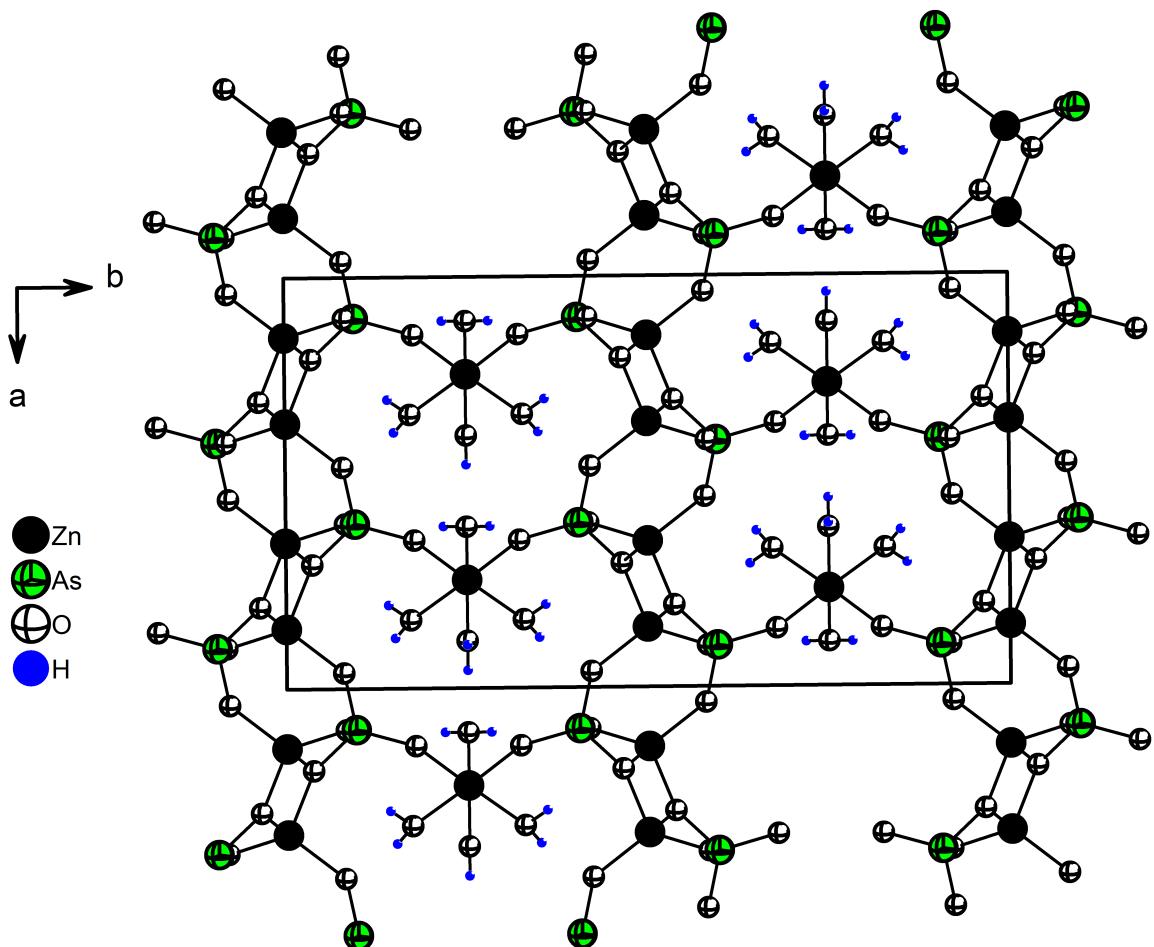


Abbildung 3.17: Die Struktur des Arsenhopeit $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ bestehend aus Schichten, die in a-Richtung wachsen und durch sechsfach koordinierte Zinkkationen getrennt werden

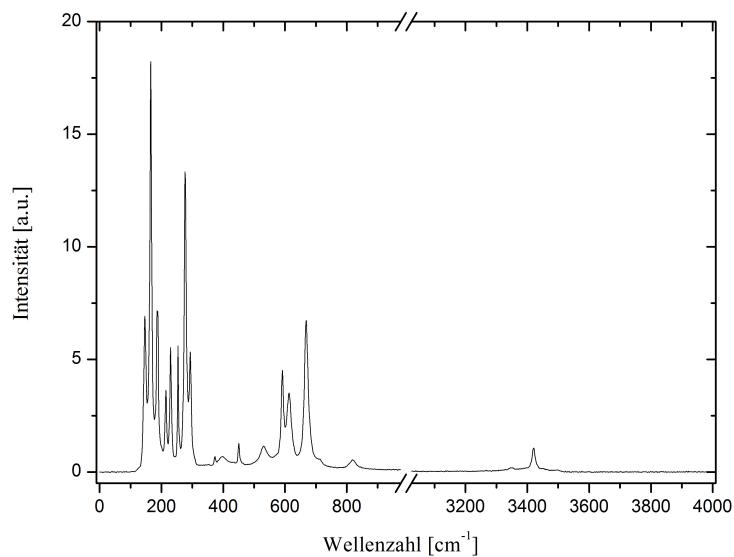
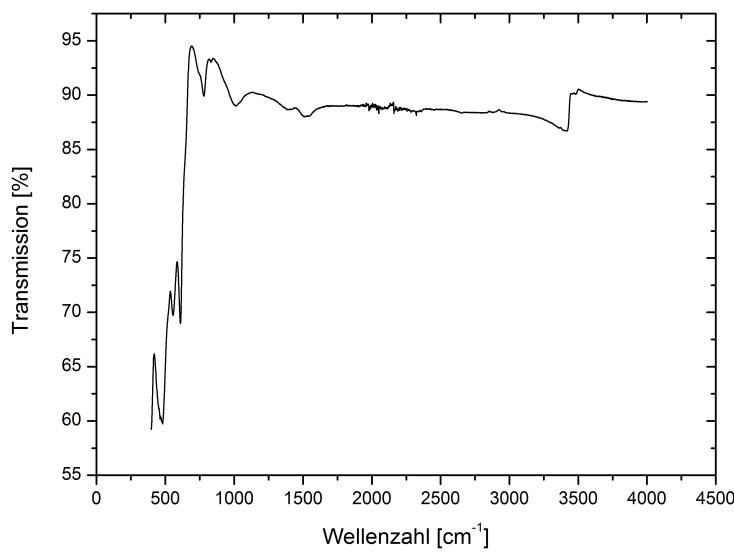
3.2.3 Charakterisierung

3.2.3.1 Ramanspektroskopie

Die stärksten Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 254 cm^{-1} , 272 cm^{-1} , 288 cm^{-1} , 572 cm^{-1} und 606 cm^{-1} können As-O- Schwingungen zugeordnet werden [52], während die starken Banden bei 162 cm^{-1} , 184 cm^{-1} , 211 cm^{-1} , 228 cm^{-1} und 660 cm^{-1} (Zn-I)-Schwingungen und (Zn-O)-Schwingungen entsprechen [114]. Das Raman- Spektrum zeigt eine deutliche Schwingungsbande für Wasser zwischen 3400 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} . Die Zuordnung der Schwingungsbanden erfolgte anhand von Literaturdaten.

3.2.3.2 IR-Spektroskopie

Es wurde ein FIR - und ein NIR-Spektrum der Verbindung aufgenommen. Im FIR-Spektrum zwischen 50 cm^{-1} und 500 cm^{-1} treten die Zn-I- Schwingungen bei den Wellenzahlen 112 cm^{-1} , 120 cm^{-1} , 129 cm^{-1} , 145 cm^{-1} , 157 cm^{-1} , 164 cm^{-1} , 189 cm^{-1} , 206 cm^{-1} , 223 cm^{-1} und 229 cm^{-1} auf. Die gemessenen Werte konnten den jeweiligen Schwingungen anhand von Literaturdaten zugeordnet werden. Neben Zn-I- Schwingungen zeigt das FIR-Spektrum auch As-O- Schwingungen, die bei etwas höheren Wellenzahlen beobachtet werden können. Schwingungen bei den Wellenzahlen 253 cm^{-1} , 270 cm^{-1} , 284 cm^{-1} , 334 cm^{-1} , 374 cm^{-1} , 382 cm^{-1} , 388 cm^{-1} , 430 cm^{-1} , 440 cm^{-1} und 481 cm^{-1} konnten anhand von Literaturdaten As-O- Schwingungen zugeordnet werden. Auch im NIR-Spektrum der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ konnten As-O-Schwingungen beobachtet werden. Die gemessenen Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 556 cm^{-1} und 608 cm^{-1} konnten mit Hilfe von Literaturdaten As-O- Schwingungen zugeordnet werden. Weiterhin zeigt das NIR- Spektren Zn-O- Schwingungen bei der Wellenzahl 780 cm^{-1} . Diese Schwingungsbande entspricht im Ramanspektrum der Bande, die bei der Wellenzahl 785 cm^{-1} auftritt und eine Zn-O- Schwingung zeigt. Bei den höheren Wellenzahlen 1517 cm^{-1} und 2853 cm^{-1} sind im NIR-Spektrum O-H- Schwingungen zu beobachten.

Abbildung 3.18: Raman-Spektrum der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ Abbildung 3.19: NIR-Spektrum der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

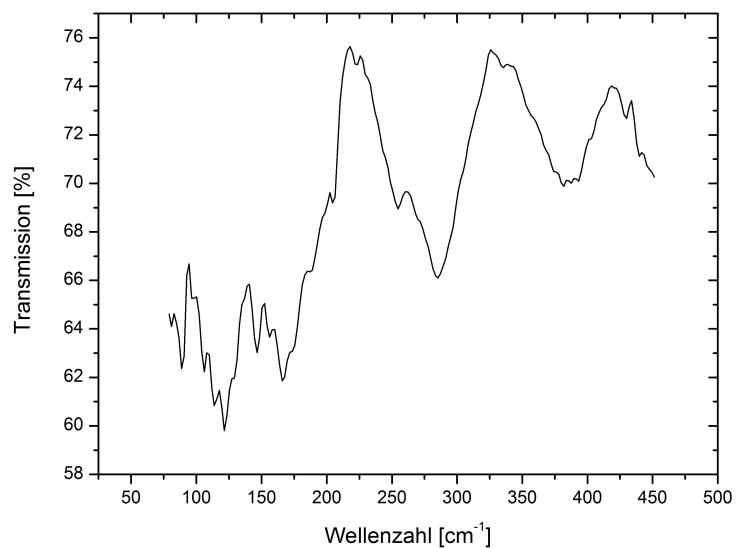


Abbildung 3.20: FIR-Spektrum der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Die Zuordnung der Schwingungsbanden zu den jeweiligen Schwingungen erfolgt im Text

Tabelle 3.8: Raman- und IR-Schwingungsbanden in cm^{-1} in $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

Raman-Frequenz	FIR	NIR	Zuordnung [52, 114]
	112		$\nu(\text{Zn-I})$
	120		$\nu(\text{Zn-I})$
	129		$\nu(\text{Zn-I})$
	145		$\nu(\text{Zn-I})$
	157		$\nu(\text{Zn-I})$
162 (s)	164		$\nu(\text{Zn-I})$
184 (m)	189		$\nu(\text{Zn-I})$
211 (m)	206		$\nu(\text{Zn-I})$
228 (m)	223, 229		$\nu(\text{Zn-I})$
254 (m)	253		$\nu(\text{As-O-As})$
272 (s)	270		$\nu(\text{As-O-As})$
288 (s)	284		$\nu(\text{As-O-As})$
373 (vw)	334, 374		$\nu(\text{As-O-As})$
	382, 388		$\nu(\text{As-O-As})$
449 (w)	430, 440		$\nu(\text{As-O-As})$
	481		$\nu(\text{As-O-As})$
	556		$\nu(\text{As-O-As})$
572 (s)			$\nu(\text{As-O-As})$
606 (m)		608	$\nu(\text{As-O-As})$
660 (s)			$\nu(\text{Zn-O})$
715 (vw)			$\nu(\text{Zn-O}), \nu(\text{As-O-As})$
785		780	$\nu(\text{Zn-O}), \nu(\text{As-O-As})$
819 (vw, b)			$\nu(\text{Zn-O})$
	1517		$\nu(\text{O-H})$ bending
	2853		$\nu(\text{O-H})$ bending
	2925		$\nu(\text{O-H})$ bending
3368			$\nu(\text{O-H})$ bending
3412 (w)		3419	$\nu(\text{O-H})$ bending
3425			$\nu(\text{O-H})$ bending
3484		3496	$\nu(\text{O-H})$ bending

3.2.3.3 UV/VIS-Spektroskopie

Das UV/VIS-Absorptionsspektrum der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ zeigt zwei Absorptionskanten. Diese liegen bei den Wellenlängen 275 nm und 380 nm. Dieser Effekt tritt auch bei den UV/VIS-Spektren der beiden isotypen Verbindungen $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br}(\text{OH})$ und $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I}(\text{OH})$ auf, die in Kapitel 3.4 beschrieben sind. Leider kann diese Beobachtung der zweifachen Absorptionskanten nicht erklärt werden. Die Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ erreicht ihr Absorptionsmaximum im niedrigen UV-Bereich. Nachdem die Absorption zwischen 275 nm und 375 nm sehr langsam abnimmt bzw. relativ konstant bleibt, nimmt sie ab 375 nm noch einmal abrupt ab. Die erste Absorptionskante tritt bei 275 nm auf und liefert eine Bandlücke von 4.50 eV. Die zweite Absorptionskante bei 380 nm ergibt eine Bandlücke von 3.26 eV.

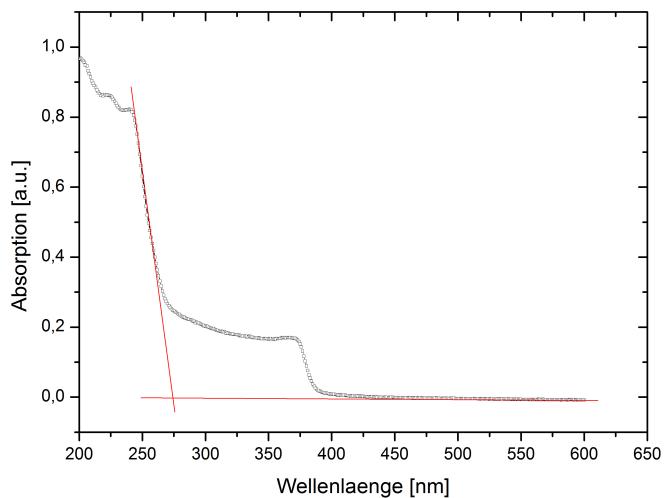


Abbildung 3.21: UV/VIS-Spektrum der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Die beiden optischen Bandlücken treten bei 4.50 eV und 3.26 eV auf

3.2.3.4 Lumineszenzmessungen

Zum Vergleich mit der optischen Bandlücke, die das UV/VIS-Spektrum lieferte, wurden auch von der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ Lumineszenzspektren aufgenommen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei 77K, da auch diese Verbindung wie alle anderen im Rahmen der Dissertation synthetisierten keine Lumineszenz bei Raumtemperatur zeigte. Bei der Messung der Lumineszenz erfolgt im Anregungsspektrum die Emission zwischen 350 nm und 400 nm. Das Emissionsmaximum ist aufgrund der schlechten Auflösung des Spektrums, das wiederholt aufgenommen wurde, nicht eindeutig erkennbar, liegt aber zwischen 390 nm und 395 nm. Die Absorptionskante tritt bei 416 nm auf, daraus folgt eine Bandlücke von 2.98 eV. Das UV/VIS-Spektrum lieferte zwei Bandlücken, die bei 4.50 eV und 3.26 eV auftreten. Der Unterschied zur Bandlücke, die im UV/VIS-Spektrum bei niedriger Wellenlänge auftrat, liegt bei 1.24 eV. Im Emissionsspektrum erfolgt die Anregung bei 360 nm und liefert ein Emissionsmaximum bei 434 nm.

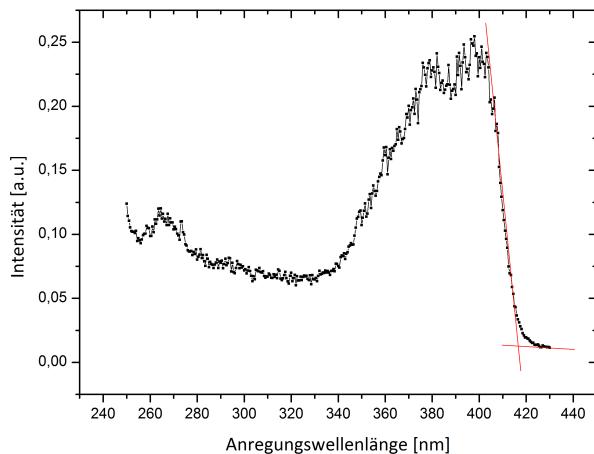


Abbildung 3.22: Lumineszenz - Anregungsspektrum der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Die Emission erfolgt bei 450 nm und liefert eine Absorptionskante bei 416 nm. Daraus resultiert eine Bandlücke von 2.98 eV

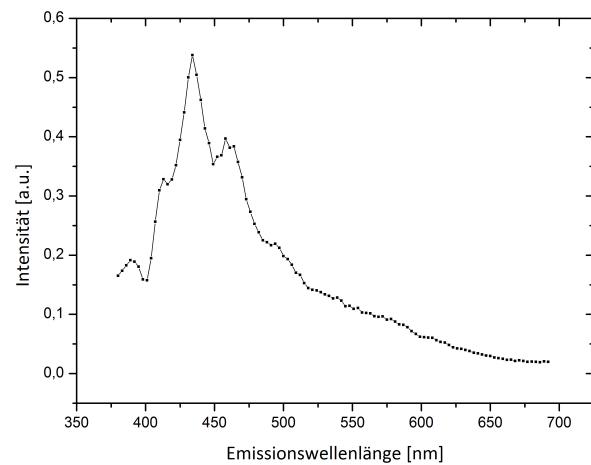


Abbildung 3.23: Lumineszenz-Emissionsspektrum der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Die Anregung erfolgt bei 360 nm und liefert eine blaue Emission mit einem Maximum bei 434 nm.

3.3 $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$

3.3.1 Synthese

Die Synthese der Verbindung erfolgte aus CdO, ZnO und SbOCl im molaren Verhältnis 1:1:4. Zu diesem Zweck wurde zunächst SbOCl nach Brauer aus SbCl₃ und Wasser gewonnen [24]. Die Edukte für die Synthese von $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ wurden fein gemörsert und in eine evakuierte Glasampulle eingeschmolzen. Die Reaktionstemperatur betrug 430 °C, wobei die Aufheizung der Probe schrittweise mit 0.5 °C pro Minute erfolgte. Nach sieben Tagen Reaktionsdauer erfolgte die Abkühlung auf Raumtemperatur ebenfalls kontrolliert mit 0.5 °C min⁻¹. Bei dem Produkt handelt es sich um ein gelbes Pulver mit farblosen länglichen Plättchen. Charakterisierung und Strukturbestimmung erfolgte durch Pulverdiffraktometrie und Einkristallstrukturanalyse, weitere Charakterisierungsmethoden waren UV/VIS-Spektroskopie, Raman- und IR-Spektroskopie und EDX.

3.3.2 Strukturanalyse

Wie bei den vorhergehenden Verbindungen erfolgte die Datensammlung an einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra Diffraktometer mit Mo-Strahlung, die Datenverarbeitung fand mit Hilfe des Programm pakets Crysali Pro statt [7]. Die Lösung der Struktur erfolgte auf Basis direkter Methoden mit Hilfe des Programms SIR-92 [11] und die Verfeinerung mit SHELXL-97 [97]. Die Strukturverfeinerung erfolgte gegen F^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei $R_1, wR_2[I > 3\sigma] = 0.0321, 0.0592$ und $R_1, wR_2[\text{alleReflexe}] = 0.0400, 0.0651$. Die Verbindung kristallisiert orthorhomatisch in der Raumgruppe *Pnma* (Nr.62). Die Kristallparameter betragen $a = 17.2940(1)$ Å, $b = 5.5322(5)$ Å, $c = 6.6674(8)$ Å, $V = 636.90(1)$ Å³ und $Z = 4$. In Tabelle 3.10 sind die kristallographischen Daten und die Messparameter wiedergegeben. Die Atomlagen, isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang in den Tabellen 5.7 und 5.8.

Tabelle 3.9: Auflistung bekannter Verbindungen der Zusammensetzung TM-Sb-Q-X mit TM = transition metal, Q = O, S, Se, X = Cl, Br, I

Zusammensetzung	Kristallsystem	Raumgruppe	Jahr	Literatur
PbSbO_2Cl	orthorhombisch	<i>Cmcm</i>	1941	[102]
PbSbO_2Br	tetragonal	<i>I4/mmm</i>	2009	[83]
PbSbO_2I	tetragonal	<i>I4/mmm</i>	2009	[83]
$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	orthorhombisch	<i>Pnma</i>	2010	[114]
$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br}_2$	orthorhombisch	<i>Pnma</i>	2010	[114]
$\text{CoSb}_2\text{O}_3\text{Br}_2$	triklin	<i>P</i> – 1	2008	[50]
BaSbO_2Cl	orthorhombisch	<i>Cmcm</i>	1980	[110]
FeSbS_2Cl	orthorhombisch	<i>Cmcm</i>	2007	[22]
FeSbS_2Br	monoklin	<i>C2/m</i>	2007	[22]
MnSbS_2Cl	orthorhombisch	<i>Pnma</i>	2004	[35]
MnSbS_2Br	monoklin	<i>C2/m</i>	2006	[36]
CdSbS_2Cl	orthorhombisch	<i>Pnma</i>	2006	[113]
CdSbS_2Br	monoklin	<i>C2/m</i>	2006	[113]
FeSbSe_2Br	orthorhombisch	<i>Cmcm</i>	2007	[22]
MnSbSe_2Br	orthorhombisch	<i>Pnma</i>	2006	[36]
MnSbSe_2I	monoklin	<i>C2/m</i>	2003	[111]

Tabelle 3.10: Kristallographischen Daten und Messparameter aus der Strukturverfeinerung der Verbindung Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb₂O₃Cl₂

Kristallparameter

Summenformel	Cd _{0.44} Zn _{0.56} Sb ₂ O ₃ Cl ₂
Kristallform, Kristallfarbe	farbloses Plättchen
Molare Masse	112.82 g mol ⁻¹
Röntgenographische Dichte	5.870 g cm ⁻³
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
Gitterparameter	a = 17.2940(15) Å b = 5.5322(5) Å c = 6.6674(8) Å
Zellvolumen, Z	637.90(11) Å ³ , 4

Datensammlung

Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Messtemperatur	293(2) K
Θ-Bereich	3.27° 29.10°
<i>hkl</i> -Bereich	- 21 ≤ <i>h</i> ≤ 2 - 7 ≤ <i>k</i> ≤ 6 - 8 ≤ <i>l</i> ≤ 6

Strukturlösung, Strukturverfeinerung

Unabhängige Reflexe, gemessene Reflexe	845, 2755
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ	0.0429, 0.0480
Strukturlösung	SIR-92 [19 SIR92]
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [97]
Absorptionskorrektur	numerisch [5, 6]
Absorptionskoeffizient	3.169 mm ⁻¹
Parameter, Restraints	47, 0
GooF	1.060
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 3σ]	0.0321, 0.0592
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [alle Reflexe]	0.0400, 0.0651
Restelektronendichte	1.020 and -1.367 Å ⁻³

Die Struktur besteht aus $[\text{ZnO}_2\text{Cl}_2]^{6-}$ - bzw. $[\text{CdO}_2\text{Cl}_2]^{6-}$ - Tetraedern (wobei sich Cadmium- und Zinkkationen auf derselben Position befinden) und $[\text{SbO}]^+$ -Ketten, die netzartig miteinander verknüpft sind (Abbildung 3.24). Das Netzwerk besteht aus verschiedenen Ringsystemen, zum Einen aus viergliedrigen $[\text{Cd}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ - bzw. $[\text{Zn}_2\text{Cl}_2]^{2+}$ -Ringen und $[\text{CdSbO}_2]^+$ - bzw. $[\text{ZnSbO}_2]^+$ -Ringen und zum Anderen aus größeren $[\text{Cd}_2\text{SbO}_2\text{Cl}]^{2+}$ -bzw. $[\text{Zn}_2\text{SbO}_2\text{Cl}]^{2+}$ -Ringen. Hinzu kommen $[\text{Sb}_6\text{O}_6]^{6+}$ -Ringe und große 12-gliedrige $[\text{CdSb}_5\text{O}_6]^{5+}$ -bzw. $[\text{ZnSb}_5\text{O}_6]^{5+}$ -Ringe (Abbildung 3.26).

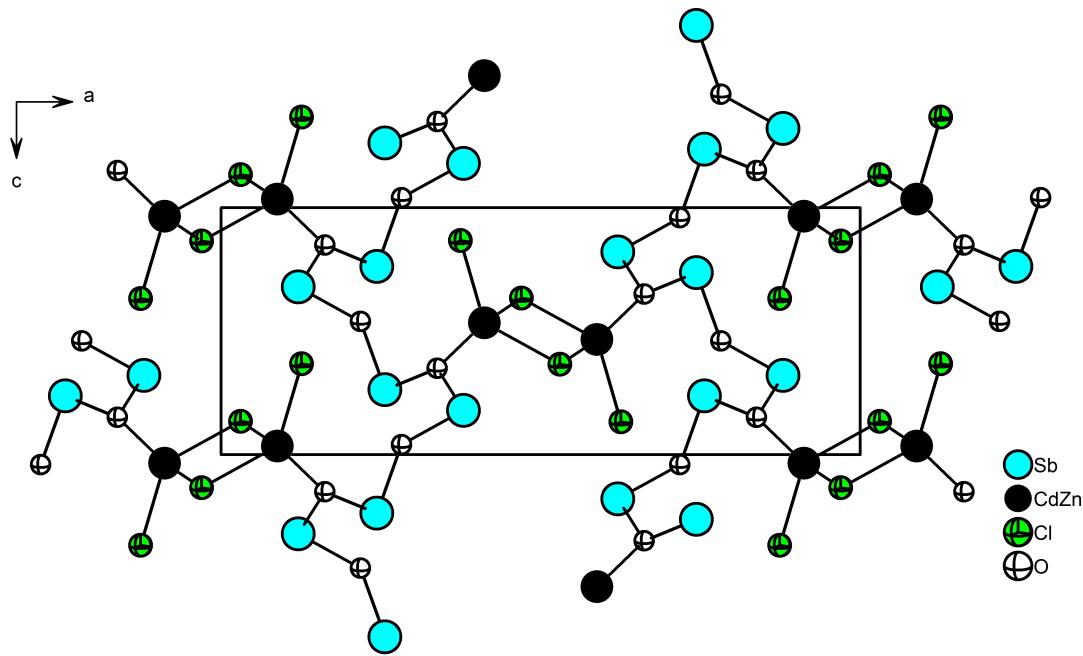


Abbildung 3.24: Struktur der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ in [010]

Bei Betrachtung der Struktur in der kristallographischen [001]-Richtung sind die einzelnen Ringsysteme und ihre Verknüpfung untereinander deutlich zu erkennen (Abbildung 3.27). Die Ringe aus Antimon und Sauerstoff, die gewellte $[\text{SbO}_3^3-]$ -Schichten entlang der kristallogra-

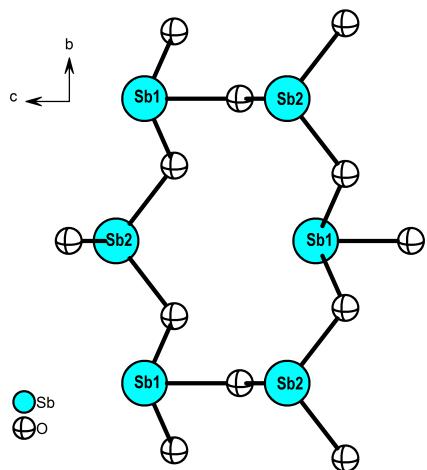


Abbildung 3.25: Sechsring aus Sb^{3+} und O^{2-} in der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$

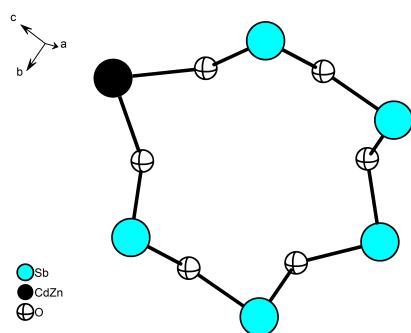


Abbildung 3.26: 12-gliedriger Ring aus Sb^{3+} , $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ und O^{2-} in der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$

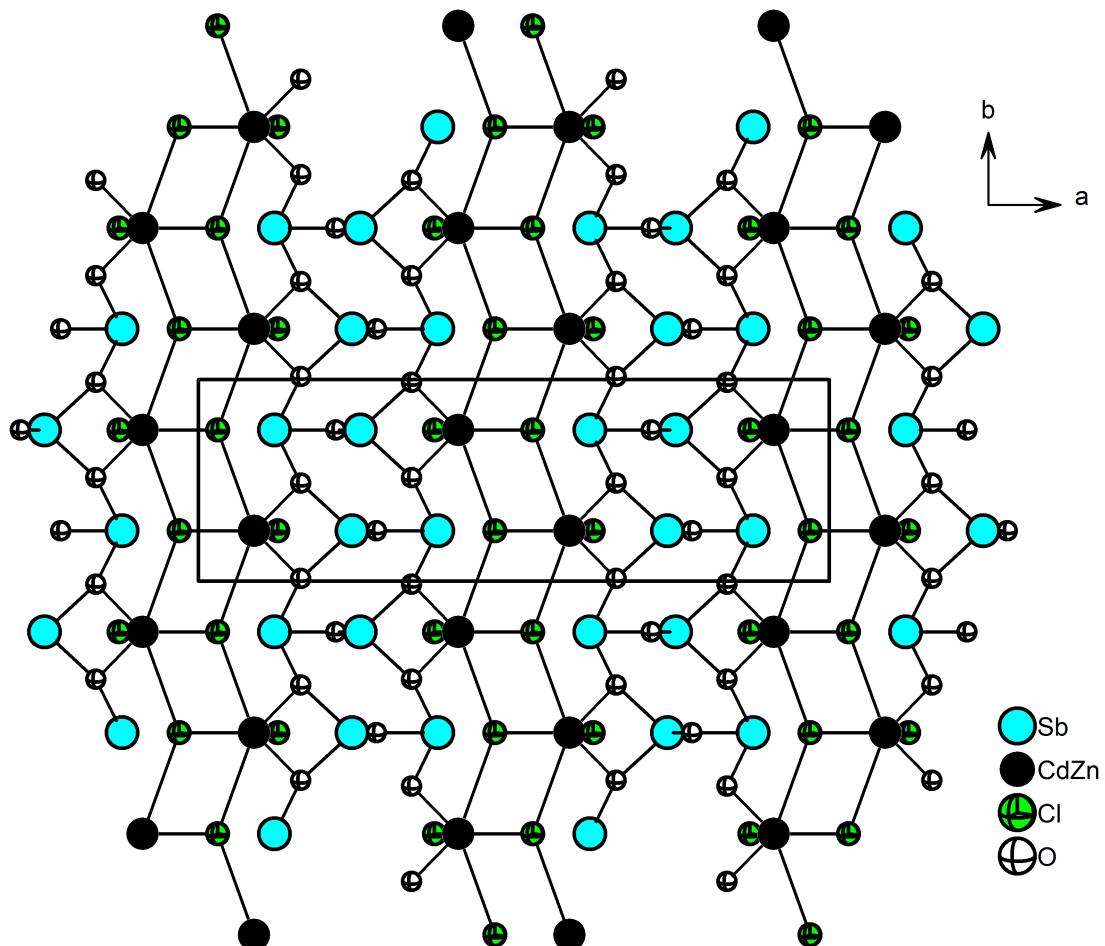


Abbildung 3.27: Struktur der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ in [001]. Die Struktur besteht aus der Verknüpfung verschiedener Ringsysteme

phischen [001]-Richtung bilden (Abbildung 3.28), wurden von K. Warzycha im Rahmen ihrer Dissertation und von der Gruppe um Vinna Jo in der Verbindung ZnSb₂O₃Cl₂ 2010 erstmals beschrieben [54, 114]. Die vorliegende Verbindung ist zu der zuvor beschriebenen Verbindung ZnSb₂O₃Cl₂ isotyp. Diese kristallisieren in demselben Raumgruppentyp (*Pnma*), die Elementarzelle der Verbindung ZnSb₂O₃Cl₂ ist mit $a = 17.1160(6)$ Å und $c = 6.480(1)$ Å und einem Volumen von $616.2(2)$ Å³ etwas kleiner als die der vorliegenden Verbindung, bei der die Zinkkationen teilweise durch die größeren Cadmiumkationen ersetzt sind. Bemerkenswert an den Sechsringen in der Verbindung ist ihre Elektroneutralität. Verbindungen mit Sechsringen in der Struktur wurden bereits zuvor in der Literatur beschrieben, beispielsweise von Alsono 1998 in der Verbindung SbTeO₃Cl, die trigonal pyramidale [SbO₃]- und [TeO₃]-Einheiten enthält. Andere Beispiele sind CuZn(TeO₃)₂ [56], Zn₂(SeO₃)Cl₂ [55], Zn₂(TeO₃)Cl₂ [57] und Zn₂(TeO₃)Br [33]. In all diesen Verbindungen liegen Sechsringe aus Kationen und Anionen vor, allerdings enthalten sie nicht elektroneutrale Struktureinheiten. So ist die vorliegende Verbindung Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb₂O₃Cl₂ nach bestem Wissen des Autors die zweite bekannte Verbindung dieser Art mit Einheiten aus [SbO₃]³⁻, die ein elektroneutrales Gefüge ausbilden.

Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb₂O₃Cl₂

Sb(1) - O(2)	1.970(6)	Sb(1) - O(1)2x	2.004(4)
Sb(1) - Cd(1)	3.2430(11)	Sb(2) - O(2)	1.919(6)
Sb(2) - O(1)2x	1.984(4)	Cd(1) - O(1)2x	2.206(4)
Cd(1) - Cl(5)	2.313(4)	Cd(1) - Cl(4)	2.341(3)
O(1) - Zn(1)2x	2.206(4)	O(2) - Sb(1)	1.970(6)
O(2) - Sb(1) - O(1)2x	88.05(19)	O(1) - Sb(1) - O(1)	81.1(2)
O(2) - Sb(1) - Cd(1)	75.71(18)	Cl(5) - Cd(1) - Sb(1)	107.71(8)
O(2) - Sb(2) - O(1)2x	87.61(18)	O(1) - Sb(2) - O(1)	95.0(2)
O(1) - Cd(1) - O(1)	72.5(2)	O(1) - Cd(1) - Cl(5)2x	112.03(13)
O(1) - Cd(1) - Cl(4)2x	103.78(13)	Cl(5) - Cd(1) - Cl(4)	135.11(12)
Cl(4) - Cd(1) - Sb(1)	117.18(9)	Sb(2) - O(1) - Sb(1)	124.7(2)
Sb(2) - O(1) - Zn(1)	123.1(2)	Sb(1) - O(1) - Zn(1)2x	100.65(15)
Sb(2) - O(1) - Cd(1)	123.1(2)	Sb(2) - O(2) - Sb(1)	138.6(4)

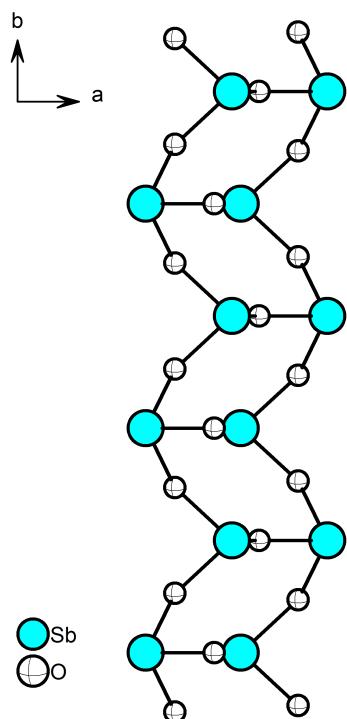


Abbildung 3.28: Leiterförmige Struktur aus Sb^{3+} und O^{2-} in der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$

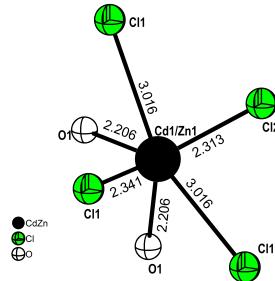


Abbildung 3.29: Koordination eines $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ -Kations in der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$

Die $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ -Kationen sind jeweils von vier Chloridanionen auf zwei verschiedenen kristallographischen Lagen und zwei Sauerstoffanionen umgeben (Abbildung 3.29). Dabei werden sogenannte secondary bonds ausgebildet, die es dem Zentralkation ermöglichen, „Bindungen“ bis zu einer Länge von 3.6 \AA zu einem umliegenden Anion zu bilden. Dies scheint besonders häufig Halogenidionen zu betreffen, die einerseits durch ihre Größe und die elektrostatische Abstoßung zu den anderen Liganden die Bildung eines stabilen Polyeders mit dem Zentralkation und anderen umliegenden Anionen erschweren, andererseits aber durch ihre große Elektronenhülle eine starke Anziehung auf das Zentralkation ausüben. Durch die secondary bonds nähert sich das große Halogenidion dem Zentralkation soweit an, dass die Stabilität der Struktur gewährleistet ist und nicht durch die elektrostatische Abstoßung zu den Elektronenhüllen der anderen Anionen „auseinanderbricht“. In diesem Kapitel sind die Chloridionen, die einen Abstand von 3.016 \AA zum zentralen Cadmium-bzw. Zinkkation haben, nicht als gestrichelte Linien dargestellt, sondern als „normale“ Bindungen.

Die $[\text{ZnOCl}]^-$ - bzw. $[\text{CdOCl}]^-$ - Einheiten bilden leiterförmige Strukturen aus. Die Antimonkationen befinden sich auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen. Das $\text{Sb}(1)^{3+}$ -Kation ist von drei Sauerstoffanionen auf zwei verschiedenen Lagen umgeben. Der $\text{Sb}-\text{O}$ -Bindungsabstand zu den $\text{O}(1)^{2-}$ -Anionen beträgt $d(\text{Sb}-\text{O}) = 2.004\text{ \AA}$, während das $\text{Sb}(2)^{3+}$ -Kation eine $\text{Sb}-\text{O}(1)$ -Bindungslänge von $d(\text{Sb}-\text{O}) = 1.984\text{ \AA}$ aufweist. Der Abstand beider

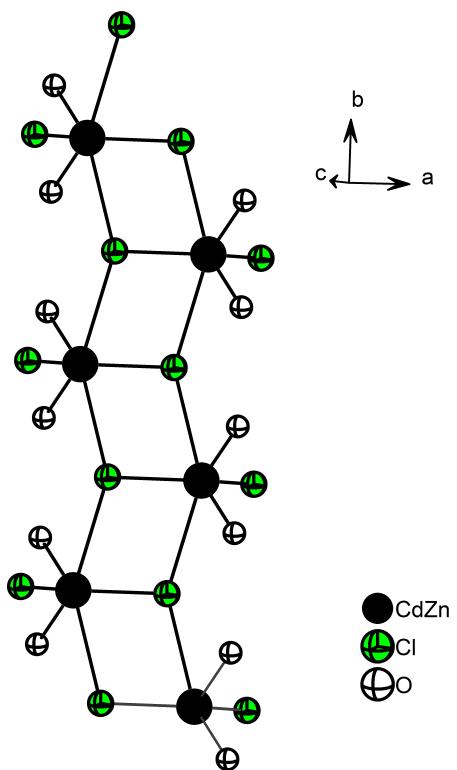


Abbildung 3.30: Koordination der $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ -Kationen in der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, die leiterförmige Stränge ausbilden

Kationen zu den $\text{O}(2)^{2-}$ -Anionen ist etwas kürzer als der zu den $\text{O}(1)^{2-}$ -Anionen und liegt für $\text{Sb}(1)^{3+}$ bei $d(\text{Sb-O}) = 1.970 \text{ \AA}$ und für $\text{Sb}(2)^{3+}$ bei $d(\text{Sb-O}) = 1.919 \text{ \AA}$. Die durchschnittlichen Sb-O-Bindungsabstände liegen in der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ relativ nahe bei den Werten aus der Literatur. Die Sb-O-Bindungslänge für die $\text{Sb}(1)^{3+}$ -Kationen sind um 0.012 \AA kürzer als in Valentinit mit einer Sb-O-Bindungslänge von $d(\text{Sb-O}) = 2.005 \text{ \AA}$ und um 0.014 \AA länger als in Senarmontit mit $d(\text{Sb-O}) = 1.977 \text{ \AA}$ [13, 108, 108, 117]. Die durchschnittliche Bindungslänge zwischen den $\text{Sb}(2)^{3+}$ -Kationen und den O^{2-} -Anionen ist um 0.042 \AA länger als in Valentinit und um 0.015 \AA länger als in Senarmontit.

Die Bindungsabstände zwischen den $\text{Cd}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ -Ionen und den sie umgebenden Chloridionen liegen zwischen $d(\text{Cd/Zn-Cl}) = 2.313 \text{ \AA} - 3.016 \text{ \AA}$. Der Durchschnitt der Cd/Zn-Cl-Bindungen beträgt $d(\text{Cd/Zn-Cl}) = 2.516 \text{ \AA}$. Damit sind die Bindungslängen eher vergleichbar mit Cd-Cl-Abständen in der Literatur, in der beispielsweise für die Verbindung $\text{CdSb}_2\text{O}_3\text{Cl}(\text{OH})$ die Bindungsabstände bei $d(\text{Cd-Cl}) = 2.518 \text{ \AA}$ liegen [114]. Die in der Literatur beschriebenen Zn-Cl-Abstände sind im Schnitt etwas kürzer als die in der vorliegenden Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, in der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ liegen sie zwischen $d(\text{Zn-Cl}) = 2.244 \text{ \AA} - 2.252 \text{ \AA}$ [54]. Damit sind sie in der vorliegenden Verbindung um rund 0.3 \AA länger als in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$, in der die Zn^{2+} -Kationen in einer tetraedrischen Koordination vorliegen [54, 114]. Die Verbindung $\text{Cd}_8\text{Sb}_{16}\text{O}_{25}\text{Cl}_{14}$ weist Cd^{2+} -Kationen auf, die aufgrund ihrer Halophilie oktaedrisch von Cl^- -Ionen koordiniert sind [54]. Diese Art der Sechsfachkoordination taucht auch in anderen Verbindungen auf, beispielsweise in $\text{CuSb}_2\text{O}_3\text{Br}$ [69], $\text{CuSbTeO}_3\text{Cl}_2$ [16] und $\text{Cu}_{20}\text{Sb}_{35}\text{O}_{44}\text{Cl}_{37}$ [70]. In der Verbindung $\text{Cd}_8\text{Sb}_{16}\text{O}_{25}\text{Cl}_{14}$ liegen die Cd-Cl-Bindungslängen bei $d(\text{Cd-Cl}) = 2.495 \text{ \AA} - 2.731 \text{ \AA}$ [54]. Somit zeugen die durchschnittlichen Bindungsabstände in der vorliegenden Verbindung, in der die Cd/Zn-Positionen tetraedrisch koordiniert sind, mit $d(\text{Cd/Zn-Cl}) = 2.327 \text{ \AA}$ von etwas kürzeren Bindungen. Die beiden Sauerstoffpositionen haben jeweils einen Abstand von $d(\text{Cd/Zn-O}) = 2.206 \text{ \AA}$ zu dem Zentralkation. Dieser Wert ist um 0.227 \AA kürzer als der durchschnittliche Bindungsabstand in reinem ZnO , der bei $d(\text{Zn-O}) = 1.978 \text{ \AA}$ liegt [9]. Dagegen ist der Cd/Zn-O-Bindungsabstand in $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ um 0.142 \AA länger als die durchschnittliche Cd-O-Länge in reinem CdO mit $d(\text{Cd-O}) = 2.348 \text{ \AA}$ [106].

Tabelle 5.9 zeigt ausgewählte Bindungsabstände in \AA und Bindungswinkel in $^\circ$. Die Anwesenheit von Schweratomen und ihr Verhältnis wurde mittels EDX-Messungen bestimmt und lieferte folgendes Ergebnis: 5.71% Cd, 5.20% Zn, 21.35% Sb und 23.47% Cl.

3.3.3 Charakterisierung

3.3.3.1 Ramanspektroskopie

Das Ramanspektrum der Verbindung (Abbildung 3.31) zeigt die stärksten Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 153 cm^{-1} , 180 cm^{-1} , 198 cm^{-1} , 153 cm^{-1} , 231 cm^{-1} und 401 cm^{-1} . Diese können anhand von Literaturdaten (Cd-Cl)-, (Zn-Cl)- und (Sb-O) - Schwingungen zugeordnet werden. Des Weiteren treten Sb-O-Schwingungen bei den Wellenzahlen 266 cm^{-1} , 277 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 401 cm^{-1} , 492 cm^{-1} , 503 cm^{-1} , 508 cm^{-1} , 517 cm^{-1} , 522 cm^{-1} und 623 cm^{-1} auf [114]. Cd-O-Schwingungen lassen sich mit Hilfe von Literaturdaten folgenden gemessenen Schwingungsbanden zuordnen: 492 cm^{-1} , 503 cm^{-1} , 508 cm^{-1} , 623 cm^{-1} und 731 cm^{-1} . Cd-Cl-Schwingungen treten bei den Wellenzahlen bei 301 cm^{-1} , 319 cm^{-1} und 731 cm^{-1} auf.

3.3.3.2 IR-Spektroskopie

Das FIR-Spektrum (Abbildung 3.34) zeigt (Sb-O)-Schwingungen bei den Wellenzahlen 121 cm^{-1} , 154 cm^{-1} , 174 cm^{-1} , 195 cm^{-1} , 212 cm^{-1} , 382 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 425 cm^{-1} und 434 cm^{-1} , wobei die Wellenzahlen 121 cm^{-1} , 154 cm^{-1} , 301 cm^{-1} und 395 cm^{-1} auch (Cd-Cl)- bzw. (Zn-Cl)-Schwingungen zugeordnet werden können. (Cd-O)-Schwingungen tauchen im FIR lediglich bei der höheren Wellenzahl 434 cm^{-1} auf und sind im NIR-Spektrum bei den Wellenzahlen 495 cm^{-1} , 632 cm^{-1} und 781 cm^{-1} zu sehen, wobei die Wellenzahlen 495 cm^{-1} und 632 cm^{-1} auch (Sb-O)-Schwingungen und die Wellenzahl 781 cm^{-1} (Cd-Cl)-Schwingungen entsprechen kann. Die Zuordnung der gemessenen Schwingungsbanden an die jeweiligen Schwingungen erfolgte mit Hilfe von Literaturdaten.

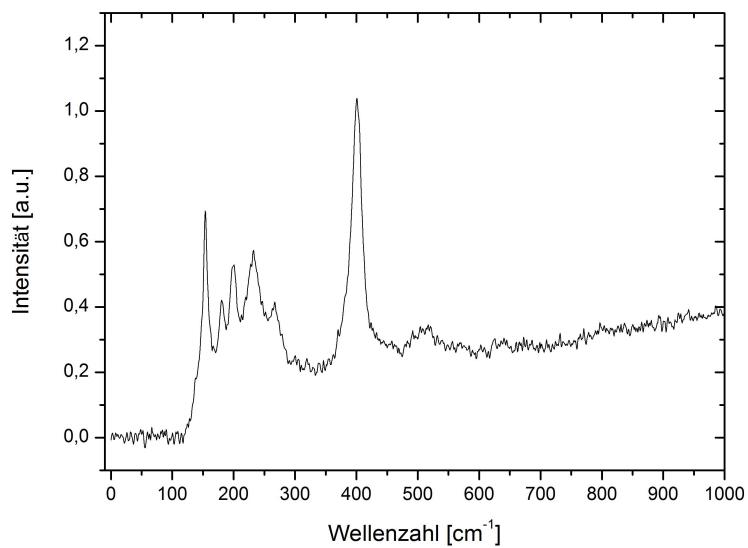


Abbildung 3.31: Raman-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. Die gemessenen Banden wurden anhand von literaturdaten zugeordnet. Die Beschreibung erfolgt im Text

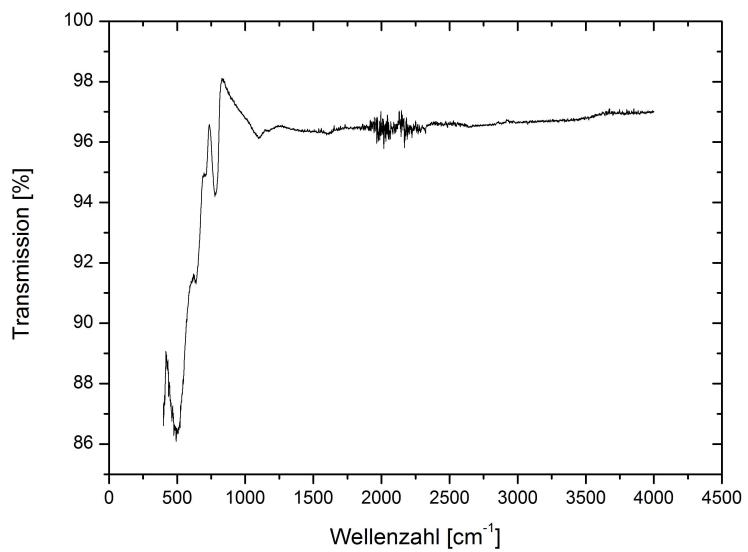


Abbildung 3.32: NIR-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. Die Zuordnung der Banden anhand von Literaturdaten erfolgt im Text

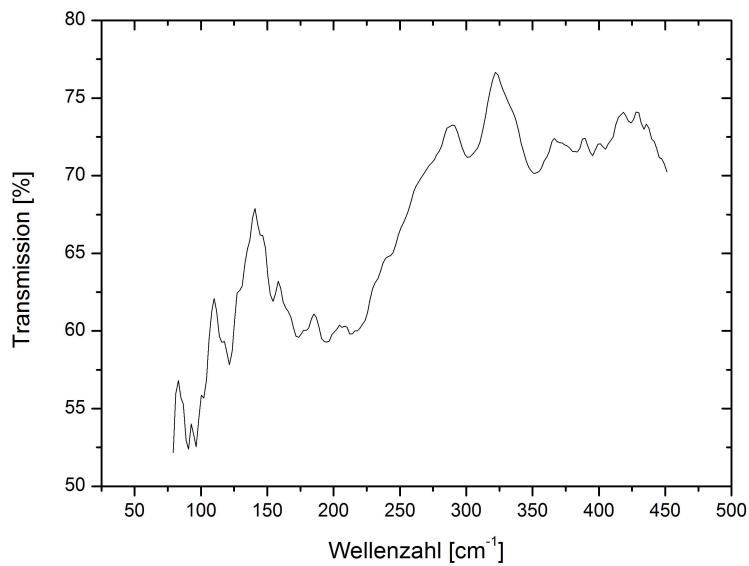


Abbildung 3.33: FIR-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. Die Zuordnung der beobachteten Banden anhand von Literaturdaten erfolgt im Text

Tabelle 3.12: Raman- und IR-Schwingungsbanden in $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$

Raman	FIR	NIR	Schwingungen [114]
	121		$\nu(\text{Cd-Cl}), (\text{Sb-O})$ Gitterschwingungen
153 (s)	154		$\nu(\text{Cd-Cl}), \nu(\text{Zn-Cl}), (\text{Sb-O})$ -Gitterschwingungen
180 (m)	174		$\delta(\text{Sb-O})$ twist
198 (m)	195		$\delta(\text{Sb-O})$ wag
218 (sh)	212		$\delta(\text{Sb-O})$ wag
227 (sh)			$\nu(\text{Cd-Cl})$
231 (m)			$\nu(\text{Zn-Cl})$
246 (sh)			
266 (w)			$\delta(\text{Sb-O})$ scis
277 (sh)			$\nu(\text{Cd-Cl}), \delta(\text{Sb-O})$ scis
301 (vw)	301		$\nu(\text{Cd-Cl})$
319 (vw)			$\nu(\text{Cd-Cl})$
340 (vw)	353		
370 (sh)	382		$\nu_{sym}(\text{Sb-O})$
	395		$\nu(\text{Cd-Cl})$
401 (s)	405		$\nu_{sym}(\text{Sb-O})$
	425		$\nu_{sym}(\text{Sb-O})$
	434		$\nu_{sym}(\text{Sb-O}), \nu(\text{Cd-O})$
492 (vw)	495		$\nu_{sym}(\text{Sb-O}), \nu(\text{Cd-O})$
503 (vw)			$\nu_{sym}(\text{Sb-O}), \nu(\text{Cd-O})$
508 (vw)			$\nu_{sym}(\text{Sb-O}), \nu(\text{Cd-O})$
517 (vw)			$\nu_{sym}(\text{Sb-O})$
522 (vw)			$\nu_{sym}(\text{Sb-O})$
623 (vw)	632		$\nu_{asym}(\text{Sb-O}), \nu(\text{Cd-O})$
731 (vw)	781		$\nu(\text{Cd-Cl}), \nu(\text{Cd-O})$
	1102		

3.3.3.3 UV/VIS-Spektroskopie

Das UV/VIS-Absorptionsspektrum der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ zeigt ein maximale Absorption im UV-Bereich. Oberhalb von 250 nm nimmt die Absorption stark ab, die Absorptionskante liegt bei einer Wellenlänge von 335 nm. Daraus resultiert eine optische Bandlücke von 3.70 eV.

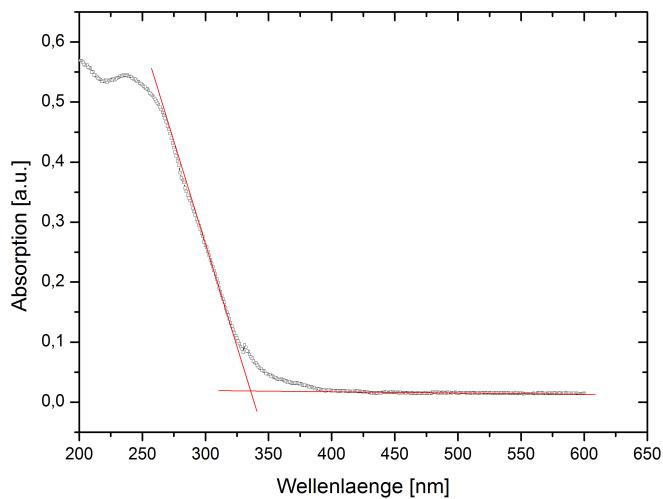


Abbildung 3.34: UV/VIS-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$

3.3.3.4 Lumineszenzmessungen

Die Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ zeigt bei Raumtemperatur keine detektierbare Lumineszenz. Wie bei allen vorhergehenden Verbindungen erfolgt Lumineszenz bei 77 K. Dabei emittiert die Probe blaues Licht im sichtbaren Bereich. Es wurden sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektren aufgenommen. Im Anregungsspektrum erfolgt die Emission ab 250 nm und erreicht ein Emissionsmaximum bei 275 nm. Die Absorptionskante liegt bei 312 nm, woraus eine Bandlücke von 3.97 eV folgt. Im Emissionsspektrum erfolgt die Anregung bei 300 nm. Das Emissionsmaximum liegt bei 447 nm. Die aus dem UV/VIS- und Lumineszenzspektrum resultierenden Absorptionskanten liegen um 23 nm auseinander, um diesen Betrag ist die Absorptionskante im Lumineszenzspektrum hin zu höherer Wellenlänge verschoben. Die Differenz der Bandlücken zwischen beiden Messmethoden liegt bei 0.27 eV.

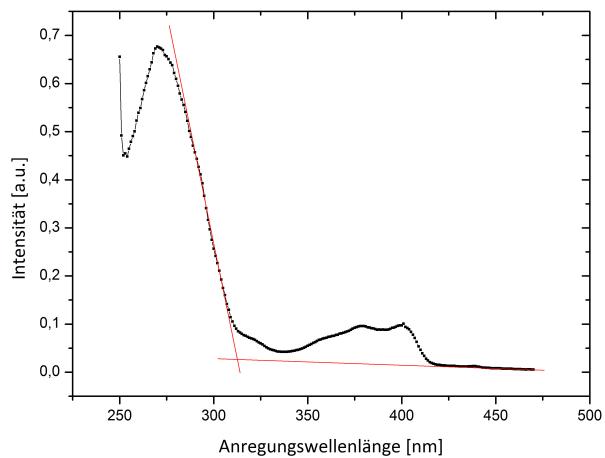


Abbildung 3.35: Lumineszenz-Anregungsspektrum der Verbindung $\text{Cd}_{0,44}\text{Zn}_{0,56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. Das Emissionsmaximum liegt bei 275 nm und die Absorptionskante bei 312 nm

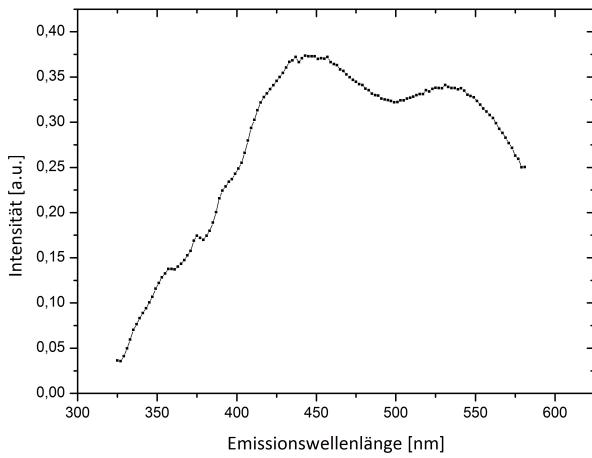


Abbildung 3.36: Lumineszenz-Emissionsspektrum der Verbindung $\text{Cd}_{0,44}\text{Zn}_{0,56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. Die Anregung erfolgt bei 300 nm, das Emissionsmaximum liegt bei 447 nm

3.4 ZnSb₂O₃X(OH), X = Br, I

3.4.1 Synthese

Die Synthese der beiden isotopen Verbindungen erfolgte aus den Edukten ZnO, Sb₂O₃ und ZnBr₂ bzw. ZnI₂, die im molaren Verhältnis 1:1:1 eingewogen und anschließend mit 4 ml Wasser versetzt wurden. Die Reaktion fand im Fall der Verbindung ZnSb₂O₃Br(OH) in einem Schraubdeckelglas von 9 cm Länge statt, das aufrecht in einen Trockenschränk gestellt und bei 120 °C 12 Tage getempert wurde. Die Reaktion für die isotype Verbindung ZnSb₂O₃I(OH) fand in einem Stahlautoklaven mit Tefloneinsatz statt, der bei 120 °C 12 Tage getempert wurde. Das Produkt bestand in beiden Fällen aus einem weißen Pulver mit farblosen nadelförmigen Kristallen von ZnSb₂O₃Br(OH) bzw. ZnSb₂O₃I(OH). Die Identifizierung erfolgte durch Röntgenpulverdiffraktometrie und Einkristallstrukturanalyse. Weitere Charakterisierung fand mit Hilfe von Raman- und IR-Spektroskopie, UV/VIS-Spektroskopie, Lumineszenzmessungen und EDX statt.

3.4.2 Strukturanalyse

Die Verbindungen kristallisieren isotyp in der Raumgruppe *P2₁/m* (Nr. 11). ZnSb₂O₃Br(OH) hat die Gitterparameter $a = 5.1740(3)$ Å, $b = 8.2894(5)$ Å, $c = 7.0587(5)$ Å, $\beta = 94.295(6)$ °, $V = 301.89(3)$ Å³ und $Z = 2$. Die Gitterparameter für die isotype Verbindung ZnSb₂O₃I(OH) betragen $a = 5.2554(1)$ Å, $b = 8.4791(2)$ Å, $c = 7.4716(2)$ Å, $\beta = 94.43(3)$ °, $V = 331.95(12)$ Å³ und $Z = 2$. Die Datensammlung der Verbindung ZnSb₂O₃Br(OH) erfolgte an einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra Diffraktometer mit Mo-Strahlung, die Datenverarbeitung fand mit Hilfe der Software Crysali [7] statt. Im Fall von ZnSb₂O₃I(OH) erfolgte die Datensammlung an einem STOE STADI P. Zur Datenanalyse, um Symmetrie und mögliche Raumgruppen der Verbindung zu bestimmen, wurde das Programm X-PREP [2] herangezogen. Die Lösung der Strukturen erfolgte auf Basis direkter Methoden mit Hilfe des Programms SIR-92 [11] und die Verfeinerung mit SHELXL-97 [97]. Die Strukturverfeinerung erfolgte gegen F^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Strukturverfeinerung konvergierte im Fall von ZnSb₂O₃Br(OH) bei $R_1, wR_2[I > 2\sigma] = 0.0403, 0.0975$ und $R_1, wR_2[alleReflexe] = 0.0471, 0.1040$. Bei der Iod -Verbindung konvergierte die Strukturverfeinerung bei $R_1, wR_2[I > 2\sigma] = 0.0379, 0.0970$ und $R_1, wR_2[alleReflexe] = 0.0446, 0.0986$.

Tabelle 3.13 zeigt die kristallographischen Daten und Messparameter. Die Tabellen 5.10, 5.11, 5.13 und 5.14 im Anhang geben die Atomlagen, die isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter wieder.

Tabelle 3.13: Kristallographischen Daten und Messparameter aus der Strukturverfeinerung der beiden Verbindungen $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ und $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$

Kristallparameter

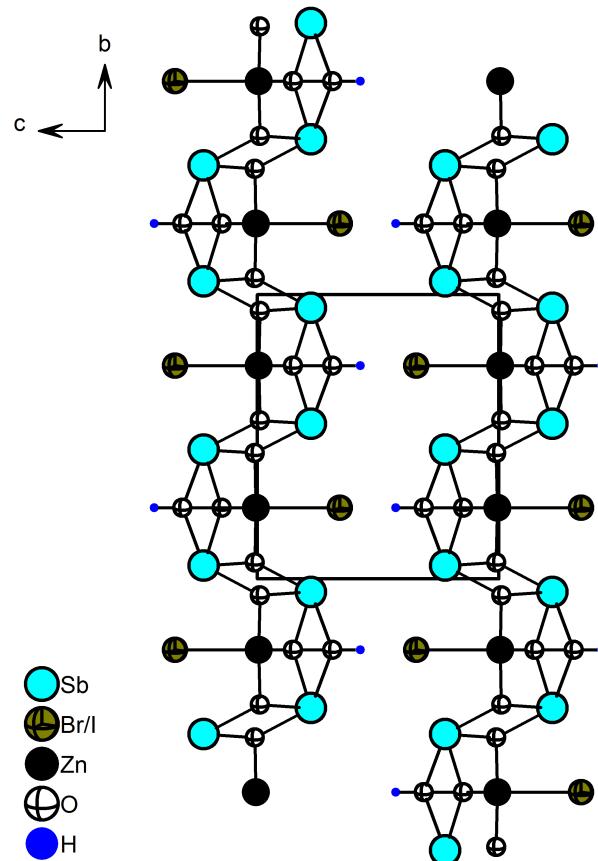
Summenformel	$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$	$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$
Kristallform, Kristallfarbe	farblose Nadel	farblose Nadel
Molare Masse	$453.79 \text{ g mol}^{-1}$	$500.78 \text{ g mol}^{-1}$
Röntgenographische Dichte	4.992 g cm^{-3}	5.010 g cm^{-3}
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$ (Nr. 11)	$P2_1/m$ (Nr. 11)
Gitterparameter	$a = 5.1740(3) \text{ \AA}$ $b = 8.2894(5) \text{ \AA}$ $c = 7.0587(5) \text{ \AA}$ $\beta = 94.295(6)^\circ$	$a = 5.2554(1) \text{ \AA}$ $b = 8.4791(2) \text{ \AA}$ $c = 7.4716(2) \text{ \AA}$ $\beta = 94.43(3)^\circ$
Zellvolumen, Z	$301.89(3) \text{ \AA}^3, 2$	$331.95(12) \text{ \AA}^3, 2$

Datensammlung

Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra	STOE IPDS I
Θ -Bereich	$5.78^\circ - 58.64^\circ$	$5.46^\circ - 55.22^\circ$
hkl -Bereich	$-7 \leq h \leq 6$ $-11 \leq k \leq 11$ $-9 \leq l \leq 9$	$-6 \leq h \leq 6$ $-11 \leq k \leq 11$ $-9 \leq l \leq 9$

Strukturlösung, Strukturverfeinerung

Unabhängige Reflexe, alle Reflexe	800, 3079	813, 5497
R_{int}, R_σ	0.0494, 0.0411	0.0519, 0.0270
Strukturlösung	SIR-92 [11]	SIR-92 [11]
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [97]	SHELXL-97 [97]
Absorptionskorrektur	numerisch [5, 6]	numerisch [5, 6]
Absorptionskoeffizient	19.365 mm^{-1}	16.244 mm^{-1}
Parameter, Restraints	46, 0	46, 0
GooF	1.050	1.359
$R_1, wR_2[I > 2\sigma]$	0.0403, 0.0975	0.0379, 0.0970
$R_1, wR_2[\text{alleReflexe}]$	0.0471, 0.1040	0.0446, 0.0986
Restelektronendichte	$2.342, -2.045 \text{ \AA}^{-3}$	$1.903, -1.607 \text{ \AA}^{-3}$

Abbildung 3.37: Struktur der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$

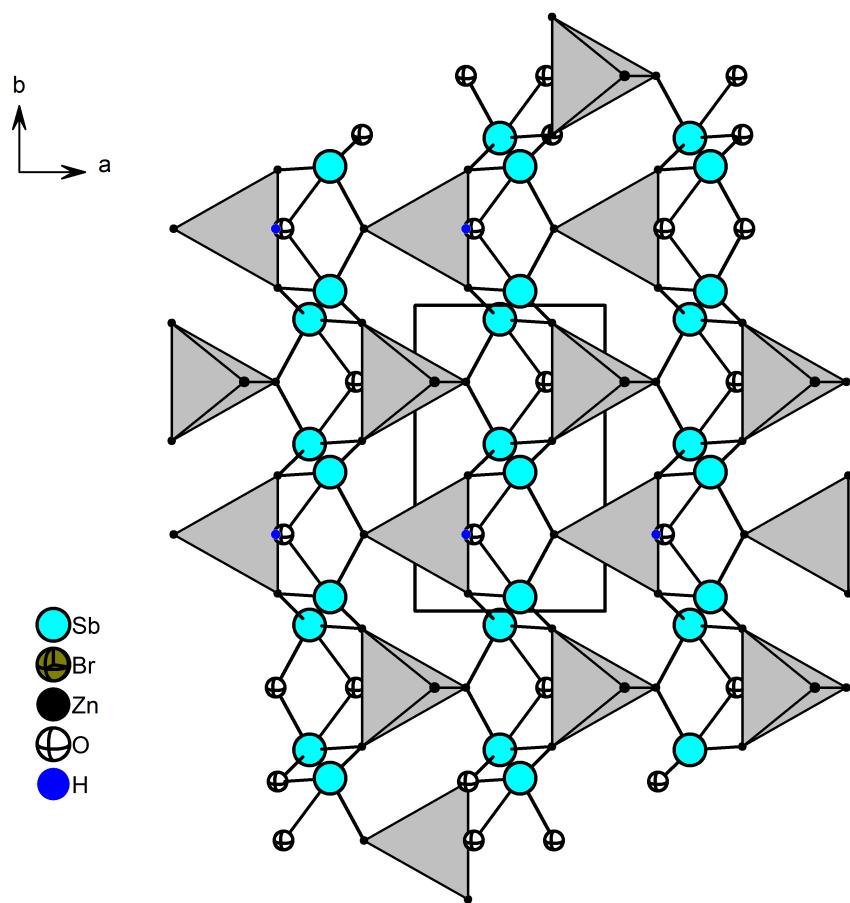


Abbildung 3.38: Struktur der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ mit eingezeichneten Polyedern um die tetraedrisch koordinierten Zinkkationen

Tabelle 3.14: Ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$

Sb(1) - O(2)	1.987(5)	Sb(1) - O(1)	2.013(3)
Sb(1) - O(2)	2.094(5)	Sb(1) - O(3)	2.226(5)
Zn(1) - Br(1)	2.5163(16)	Zn(1) - O(3)	2.453(8)
Zn(1) - O(1)	1.979(6)	Zn(1) - O(2)	1.992(5)
O(2) - Sb(1) - O(1)	94.6(3)	O(2) - Sb(1) - O(2)	75.4(2)
O(1) - Sb(1) - O(2)	85.2(2)	O(2) - Sb(1) - O(3)	77.6(2)
O(1) - Sb(1) - O(3)	73.4(2)	O(2) - Sb(1) - O(3)	143.8(2)
O(1) - Sb(1) - Sb(1)	89.7(2)	O(3) - Sb(1) - Sb(1)	113.0(2)
O(1) - Zn(1) - O(2)2x	120.69(17)	O(2) - Zn(1) - O(2)	106.4(3)
O(1) - Zn(1) - O(3)	89.0(3)	O(2) - Zn(1) - O(3)	72.24(18)
O(1) - Zn(1) - Br(1)	106.6(2)	O(2) - Zn(1) - Br(1)	98.93(16)
O(3) - Zn(1) - Br(1)	164.41(19)	Zn(1) - O(1) - Sb(1)2x	122.87(15)
Sb(1) - O(1) - Sb(1)	114.2(3)	Zn(1) - O(2) - Sb(1)	116.4(2)
Sb(1) - O(2) - Sb(1)	104.6(2)	Zn(1) - O(2) - Sb(1)	126.9(3)
Sb(1) - O(3) - Sb(1)	98.8(3)	Zn(1) - O(3) - Sb(1)2x	92.5(2)

Tabelle 3.15: Ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$

Sb - O(1)	2.001(7)	Sb - O(2)	2.038(6)
Sb - O(1)	2.112(8)	Sb - O(3)	2.248(8)
Sb - O(3)	2.248(8)	Zn(1) - O(3)	2.401(13)
Zn(1) - O(2)	1.996(11)	Zn(1) - O(1)2x	2.004(8)
Zn(1) - I	2.769(2)		
O(1) - Sb - O(2)	94.0(4)	O(1) - Sb - O(1)	75.2(3)
O(2) - Sb - O(1)	86.3(4)	O(1) - Sb - O(3)	76.6(4)
O(2) - Sb - O(3)	73.6(4)	O(1) - Sb - O(3)	143.9(4)
O(2) - Zn(1) - O(1)2x	121.8(3)	O(1) - Zn(1) - O(1)	107.2(5)
O(2) - Zn(1) - O(3)	92.2(4)	O(1) - Zn(1) - O(3)2x	73.0(3)
O(2) - Zn(1) - I	104.0(3)	O(1) - Zn(1) - I 2x	97.8(2)
O(3) - Zn(1) - I	163.7(3)	Sb - O(1) - Zn(1)	115.6(4)
Sb - O(1) - Sb	104.8(3)	Zn(1) - O(1) - Sb	128.4(4)
Zn(1) - O(2) - Sb	123.1(3)	Sb - O(2) - Sb	113.7(5)
Sb - O(3) - Sb	98.8(5)	Sb - O(3) - Zn(1)	93.6(4)

Bei den Verbindungen $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ und $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ handelt es sich um Schichtstrukturen aus $[\text{ZnO}_3\text{Br}]^{5-}$ - bzw. $[\text{ZnO}_3\text{I}]^{5-}$ -Tetraedern und eindimensionalen Strängen von $[\text{SbO}_3\text{OH}]^{4-}$ -Einheiten (Abbildung 3.37 und Abbildung 3.38) Die Tetraeder um die Zn^{2+} -Kationen sind aufgrund der längeren Bindung zum Bromidion leicht verzerrt. Die Zn^{2+} -Kationen sind jeweils von drei Oxidionen auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen und einem Bromidion umgeben In der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ liegen die Bindungsabstände zu den Oxidionen bei $d(\text{Zn-O}) = 1.992 \text{ \AA}$ und 1.979 \AA . Der Bindungsabstand zum Bromidion liegt bei $d(\text{Zn-Br}) = 2.516 \text{ \AA}$. Die durchschnittliche Bindungslänge zwischen den Zn^{2+} -Kationen und den O^{2-} -Anionen beträgt also $d(\text{Zn-O}) = 1.9855 \text{ \AA}$ und liegt damit relativ nahe beim Wert für die Bindungsabstände in reinem ZnO , der bei $d(\text{Zn-O}) = 1.9783 \text{ \AA}$ liegt [9]. Der Abstand zwischen Zn^{2+} und Br^- liegt mit $d(\text{Zn-Br}) = 2.516 \text{ \AA}$ um 0.0974 \AA höher als der Bindungsabstand in reinem ZnBr_2 , der $d(\text{Zn-Br}) = 2.4186 \text{ \AA}$ beträgt [28]. Der Grund für das Ausweichen des Bromids ist die erhöhte negative Ladung um das Zn^{2+} -Kation durch die O^{2-} -Ionen, was zu einer Verzerrung des Tetraeders führt. Es sei an der Stelle erwähnt, dass die Bindungen zu den Oxidionen, die die Hydroxidgruppen bilden, außer Acht gelassen und nicht zur primären Koordinationssphäre der Zn^{2+} -Kationen gezählt wurden, da der Bindungsabstand zwischen Zn^{2+} und OH^- mit $d(\text{Zn-OH}) = 2.453 \text{ \AA}$ um 0.488 \AA höher liegt als der Abstand in $\epsilon-\text{Zn(OH)}_2$ mit $d(\text{Zn-OH}) = 1.965(2) \text{ \AA}$ und sogar um 0.491 \AA höher ist als der Abstand in $\gamma-\text{Zn(OH)}_2$ mit $d(\text{Zn-OH}) = 1.962 \text{ \AA}$ [29, 105]. Die Sb^{3+} -Kationen sind jeweils von drei O^{2-} -Ionen zweier unterschiedlicher kristallographischer Lagen und einem Hydroxidion umgeben. Die Bindungsabstände zum Sauerstoff betragen $d(\text{Sb-O}) = 1.987, 2.013, 2.094$ und 2.226 \AA , im Durchschnitt also $d(\text{Sb-O}) = 2.08 \text{ \AA}$. Es ist zu erwarten, dass die Sb-O -Abstände in der vorliegenden Verbindung größer sind als in reinem Sb_2O_3 , in dem die Sb^{3+} -Kationen lediglich von drei Sauerstoffionen umgeben sind. Tatsächlich liegt der durchschnittliche Sb-O -Bindungsabstand in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ bei $d(\text{Sb-O}) = 2.08 \text{ \AA}$ und damit um 0.075 \AA höher als in Valentinit mit $d(\text{Sb-O}) = 2.005 \text{ \AA}$ [13, 108] und um 0.102 \AA höher als in Senarmontit mit $d(\text{Sb-O}) = 1.9779 \text{ \AA}$ [108, 117]. Der Durchschnittswert von $d(\text{Sb-O}) = 2.08 \text{ \AA}$ weist eine gute Übereinstimmung auf zu anderen Verbindungen, die in ihrer Struktur ebenfalls vierfach koordinierte Sb^{3+} -Kationen enthalten, beispielsweise $\text{Sb}_{1.92}\text{V}_{0.08}\text{O}_{3.67}$ [109] und SbNbO_4 [86] mit einem durchschnittlichen Sb-O -Abstand von etwa 2.1 \AA . Die längste Sb-O -Bindung innerhalb einer $[\text{SbO}_3\text{OH}]^{4-}$ -Einheit ist die zum Sauerstoffanion der Hydroxidgruppe. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass das H-Atom Wasserstoffbrücken zum gegenüberliegenden

Bromidion ausbildet, was einen Zugeffekt des Bromidions auf die Hydroxidgruppe bewirkt. Dadurch ist die Sb-OH-Bindung um rund 0.2 Å länger als die durchschnittliche Sb-O-Bindung zu den anderen Sauerstoffionen innerhalb der Polymerkette (Abbildung 3.39).

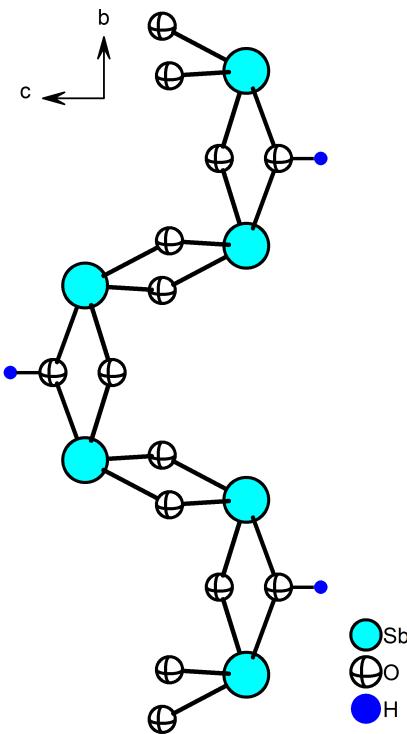


Abbildung 3.39: Eindimensionaler Strang von $[\text{SbO}_3\text{OH}]^{4-}$ -Einheiten in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$

In der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ sind die Sb^{3+} -Kationen ebenfalls von drei O^{2-} -Anionen und einer Hydroxygruppe umgeben. Sie bilden ein eindimensionales Polymer, in dem die durchschnittliche Sb-O-Bindungslänge $d(\text{Sb-O}) = 2.1007 \text{ \AA}$ beträgt. Sie ist somit um etwa 0.02 Å länger als die durchschnittliche Sb-O-Bindungslänge in der isotypen Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ mit $d(\text{Sb-O}) = 2.08 \text{ \AA}$, was auf die unterschiedliche Größe der Halogenidionen zurückzuführen ist. Das größere Iodidion führt zu einer etwas längeren Bindung. Auch ist die durchschnittliche Sb-O-Bindungslänge in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ um knapp 0.1 Å länger als die Sb-O-Bindung in Senarmontit, die $d(\text{Sb-O}) = 1.9779 \text{ \AA}$ beträgt [108, 117] und weicht um etwa 0.09 Å von der Bindungslänge $d(\text{Sb-O}) = 2.0059 \text{ \AA}$ in Valentinit ab [13, 108]. Die etwas

längere Bindung im Vergleich zu sowohl Valentinit als auch Senarmontit lässt sich darauf zurückführen, dass sowohl in der α - als auch in der β -Form des Sb_2O_3 das Antimonkation von lediglich drei Sauerstoffanionen umgeben ist, wohingegen es in der vorliegenden Struktur vierfach von Sauerstoffionen koordiniert ist. Dies hat eine Verlängerung der Bindungsabstände zur Folge, was in der Literatur von Shannon [94] beschrieben ist. Bereits in der Literatur genannte Beispiele für eine Vierfachkoordination des Antimonatoms sind SbNbO_4 [86] und SbTaO_4 [31, 75] mit Bindungsabständen von $d(\text{Sb-O})$ von etwa 2.1\AA . Somit stimmen die in der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ beobachteten Werte für die Sb-O-Bindungen gut mit Werten aus der Literatur überein. Die Zn^{2+} -Kationen bilden mit den sie umgebenden drei Sauerstoffionen und dem Iodidion einen verzerrten Tetraeder, was ebenso wie in der isotypen Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ auf die unterschiedlichen Bindungslängen zwischen dem Zinkkation und den Sauerstoffanionen und dem Iodidion zurückzuführen ist. Die durchschnittlichen Zn-O-Bindungslängen in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ betragen $d(\text{Zn-O}) = 2.10425\text{\AA}$ und sind somit um 0.1259\AA länger als die Bindungslängen in ZnO mit $d(\text{Zn-O}) = 1.9783\text{\AA}$ [9]. Der Bindungsabstand des Zinkkations zum Iodidion beträgt $d(\text{Zn-I}) = 2.769\text{\AA}$ und ist um 0.1415\AA länger als der in ZnI_2 mit $d(\text{Zn-I}) = 2.6275\text{\AA}$. Die längeren Bindungsabstände in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ sind auf die vergleichsweise hohe Koordinationszahl des Zinkkations zurückzuführen, da sich nach Shannon mit steigender Zahl der Ligandatome der Bindungsabstand zum Zentralatom erhöht [94]. Grund dafür ist die erhöhte Abstoßung der Elektronenhüllen der Liganden. Die Elementarzelle der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ zeigt mit $a =$, $b =$ und $c =$ wie zu erwarten war größere Zellkonstanten als die isotype Bromverbindung mit $a =$, $b =$ und $c =$. Damit ist auch das Zellvolumen der Iodverbindung aufgrund der größeren Iodidionen und ihres erhöhten "Platzbedarfs" größer als das Zellvolumen der Bromverbindung. Die Zn-Br-Abstände in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ sind um 0.253\AA kürzer als die Zn-I-Abstände in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$, dies gilt auch für die Zn-O-Abstände, die um 0.119\AA kürzer sind.

3.4.3 Charakterisierung

3.4.3.1 Ramanspektroskopie

Im Ramanspektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ sind die Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 147 cm^{-1} laut Literatur Sb-O-Gitterschwingungen zuzuordnen. die Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 188 cm^{-1} und 214 cm^{-1} , 254 cm^{-1} und 293 cm^{-1} entsprechen Sb-O-Schwingungen und die Banden bei den Wellenzahlen 166 cm^{-1} und 230 cm^{-1} können Zn-Br-Schwingungen zugeordnet werden. Die gemessenen Banden bei 819 cm^{-1} und 3412 cm^{-1} entsprechen Zn-O- und O-H-Schwingungen [114]. In den Infrarotspektren entsprechen die Schwingungsbanden bei 148 cm^{-1} , 156 cm^{-1} und 231 cm^{-1} Zn-Br-Schwingungen, wobei die Bande bei 148 cm^{-1} auch Sb-O-Gitterschwingungen zugeordnet werden können. Sb-O-Schwingungen können den Wellenzahlen 189 cm^{-1} , 206 cm^{-1} , 255 cm^{-1} , 295 cm^{-1} , 442 cm^{-1} , 621 cm^{-1} und 930 cm^{-1} zugeordnet werden. Zn-O-Schwingungen entsprechen der Wellenzahl 869 cm^{-1} und O-H-Schwingungen den Wellenzahlen 1548 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} und 3494 cm^{-1} . In der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ entsprechen die Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 164 cm^{-1} und 166 cm^{-1} Sb-O-Gitterschwingungen. Die Wellenzahlen 189 cm^{-1} , 204 cm^{-1} , 211 cm^{-1} , 254 cm^{-1} , 273 cm^{-1} , 289 cm^{-1} , 430 cm^{-1} , 481 cm^{-1} , 571 cm^{-1} , 605 cm^{-1} und 661 cm^{-1} können Sb-O-Schwingungen zugeordnet werden, wobei die Banden bei den Wellenzahlen 164 cm^{-1} und 166 cm^{-1} auch Zn-I-Schwingungen entsprechen, ebenso wie die Banden bei den Wellenzahlen 184 cm^{-1} und 230 cm^{-1} . Zn-O-Schwingungsbanden liegen bei den Wellenzahlen 780 cm^{-1} und 784 cm^{-1} , während die O-H-Schwingungen den Banden 1517 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 3423 cm^{-1} und 3496 cm^{-1} zuzuordnen sind. Da die Zuordnung der beobachteten Banden an die jeweiligen Schwingungen erfolgte anhand von Literaturdaten.

3.4.3.2 IR-Spektroskopie

In den Infrarotspektren entsprechen die Schwingungsbanden bei 148 cm^{-1} , 156 cm^{-1} und 231 cm^{-1} Zn-Br-Schwingungen, wobei die Bande bei 148 cm^{-1} auch Sb-O-Gitterschwingungen zugeordnet werden können. Sb-O-Schwingungen können den Wellenzahlen 189 cm^{-1} , 206 cm^{-1} , 255 cm^{-1} , 295 cm^{-1} , 442 cm^{-1} , 621 cm^{-1} und 930 cm^{-1} zugeordnet werden. Zn-O-Schwingungen entsprechen der Wellenzahl 869 cm^{-1} und O-H-Schwingungen den Wellenzahlen 1548 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} und 3494 cm^{-1} . In der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ entsprechen die

Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 164 cm^{-1} und 166 cm^{-1} Sb-O-Gitterschwingungen. Die Wellenzahlen 189 cm^{-1} , 204 cm^{-1} , 211 cm^{-1} , 254 cm^{-1} , 273 cm^{-1} , 289 cm^{-1} , 430 cm^{-1} , 481 cm^{-1} , 571 cm^{-1} , 605 cm^{-1} und 661 cm^{-1} können Sb-O-Schwingungen zugeordnet werden, wobei die Banden bei den Wellenzahlen 164 cm^{-1} und 166 cm^{-1} auch Zn-I-Schwingungen entsprechen, ebenso wie die Banden bei den Wellenzahlen 184 cm^{-1} und 230 cm^{-1} . Zn-O-Schwingungsbanden liegen bei den Wellenzahlen 780 cm^{-1} und 784 cm^{-1} , während die O-H-Schwingungen den Banden 2853 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 3423 cm^{-1} und 3496 cm^{-1} zuzuordnen sind. Sowohl das IR-Spektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ als auch das ihrer isotopen Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ zeigt deutliche O-H - Schwingungsbanden bei Wellenzahlen zwischen 2800 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} . Schwingungsbanden bei niedrigen Wellenzahlen zwischen 100 cm^{-1} und 500 cm^{-1} , messbar mit Hilfe der FIR-Spektroskopie, röhren von Sb-O - und Zn-O - Gitterschwingungen. Die Zuordnung der Wellenzahlen an die jeweiligen Schwingungen erfolgte wie im Ramanspektrum anhand von Literaturdaten.

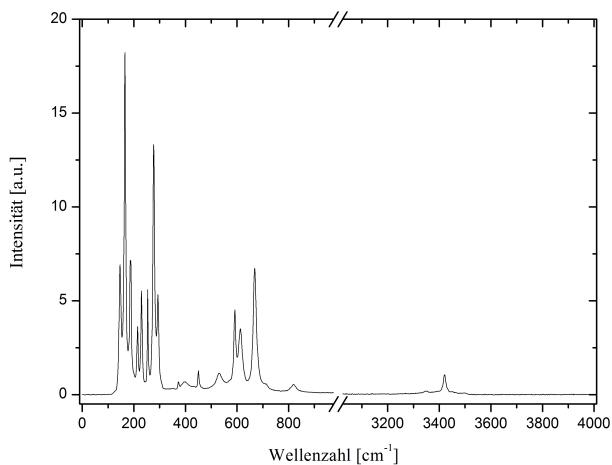


Abbildung 3.40: Raman-Spektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$

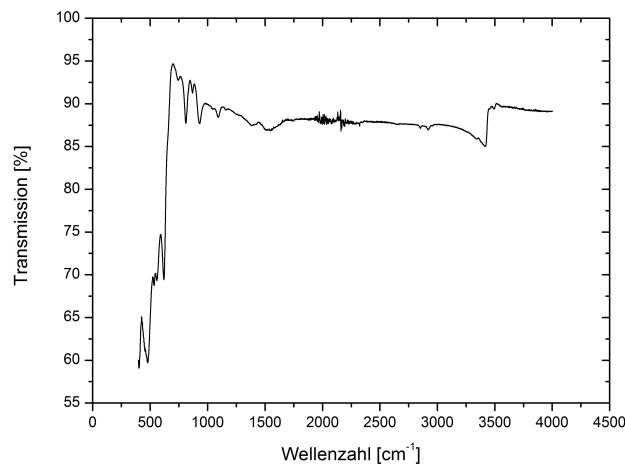


Abbildung 3.41: NIR-Spektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$

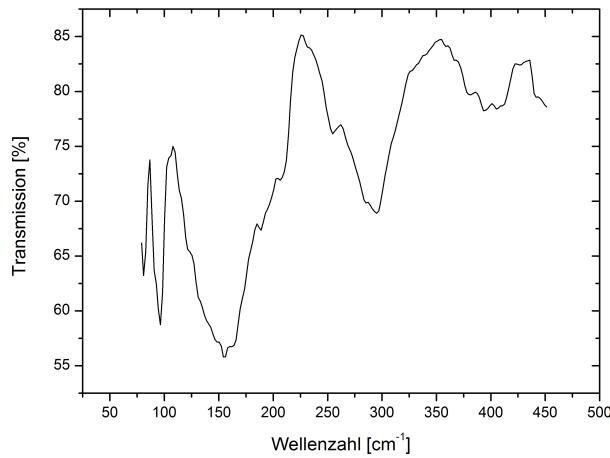
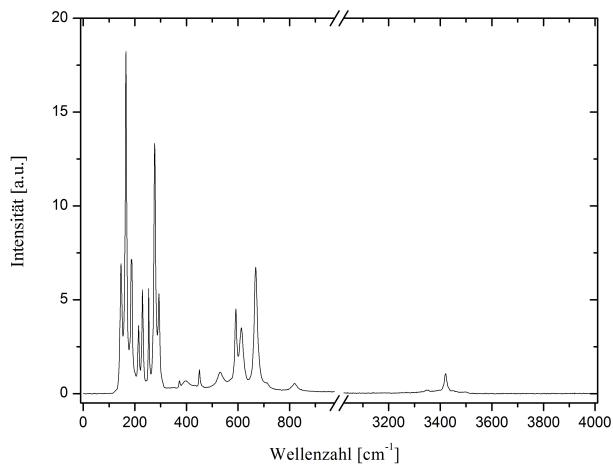
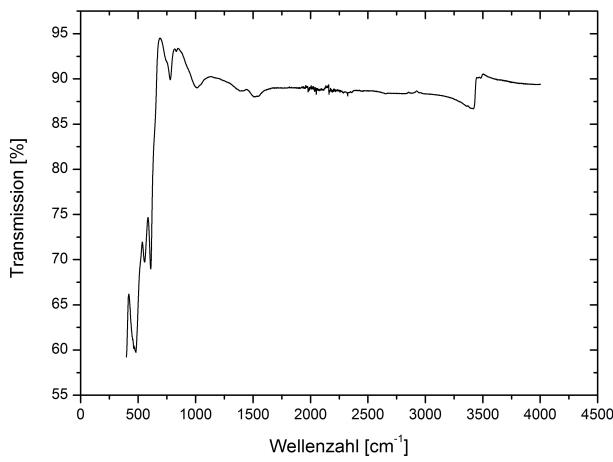


Abbildung 3.42: FIR-Spektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$. Die Zuordnung der beobachteten Banden erfolgt im Text

Tabelle 3.16: Raman-, FIR- und NIR-Schwingungsbanden in ZnSb₂O₃Br(OH)

Raman	FIR	NIR	Schwingungen [30, 61, 114]
147 (m)	148		ν (Zn-X), ν (Sb-O)-Gitterschwingung
166 (s)	156		ν (Zn-X)
188 (m)	189		δ (Sb-O)wag
214 (m)	206		δ (Sb-O)wag
230 (m)	231		ν (Zn-X)
254 (m)	255		δ (Sb-O)scis
277 (s)	285		δ (Sb-O)scis
293 (m)	295		δ (Sb-O)scis
	405		ν_{sym} (Sb-O)
	411		ν_{sym} (Sb-O)
	428		ν_{sym} (Sb-O)
450 (w)	442		ν_{sym} (Sb-O)
	477		ν_{sym} (Sb-O)
531 (w, b)	535		ν_{asym} (Sb-O)
	559		ν_{sym} (Sb-O)
591 (m)			ν_{asym} (Sb-O)
613 (m)	621		ν_{asym} (Sb-O)
	743		ν (Zn-O)
668 (m)			ν_{asym} (Sb-O)
819 (vw, b)	811		ν (Zn-O)
	869		ν (Zn-O)
	930		ν_{sym} (Sb-O)
	1548		δ (O-H) bending
	2855		δ (O-H) bending
	2924		δ (O-H) bending
3412 (w)	3420		δ (O-H) bending
	3494		δ (O-H) bending

Abbildung 3.43: Raman-Spektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ Abbildung 3.44: NIR-Spektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$

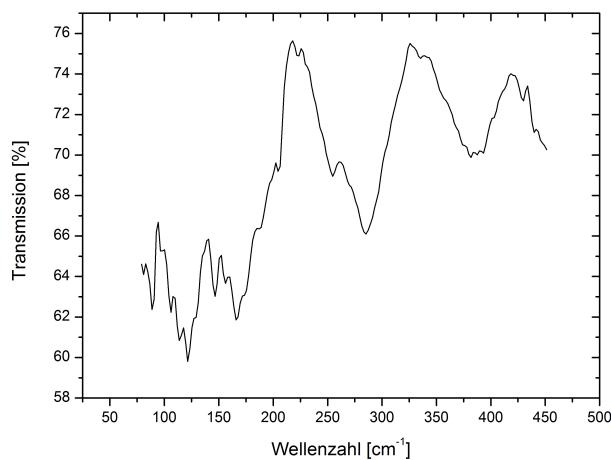


Abbildung 3.45: FIR-Spektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$. Die Zuordnung der beobachteten Banden erfolgt im Text

Tabelle 3.17: Raman-, FIR- und NIR-Schwingungsbanden in ZnSb₂O₃I(OH)

Raman	FIR	NIR	Schwingungen [30, 61, 114]
	122		ν (Zn-X), ν (Sb-O)-Gitterschwingung
	147		ν (Zn-X), ν (Sb-O)-Gitterschwingung
	156		ν (Zn-X), ν (Sb-O)-Gitterschwingung
164 (s)	166		ν (Zn-X), ν (Sb-O)-Gitterschwingung
184 (m)			ν (Zn-X)
189	189		δ (Sb-O)wag
211 (m)	204		δ (Sb-O)wag
230 (m)	222		ν (Zn-X)
254 (m)			δ (Sb-O)scis
255 (sh)	255		δ (Sb-O)scis
273 (s)			δ (Sb-O)scis
289 (s)	285		δ (Sb-O)scis
450 (w)	430		ν_{sym} (Sb-O)
	481		ν_{sym} (Sb-O)
526 (w)			ν_{asym} (Sb-O)
	556		ν_{asym} (Sb-O)
571 (s)			ν_{asym} (Sb-O)
605 (s)	608		ν_{asym} (Sb-O)
661 (s)			ν_{asym} (Sb-O)
784 (vw, b)	780		ν (Zn-O)
	1009		
	1517		δ (O-H) bending
	2853		δ (O-H) bending
	2925		δ (O-H) bending
3423 (m)			δ (O-H) bending
	3496		δ (O-H) bending

3.4.3.3 UV/VIS-Spektroskopie

Das UV/VIS-Absorptionsspektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ zeigt eine Absorptionskante bei einer Wellenlänge von 330 nm, woraus eine optische Bandlücke von 3.76 eV resultiert. Das Spektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ zeigt eine Absorptionskante bei 365 nm, die optische Bandlücke liegt bei 3.39 eV. Die UV/VIS-Spektren beider Verbindungen zeigen jeweils eine zweite Absorptionskante. Nachdem die Absorption zunächst bei beiden Proben zwischen 200 nm und 300 nm abnimmt, ist sie in beiden Spektren zwischen 325 nm und 375 nm relativ konstant. Zwischen 375 nm und 400 nm nimmt sie Absorption erneut ab. Daraus ergibt sich für beide Proben eine zweite Absorptionskante. Diese liegt bei beiden Verbindungen bei 387 nm. Der Wert für diese zweite optische Bandlücke beträgt für beide Proben 3.20 eV. Da diese zweiten Absorptionskanten zunächst für einen Messfehler gehalten wurden, wurde die Spektren erneut aufgenommen. Es scheint sich dabei aber tatsächlich um eine Eigenheit der Proben zu handeln. Bereits zuvor trat das Phänomen bei der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Kapitel 3.2 auf. Was die Ursache für die zweiten Absorptionskanten in diesen Verbindungen sein könnte, kann an der Stelle nicht geklärt werden.

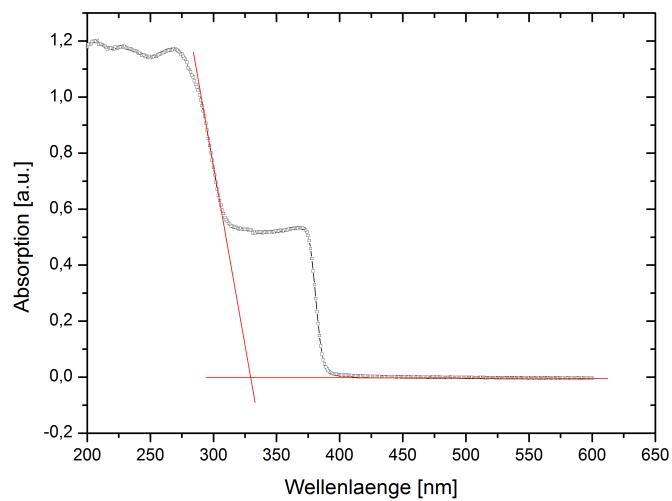


Abbildung 3.46: UV/VIS-Absorptionsspektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$. Die optische Bandlücke liegt bei 3.77 eV

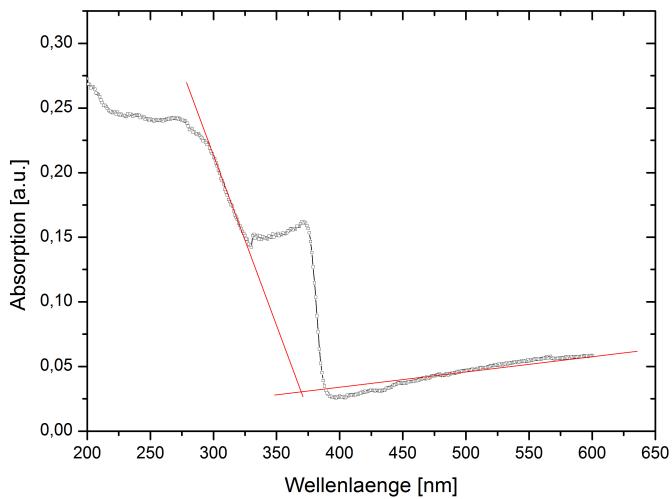


Abbildung 3.47: UV/VIS-Absorptionsspektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$. Die optische Bandlücke liegt bei 3.41 eV

3.4.3.4 Lumineszenzmessungen

Beide Verbindungen zeigen Lumineszenzerscheinungen nur bei 77 K. Es wurden sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektren aufgenommen. Bei der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ erfolgte im Anregungsspektrum die Emission im Bereich von 290 nm bis 360 nm und ergibt eine Absorptionskante bei 370 nm. Daraus resultiert eine Bandlücke von 3.35 eV. Im Emissionsspektrum erfolgte die Anregung bei 355 nm und lieferte ein Emissionsmaximum bei 375 nm. Bei der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ erfolgt im Anregungsspektrum die Emission von 310 nm bis 360 nm. Die Absorptionskante liegt bei 374 nm, woraus eine Bandlücke von 3.32 eV folgt. Im Emissionsspektrum erfolgt die Anregung bei 365 nm und liefert ein Emissionsmaximum bei 519 nm. Der Unterschied der beiden isotypen Verbindungen liegt in der Absorptionskante bei 4 nm.

Werden in den UV/VIS-Spektren der beiden Verbindungen die zweiten Absorptionskanten ebenfalls berücksichtigt, betragen die Absorptionskanten der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ 330 nm und 387 nm. Das Lumineszenzspektrum liefert eine Absorptionskante bei 370 nm. Der Wert liegt zwischen den beiden Kanten aus dem UV/VIS-Spektrum und ist um nur 17 nm kleiner als der Wert der zweiten Absorptionskante. Das gleiche lässt sich für die Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ beobachten. Die Absorptionskanten im UV/VIS-Spektrum liegen bei 365 nm und 387 nm, die Kante im Lumineszenzspektrum bei 374 nm. Die erste Absorptionskante im UV/VIS-Spektrum ist um 9 nm kleiner, die zweite um 13 nm größer als im Lumineszenzspektrum.

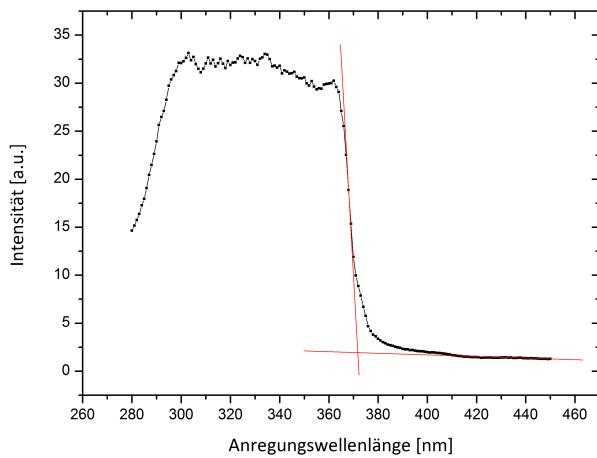


Abbildung 3.48: Lumineszenz-Anregungsspektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ bei 77 K. Die Emission erfolgt im Bereich von 290 nm - 360 nm, die Absorptionskante liegt bei 370 nm

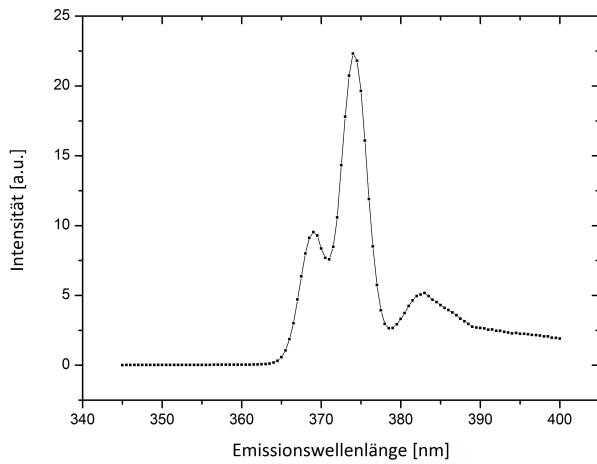


Abbildung 3.49: Lumineszenz-Emissionsspektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ bei 77 K. Die Anregung erfolgt bei 355 nm, das Emissionsmaximum liegt bei 375 nm

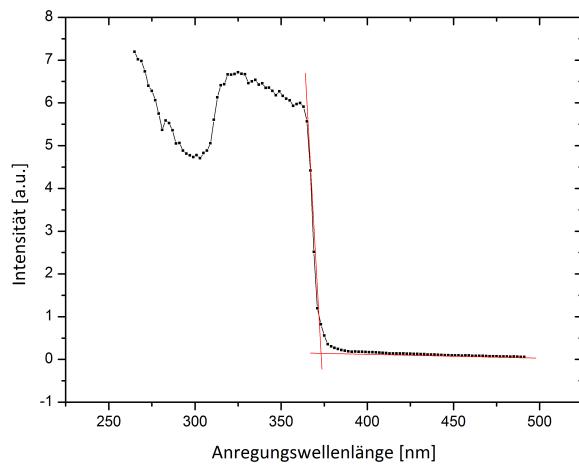


Abbildung 3.50: Lumineszenz-Anregungsspektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ bei 77 K. Die Emission erfolgt bei 310 nm bis 360 nm, die Absorptionskante liegt bei 374 nm, das entspricht einer Bandlücke von 3.32 eV

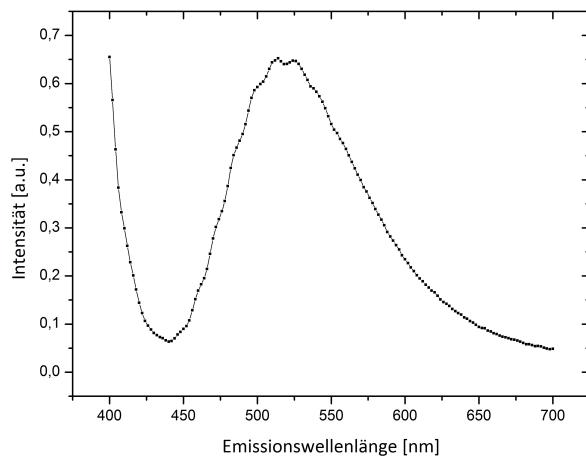


Abbildung 3.51: Lumineszenz-Emissionsspektrum der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ bei 77 K. Die Anregung erfolgte bei 365 nm, das Emissionsmaximum liegt bei 519 nm

3.5 CdSbO₂Cl

3.5.1 Synthese

Die Synthese der Verbindung erfolgte aus den Edukten CdO, Sb₂O₃ und SbCl₃ im molaren Verhältnis 3:1:1. Das Eduktgemisch wurde zunächst in einer evakuierten Quarzglasampulle stehend bei 300 °C 16 Stunden getempert. Anschließend wurde das hellbraune Pulver fein gemörser, erneut in eine Quarzglasampulle eingeschmolzen und bei 600 °C getempert. Nach vier Tagen Reaktionsdauer wurde die Temperatur für weitere vier Tage auf 700 °C erhöht. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte kontrolliert mit 0.5 °C min⁻¹. Charakterisierung und Strukturbestimmung erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie und Einkristallstrukturanalyse, weitere Charakterisierungsmethoden waren UV/VIS-Spektroskopie, Raman- und IR-Spektroskopie und EDX.

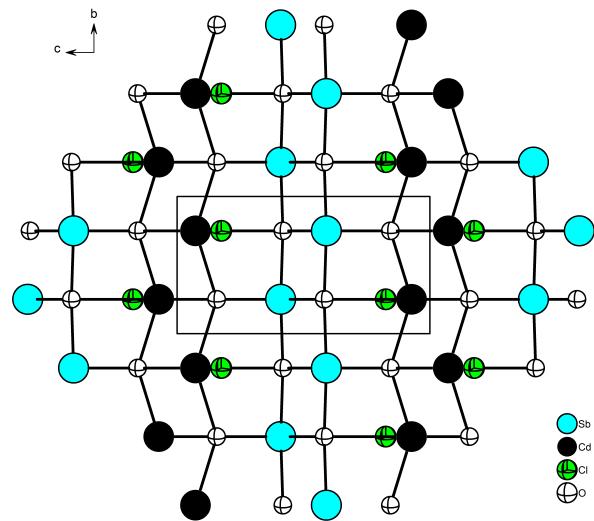
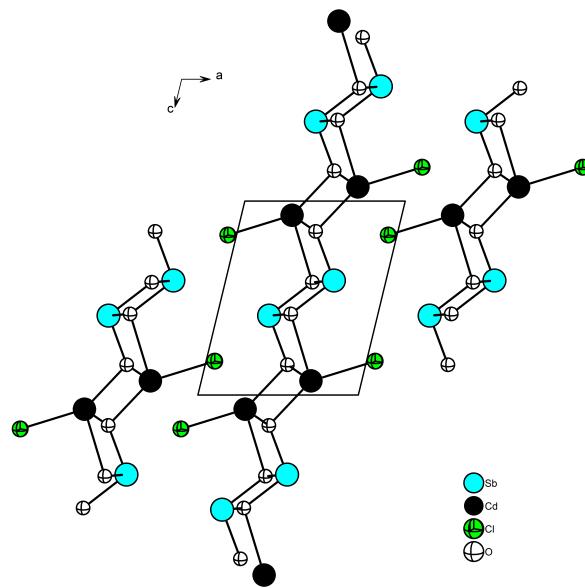
3.5.2 Strukturanalyse

Die Datensammlung erfolgte an einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra Diffraktometer mit Mo-Strahlung, die Datenverarbeitung fand mit Hilfe des Programmpakets Crysali Pro [7] statt. Zur Datenanalyse wurde das Programm X-PREP [2] herangezogen. Die Lösung der Struktur erfolgte auf Basis direkter Methoden mit Hilfe des Programms SIR-92 [11] und die Verfeinerung mit SHELXL-97 [97]. Die Strukturverfeinerung erfolgte gegen F^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Die Strukturverfeinerung konvergierte bei $R_1, wR_2[I > 2\sigma] = 0.0304, 0.0542$ und $R_1, wR_2[\text{alleReflexe}] = 0.0405, 0.0573$. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr.11). Die Gitterparameter betragen $a = 6.085(7)$ Å, $b = 3.983(4)$ Å, $c = 7.560(8)$ Å, $\beta = 103.604(4)$ °, $V = 178.087(2)$ Å³ und $Z = 2$. Tabelle 3.18 zeigt die kristallographischen Daten und Messparameter, während die Tabellen 5.16 und 5.17 im Anhang die isotropischen und anisotropischen Auslenkungsparameter wiedergeben.

Tabelle 3.18: Kristallographischen Daten und Messparameter der Verbindung CdSbO₂Cl

Kristallparameter	
Summenformel	CdSbO ₂ Cl
Kristallform, Kristallfarbe	graue Leiste
Molare Masse	301.62 g mol ⁻¹
Röntgenographische Dichte	5.6243 g cm ⁻³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i> (Nr.11)
Gitterparameter	$a = 6.085(7)$ Å $b = 3.983(4)$ Å $c = 7.560(8)$ Å $\beta = 103.604(4)$ Å
Zellvolumen, Z	178.087(2) Å ³ , 2
Datensammlung	
Diffraktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Messtemperatur	293(2) K
Θ-Bereich	7.76° - 65.18°
<i>hkl</i> -Bereich	$-9 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $- \leq l \leq 10$
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	
Unabhängige Reflexe, alle Reflexe	666, 1582
R_{int}, R_{σ}	0.0339, 0.0396
Strukturlösung	SIR-92 [11]
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [97]
Absorptionskorrektur	numerisch [5, 6]
Absorptionskoeffizient	14.086 mm ⁻¹
Parameter, Restraints	30, 0
GooF	1.003
$R_1, wR_2[I > 2\sigma]$	0.0304, 0.0542
$R_1, wR_2[\text{alleReflexe}]$	0.0405, 0.0573
Restelektronendichte	1.71, -2.04 e/Å ³

Die Struktur besteht aus eindimensionalen Strängen von $[SbO_4]^{5-}$ - und $[CdO_3Cl]^{5-}$ -Polyedern, die über gemeinsame O^{2-} -Ionen zu einer Schichtstruktur verknüpft sind. Die Cd^{2+} -Ionen sind quadratisch pyramidal von vier Oxidionen auf zwei verschiedenen kristallographischen Lagen und einem Chloridion umgeben. Die Bindungsabstände zu den Oxidionen liegen bei $d(Cd-O) = 2.269 \text{ \AA}$, 2.321 \AA und 2.652 \AA . Der durchschnittliche (Cd-O)-Bindungsabstand liegt bei 2.3778 \AA und ist um etwa 0.09 \AA länger als der durchschnittliche Cd-O-Bindungsabstand in reinem CdO, der $d(Cd-O) = 2.2906 \text{ \AA}$ beträgt [106]. Die durchschnittliche Bindungslänge von $d(Cd-O) = 2.3778 \text{ \AA}$ stimmt relativ gut überein mit Werten aus der Literatur. In der Verbindung $Cd_4Sb_8O_{12.5}Cl_7$ liegen die Cd-O-Bindungsabstände zwischen $2.272(2) \text{ \AA}$ und $2.662(1) \text{ \AA}$ und in der Verbindung $[Cd_2(Te_6O_{13})][Cd_2Cl_6]$ zwischen $2.307(8) \text{ \AA}$ und $2.550(8) \text{ \AA}$ [53, 114]. Der Bindungsabstand des Cd^{2+} -Kations zum Cl^- -Ion beträgt 2.547 \AA . Dieser Wert ist gut vergleichbar mit Werten aus der Literatur. In der Verbindung $Cd_4Sb_8O_{12} \cdot 5 Cl_7$ beispielsweise betragen die Abstände zwischen $d(Cd-Cl) = 2.499 \text{ \AA}$ - 2.732 \AA und in der Verbindung $CdSb_2O_3Cl(OH)$ liegen sie bei $d(Cd-Cl) = 2.518 \text{ \AA}$ [114]. Die Sb^{3+} -Kationen sind von vier Oxidionen koordiniert. Durch das freie Elektronenpaar, das lone pair-Elektron, sind die O^{2-} -Ionen quadratisch planar um das zentrale Sb^{3+} -Kation koordiniert. Die Bindungsabstände der Sauerstoffionen zum $Sb(2)^{3+}$ -Ion betragen 1.984 \AA , 2.072 \AA und 2.154 \AA . Der durchschnittliche Sb-O-Bindungsabstand beträgt 2.091 \AA . Dieser Wert ist um 0.114 \AA länger als die durchschnittliche Sb-O-Bindungslänge in Senarmontit mit $d(Sb-O) = 1.977 \text{ \AA}$ und um 0.086 \AA länger als der durchschnittliche Sb-O-Abstand in Valentinit mit $d(Sb-O) = 2.005 \text{ \AA}$ [13, 108, 108, 117].

Abbildung 3.52: Struktur der Verbindung CdSbO₂Cl in [100]Abbildung 3.53: Struktur der Verbindung CdSbO₂Cl in [010]

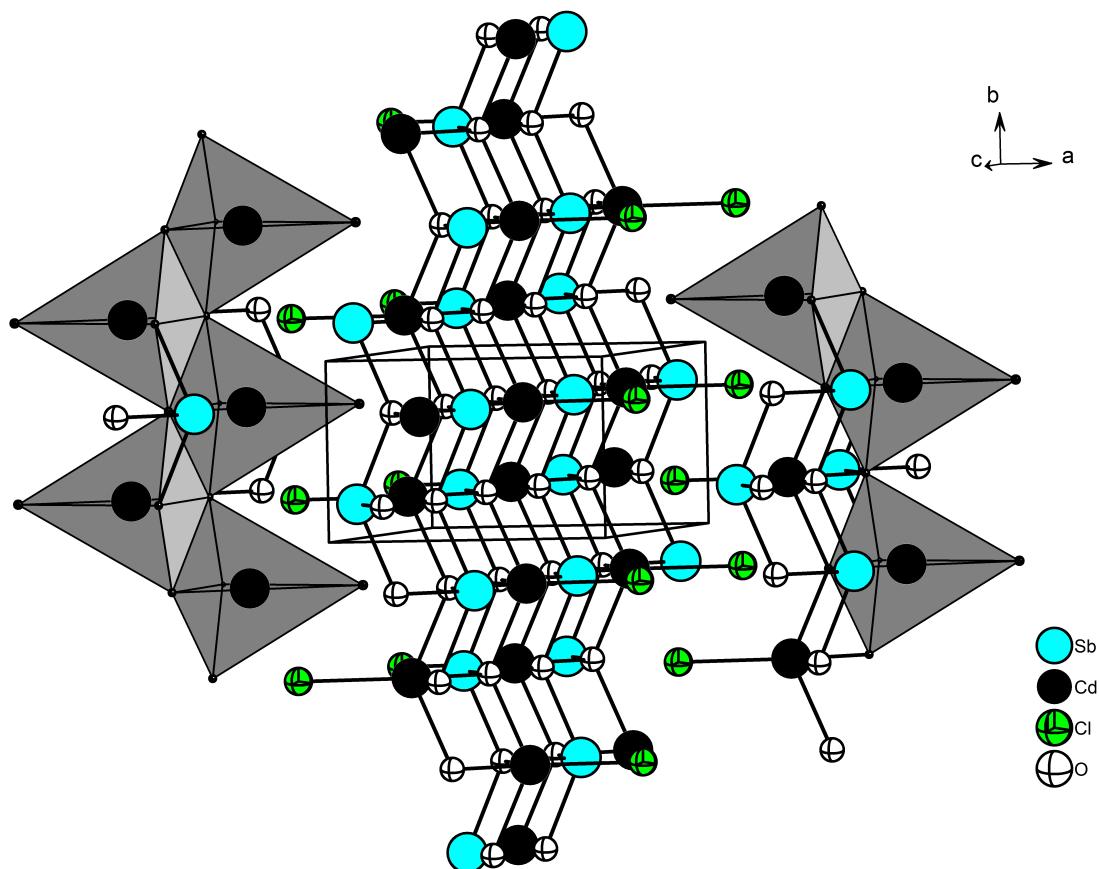


Abbildung 3.54: Struktur der Verbindung CdSbO₂Cl in [001] mit eingezeichneten Polyedern um die Cd²⁺-Kationen

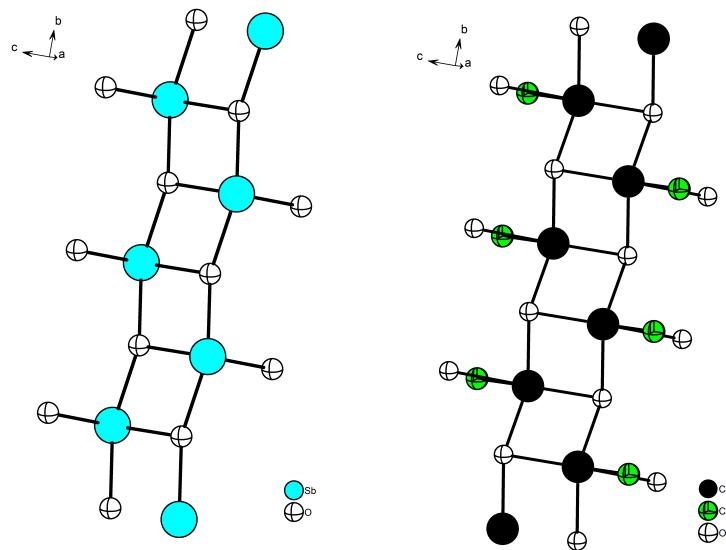


Abbildung 3.55: Die Sb³⁺- und Cd²⁺-Kationen bilden mit den sie umgebenden O²⁻- und Cl⁻-Anionen eindimensionale Stränge

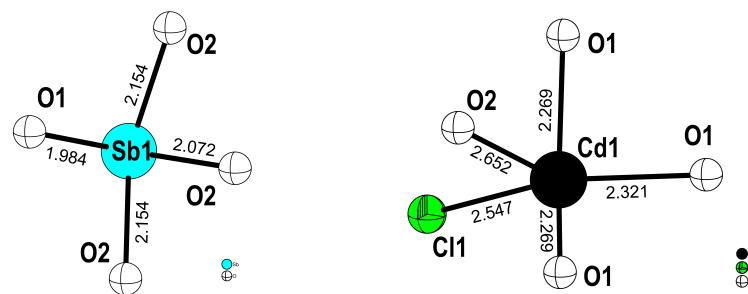


Abbildung 3.56: Umgebung der Sb³⁺- und Cd²⁺-Kationen in der Verbindung CdSbO₂Cl

Tabelle 3.19: Ausgewählte Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in CdSbO₂Cl

Sb(1) - O(1)	1.984(5)	Cd(1) - Cl(1)	2.9316(14)
Sb(1) - O(2)	2.154(2)	Cd(1) - Cl(1)	2.547(2)
Sb(1) - O(2)	2.072(5)	Cd(1) - O(1) 2x	2.269(2)
Cd(1) - Cl(1) 2x	3.3686(9)	Cd(1) - O(1)	2.322(6)
O(2) - Sb(1) - O(1) 2x	84.02(15)	O(1) - Cd(1) - Cl(1)	150.61(13)
O(1) - Cd(1) - Cl(1) 2x	79.72(9)	O(2) - Sb(1) - O(1)	107.4(2)
O(2) - Sb(1) - O(2)	135.2(3)	O(2) - Sb(1) - O(2)	71.43(15)
Cl(1) - Cd(1) - Cl(1)	72.13(4)	O(1) - Cd(1) - O(1)	122.7(2)
Cl(1) - Cd(1) - Cl(1)	119.76(5)	O(1) - Cd(1) - O(1)	85.60(16)
Cl(1) - Cd(1) - Cl(1)	143.317(13)	Cd(1) - Cl(1) - Cd(1)	85.58(5) 2x
Cd(1) - Cl(1) - Cd(1)	101.18(6)	Cl(1) - Cd(1) - Cl(1)	78.82(6)
Cd(1) - O(1) - Sb(1)	113.02(13) 2x	Cd(1) - O(1) - Sb(1)	116.1(2)
O(1) - Cd(1) - Cd(1)	108.13(13)		
O(1) - Cd(1) - Cl(1)	74.15(10)	Cd(1) - O(1) - Cd(1)	94.40(15)
O(1) - Cd(1) - Cl(1)	156.82(12) 2x	Sb(1) - O(2) - Sb(1)	135.2(3)
O(1) - Cd(1) - Cl(1)	107.40(14)	Sb(1) - O(2) - Sb(1)	108.57(15)

3.5.3 Charakterisierung

3.5.3.1 Ramanspektroskopie

Das Ramanspektrum der Verbindung CdSbO₂Cl zeigt die stärksten Schwingungsbanden bei den Wellenzahlen 201 cm⁻¹ und 228 cm⁻¹. Diese entsprechen (Sb-O)-Schwingungen. Die Wellenzahlen 140 cm⁻¹ und 290 cm⁻¹ können (Cd-Cl)-Schwingungen zugeordnet werden. Schwache (Cd-O)-Schwingungen tauchen im Ramanspektrum bei der Wellenzahl 533 cm⁻¹ auf. Die Zuordnung erfolgte anhand von Literaturdaten.

3.5.3.2 IR-Spektroskopie

Die FIR- und NIR- Spektren der Verbindung CdSbO₂Cl zeigen (Sb-O)-Schwingungen bei den Wellenzahlen 118 cm⁻¹, 130 cm⁻¹, 197 cm⁻¹, 264 cm⁻¹, 328 cm⁻¹, 432 cm⁻¹, 444 cm⁻¹, 483 cm⁻¹, 548 cm⁻¹ und 597 cm⁻¹. Die Schwingungen bei den Wellenzahlen 432 cm⁻¹, 483 cm⁻¹ und 548 cm⁻¹ können auch (Cd-O)-Schwingungen zugeordnet werden.

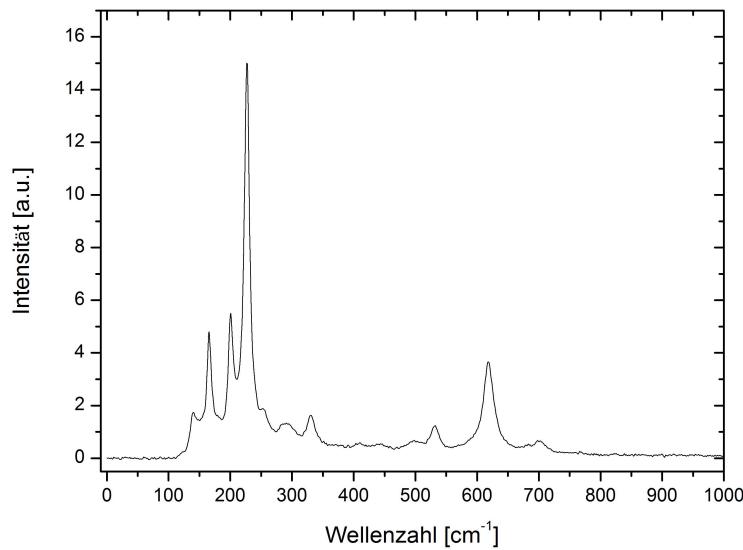


Abbildung 3.57: Raman-Spektrum der Verbindung CdSbO₂Cl

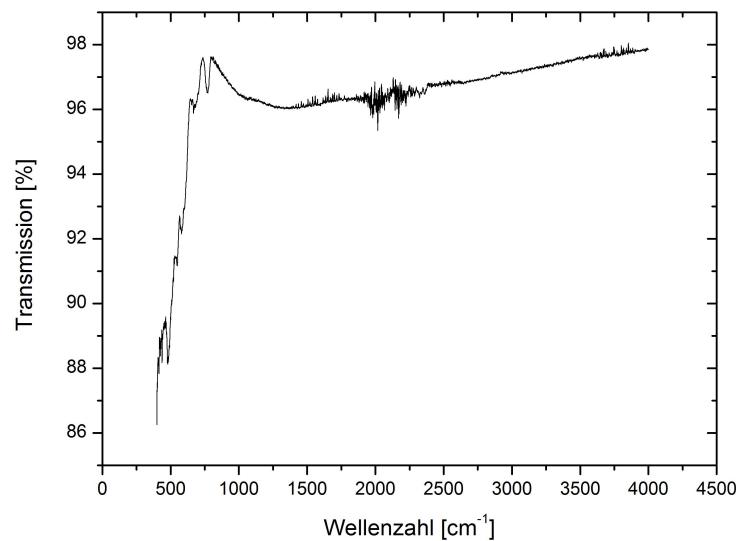


Abbildung 3.58: NIR-Spektrum der Verbindung CdSbO₂Cl

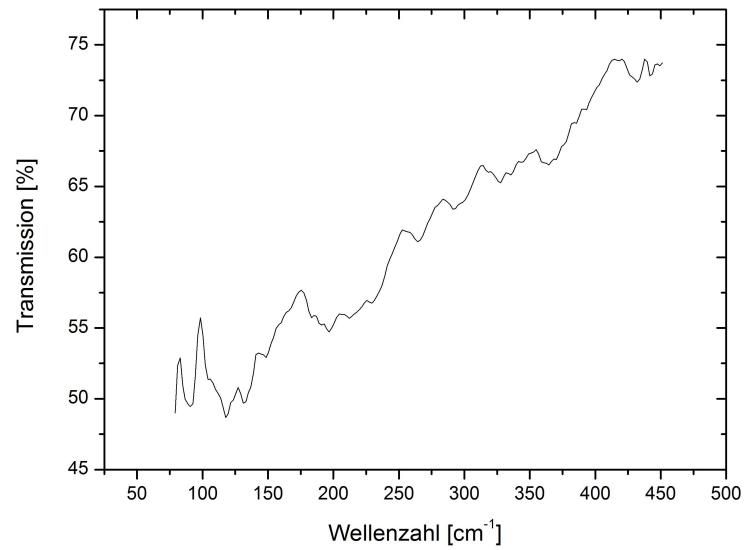


Abbildung 3.59: FIR-Spektrum der Verbindung CdSbO₂Cl. Die Zuordnung der gemessenen Schwingungsbanden an die jeweiligen Schwingungen erfolgt im Fließtext

Tabelle 3.20: Raman-, FIR- und NIR-Schwingungsbanden in CdSbO₂Cl

Raman	FIR	NIR	Schwingungen [45, 73, 114]
	118		ν (Sb-O)-Gitterschwingungen
	130		ν (Sb-O)-Gitterschwingungen
140 (w)			ν (Sb-O)-Gitterschwingung, ν (Cd-Cl)
166 (m)			
201 (s)	197		δ (Sb-O) twisting
228 (s)			δ (Sb-O) wagging
255 (sh)	264		δ (Sb-O) scissoring
290 (vw, b)	291		ν (Cd-Cl)
331 (w)	328		ν_{sym} (Sb-O)
	432		ν (Cd-O), ν_{sym} (Sb-O)
	444		ν (Cd-O), ν_{sym} (Sb-O)
	483		ν (Cd-O), ν_{sym} (Sb-O)
533 (w)			ν (Cd-O), ν_{sym} (Sb-O)
	548		ν (Cd-O), ν_{asym} (Sb-O)
602 (vw, b)	579		ν_{asym} (Sb-O)
618 (m)			
	672		ν (Cd-Cl)
	767		

3.5.3.3 UV/VIS-Spektroskopie

Das UV/VIS-Absorptionspektrum der Verbindung CdSbO₂Cl zeigt eine Absorptionskante bei einer Wellenlänge von 350 nm. Das Absorptionsmaximum liegt bei 275 nm. Aus dem Wert der Absorptionskante resultiert eine optische Bandlücke von 3.54 eV.

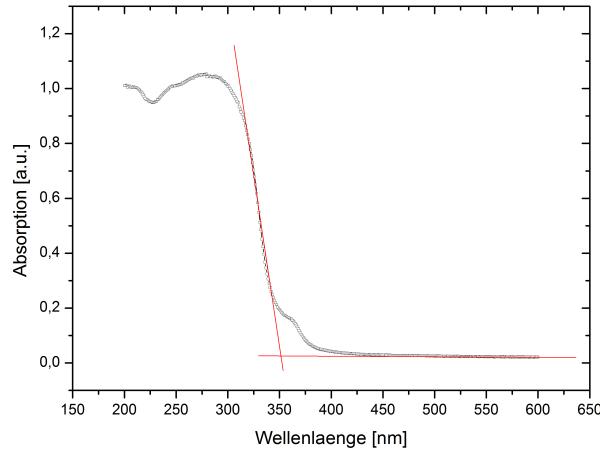


Abbildung 3.60: UV/VIS-Spektrum der Verbindung CdSbO₂Cl

3.5.3.4 Lumineszenzmessungen

Um die Verbindung CdSbO₂Cl auf weitere optische Eigenschaften zu untersuchen, wurden von der Probe sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 77 K Lumineszenzspektren aufgenommen. Eine Lumineszenzerscheinung konnte allerdings nur bei 77 K beobachtet werden. Es wurden sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektren aufgenommen. Im Anregungsspektrum liegt das Emissionsmaximum bei 425 nm. Die Absorptionskante liegt bei 317 nm, woraus eine optische Bandlücke von 3.91 eV resultiert. Im Emissionsspektrum erfolgt die Anregung bei 300 nm und liefert ein Emissionsmaximum bei 425 nm.

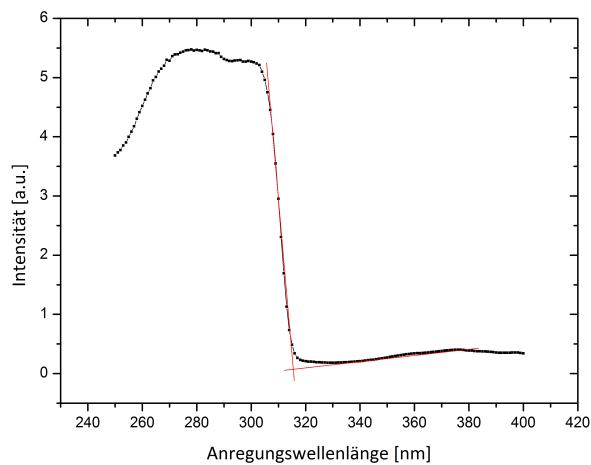


Abbildung 3.61: Lumineszenz-Anregungsspektrum der Verbindung CdSbO₂Cl. Die Emission erfolgt bei 425 nm, die Absorptionskante liegt bei 315 nm. Daraus resultiert eine optische Bandlücke von 3.94 eV

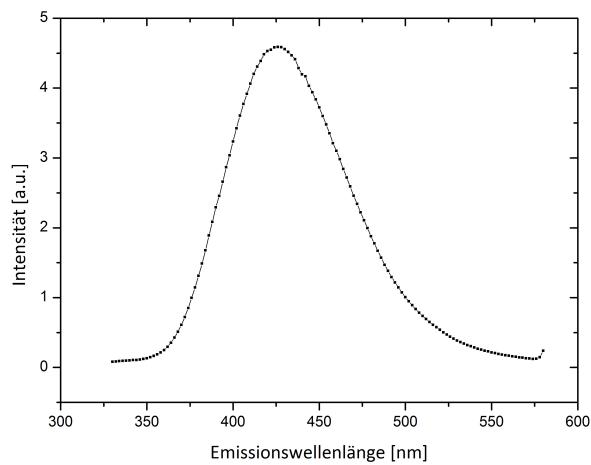


Abbildung 3.62: Lumineszenz-Emissionsspektrum der Verbindung CdSbO₂Cl. Die Anregung erfolgt bei 300 nm und liefert ein Emissionsmaximum bei 425 nm

3.6 $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$

3.6.1 Synthese

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte aus den Edukten CdO , Bi_2O_3 und CdI_2 . Die Edukte wurden im molaren Verhältnis 1:1:1 eingewogen, gemörser, in einen Korundtiegel überführt und anschließend in eine evakuierte Quarzglasampulle eingeschmolzen. Diese wurde schrittweise auf $650\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und für 14 Tage bei dieser Temperatur im Ofen belassen. Anschließend erfolgte kontrollierte Abkühlung auf Raumtemperatur in $0.5\text{ }^\circ\text{min}^{-1}$ - Schritten. Bei dem Produkt handelt es sich um ein einphasiges gelbes Pulver mit blass gelben länglichen Plättchen von $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$. Bei niedrigeren Temperaturen zwischen 400 und $600\text{ }^\circ\text{C}$ konnte keine Umsetzung zu einem quaternären Produkt beobachtet werden, unabhängig von der Temperzeit war in den Pulverdiffraktogrammen neben Reflexen der Edukte stets BiOI als Hauptprodukt auszumachen. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte mittels Pulverdiffraktometrie, Einkristallstrukturanalyse, UV/VIS-Spektroskopie, Raman- und IR-Spektroskopie und EDX.

3.6.2 Strukturanalyse

Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12). Die Kristallparameter betragen $a = 17.706(1)\text{ \AA}$, $b = 4.015(5)\text{ \AA}$, $c = 12.598(9)\text{ \AA}$, $\beta = 99.557(0)\text{ \AA}$, $V = 637.90(11)\text{ \AA}^3$ und $Z = 4$. Die Datensammlung erfolgte an einem Oxford Diffraction Gemini R Ultra Diffraktometer mit Mo-Strahlung, die Datenverarbeitung fand mit Hilfe der Software Crysallis [7] statt. Zur Datenanalyse, um Symmetrie und mögliche Raumgruppen der Verbindung zu bestimmen, wurde das Programm X-PREP [2] herangezogen. Die Lösung der Struktur erfolgte auf Basis direkter Methoden mit Hilfe des Programms SIR-92 [11] und die Verfeinerung mit SHELXL-97 [97]. Die Strukturverfeinerung erfolgte gegen F^2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Tabelle 3.21 gibt zunächst eine Übersicht über bisher bekannte Verbindungen im System TM-Bi-Q-X. In Tabelle 3.22 sind anschließend die kristallographischen Daten und die Messparameter wiedergegeben. Die Atomlagen, isotropen und anisotropen Auslenkungsparameter befinden sich im Anhang in den Tabellen 5.19 und 5.20.

Tabelle 3.21: Auflistung bekannter Verbindungen der Zusammensetzung ÜM-Bi-Q-X mit $\text{ÜM} = \text{\\"Ubergangsmetall}$, $\text{Q} = \text{O, S, Se}$ und $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$

Zusammensetzung	Kristallsystem	Raumgruppe	Jahr	Literatur
CdBiO_2Cl	monoklin	$P21/m$	2001	[63]
$\text{Cd}_{0.5}\text{Bi}_4\text{O}_4\text{Cl}_5$	tetragonal	$I4/mmm$	1941	[100]
$\text{Cd}_{0.5}\text{Bi}_6\text{O}_6\text{Cl}_7$	tetragonal	$I4/mmm$	1941	[100]
$\text{Cd}_{1.25}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_2\text{Cl}_3$	tetragonal	$I4/mmm$	1941	[101]
$\text{Cd}_{1.4}\text{Bi}_{1.4}\text{O}_2\text{Cl}_3$	tetragonal	$I4/mmm$	1941	[100]
CdBiO_2Br	tetragonal	$I4/mmm$	1939	[99]
$\text{Cd}_{1.025}\text{Bi}_{1.65}\text{O}_2\text{Br}_3$	tetragonal	$I4/mmm$	1941	[100]
$\text{Cd}_{0.5}\text{Bi}_4\text{O}_4\text{Br}_5$	tetragonal	$I4/mmm$	1941	[100]
CdBiO_2I	tetragonal	$I4/mmm$	2002	[118]
$\text{Cd}_{0.6}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_2\text{I}_{1.7}$	tetragonal	$I4/mmm$	2002	[118]
PbBiO_2Cl	orthorhombisch	$Bmmb$	1960	[39]
PbBiO_2I	tetragonal	$I4/mmm$	1985	[62]
MnBiS_2Cl	orthorhombisch	$Pnma$	2006	[34]
MnBiS_2Br	monoklin	$C2/m$	2005	[81]
CdBiS_2Cl	orthorhombisch	$Pnma$	2006	[113]
CdBiS_2Br	monoklin	$C2/m$	2006	[113]
CdBiSe_2Br	orthorhombisch	$Pnma$	2006	[113]
CdBiSe_2I	monoklin	$C2/m$	2006	[113]
MnBiSe_2Br	orthorhombisch	$Pnma$	2006	[36]
MnBiSe_2I	monoklin	$C2/m$	2005	[82]

Tabelle 3.22: Kristallographische Daten und Messparameter aus der Strukturverfeinerung der Verbindung Cd₄Bi₁₂O_{18.25}I_{7.5}

Kristallparameter	
Summenformel	Cd ₄ Bi ₁₂ O _{18.25} I _{7.5}
Kristallform, Kristallfarbe	blass gelbe Plättchen
Molare Masse	1050.30 g mol ⁻¹
Röntgenographische Dichte	7.8971 g cm ⁻³
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/m (Nr. 12)
Gitterparameter	a = 17.706(1) Å b = 4.015(5) Å c = 12.598(9) Å
Zellvolumen, Z	883.33(7) Å ³ , 4
Datensammlung	
Diffaktometer	Oxford Diffraction Gemini R Ultra
Messtemperatur	293(2) K
Θ-Bereich	3.27° - 29.10°
<i>hkl</i> -Bereich	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -5 ≤ <i>k</i> ≤ 5 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 16
Strukturlösung, Strukturverfeinerung	
Unabhängige Reflexe, alle Reflexe	1274, 5847
<i>R</i> _{int} , <i>R</i> _σ	0.0429, 0.0396
Strukturlösung	SIR-92 [11]
Strukturverfeinerung	SHELXL-97 [97]
Absorptionskorrektur	numerisch [5, 6]
Absorptionskoeffizient	68.469 mm ⁻¹
Parameter, Restraints	68, 0
GooF	1.060
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ]	0.0323, 0.0686
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [alleReflexe]	0.0391, 0.0739

Die Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$ weist eine Schichtstruktur auf, in der quadratisch pyramidale $[\text{CdO}_4\text{I}]^{7-}$ -Einheiten über $[\text{BiO}_4]^{5-}$ - und $[\text{BiO}_6]^{8-}$ -Ketten miteinander verknüpft sind. Zwischen diesen $[\text{CdBiO}]^{3+}$ -Strängen sind die räumlich anspruchsvollen Iodidionen eingelagert, die als sogenannte chemical scissors fungieren (Abbildung 3.63)

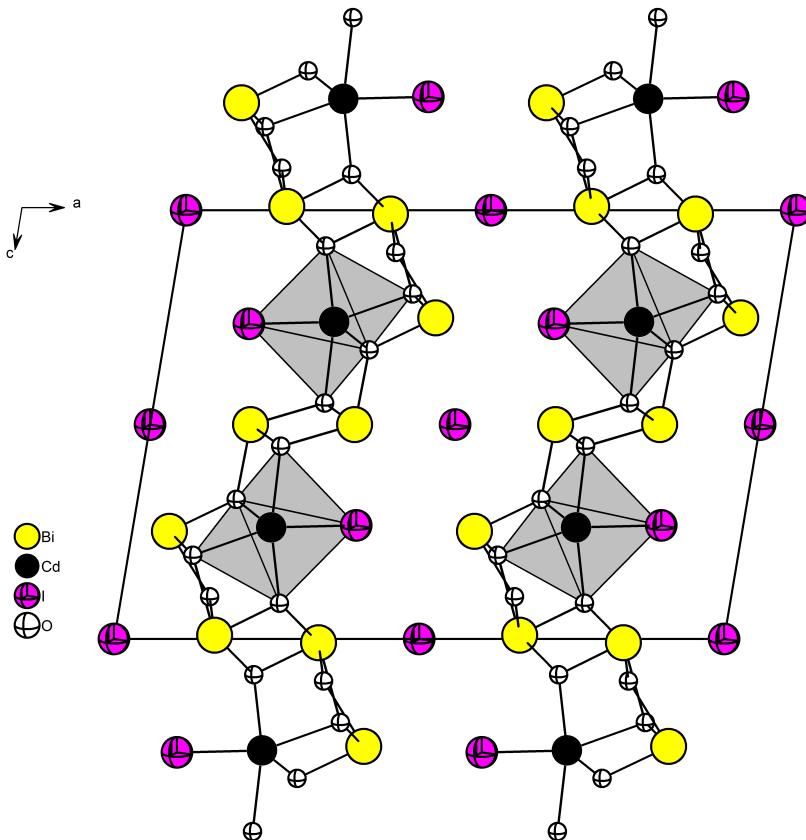


Abbildung 3.63: Elementarzelle der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$. Die Schichtstruktur besteht aus quadratisch pyramidalen $[\text{CdO}_4\text{I}]^{7-}$ -Einheiten und $[\text{BiO}_4]^{5-}$ - bzw. $[\text{BiO}_6]^{8-}$ -Ketten

Verbindungen dieser Art, die neben Übergangsmetallionen und Halogenidionen lone pair-Kationen wie Pb^{2+} , Sb^{3+} , Te^{4+} etc. enthalten, werden, wie bereits in der Einleitung dieser Arbeit beschrieben, aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften seit einiger Zeit intensiv untersucht [27, 59, 65, 66]. Diese Eigenschaften sind auf die Besonderheiten in der Struktur zurückzuführen, die eben durch die lone pair-Kationen zustande kommen. Durch ihre Chalko-

philie gehen die lone pair-Kationen vorzugsweise Bindungen mit den Oxidionen ein, während die Übergangsmetallkationen Bindungen zu den Halogenidionen ausbilden [27, 69, 92]. So mit kommt es zu einer Art Zweiteilung der Struktur: Es entstehen chalkophile und halophile Substrukturen und die Verbindung bildet niederdimensionale Verknüpfungen wie Ketten und Schichtstrukturen aus [54]. In diesen Strukturen fungieren sowohl lone pair-Elektronen als auch Halogenidionen als sogenannte chemical scissors [16, 58, 70–72]. In der vorliegenden Verbindung sind die Cd²⁺-Kationen von fünf Oxidionen auf vier unterschiedlichen kristallographischen Lagen umgeben (Abbildung 3.63).

Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der O²⁻-Ionen untereinander wäre eine trigonal bipyramidale Anordnung der Sauerstoffionen um das zentrale Kation eher zu erwarten, da sich in dem Fall nicht vier O²⁻-Ionen, sondern lediglich drei die Ebene "teilen" müssten, während sich zwei O²⁻-Ionen jeweils ober- und unterhalb der Ebene anordnen könnten. Dies wird jedoch durch die Anwesenheit der Iodidionen verhindert, von denen die O²⁻-Ionen den größtmöglichen Abstand einnehmen. Somit ordnen sich vier Sauerstoffatome innerhalb der Ebene an und eines bildet die Spitze einer Pyramide. Dies erklärt auch die Verzerrung innerhalb des Polyeders, in dem die längste Bindung zwischen Kation und Anion zu einem Anion innerhalb der Ebene ausgebildet wird. Mit $d(\text{Cd-O}) = 2.414 \text{ \AA}$ ist diese Bindung um 0.204 \AA länger als die Bindung zum Anion, das sich außerhalb der Ebene befindet und dessen Abstand zum Cd²⁺-Kation $d(\text{Cd-O}) = 2.210 \text{ \AA}$ beträgt. Dieser Abstand ist um 0.0806 \AA kleiner als der durchschnittliche Kation-Anion-Abstand in reinem CdO, in dem er $d(\text{Cd-O}) = 2.2906 \text{ \AA}$ beträgt [90]. Die Abstände des Kations zu den übrigen O²⁻-Ionen liegen zwischen $d(\text{Cd-O}) = 2.366 \text{ \AA} - 2.392 \text{ \AA}$ und entsprechen in etwa den Bindungsabständen in den Verbindungen Cd₄Sb₈O₁₂ · 5 Cl mit $d(\text{Cd-O}) = 2.272(2) \text{ \AA} - 2.662(1) \text{ \AA}$ [114], Cd₄Sb₈O₁₂ · 5 Br mit $d(\text{Cd-O}) = 2.256(2) \text{ \AA} - 2.688(1) \text{ \AA}$ [114] und [Cd₂(Te₆O₁₃)][Cd₂Cl₆] mit $d(\text{Cd-O}) = 2.307(8) \text{ \AA} - 2.550(8) \text{ \AA}$ [53]. Die Iodidionen nehmen innerhalb der Elementarzelle drei unterschiedliche kristallographische Positionen ein. Dabei sind die I(1)⁻-Ionen Teil der [CdSbO]³⁺-Schichten, da jeweils zwei Iodidionen an ein Cadmiumion gebunden sind. Die Ausbildung dieser Bindung kommt durch die entsprechende Nähe der Anionen zu den Cd²⁺-Kationen zustande. Ein Blick auf die Elementarzelle in die kristallographische [010]-Richtung macht die Verteilung der Iodidanionen innerhalb dieser deutlich - sie folgen dem Zickzack-Verlauf des Kationengerüsts, wodurch sie den Cadmiumkationen relativ nahe kommen (Abbildung 3.63)

Diese kürzeren Abstände innerhalb der Elementarzelle betragen lediglich $d(\text{Cd-I}) = 3.184 \text{ \AA}$,

sind also um nur etwa 0.2 \AA länger als der durchschnittliche Kation-Anion-Bindungsabstand in reinem CdI_2 mit $d(\text{Cd-I}) = 2.985 \text{ \AA}$ [43]. Der Bindungsabstand von 3.184 \AA stimmt gut mit Werten aus der Literatur überein. In der Verbindung $\text{Cd}_2(\text{OH})_3\text{I}$ beispielsweise liegt der durchschnittliche Cadmium-Iod-Abstand bei $d(\text{Cd-I}) = 3.057 \text{ \AA}$ [114], in $\text{Pb}_2\text{As}_3\text{O}_6\text{I}$ findet sich ein Abstand von $d(\text{Cd-I}) = 3.731 \text{ \AA}$ [85]. Weitere Beispiele sind $\text{Fe}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ mit $d(\text{Cd-I}) = 3.042 \text{ \AA}$ - 3.115 \AA , $\text{Mn}_3\text{Sb}_5\text{O}_9\text{I}_3$ mit $d(\text{Cd-I}) = 3.044 \text{ \AA}$ - 3.156 \AA , $\text{Mn}_2\text{Sb}_3\text{O}_5\text{I}_3$ mit $d(\text{Cd-I}) = 3.077 \text{ \AA}$ und $\text{Mn}_3\text{Sb}_2\text{O}_4\text{I}_4$ mit $d(\text{Cd-I}) = 3.011 \text{ \AA}$ - 3.281 \AA [85]. Der Polyeder um das Cd^{2+} -Ion ist ein stark verzerrter, überkappter Oktaeder, dessen quadratische Grundfläche ein Iodidion mit den drei kristallographisch unterschiedlichen Sauerstoffionen $\text{O}(1)^{2-}$, $\text{O}(2)^{2-}$ und $\text{O}(4)^{2-}$ bildet. Das $\text{O}(3)^{2-}$ -Ion, das zum zentralen Cadmiumkation mit $d(\text{Cd-O}) = 2.414 \text{ \AA}$ die längste Cd-O-Bindung aufweist, bildet die Überkappung auf der $\text{O}(2)\text{-O}(2)\text{-O}(4)$ -Dreiecksfläche des Oktaeders. Die Bi^{3+} -Kationen in der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$ befinden sich auf drei unterschiedlichen kristallographischen Positionen (Abbildung 3.64)

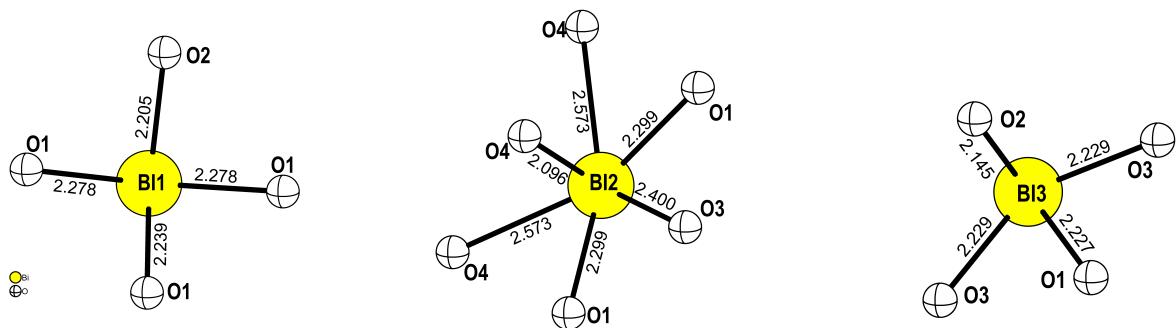


Abbildung 3.64: Umgebung der drei Bismutkationen in der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$ auf drei unterschiedlichen kristallographischen Lagen

Die $\text{Bi}(1)^{3+}$ -Ionen sind von vier O^{2-} -Ionen auf zwei verschiedenen kristallographischen Lagen umgeben. Die Kation-Anion-Bindungsabstände liegen zwischen $d(\text{Bi-O}) = 2.205 \text{ \AA}$ - 2.278 \AA . Der Durchschnitt beträgt $d(\text{Bi-O}) = 2.250 \text{ \AA}$ und ist um 0.122 \AA kürzer als die durchschnittli-

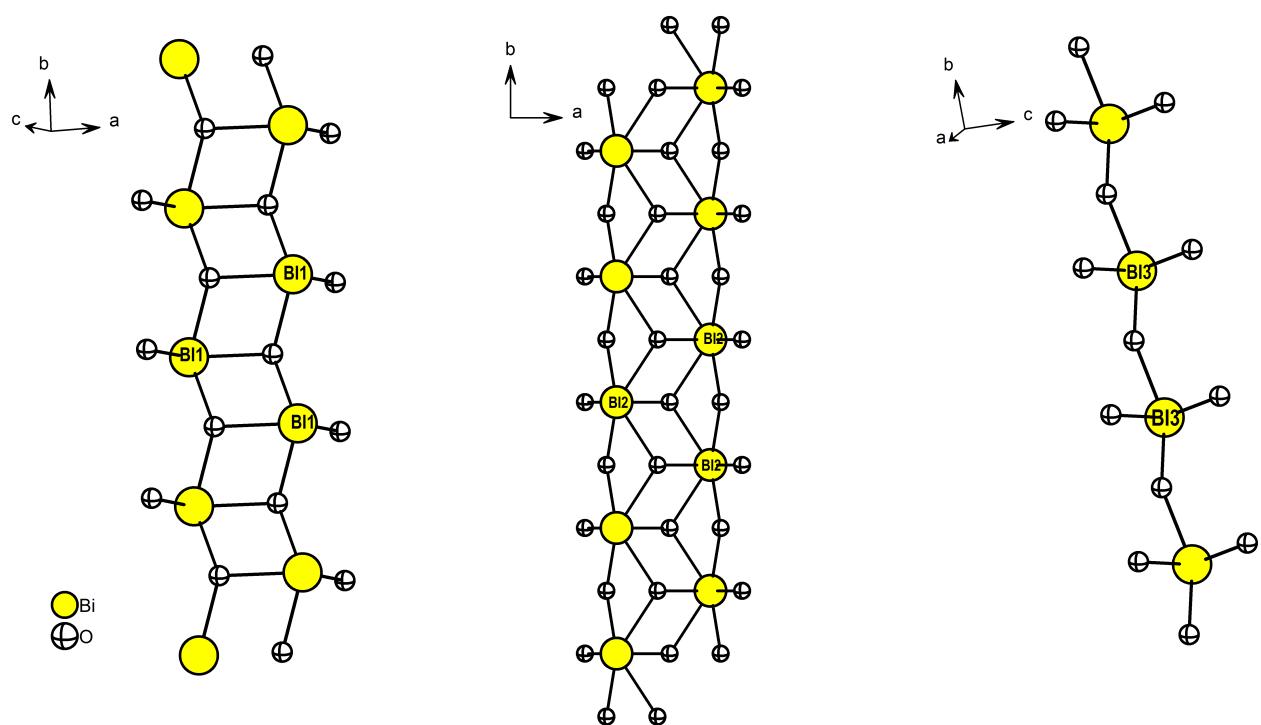


Abbildung 3.65: Bi-O-Ketten in der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$. Die drei Bismutkationen mit unterschiedlicher Koordinationssphäre bilden mit den sie umgebenden Sauerstoffanionen verschiedene Polymerketten aus

Tabelle 3.23: Ausgewählte Abstände in Å und Bindungswinkel in ° in Cd₄Bi₁₂O_{18.25}I_{7.5}

Bi(1) - O(2)	2.050(10)	Cd(1) - O(4)	2.210(11)
Bi(1) - O(1)	2.239(9)	Cd(1) - O(1)	2.366(10)
Bi(1) - O(1)2x	2.278(5)	Cd(1) - O(2)2x	2.392(5)
Bi(2) - O(4)	2.096(11)	Cd(1) - I(1)2x	3.1840(12)
Bi(2) - O(1)2x	2.299(15)	Bi(2) - O(4)2x	2.573(7)
Bi(2) - Cd(1)	3.5266(12)	Bi(1) - O(1)2x	2.278(5)
Bi(2) - Bi(2)2x	3.6268(10)	Bi(1) - O(2)	2.205(10)
Bi(3) - O(2)	2.145(10)	Bi(3) - O(3)	2.229(5)
Bi(3) - O(1)	2.23(3)	Bi(2) - O(3)	2.400(12)
Bi(3) - O(3)2x	2.229(5)	Cd(1) - O(3)	2.414(13)
O(2) - Bi(1) - O(1)	117.4(4)	O(2) - Bi(1) - O(1)	78.6(3)
O(1) - Bi(1) - O(1)2x	73.1(3)	O(2) - Bi(1) - O(1)2x	78.6(3)
O(2) - Bi(1) - Bi(1)2x	99.2(2)	O(1) - Bi(1) - Bi(1)	99.7(2)
O(2) - Bi(1) - Bi(1)	99.2(2)	O(3) - Bi(3) - O(3)	128.5(6)
O(1) - Bi(2) - O(4)	64.0(7)	O(1) - Bi(2) - O(4)	157.5(9)
O(3) - Bi(2) - O(4)	123.1(2)	O(4) - Bi(2) - O(4)	102.6(4)
O(4) - Bi(2) - Cd(1)	100.9(2)	O(4) - Bi(2) - Cd(1)	100.9(2)
O(1) - Bi(2) - Bi(2)	124.4(8)	O(3) - Bi(2) - Bi(2)	106.2(2)
O(2) - Bi(3) - O(3)	82.0(3)	O(1) - Bi(3) - O(3)	64.9(3)
O(3) - Bi(3) - Cd(1)	105.4(3)	O(3) - Bi(3) - Cd(1)	105.4(3)
O(4) - Cd(1) - O(2)	112.6(3)	O(1) - Cd(1) - O(2)	73.3(3)
O(2) - Cd(1) - O(2)	114.1(4)	O(4) - Cd(1) - O(3)	76.7(4)
O(1) - Cd(1) - O(3)	116.3(4)	O(2) - Cd(1) - O(3)2x	73.4(3)
O(4) - Cd(1) - I(1)	86.1(2)	O(1) - Cd(1) - I(1)	83.75(18)
O(2) - Cd(1) - I(1)	148.5(2)	O(2) - Cd(1) - I(1)	78.1(2)
O(3) - Cd(1) - I(1)	137.48(10)	O(4) - Cd(1) - I(1)	86.1(2)

chen Bindungsabstände in α - Bi₂O₃ mit $d(\text{Bi-O}) = 2.372 \text{ \AA}$ [46]. Die Bi(2)³⁺-Kationen weisen eine Sechsachskoordinierung zu den O²⁻-Anionen auf. Diese befinden sich auf drei unterschiedlichen kristallographischen Lagen mit Bindungsabständen zum Zentralkation zwischen 2.096 \AA und 2.573 \AA . Der Durchschnitt der Bindungsabstände beträgt $d(\text{Bi-O}) = 2.372 \text{ \AA}$ und entspricht den Abständen in α - Bi₂O₃ [46]. Aufgrund der schichtartigen Strukturgegebenheit, in der sich das [CdBiO]-Gerüst mit den Iodidionen abwechselt und um einen größtmöglichen Abstand zu eben diesem zu gewinnen, ist das Koordinationspolyeder um das Bi³⁺-Kation nicht, wie aufgrund der hohen Zahl an negativer Ladung zu erwarten wäre, ein Oktaeder, sondern fünf der Anionen bilden eine verzerrte quadratische Pyramide, während das O(3)²⁻-Anion mit der kürzesten Bindung zum zentralen Kation eine Überkappung mit der O(1)-O(1)-O(4) Dreiecksfläche bildet. Die Bi(3)³⁺-Ionen wiederum sind tetraedrisch koordiniert. Sie weisen drei etwa gleich lange Bindungen zwischen $d(\text{Bi-O}) = 2.227 \text{ \AA} - 2.229 \text{ \AA}$ zu den O²⁻-Anionen auf und eine etwas kürzere Bindung $d(\text{Bi-O}) = 2.145 \text{ \AA}$, die um 0.228 \AA kürzer ist als eine durchschnittliche $d(\text{Bi-O})$ -Bindung in α - Bi₂O₃ [46]. Der durchschnittliche Kation-Anion-Bindungsabstand um Bi(3)³⁺ liegt mit $d(\text{Bi-O}) = 2.2075 \text{ \AA}$ nahe dem durchschnittlichen Bi-O-Abstand um die Bi₍₁₎³⁺-Kationen mit $d(\text{Bi-O}) = 2.2075 \text{ \AA}$. Dagegen liegen die höher koordinierten Bi(2)³⁺-Kationen mit einem durchschnittlichen Abstand von $d(\text{Bi-O}) = 2.373 \text{ \AA}$ um 0.123 $\text{\AA} - 0.1655 \text{ \AA}$ höher. Damit entsprechen die Kation-Anion-Abstände um Bi(3)³⁺ den durchschnittlichen Bindungsabständen in α - Bi₂O₃, während die Bi³⁺-Kationen auf den anderen Lagen mit 0.123 $\text{\AA} - 0.165 \text{ \AA}$ darunter liegen. Dass die durchschnittlichen Bi-O-Bindungsabstände in Cd₄Bi₁₂O_{18.25}I_{7.5} trotz erhöhter negativer Ladung um die Zentralkationen kürzer sind als die in reinem α - Bi₂O₃, zeigt die strukturbestimmende Wirkung der lone pair-Elektronen der Bi³⁺-Kationen. Die Bismutkationen bilden mit den sie umgebenden Oxidionen eindimensionale, im Falle der Bi(2)- und Bi(3)-Kationen leiterförmige Strukturen aus (Abbildung 4.1). Die Gesamtstruktur zeigt die Stränge bestehend aus den Bi-O-Polymerketten in der Elementarzelle, die entlang der kristallographischen [010]-Richtung wachsen (Abbildung 3.66). Die Bi-O-Stränge spannen eine Netzstruktur auf, die wellenförmig innerhalb der Elementarzelle verläuft. Die kürzesten Kation-Kation-Bindungsabstände innerhalb einer Schicht liegen zwischen $d(\text{Bi-Bi}) = 3.627 \text{ \AA} - 4.016 \text{ \AA}$, der kürzeste Abstand zwischen zwei Schichten beträgt $d(\text{Bi-Bi}) = 4.658 \text{ \AA}$. Der kürzeste Kation-Anion-Abstand innerhalb einer Schicht beträgt $d(\text{Bi-I}) = 3.548 \text{ \AA}$, während der kürzeste Bi-I-Abstand zwischen zwei Schichten bei $d(\text{Bi-I}) = 3.980 \text{ \AA}$ liegt. Die relative Ähnlichkeit der Bindungsabstände in-

nerhalb und außerhalb der Schichten lässt darauf schließen, dass die Schichten lediglich durch schwache Van der Waals-Kräfte zusammen gehalten werden.

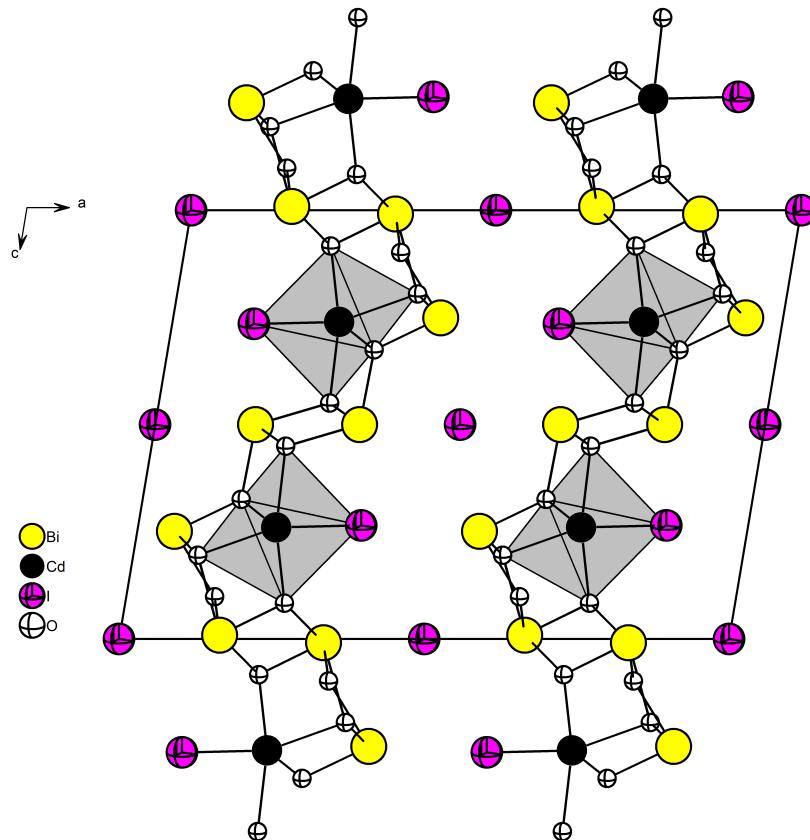


Abbildung 3.66: Struktur der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$ mit Polyedern um die Cadmiumkationen. Die Stränge aus Bismutkationen und Sauerstoffanionen wachsen entlang [010]

3.6.3 Charakterisierung

3.6.3.1 Ramanspektroskopie

Die stärksten Schwingungsbanden im Ramanspektrum der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$ liegen bei den Wellenzahlen 145 cm^{-1} , 162 cm^{-1} , 277 cm^{-1} und 378 cm^{-1} und entsprechen laut Literatur (Bi-O)-Schwingungen [46]. Die Wellenzahlen 145 cm^{-1} und 277 cm^{-1} können auch (Cd-I)-Schwingungen zugeordnet werden. (Cd-O)-Schwingungen treten im Ramanspektrum bei der Wellenzahl 545 cm^{-1} auf. Wie in allen Ramanspektren, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen und interpretiert wurden, erfolgte auch in dem Fall die Zuordnung der Banden zu den jeweiligen Schwingungen anhand von Literaturdaten.

3.6.3.2 IR-Spektroskopie

Das FIR-Spektrum zeigt (Bi-O)-Schwingungen bei den Wellenzahlen 154 cm^{-1} , 183 cm^{-1} , 245 cm^{-1} , 262 cm^{-1} und 343 cm^{-1} und (Cd-I)-Schwingungen bei 120 cm^{-1} , 125 cm^{-1} , 233 cm^{-1} , 262 cm^{-1} und 426 cm^{-1} . (Cd-O)-Schwingungen sind bei der höheren Wellenzahlbereich 444 cm^{-1} und im NIR-Spektrum bei 549 cm^{-1} zu sehen.

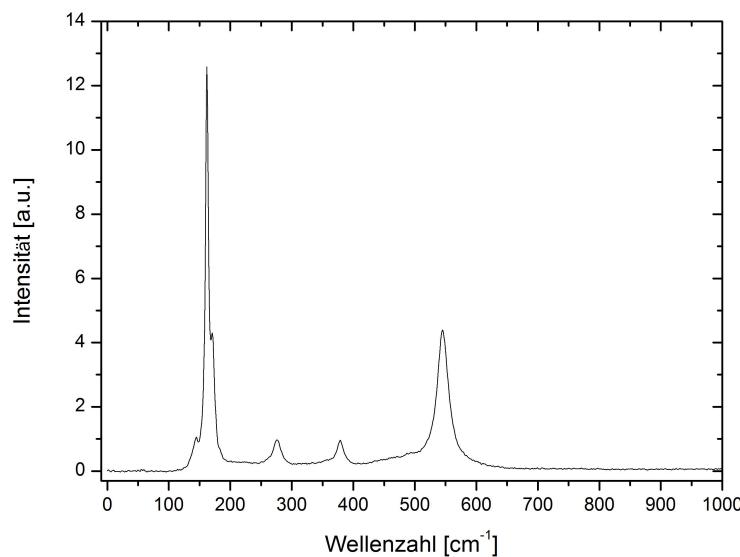


Abbildung 3.67: Raman-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$. Die beiden stärksten Schwingungsbanden entsprechen Bi-O- Schwingungen und Cd-O-Schwingungen

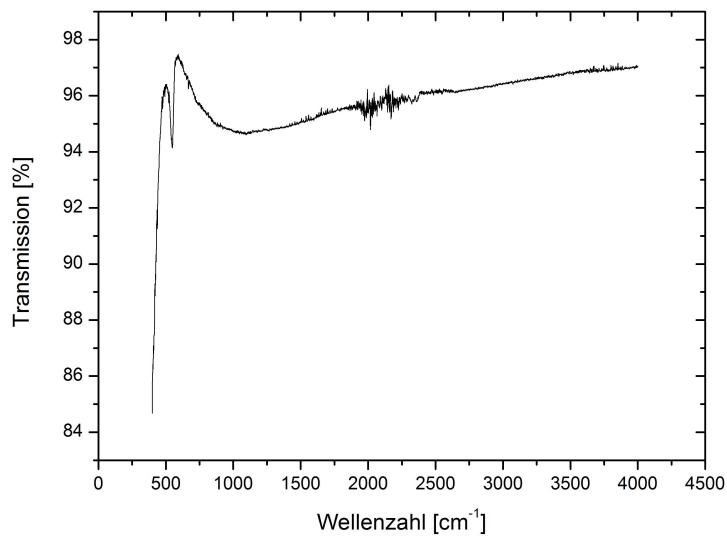


Abbildung 3.68: NIR-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$

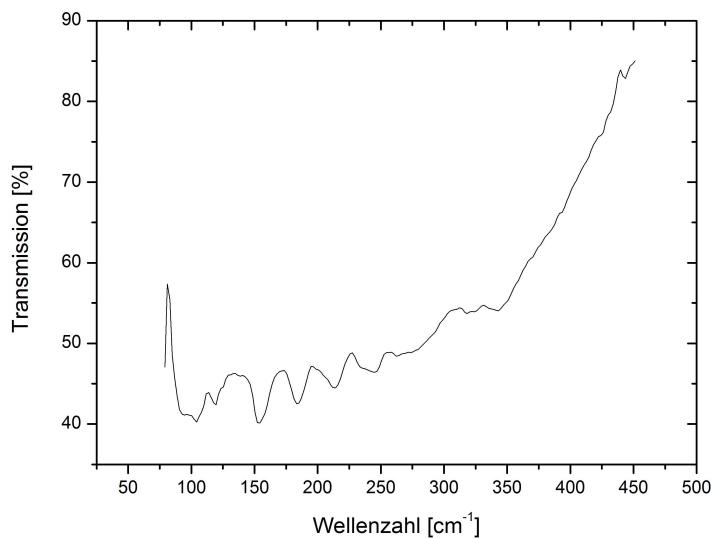


Abbildung 3.69: FIR-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$. Die Zuordnung der gemessenen Schwingungsbanden an die jeweiligen Schwingungen erfolgt im Text bzw. in Tabelle 3.27

Tabelle 3.24: Raman-, FIR- und NIR-Schwingungsbanden in $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$

Raman	FIR	NIR	Schwingungen [45, 73, 114]
	104		
	120		$\nu(\text{Cd-I})$
	125		$\nu(\text{Cd-I})$
145 (s)			$\nu(\text{Bi-O}), \nu(\text{Cd-I})$
	154		$\nu(\text{Bi-O})$
162 (s)			$\nu(\text{Bi-O})$
170 (sh)			$\nu(\text{Bi-O})$
	183		$\nu(\text{Bi-O})$
	214		
	233		$\nu(\text{Cd-I})$
	245		$\nu(\text{Bi-O})$
277 (m)	262		$\nu(\text{Bi-O}), \nu(\text{Cd-I})$
333 (w)	343		$\nu(\text{Bi-O})$
378 (m)			$\nu(\text{Bi-O})$
	426		$\nu(\text{Cd-I})$
	444		$\nu(\text{Cd-O})$
545 (s)	549		$\nu(\text{Cd-O})$

3.6.3.3 UV/VIS-Spektroskopie

Das UV/VIS-Absorptionsspektrum der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$ zeigt eine maximale Absorption im UV-Bereich bei 325 nm. Die Absorptionskante liegt bei einer Wellenlänge von 450 nm. Daraus resultiert eine optische Bandlücke von 2.75 eV.

Die Probe zeigt weder bei Raumtemperatur noch bei 77 K Lumineszenzerscheinungen.

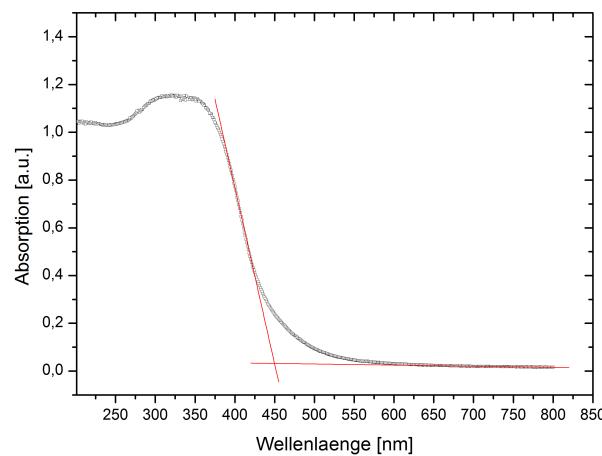


Abbildung 3.70: UV/VIS-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$

Kapitel 4

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Verbindungen aus der Stoffklasse der Oxidhalogenide, in ihrer Struktur Kationen aus der Gruppe der d-Blockelemente enthalten. Als Übergangsmetalle wurden Zink und Cadmium eingesetzt, als Pnukogene Arsen, Antimon und Bismut. Ziel der Arbeit war es, Verbindungen mit Pn^{3+} als lone pair-Kationen zu synthetisieren, da diese, wie mehrfach in der Literatur beschrieben, eine Reihe interessanter physikalischer Eigenschaften aufweisen. Durch diese strukturdireigierende Wirkung des freien Elektronenpaares am Pn^{3+} lassen sich durch den Einsatz von Halogeniden Verbindungen mit niederdimensionalen Strukturen wie Ketten und Schichten darstellen, in denen die Gesamtstruktur in halophile und chalkophile Teilstukturen separiert ist und deren Zusammenhalt lediglich durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen erfolgt. Die Synthese der im Rahmen dieser Dissertation beschriebenen Verbindungen erfolgte sowohl auf dem Weg der Festkörpersynthese, als auch mit Wasser als Reaktionspartner. Die Strukturaufklärung erfolgte durch Einkristallstrukturanalyse und Pulverdiffraktometrie. Die Charakterisierung der synthetisierten Verbindungen fand anhand von Raman- und Infrarotspektroskopie, UV/VIS-Spektroskopie und Lumineszenzmessungen bei 77K statt. Das thermische Verhalten der Proben wurde mittels DTA untersucht. Anhand von EDX-Messungen wurde die Zusammensetzung der Proben ermittelt. Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Oxidhalogenide weisen schichtartige Strukturen auf. Die Verbindung $Zn_3As_4O_8I_2$, die aus den Edukten ZnO , As_2O_3 und ZnI_2 dargestellt wurde, weist eine eindimensionale Netzstruktur aus $[ZnO_2I]^{2-}$ -Tetraedern, trigonal pyramidalen $[ZnO_3I]^{5-}$ -Einheiten und $[AsO_3]^{3-}$ -Ketten auf. Nach bestem Wissen des Autors handelt es sich um die erste in der Literatur beschriebene quaternäre Verbindung

mit Zink und Arsen. Die beiden isotypen Verbindungen $ZnSb_2O_3Br(OH)$ und $ZnSb_2O_3I(OH)$ aus der Gruppe $MPn_2O_3X(OH)$, die ebenfalls als Übergangsmetallkationen Zn^{2+} enthalten, bilden $[ZnO_3Br]^{5-}$ - bzw. $[ZnO_3I]^{5-}$ -Tetraeder, die über $[SbO_3(OH)]^{4-}$ -Stänge verbunden sind und eine schichtartige Struktur bilden. Die Anwesenheit der OH-Gruppen in der Struktur konnte anhand von Raman- und IR-Spektroskopiemessungen nachgewiesen werden. Die Verbindung $Cd_4Bi_{12}O_{18.25}I_{7.5}$, die aus den Edukten CdO , Bi_2O_3 und CdI_2 synthetisiert wurde, weist ebenfalls eine Schichtstruktur auf, in der quadratisch pyramidale $[CdO_4]^{6-}$ -Einheiten über $[BiO_4]^{5-}$ - und $[BiO_6]^{8-}$ -Ketten miteinander verknüpft sind. Zwischen diesen $[CdO_4]^{6-}$ -Strängen sind die räumlich anspruchsvollen Iodidionen eingelagert, die neben dem Pnikogenkation Bi^{3+} als sogenannte chemical scissors fungieren. Die Bismutkationen befinden sich auf drei unterschiedlichen kristallographischen Lagen und bilden mit sie umgebenden Oxidionen unterschiedliche Polymerketten aus.

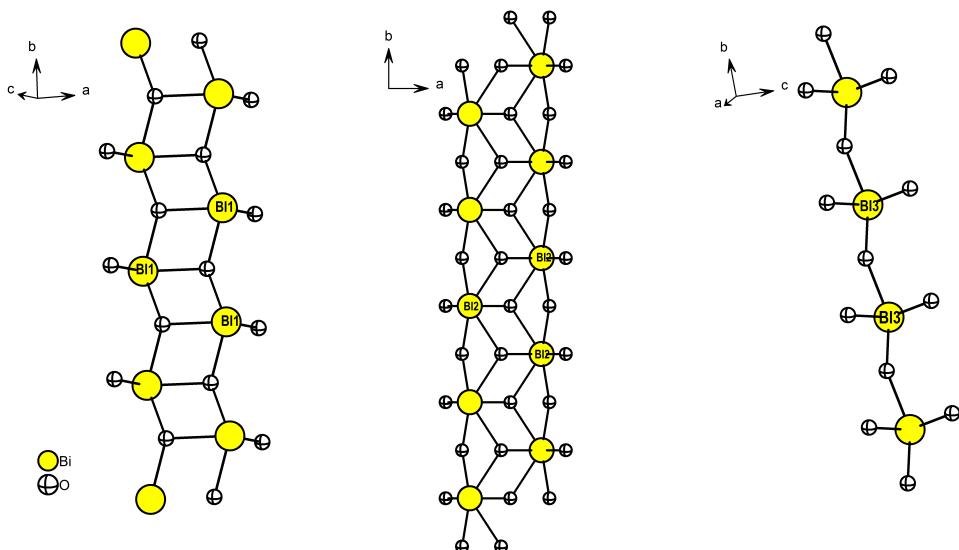


Abbildung 4.1: Bi - O - Ketten in der Verbindung $Cd_4Bi_{12}O_{18.25}I_{7.5}$. Die drei Bismutkationen mit unterschiedlicher Koordinationssphäre bilden mit den sie umgebenden Sauerstoffanionen verschiedene Polymerketten aus

Die Verbindung $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$ zeigt in ihrer Struktur eine Besonderheit, nämlich elektroneutrale Sechserringe aus $[SbO_3]^{3-}$ -Einheiten. Bereits zuvor wurden in der Literatur Verbindungen mit Sechsringen in der Struktur beschrieben, beispielsweise von Alonso 1998

in der Verbindung SbTeO_3Cl , die trigonal pyramidale $[\text{SbO}_3]^{3-}$ - und $[\text{TeO}_3]^{3-}$ -Einheiten enthält. Im Gegensatz zur vorliegenden Verbindung besitzen allerdings die zuvor beschriebenen Verbindungen geladene Struktureinheiten.

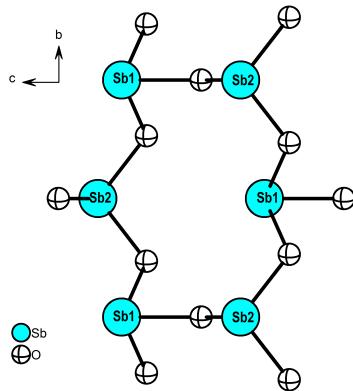


Abbildung 4.2: Sechsring aus Sb^{3+} und O^{2-} in den Verbindungen $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ und $\text{CdSb}_2\text{O}_3\text{Br}_2$

Auch die Verbindung CdSbO_2Cl aus den Edukten CdO , Sb_2O_3 und SbCl_3 ist schichtartig aufgebaut und besteht aus eindimensionalen Strängen von $[\text{SbO}_4]^{5-}$ - und $[\text{CdO}_3\text{Cl}]^{5-}$ -Polyedern, die über gemeinsame O^{2-} -Ionen zu einer Schichtstruktur verknüpft sind.

In allen genannten Verbindungen binden die Pn^{3+} -Kationen als starke Lewis-Säuren gemäß dem Säure-Base-Konzept an die stärkere Lewis-Base O^{2-} , während die Übergangsmetallkationen Bindungen sowohl mit den Sauerstoffanionen als auch mit den Halogenidionen eingehen. Durch dieses Bindungsverhalten zeigen alle genannten Verbindungen in ihrer Struktur eine Separation in halophile und chalkophile Teilstrukturen.

Die optischen Untersuchungen aller Verbindungen erfolgten durch UV/VIS-Spektroskopie bei Raumtemperatur und Lumineszenzmessungen bei 77K und sind in den Tabellen 4.1 und 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Ergebnisse der UV/VIS - Untersuchungen bei RT

Verbindung	Absorptionskante [nm]	Optische Bandlücke [eV]
$\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$	230	5.39
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	275, 380	4.50, 3.26
$\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	335	3.70
$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br}(\text{OH})$	330, 387	3.76, 3.20
$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I}(\text{OH})$	365, 387	3.39, 3.20
CdSbO_2Cl	350	3.54
$\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	450	2.75

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Lumineszenz - Untersuchungen bei 77 K

Verbindung	Anregungskante [nm]	Emissionsmaximum [nm]
$\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$	250	300
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	360	434
$\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	300	447
$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br}(\text{OH})$	355	375
$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I}(\text{OH})$	365	519
CdSbO_2Cl	300	425
$\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	-	-

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Lumineszenz - Untersuchungen bei 77 K

Verbindung	Absorptionskante [nm]	Optische Bandlücke [eV]
$\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$	335	3.70
$\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	416	2.98
$\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	312	3.97
$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br}(\text{OH})$	370	3.35
$\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I}(\text{OH})$	374	3.32
CdSbO_2Cl	317	3.91
$\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	-	-

Die optische Bandlücke wird in der homologen Reihe von Brom nach Iod in den beiden isotypen Verbindungen $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ und $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ kleiner. Die Emissionsmaxima der Antimonverbindungen zeigen eine Verschiebung hin zu höheren Wellenlängen von Brom nach Iod. Auch die Absorptionskanten in den Lumineszenz- und UV/VIS - Spektren der beiden Verbindungen $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ und $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ sind von Brom nach Iod in den längerwelligen Bereich verschoben. Die einzige im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierte Verbindung, die Bismut enthält, zeigt leider keinerlei Lumineszenzerscheinung. Schichtartige Oxidhalogenide, die in ihrer Struktur Bismut enthalten, wurden in der Literatur als photokatalytisch aktiv beschrieben [85]. Bei der vorliegenden Verbindung konnte keinerlei Absorption im sichtbaren Bereich festgestellt werden.

Es konnte eine Reihe schichtartig aufgebauter Verbindungen mit Pn^{3+} als lone pair-Kationen synthetisiert werden, die einen (kleinen) Beitrag dazu leisten, die Reihe der Oxidhalogenidverbindungen mit dreiwertigen Pnukogenkationen und Cadmium- bzw. Zinkkationen als Übergangsmetallionen zu erweitern. Sowohl die Chemie derartiger Pn^{3+} -Verbindungen als auch ihre physikalischen Eigenschaften könnten in Zukunft eine große Rolle auch in unserem Alltag spielen. Somit bleibt die Forschung auf diesem Gebiet weiterhin spannend.

Kapitel 5

Anhang

5.1 Definitionen

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_0^2 - F_0^2(\text{mean})|}{\sum_{hkl} [F_0^2]} \quad (5.1)$$

$$R_\sigma = \frac{\sum_{hkl} [\sigma(F_0^2)]}{\sum_{hkl} [F_0^2]} \quad (5.2)$$

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|} \quad (5.3)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum_{hkl} [w(F_0^2)^2]}} \quad (5.4)$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}} \quad (5.5)$$

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \quad (5.6)$$

5.2 Ergänzende Informationen

Tabelle 5.1: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] in $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$

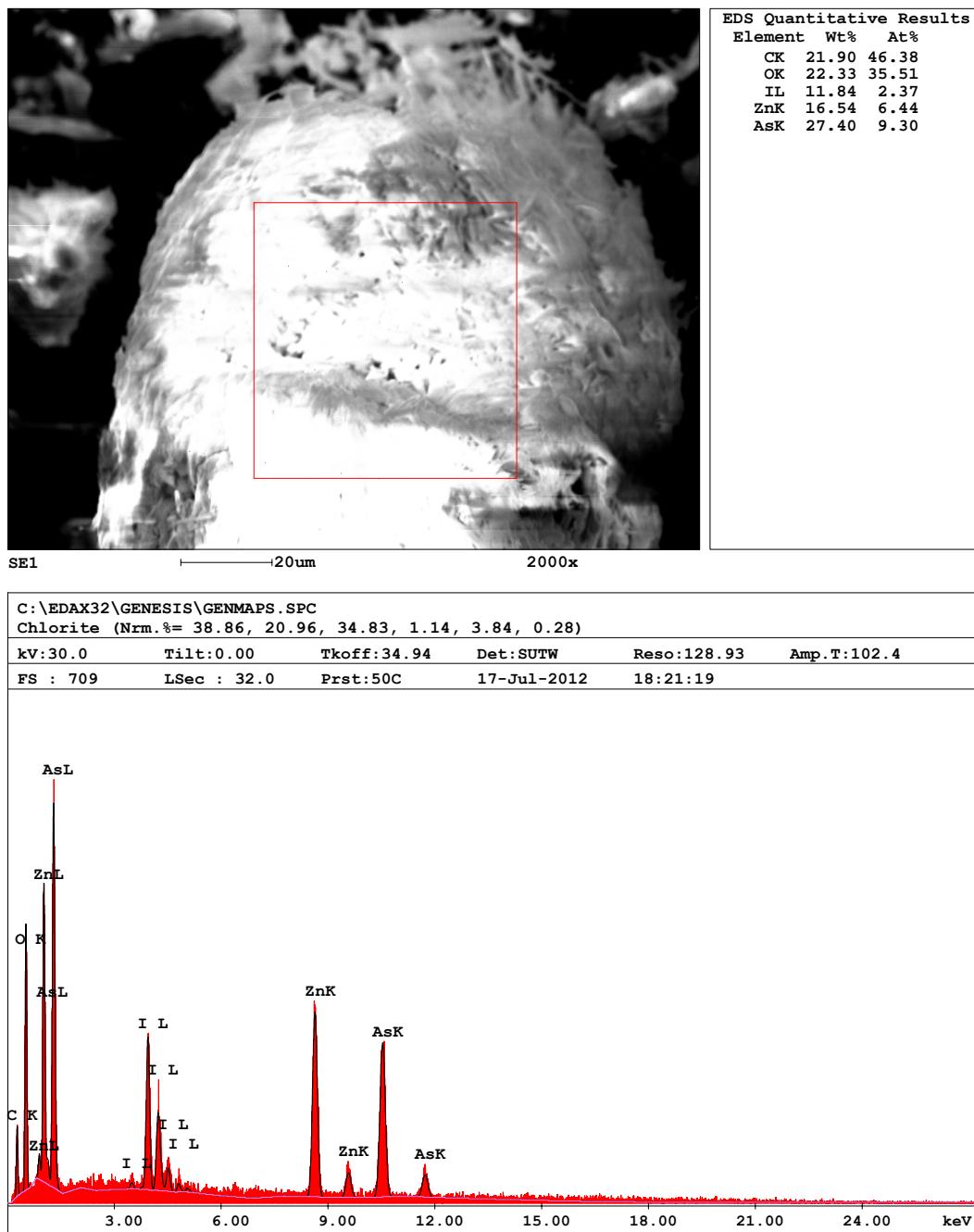
Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
I(1)	8f	0.60786	0.16949	0.35951	0.0238
As(1)	8f	0.44132	-0.30481	0.41232	0.01938
As(2)	8f	0.30503	-0.80714	0.41292	0.02217
Zn(1)	4e	$\frac{1}{2}$	-0.13585	$\frac{1}{4}$	0.02294
Zn(2)	8f	0.67483	0.45559	0.25173	0.01918
O(1)	8f	0.41205	0.07262	0.41953	0.02061
O(2)	8f	0.33650	-0.43116	0.41528	0.02788
O(3)	8f	0.27228	-0.82613	0.30722	0.02092
O(4)	8f	0.42369	-0.33283	0.30513	0.01941

Tabelle 5.2: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] in $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I(1)	0.02385	0.02647	0.02329	-0.00349	0.00671	0.00010
As(1)	0.01938	0.01458	0.01771	-0.00115	0.00308	-0.00084
As(2)	0.02217	0.01670	0.01857	-0.00177	0.00652	-0.00100
Zn(1)	0.02294	0.02484	0.02542	0.00000	0.00842	0.00000
Zn(2)	0.01918	0.02192	0.02306	0.00082	0.00360	-0.00179
O(1)	0.02061	0.02058	0.03037	0.00224	0.00310	0.00065
O(2)	0.02788	0.01949	0.03374	-0.00210	0.01246	-0.00309
O(3)	0.02092	0.02442	0.02123	-0.00481	0.00491	0.00301
O(4)	0.01941	0.02658	0.02129	-0.00533	0.00570	-0.00102

Tabelle 5.3: Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in $Zn_3As_4O_8I_2$

I(1) - Zn(4)	2.6852(12)	I(1) - Zn(5)	2.7070(12)
As(2) - O(1)	1.815(7)	As(2) - O(12)	1.816(6)
As(2) - O(2)	1.827(6)	As(3) - O(11)	1.790(6)
As(3) - O(2)	1.805(7)	As(3) - O(1)	1.821(6)
Zn(4) - O(12)	1.957(6)	Zn(4) - O(12)	1.957(6)
Zn(4) - I(1)	2.6852(12)	Zn(5) - O(11)	1.951(6)
Zn(5) - O(12)	1.956(6)	Zn(5) - O(11)	1.967(6)
O(1) - As(3)	1.821(6)	O(11) - Zn(5)	1.951(6)
O(11) - Zn(5)	1.967(6)	O(12) - Zn(5)	1.956(6)
Zn(4) - I(1) - Zn(5)	94.24(3)	O(1) - As(2) - O(12)	98.8(3)
O(1) - As(2) - O(2)	92.2(3)	O(12) - As(2) - O(2)	93.9(3)
O(11) - As(3) - O(2)	95.1(3)	O(11) - As(3) - O(1)	96.7(3)
O(2) - As(3) - O(1)	91.3(3)	O(12) - Zn(4) - O(12)	124.8(4)
O(12) - Zn(4) - I(1)	101.15(17)	O(12) - Zn(4) - I(1)2x	106.98(17)
O(12) - Zn(4) - I(1)	101.15(17)	I(1) - Zn(4) - I(1)	116.85(7)
O(11) - Zn(5) - O(12)	119.1(3)	O(11) - Zn(5) - O(11)	100.77(15)
O(12) - Zn(5) - O(11)	118.6(2)	O(11) - Zn(5) - I(1)	109.01(17)
O(12) - Zn(5) - I(1)	99.91(18)	O(11) - Zn(5) - I(1)	109.22(19)
As(2) - O(1) - As(3)	123.6(3)	As(3) - O(2) - As(2)	124.8(4)
As(3) - O(11) - Zn(5)	123.7(3)	As(3) - O(11) - Zn(5)	115.5(3)
Zn(5) - O(11) - Zn(5)	119.5(3)	As(2) - O(12) - Zn(4)	119.4(3)
As(2) - O(12) - Zn(5)	118.4(3)	Zn(4) - O(12) - Zn(5)	122.2(3)

Abbildung 5.1: EDX der Verbindung $Zn_3As_4O_8I_2$

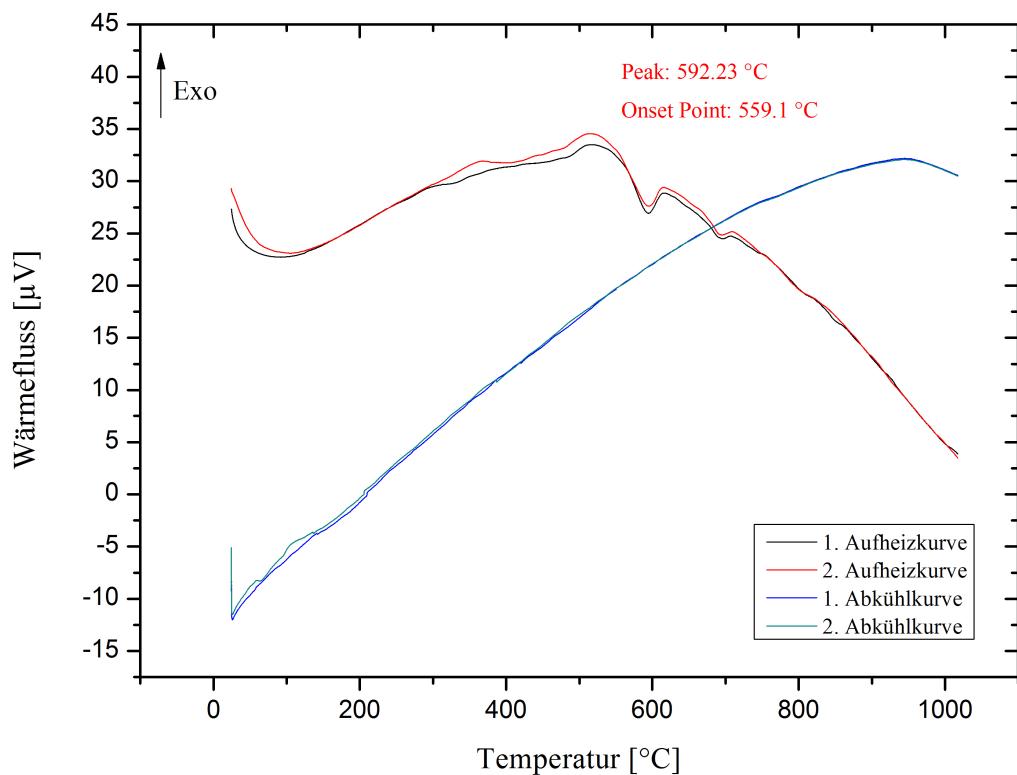


Abbildung 5.2: DTA-Messung der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$. Die Messung wurde in einem Temperaturbereich von 25°C bis 1000°C durchgeführt. Der Schmelzpunkt der Probe liegt bei 559°C . Die Abkühlkurven zeigen kein Signal

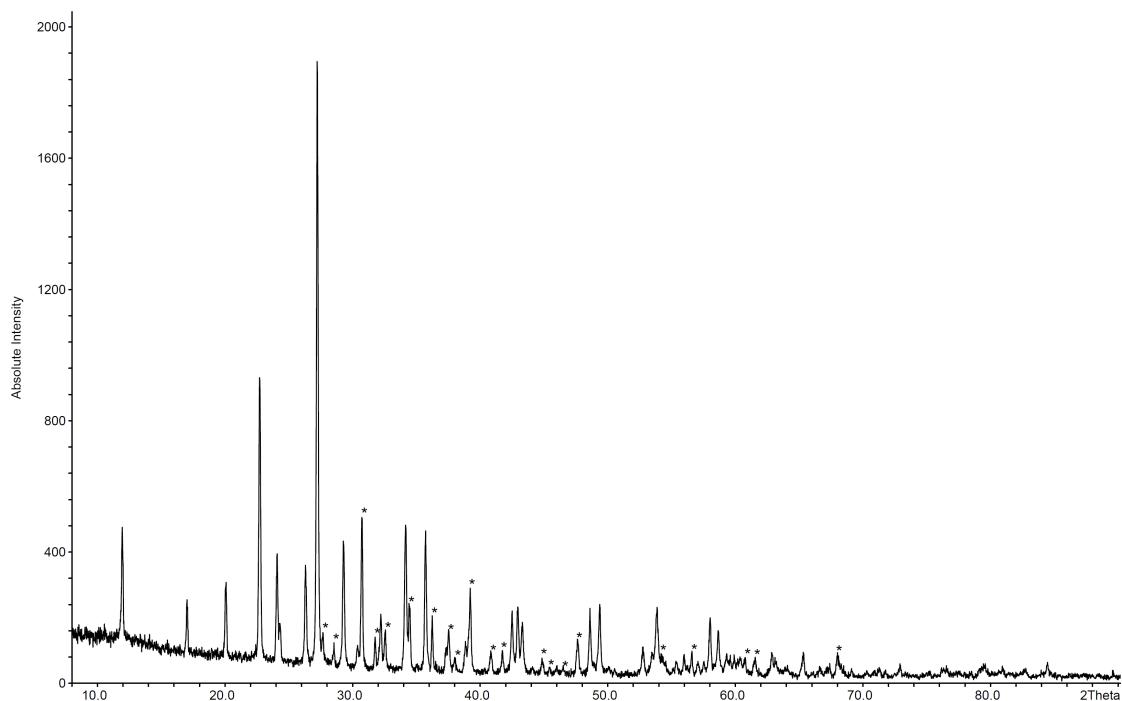


Abbildung 5.3: Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$. Aus 59 Reflexen wurde mit 27 indizierten Reflexen in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) die Zelle mit den Parametern $a = 16.491(17)\text{ \AA}$, $b = 4.611(4)\text{ \AA}$, $c = 17.385(16)$, $\beta = 102.90(5)^\circ$ ermittelt. Die mit * gekennzeichneten Reflexe konnten nicht indiziert werden

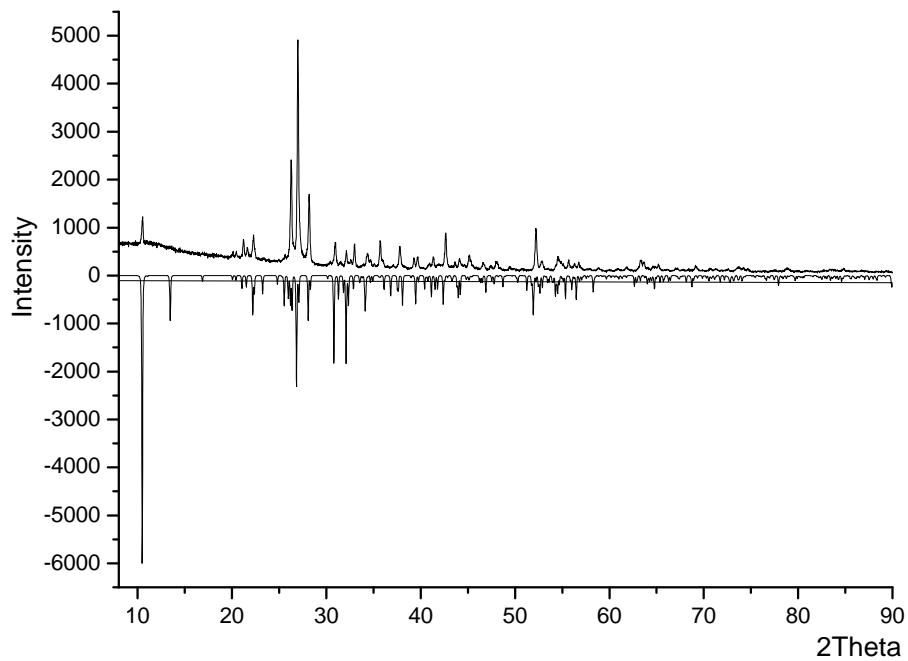


Abbildung 5.4: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms der Probe $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$ mit dem berechneten. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist mit positiver Intensität, das berechnete mit negativer Intensität dargestellt

Tabelle 5.4: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] in $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

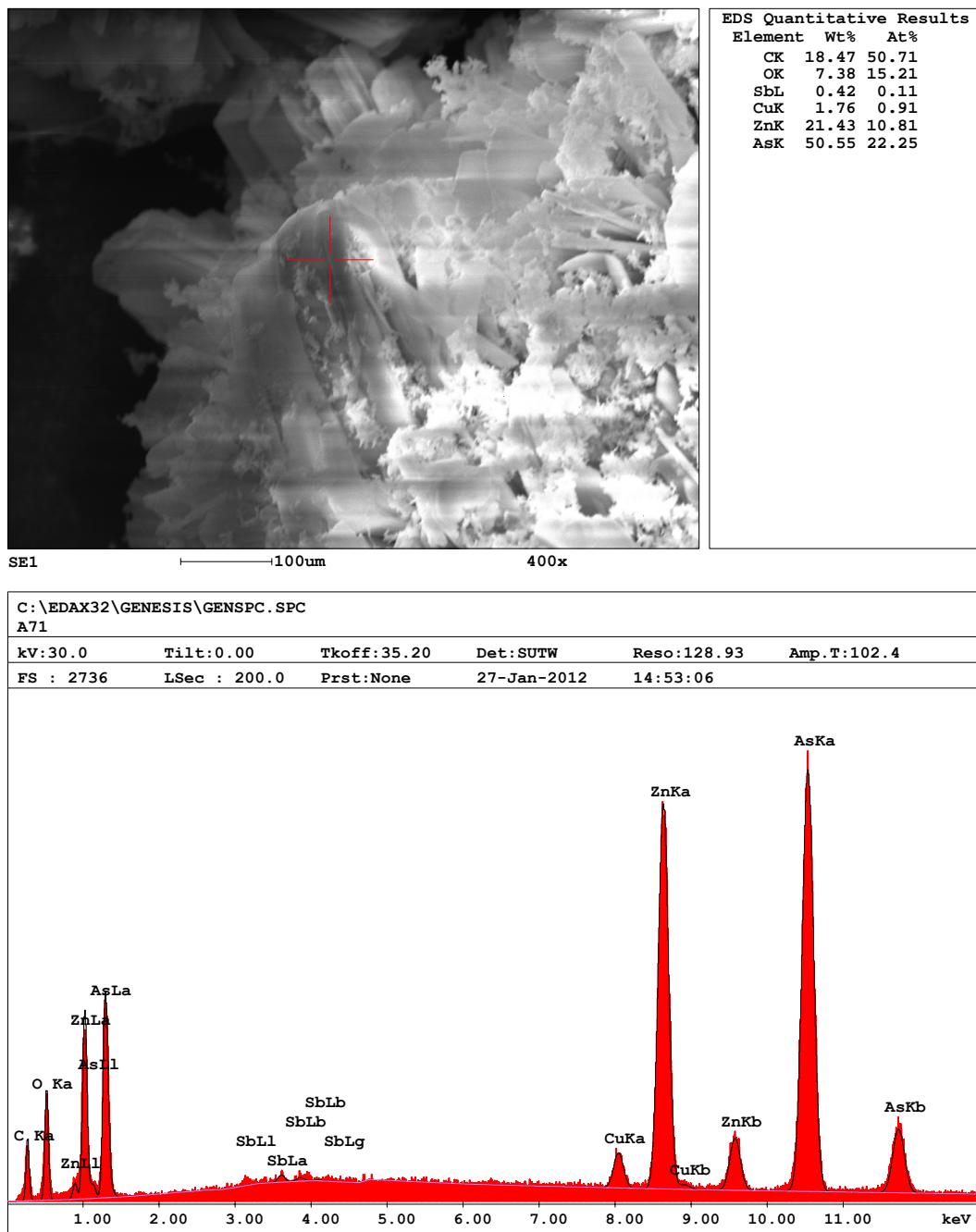
Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Zn(1)	4c	0.76302	$\frac{3}{4}$	0.07577	0.01639
Zn(2)	8d	0.85463	0.49957	0.70525	0.01441
As(1)	8d	0.89992	0.59564	0.21795	0.01686
O(1)	4c	0.61467	$\frac{3}{4}$	0.34868	0.01855
O(2)	8d	0.66571	0.82775	-0.15537	0.03278
O(3)	8d	0.89228	$\frac{3}{4}$	-0.23469	0.02529
O(4)	8d	0.85954	0.67753	0.29111	0.04218
O(5)	8d	0.80128	0.53622	0.35899	0.01621
O(6)	8d	1.03839	0.57915	0.35438	0.01459
O(7)	8d	0.89985	0.58203	-0.10475	0.07151
H(1)O(2)	8d	0.62220	0.84953	-0.09529	0.0703
H(1)O(3)	8d	0.89310	0.71802	-0.33975	0.0762
H(2)O(2)	8d	0.70217	0.85841	-0.24472	0.1903
H(1)O(1)	4c	0.54344	$\frac{3}{4}$	0.28446	0.0653
H(2)O(1)	4c	0.60488	$\frac{3}{4}$	0.50037	0.2873

Tabelle 5.5: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] in $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Zn(1)	0.01639	0.01904	0.01661	0.00000	-0.00161	0.00000
Zn(2)	0.01441	0.01723	0.01356	0.00026	-0.00034	-0.00071
As(1)	0.01686	0.01158	0.01281	-0.00074	-0.00100	-0.00036
O(1)	0.01855	0.04934	0.02953	0.00000	0.00329	0.00000
O(2)	0.03278	0.02763	0.03860	0.00984	-0.00444	-0.00450
O(3)	0.02061	0.02058	0.03037	0.00224	0.00310	0.00065
O(4)	0.04218	0.01590	0.02151	0.00931	-0.01219	-0.00474
O(5)	0.01621	0.02661	0.01640	-0.00650	-0.00335	0.00536
O(6)	0.01459	0.02022	0.03964	0.00233	-0.00524	-0.00819
O(7)	0.07101	0.02229	0.01265	-0.01625	0.00514	-0.00344

Tabelle 5.6: Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$

Zn(1) - O(4)2x	2.0473(11)	Zn(1) - O(3)	2.1131(18)
Zn(1) - O(1)	2.1240(2)	Zn(1) - O(2)2x	2.1632(14)
Zn(2) - O(7)	1.9061(12)	Zn(2) - O(6)	1.9139(11)
Zn(2) - O(5)	1.9786(10)	Zn(2) - O(5)	1.9866(11)
As(1) - O(4)	1.6580(12)	As(1) - O(7)	1.6690(12)
As(1) - O(6)	1.6793(11)	As(1) - O(5)	1.9866(11)
As(1) - O(4)	1.6580(12)	As(1) - O(7)	1.6690(12)
As(1) - O(6)	1.6793(11)	As(1) - O(5)	1.711(1)
O(4) - Zn(1) - O(4)	84.48(7)	O(3) - Zn(1) - O(4)	93.85(5)
O(1) - Zn(1) - O(4)	91.78(6)	O(2) - Zn(1) - O(4)	178.46(6)
O(2) - Zn(1) - O(4)	94.70(5)	O(3) - Zn(1) - O(4)	93.85(5)
O(1) - Zn(1) - O(4)	91.78(6)	O(2) - Zn(1) - O(4)	94.70(5)
O(1) - Zn(3) - O(3)	172.39(8)	O(2) - Zn(1) - O(4)2x	84.90(6)
O(6) - Zn(2) - O(7)	124.62(6)	O(5) - Zn(2) - O(7)	107.35(5)
O(5) - Zn(2) - O(7)	103.89(5)	O(5) - Zn(2) - O(6)	107.97(5)
O(5) - Zn(2) - O(6)	107.88(5)	O(5) - Zn(2) - O(5)	103.13(3)
O(7) - As(1) - O(4)	111.59(6)	O(6) - As(1) - O(4)	108.40(6)
O(5) - As(1) - O(4)	111.10(6)	O(6) - As(1) - O(7)	112.43(7)
O(5) - As(1) - O(7)	108.27(6)	O(5) - As(1) - O(6)	104.86(6)
Zn(1) - O(4) - As(1)	130.04(6)	Zn(2) - O(5) - As(1)	126.11(6)
Zn(2) - O(5) - As(1)	115.19(5)	Zn(2) - O(5) - Zn(2)	118.68(5)
Zn(2) - O(6) - As(1)	128.11(7)	Zn(2) - O(7) - As(1)	129.10(7)

Abbildung 5.5: EDX der Verbindung $Zn_3(AsO_4)_2(H_2O)_4$

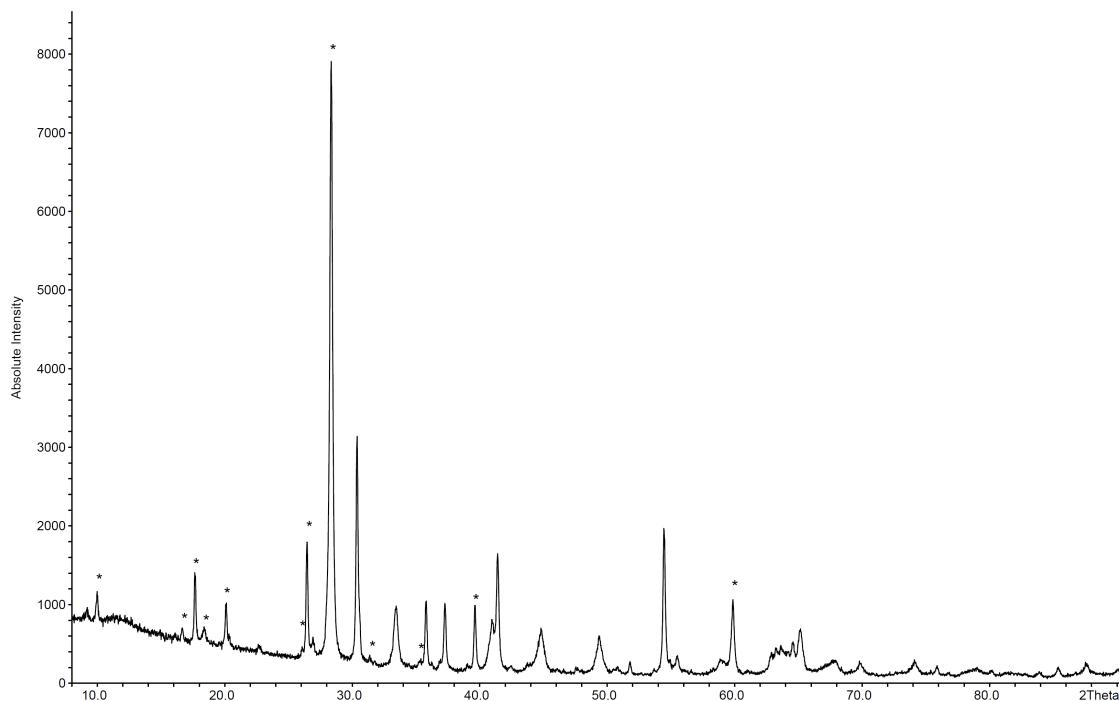


Abbildung 5.6: Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$. Aus 52 Reflexen wurde mit 27 indizierten Reflexen in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) die Zelle mit den Parametern $a = 10.793(5) \text{ \AA}$, $b = 19.020(10) \text{ \AA}$, $c = 5.0837(24) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ermittelt. Die mit * gekennzeichneten Reflexe konnten nicht indiziert werden

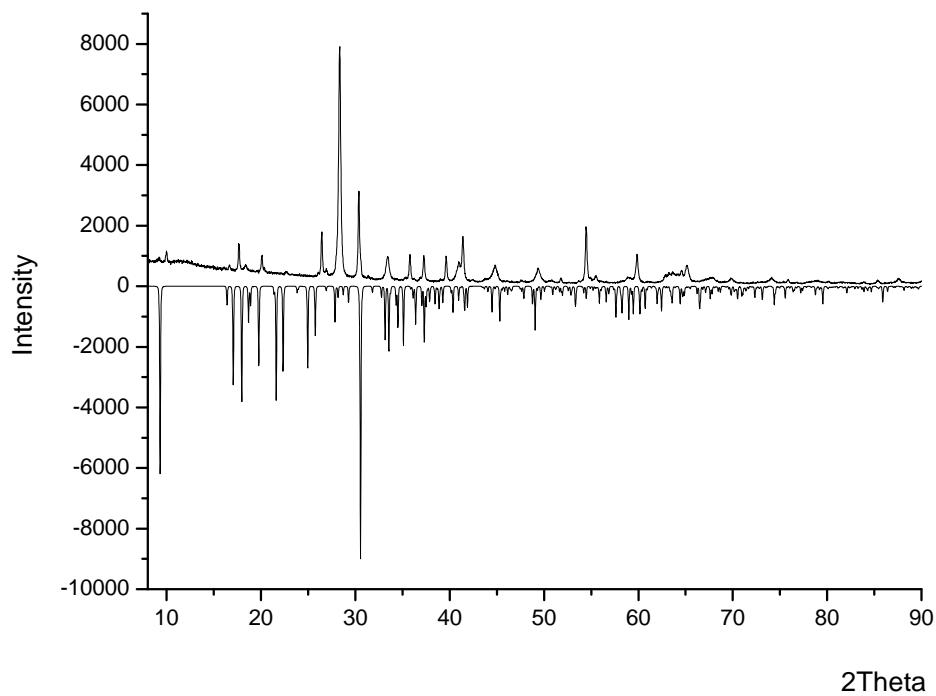


Abbildung 5.7: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms der Probe $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ mit dem berechneten. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist mit positiver Intensität, das berechnete mit negativer Intensität dargestellt. Die Probe war nicht phasenrein und enthielt nur wenige Kristalle

Tabelle 5.7: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] in $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. Cd(1) und Zn(1) befinden sich auf derselben Lage

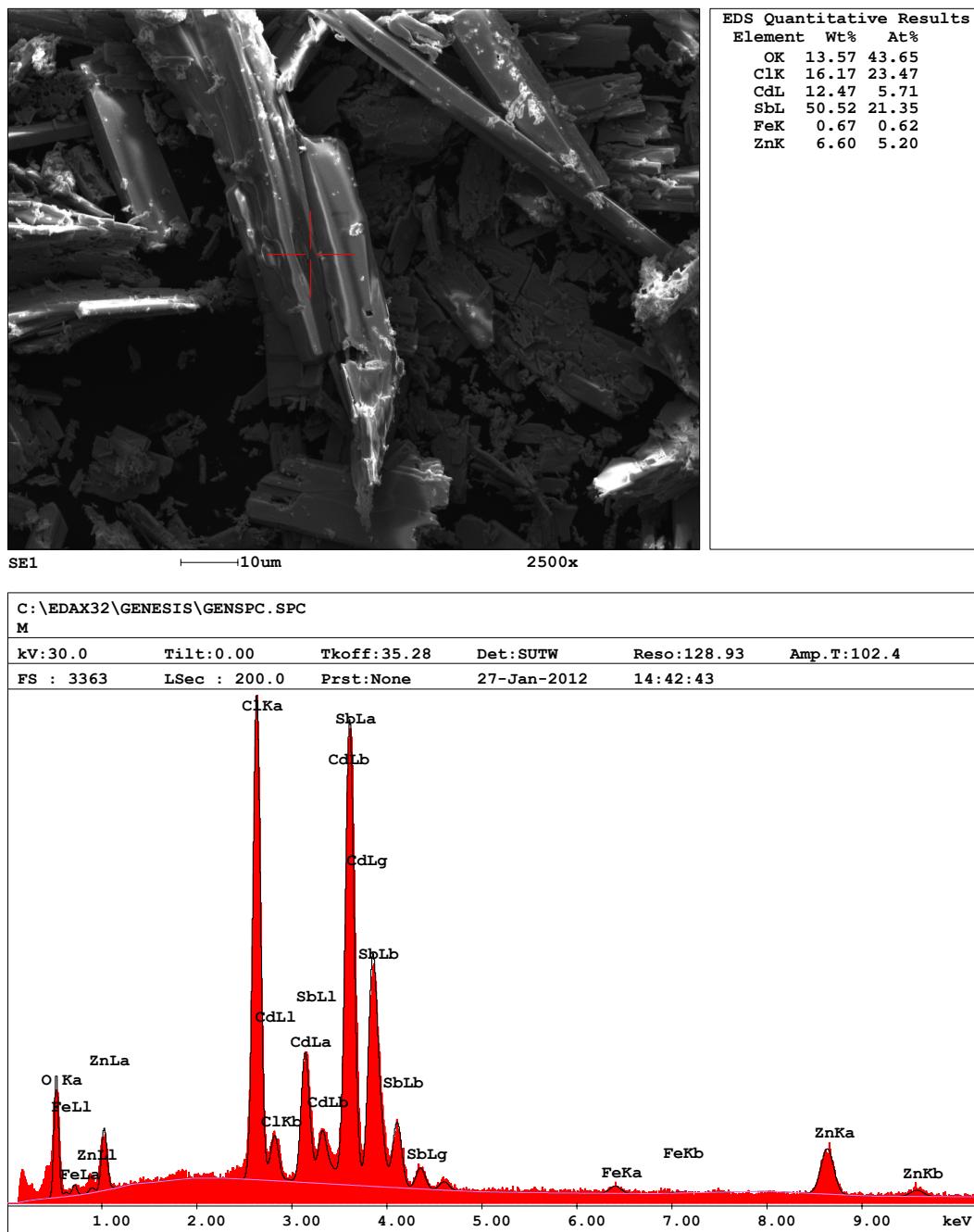
Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Sb(1)	4c	0.24362	$\frac{1}{4}$	0.23767	0.01960
Sb(2)	4c	0.12067	$\frac{3}{4}$	0.32084	0.01767
Cd(1)	8f	0.91178	$\frac{3}{4}$	0.03456	0.02918
Zn(1)	4c	0.91178	$\frac{3}{4}$	0.03456	0.02918
Cl(1)	4c	0.03043	$\frac{3}{4}$	0.86548	0.04061
Cl(2)	4c	0.87418	$\frac{3}{4}$	0.36746	0.05191
O(1)	8d	0.16218	1.01436	0.15094	0.02521
O(2)	4c	0.21789	$\frac{3}{4}$	0.45957	0.02384

Tabelle 5.8: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] in $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. Cd(1) und Zn(1) befinden sich auf derselben Lage

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb(1)	0.01960	0.01547	0.02022	0.00000	-0.00335	0.00000
Sb(2)	0.01767	0.01559	0.02300	0.00000	0.00237	0.00000
Cd(1)	0.02918	0.02992	0.02514	0.00000	0.00624	0.00000
Zn(1)	0.02918	0.02992	0.02514	0.00000	0.00624	0.00000
Cl(1)	0.04061	0.05498	0.05024	0.00000	-0.00932	0.00000
Cl(2)	0.05191	0.03724	0.05513	0.00000	0.00353	0.00000
O(1)	0.02521	0.01431	0.02365	-0.00411	-0.00400	0.00489
O(2)	0.02384	0.03116	0.01632	0.00000	-0.00555	0.00000

Tabelle 5.9: Bindungslängen in \AA und Bindungswinkel in $^\circ$ in $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$

Sb(1) - O(2)	1.970(6)	Sb(1) - O(1)2x	2.004(4)
Sb(1) - Cd(1)	3.2430(11)	Sb(2) - O(2)	1.919(6)
Sb(2) - O(1)2x	1.984(4)	Cd(1) - O(1)2x	2.206(4)
Cd(1) - Cl(5)	2.313(4)	Cd(1) - Cl(4)	2.341(3)
Cd(1) - Sb(1)	3.2430(11)	O(1) - Sb(1)	2.004(4)
O(1) - Zn(1)2x	2.206(4)	O(2) - Sb(1)	1.970(6)
O(2) - Sb(1) - O(1)2x	88.05(19)	O(1) - Sb(1) - O(1)	81.1(2)
O(2) - Sb(1) - Cd(1)	75.71(18)	O(1) - Sb(1) - Cd(1)2x	41.94(11)
O(2) - Sb(2) - O(1)2x	87.61(18)	O(1) - Sb(2) - O(1)	95.0(2)
O(1) - Cd(1) - O(1)	72.5(2)	O(1) - Cd(1) - Cl(5)2x	112.03(13)
O(1) - Cd(1) - Cl(4)2x	103.78(13)	Cl(5) - Cd(1) - Cl(4)	135.11(12)
O(1) - Cd(1) - Sb(1)2x	37.40(1)	Cl(5) - Cd(1) - Sb(1)	107.71(8)
Cl(4) - Cd(1) - Sb(1)	117.18(9)	Sb(2) - O(1) - Sb(1)	124.7(2)
Sb(2) - O(1) - Zn(1)	123.1(2)	Sb(1) - O(1) - Zn(1)2x	100.65(15)
Sb(2) - O(1) - Cd(1)	123.1(2)	Sb(2) - O(2) - Sb(1)	138.6(4)

Abbildung 5.8: EDX der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$

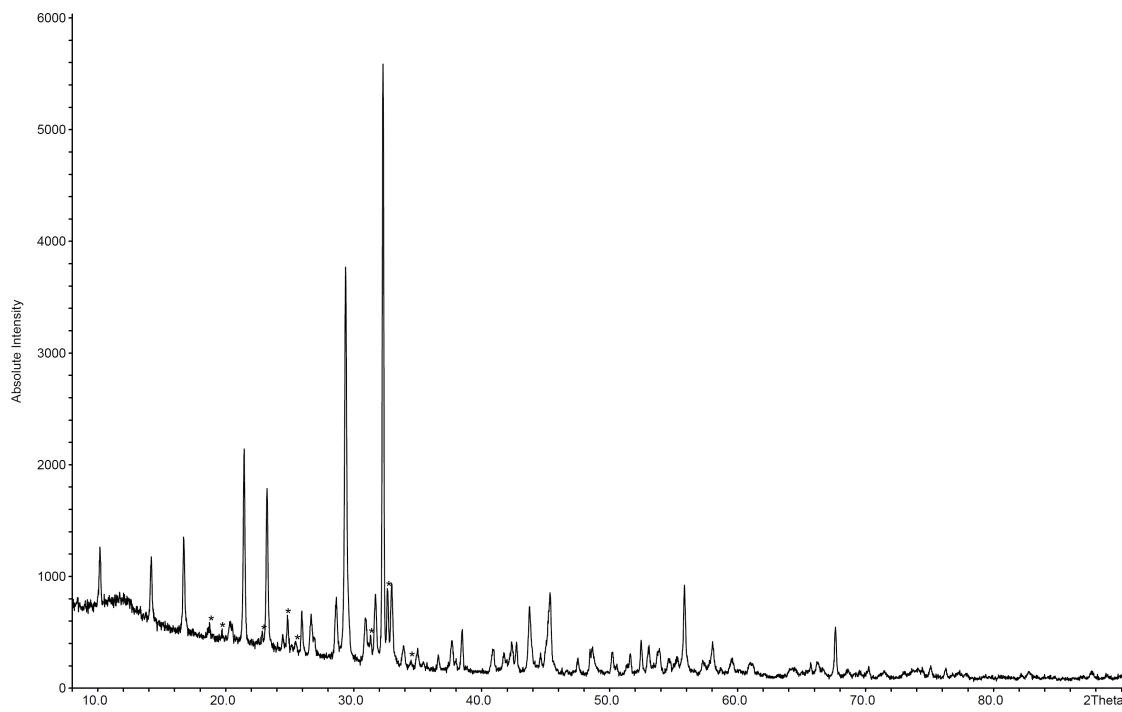


Abbildung 5.9: Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. Aus 52 Reflexen wurde mit 27 indizierten und 16 nicht indizierten Reflexen in der Raumgruppe $Pnma$ (Nr. 62) die Zelle mit den Parametern $a = 17.263(8)\text{ \AA}$, $b = 5.5319(18)\text{ \AA}$, $c = 6.661(3)\text{ \AA}$, $V = 636.2(6)\text{ \AA}^3$ ermittelt. Der Figure of Merit (F30) der Zelle beträgt 39.5. Die mit * gekennzeichneten Reflexe konnten nicht indiziert werden

Tabelle 5.10: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Sb(1)	4f	0.55367	0.04607	0.22181	0.01126
Br(1)	2e	1.10255	$-\frac{1}{4}$	0.34134	0.02040
Zn(1)	2e	0.95244	$-\frac{1}{4}$	-0.00607	0.00906
O(1)	2e	0.73158	$\frac{1}{4}$	0.14755	0.00780
O(2)	4f	0.27862	0.05762	0.01018	0.01188
O(3)	2e	0.31003	$\frac{1}{4}$	0.31019	0.01598
H(3)	2e	0.26814	$\frac{1}{4}$	0.42659	

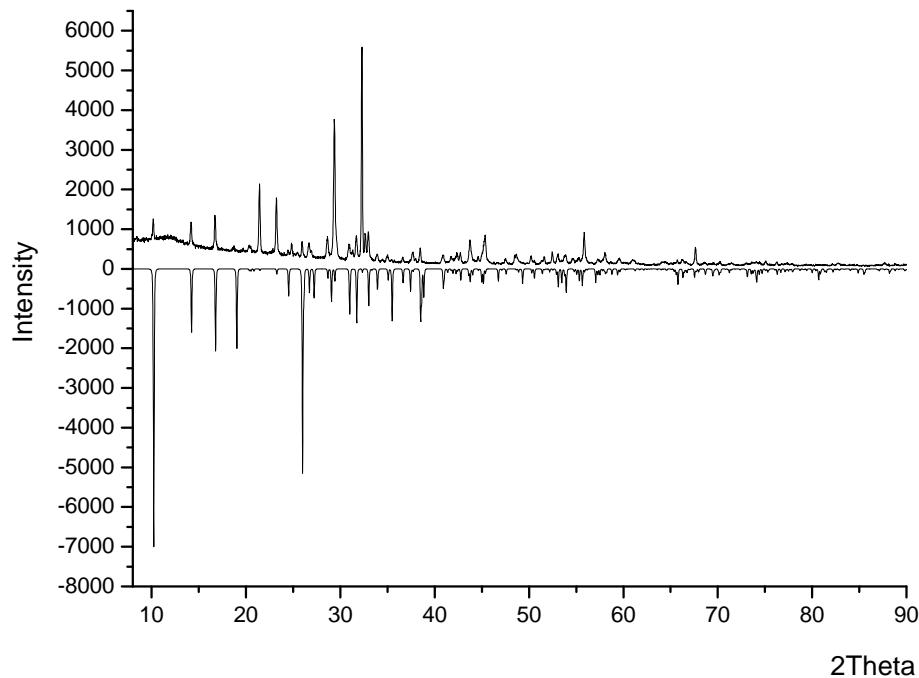


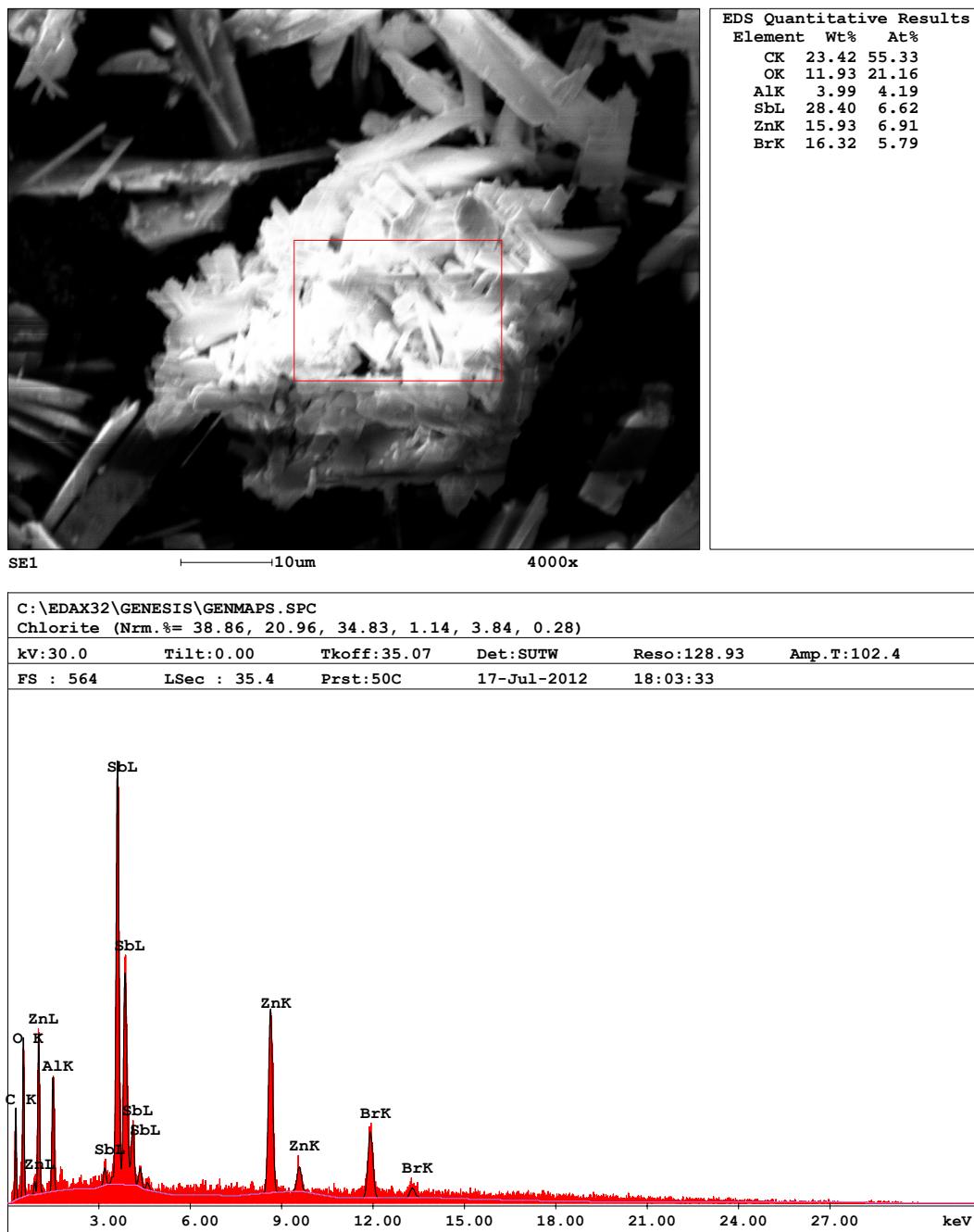
Abbildung 5.10: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms der Probe $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ mit dem berechneten. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist mit positiver Intensität, das berechnete mit negativer Intensität dargestellt

Tabelle 5.11: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb(1)	0.01126	0.01809	0.02016	-0.00082	0.00091	0.00244
Br(1)	0.02040	0.03809	0.02253	0.00000	0.00087	0.00000
Zn(1)	0.00906	0.02206	0.02707	0.00000	0.00404	0.00000
O(1)	0.00780	0.01340	0.02693	0.00000	0.00728	0.00000
O(2)	0.01188	0.01779	0.02345	0.00200	0.00085	-0.00280
O(3)	0.01598	0.02741	0.02395	0.00000	0.00229	0.00000

Tabelle 5.12: Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br}(\text{OH})$

Sb(1) - O(2)	1.987(5)	Sb(1) - O(1)	2.013(3)
Sb(1) - O(2)	2.094(5)	Sb(1) - O(3)	2.226(5)
Sb(1) - Sb(1)	3.2306(1)	Br(1) - Zn(1)	2.5163(16)
Zn(1) - O(1)	1.979(6)	Zn(1) - O(2)2x	1.992(5)
Zn(1) - O(3)	2.453(8)	O(1) - Zn(1)	1.979(6)
O(1) - Sb(1)	2.013(3)	O(2) - Zn(1)	1.992(5)
O(2) - Sb(1)	2.094(5)	O(3) - Sb(1)	2.226(5)
O(3) - Zn(1)	2.453(8)		
O(2) - Sb(1) - O(1)	94.6(3)	O(2) - Sb(1) - O(2)	75.4(2)
O(1) - Sb(1) - O(2)	85.2(2)	O(2) - Sb(1) - O(3)	77.6(2)
O(1) - Sb(1) - O(3)	73.4(2)	O(2) - Sb(1) - O(3)	143.8(2)
O(2) - Sb(1) - Sb(1)	38.85(14)	O(1) - Sb(1) - Sb(1)	89.7(2)
O(2) - Sb(1) - Sb(1)	36.52(15)	O(3) - Sb(1) - Sb(1)	113.0(2)
O(1) - Zn(1) - O(2)2x	120.69(17)	O(2) - Zn(1) - O(2)	106.4(3)
O(1) - Zn(1) - O(3)	89.0(3)	O(2) - Zn(1) - O(3)	72.24(18)
O(1) - Zn(1) - Br(1)	106.6(2)	O(2) - Zn(1) - Br(1)	98.93(16)
O(3) - Zn(1) - Br(1)	164.41(19)	Zn(1) - O(1) - Sb(1)2x	122.87(15)
Sb(1) - O(1) - Sb(1)	114.2(3)	Sb(1) - O(2) - Zn(1)	116.4(2)
Sb(1) - O(2) - Sb(1)	104.6(2)	Zn(1) - O(2) - Sb(1)	126.9(3)
Sb(1) - O(3) - Sb(1)	98.8(3)	Sb(1) - O(3) - Zn(1)2x	92.5(2)

Abbildung 5.11: EDX der Verbindung $ZnSb_2O_3Br(OH)$

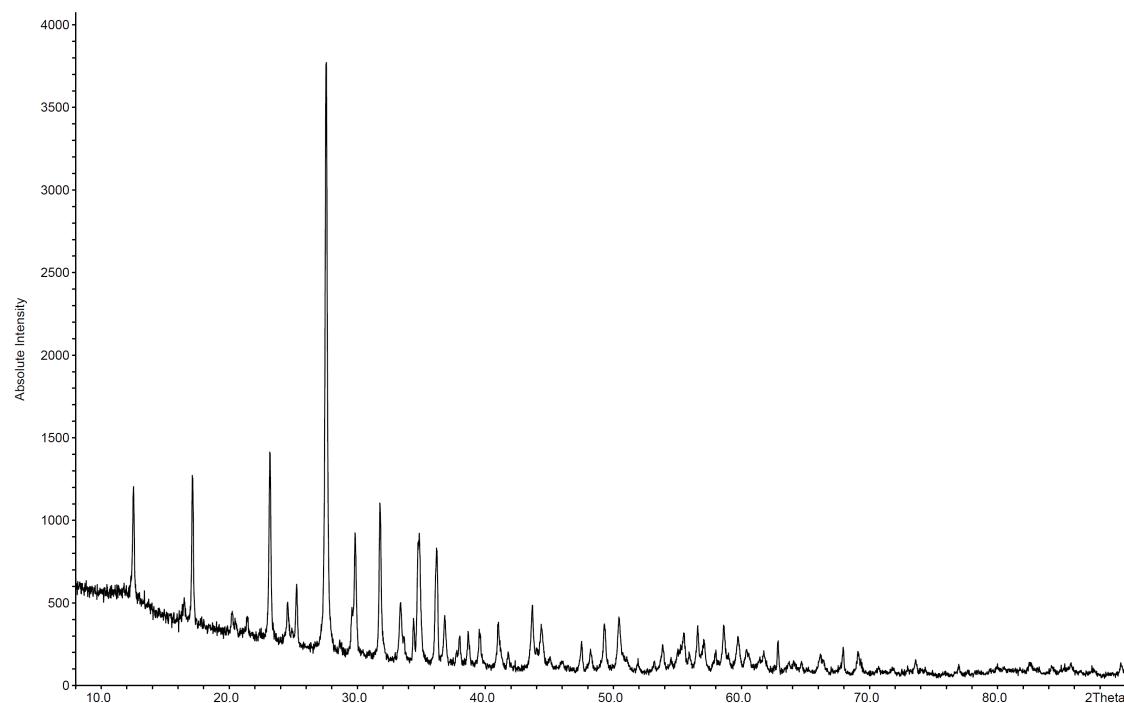


Abbildung 5.12: Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br}(\text{OH})$. Aus 63 Reflexen wurde mit 43 indiziert und in der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11) die Zelle mit den Parametern $a = 5.1699(13) \text{ \AA}$, $b = 8.278(3) \text{ \AA}$, $c = 7.052(3) \text{ \AA}$, $\beta = 94.295(17)^\circ$, $V = 300.96(24) \text{ \AA}^3$ ermittelt. Der Figure of Merit (F30) der Zelle beträgt 39.4.

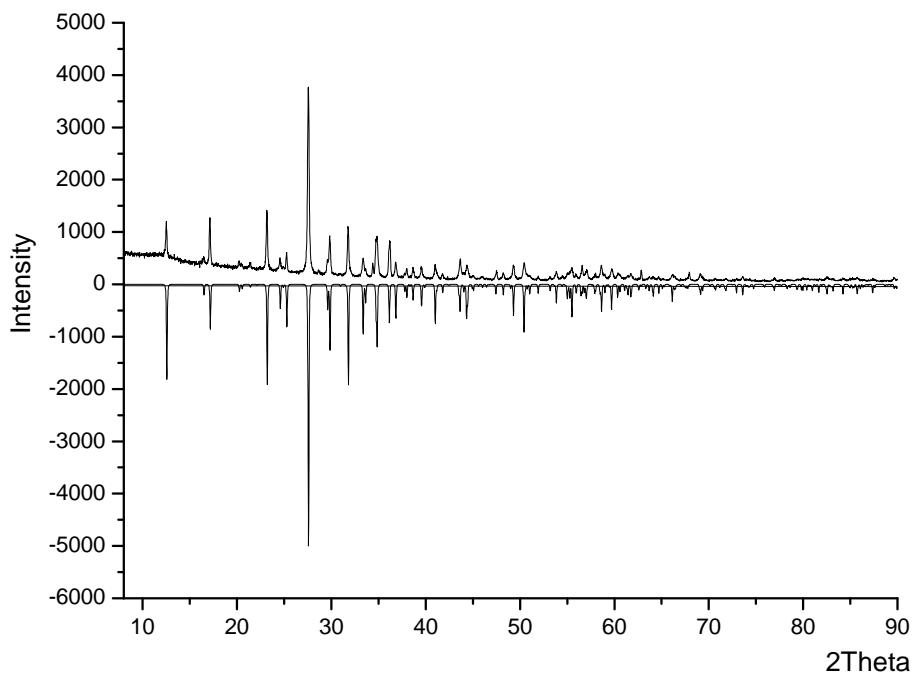


Abbildung 5.13: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms der Probe $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$ mit dem berechneten. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist mit positiver Intensität, das berechnete mit negativer Intensität dargestellt

Tabelle 5.13: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$

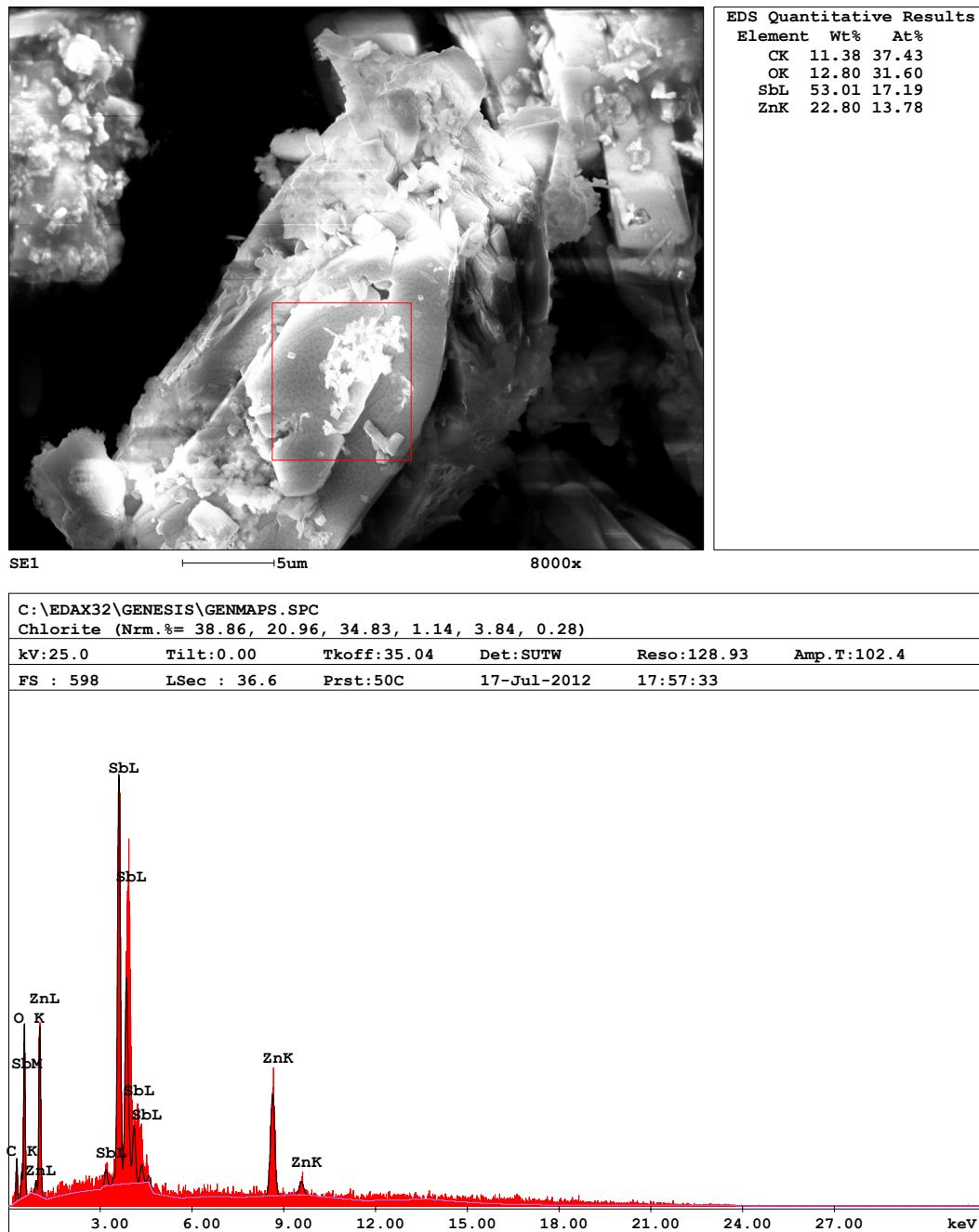
Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Sb(1)	4f	0.44134	0.04871	0.28985	0.02214
I(1)	2e	-0.10537	$-\frac{1}{4}$	0.14921	0.01490
Zn(1)	2e	0.05667	$-\frac{1}{4}$	0.51078	0.03171
O(1)	4f	0.28289	-0.05971	0.51034	0.01914
O(2)	2e	0.26668	$\frac{1}{4}$	0.36561	0.02135
O(3)	2e	0.68621	$\frac{1}{4}$	0.20918	0.01742
H(3)	2e	0.66210	$\frac{1}{4}$	0.11892	

Tabelle 5.14: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb(1)	0.01483	0.01554	0.01790	0.00083	0.00064	-0.00235
I(1)	0.02205	0.03311	0.01979	0.00000	0.00091	0.00000
Zn(1)	0.01365	0.01777	0.02507	0.00000	0.00423	0.00000
O(1)	0.01889	0.02120	0.01857	-0.00355	-0.00171	0.00221
O(2)	0.02158	0.01153	0.02518	0.00000	0.00611	0.00000
O(3)	0.01990	0.02701	0.01442	0.00000	0.00326	0.00000

Tabelle 5.15: Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I}(\text{OH})$

Sb - O(3)	2.001(7)	Sb - O(5)	2.038(6)
Sb - O(3)	2.112(8)	Sb - O(6)	2.248(8)
Sb - Sb	3.2597(14)	I - Zn(1)	2.769(2)
Zn(1) - O(5)	1.996(11)	Zn(1) - O(3)2x	2.004(8)
Zn(1) - O(6)	2.401(13)	O(3) - Sb	2.001(7)
O(5) - Zn(1)	1.996(11)	O(5) - Sb	2.038(6)
O(6) - Sb	2.248(8)	O(6) - Zn(1)	2.401(13)
O(3) - Sb - O(5)	94.0(4)	O(3) - Sb - O(3)	75.2(3)
O(5) - Sb - O(3)	86.3(4)	O(3) - Sb - O(6)	76.6(4)
O(5) - Sb - O(6)	73.6(4)	O(3) - Sb - O(6)	143.9(4)
O(3) - Sb - Sb	38.8(2)	O(5) - Sb - Sb	90.0(3)
O(3) - Sb - Sb	36.4(2)	O(6) - Sb - Sb	112.4(3)
O(5) - Zn(1) - O(3)2x	121.8(3)	O(3) - Zn(1) - O(3)	107.2(5)
O(5) - Zn(1) - O(6)	92.2(4)	O(3) - Zn(1) - O(6)2x	73.0(3)
O(5) - Zn(1) - I	104.0(3)	O(3) - Zn(1) - I2x	97.8(2)
O(6) - Zn(1) - I	163.7(3)	Sb - O(3) - Zn(1)	115.6(4)
Sb - O(3) - Sb	104.8(3)	Zn(1) - O(3) - Sb	128.4(4)
Zn(1) - O(5) - Sb	123.1(3)	Sb - O(5) - Sb	113.7(5)
Sb - O(6) - Sb	98.8(5)	Sb - O(6) - Zn(1)	93.6(4)
Sb - O(6) - Zn(1)	93.6(4)		

Abbildung 5.14: EDX der Verbindung $ZnSb_2O_3I(OH)$

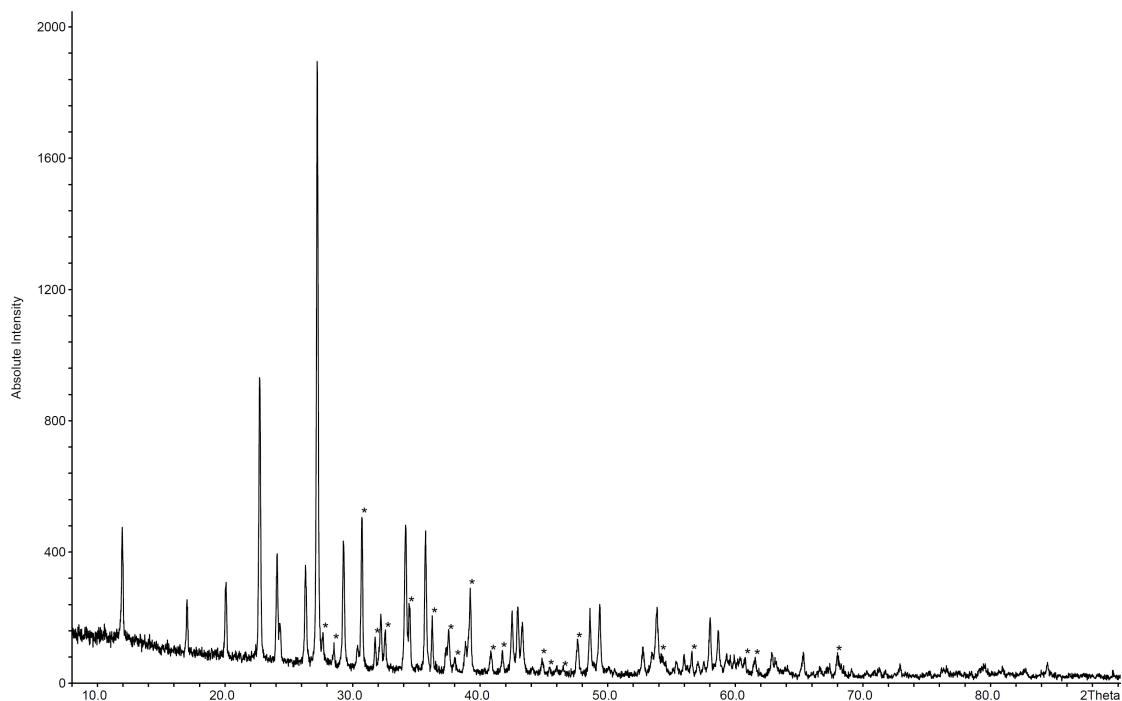


Abbildung 5.15: Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$. Aus 62 Reflexen wurde mit 23 indizierten Reflexen in der Raumgruppe $P21/m$ (Nr. 11) die Zelle mit den Parametern $a = 5.252(4) \text{ \AA}$, $b = 8.463(8) \text{ \AA}$, $c = 7.462(6) \text{ \AA}$, $\beta = 94.43(4)^\circ$, $V = 330.7(7) \text{ \AA}^3$ ermittelt. Die mit * gekennzeichneten Reflexe konnten nicht indiziert werden

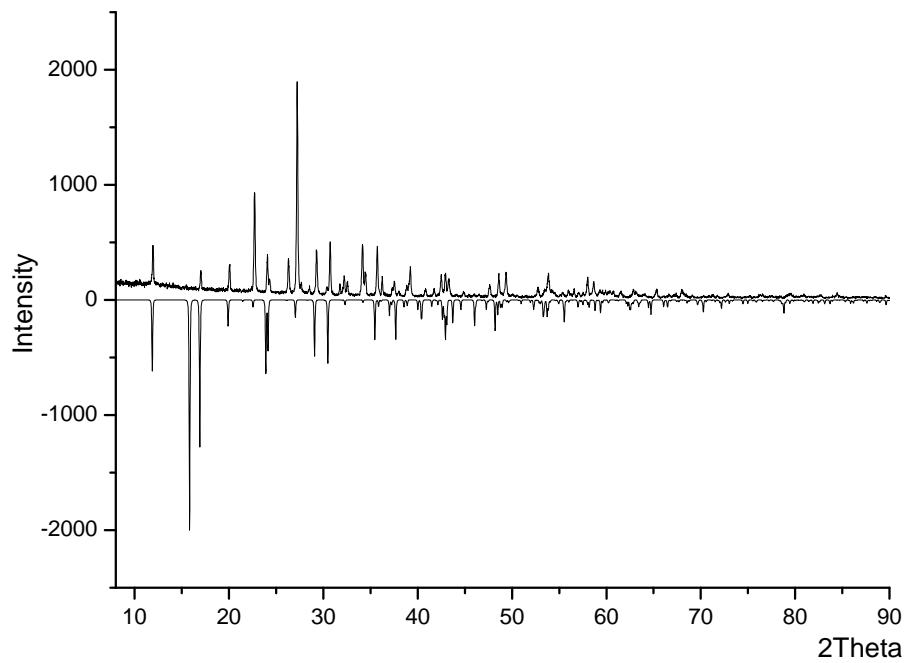


Abbildung 5.16: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms der Probe $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$ mit dem berechneten. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist mit positiver Intensität, das berechnete mit negativer Intensität dargestellt. Die Verbindung konnte nicht phasenrein dargestellt werden, die Probe enthielt nur wenige Kristalle der vorliegenden Verbindung

Tabelle 5.16: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] in CdSbO_2Cl

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Sb(1)	4c	0.24374	$\frac{1}{4}$	0.76339	0.01172
Cd(1)	4c	0.08790	$\frac{1}{4}$	1.03654	0.01252
Cl(1)	4c	0.37382	$-\frac{1}{4}$	0.86883	0.01369
O(1)	4c	0.28098	$\frac{1}{4}$	1.03845	0.01513
O(2)	8d	0.66214	0.01433	1.65004	0.02310

Tabelle 5.17: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] in CdSbO_2Cl

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb(1)	0.02712	0.01494	0.02499	0.00000	0.00360	0.00000
Sb(2)	0.02495	0.01364	0.02929	0.00000	0.00217	0.00000
Cd(1)	0.03798	0.02915	0.03241	0.00000	-0.00616	0.00000
Br(1)	0.06208	0.03768	0.06065	0.00000	0.00328	0.00000
O(1)	0.03100	0.02652	0.03134	0.00000	-0.00568	0.00000
O(2)	0.03015	0.01462	0.02794	-0.00139	-0.00326	0.00289
Br(2)	0.04839	0.05790	0.05624	0.00000	0.00879	0.00000

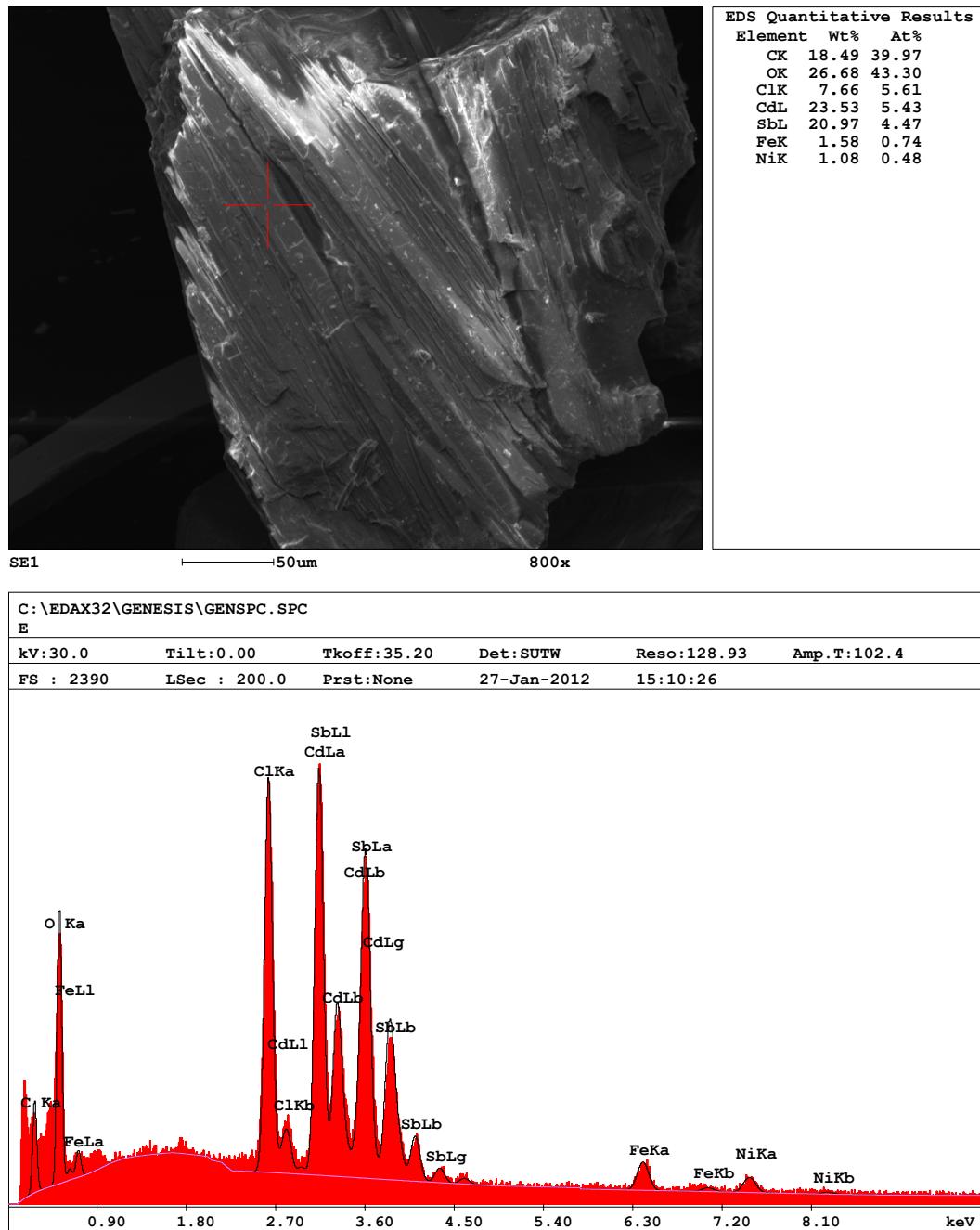


Abbildung 5.17: EDX der Verbindung CdSbO₂Cl

Tabelle 5.18: Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in CdSbO₂Cl

Sb(1) - O(1)	1.984(5)	Cd(1) - Cl(1)	2.9316(14)
Sb(1) - O(2)	2.154(2)	Cd(1) - Cl(1)	2.547(2)
Sb(1) - O(2)	2.154(2)	Cd(1) - Cl(1)	2.9316(14)
Sb(1) - O(2)	2.072(5)	Cd(1) - O(1) 2x	2.269(2)
Cd(1) - Cl(1) 2x	3.3686(9)	Cd(1) - O(1)	2.269(2)
Cd(1) - O(1)	2.322(6)		
O(2) - Sb(1) - O(1) 2x	84.02(15)	O(1) - Cd(1) - Cl(1)	150.61(13)
O(1) - Cd(1) - Cl(1) 2x	79.72(9)	O(2) - Sb(1) - O(1)	107.4(2)
O(2) - Sb(1) - O(2)	135.2(3)	O(1) - Cd(1) - Cl(1)	107.40(14)
O(2) - Sb(1) - O(2)	71.43(15)	O(1) - Cd(1) - Cl(1)	74.15(10)
Cl(1) - Cd(1) - Cl(1)	72.13(4)	O(1) - Cd(1) - O(1)	122.7(2)
Cl(1) - Cd(1) - Cl(1)	119.76(5)	O(1) - Cd(1) - O(1)	85.60(16)
Cl(1) - Cd(1) - Cl(1)	143.317(13)	Cd(1) - Cl(1) - Cd(1)	85.58(5) 2x
Cd(1) - Cl(1) - Cd(1)	101.18(6)	Cl(1) - Cd(1) - Cl(1)	78.82(6)
Cd(1) - O(1) - Sb(1)	113.02(13) 2x	O(1) - Cd(1) - Cd(1)	43.40(14)
O(1) - Cd(1) - Cd(1)	108.13(13)	Cd(1) - O(1) - Sb(1)	116.1(2)
O(1) - Cd(1) - Cd(1)	42.19(5)	Cd(1) - O(1) - Cd(1)	122.7(2)
O(1) - Cd(1) - Cl(1)	74.15(10)	Cd(1) - O(1) - Cd(1)	94.40(15)
O(1) - Cd(1) - Cl(1)	156.82(12) 2x	Sb(1) - O(2) - Sb(1)	135.2(3)
O(1) - Cd(1) - Cl(1)	107.40(14)	Sb(1) - O(2) - Sb(1)	108.57(15)

Tabelle 5.19: Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [\AA^2] in $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$

Atom	Wyck.	x	y	z	U_{eq}
Bi(1)	4i	0.16470	0	0.50023	0.01221
Bi(2)	4i	0.33611	0	0.00880	0.02609
Bi(3)	4i	0.93879	0	0.25091	0.02776
Cd(1)	4i	0.27328	0	0.26016	0.01865
I(1)	4i	0.63430	0	0.26479	0.02362
I(2)	2d	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.01634
I(3)	2a	0	0	0	0.02431
O(1)	4i	0.27998	0	0.44931	0.01222
O(2)	4i	0.83837	0	0.32555	0.01310
O(3)	4i	0.89405	$\frac{1}{2}$	0.19502	0.02311
O(4)	4i	0.23870	0	0.08334	0.01314
O(5)	4i	0.85491	0	0.09816	0.06950

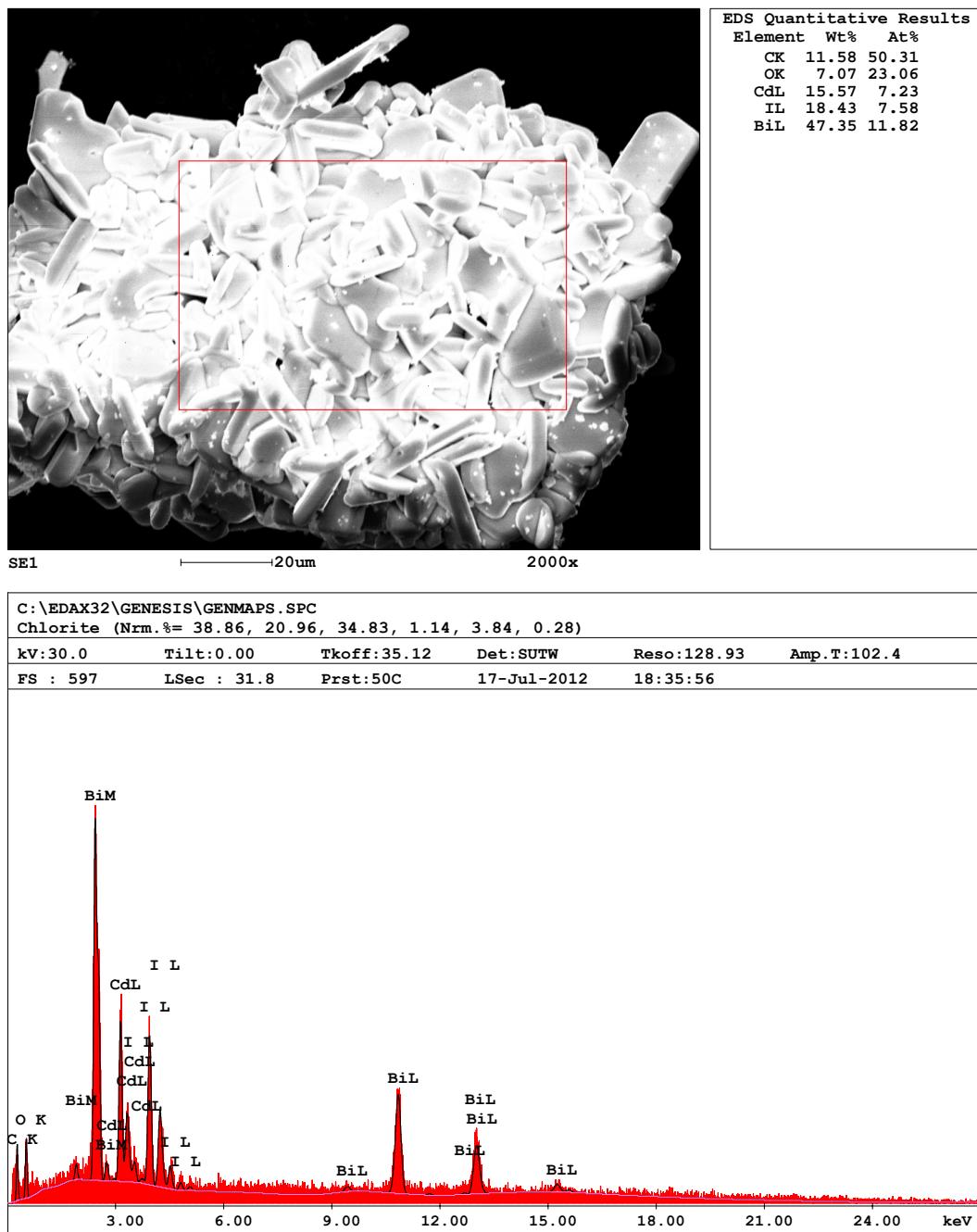


Abbildung 5.18: EDX der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$

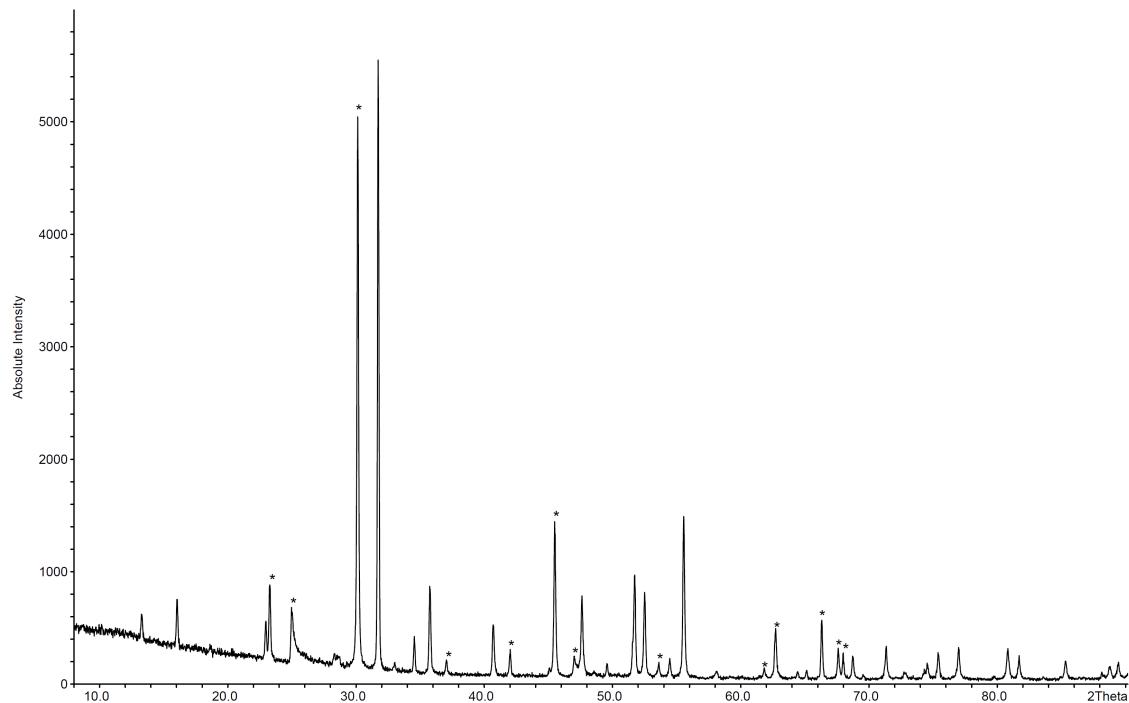


Abbildung 5.19: Pulverdiffraktogramm der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$. Aus 51 Reflexen wurde mit 27 indizierten Reflexen in der Raumgruppe $C2/m$ (Nr. 12) die Zelle mit den Parametern $a = 17.694(8) \text{ \AA}$, $b = 4.0043(14) \text{ \AA}$, $c = 12.601(5) \text{ \AA}$, $\beta = 99.47(3) \text{ \AA}$, $V = 880.6(8) \text{ \AA}^3$ ermittelt. Die mit * gekennzeichneten Reflexe konnten nicht indiziert werden

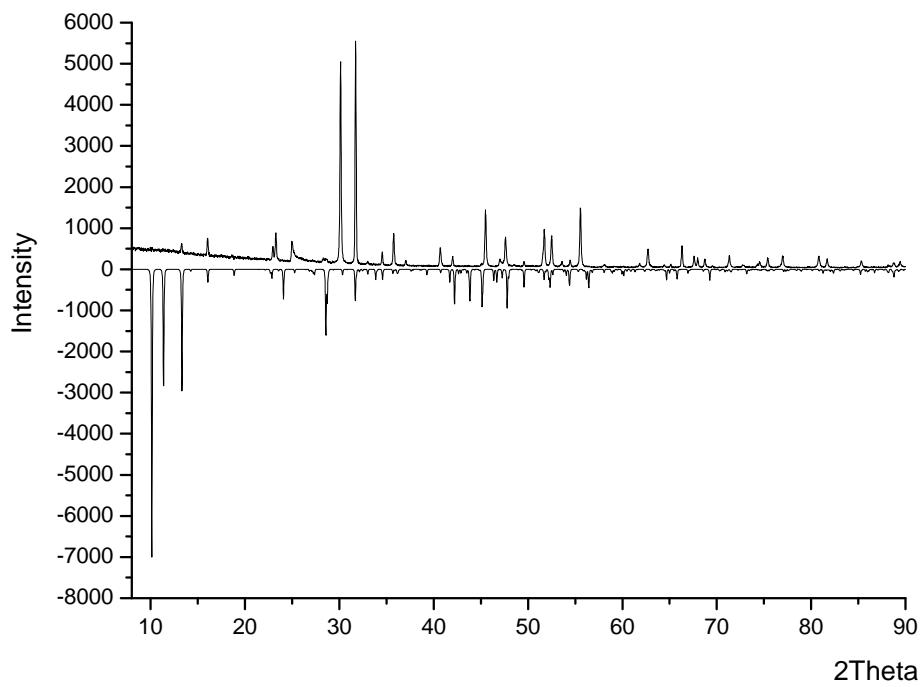


Abbildung 5.20: Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms der Probe $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$ mit dem berechneten. Das gemessene Pulverdiffraktogramm ist mit positiver Intensität, das berechnete mit negativer Intensität dargestellt. Die Verbindung konnte nicht phasenrein hergestellt werden. Die Probe enthielt nur wenige Kristalle der vorliegenden Verbindung

Tabelle 5.20: Anisotrope Auslenkungsparameter U_{ij} [\AA^2] in $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi(1)	0.01221	0.01233	0.01384	0.00000	0.00226	0.00000
Bi(2)	0.02609	0.02674	0.03171	0.00000	0.01826	0.00000
Bi(3)	0.02776	0.02358	0.04566	0.00000	0.02236	0.00000
Cd(1)	0.01865	0.01853	0.01096	0.00000	0.00624	0.00000
I(1)	0.02362	0.02019	0.01683	0.00000	0.00300	0.00000
I(2)	0.01634	0.01519	0.02555	0.00000	0.00486	0.00000
I(3)	0.02431	0.02621	0.05282	0.00000	-0.00603	0.00000
O(1)	0.01222	0.02169	0.01947	0.00000	0.00775	0.00000
O(2)	0.01307	0.02795	0.01844	0.00000	0.00161	0.00000
O(3)	0.02311	0.11162	0.01830	0.00000	-0.00021	0.00000
O(4)	0.01312	0.10141	0.01828	0.00000	0.00417	0.00000

Tabelle 5.21: Bindungslängen in Å und Bindungswinkel in ° in $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$

Bi(1) - O(2)	2.050(10)	Cd(1) - O(4)	2.210(11)
Bi(1) - O(1)	2.239(9)	Cd(1) - O(1)	2.366(10)
Bi(1) - O(1)2x	2.278(5)	Cd(1) - O(2)2x	2.392(5)
Bi(1) - Bi(1)2x	3.6279(8)	Cd(1) - O(3)	2.424(13)
Bi(2) - O(4)	2.096(11)	Cd(1) - I(1)2x	3.1840(12)
Bi(2) - O(1)2x	2.299(15))	Cd(1) - Bi(3)2x	3.5701(10)
Bi(2) - O(4)2x	2.573(7)	Cd(1) - Bi(3)	3.5701(10)
Bi(2) - Cd(1)	3.5266(12)	O(1) - Bi(1)2x	2.278(5)
Bi(2) - Bi(2)2x	3.6268(10)	O(2) - Bi(1)	2.205(10)
Bi(3) - O(2)	2.145(10)	O(2) - Cd(1)2x	2.392(5)
Bi(3) - O(1)	2.23(3)	O(3) - Bi(3)	2.229(5)
Bi(3) - O(3)2x	2.229(5)	O(3) - Bi(2)	2.400(12)
Bi(3) - Cd(1)2x	3.5701(10)	O(3) - Cd(1)	2.414(13)
O(2) - Bi(1) - O(1)	117.4(4)	O(2) - Bi(1)- O(1)	78.6(3)
O(1) - Bi(1) - O(1)2x	73.1(3)	O(2) - Bi(1) - O(1)2x	78.6(3)
O(2) - Bi(1) - Bi(1)2x	99.2(2)	O(1) - Bi(1) - Bi(1)2x	36.93(10)
O(1) - Bi(1) - Bi(1)2x	36.2(2)	O(1) - Bi(1) - Bi(1)	99.7(2)
O(2) - Bi(1) - Bi(1)	99.2(2)	Bi(1) - Bi(1) - Bi(1)	67.204(17)
O(1) - Bi(2) - O(4)	64.0(7)	O(1) - Bi(2) - O(4)	157.5(9)
O(3) - Bi(2) - O(4)	123.1(2)	O(4) - Bi(2) - O(4)	102.6(4)
O(4) - Bi(2) - Cd(1)	36.1(3)	O(1) - Bi(2) - Cd(1)2x	66.5(7)
O(4) - Bi(2) - Cd(1)	100.9(2)	O(4) - Bi(2) - Cd(1)	100.9(2)
O(4) - Bi(2) - Bi(2)	44.07(19)	O(1) - Bi(2) - Bi(2)	124.4(8)
O(1) - Bi(2) - Bi(2)	66.3(8)	O(3) - Bi(2) - Bi(2)	106.2(2)
O(2) - Bi(3) - O(3)	82.0(3)	O(1) - Bi(3) - O(3)	64.9(3)
O(3) - Bi(3) - O(3)	128.5(6)	O(2) - Bi(3) - Cd(1)	40.63(13)
O(1) - Bi(3) - Cd(1)	66.1(7)	O(3) - Bi(3) - Cd(1)	41.7(3)
O(3) - Bi(3) - Cd(1)	105.4(3)	O(3) - Bi(3) - Cd(1)	105.4(3)
O(4) - Cd(1) - O(2)	112.6(3)	O(1) - Cd(1) - O(2)	73.3(3)
O(2) - Cd(1) - O(2)	114.1(4)	O(4) - Cd(1) - O(3)	76.7(4)
O(1) - Cd(1) - O(3)	116.3(4)	O(2) - Cd(1) - O(3)2x	73.4(3)
O(4) - Cd(1) - I(1)	86.1(2)	O(1) - Cd(1) - I(1)	83.75(18)
O(2) - Cd(1) - I(1)	148.5(2)	O(2) - Cd(1) - I(1)	78.1(2)
O(3) - Cd(1) - I(1)	137.48(10)	O(4) - Cd(1) - I(1)	86.1(2)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Energetische Prozesse bei der Ramanspektroskopie	18
3.1	Gesamtstruktur der Verbindung $Zn_3As_4O_8I_2$	26
3.2	Netzstruktur in $Zn_3As_4O_8I_2$	26
3.3	Koordinationssphäre der Zinkkationen	27
3.4	Kristallographische Lagen der Arsenkationen	27
3.5	Abbildung der planaren As-O-Kette	28
3.6	Raman-Spektrum der Verbindung $Zn_3As_4O_8I_2$	30
3.7	NIR-Spektrum der Verbindung $Zn_3As_4O_8I_2$	31
3.8	FIR-Spektrum der Verbindung $Zn_3As_4O_8I_2$	31
3.9	UV/VIS-Spektrum der Verbindung $Zn_3As_4O_8I_2$	33
3.10	Lumineszenz-Anregungsspektrum der Verbindung $Zn_3As_4O_8I_2$	34
3.11	Lumineszenz-Emissionsspektrum der Verbindung $Zn_3As_4O_8I_2$	35
3.12	Struktur des Arsenhopeit $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 4H_2O$	39
3.13	Bescheibung der Gesamtstruktur des Arsenhopeit	40
3.14	Koordinationssphäre der Zinkkationen im Arsenhopeit	41
3.15	Verschiedene Ringssysteme im Arsenhopeit	43
3.16	Netzstruktur im Arsenhopeit	44
3.17	Gesamtstruktur des Arsenhopeit	45
3.18	Raman-Spektrum der Verbindung $Zn_3(AsO_4)_2(H_2O)_4$	47
3.19	NIR-Spektrum der Verbindung $Zn_3(AsO_4)_2(H_2O)_4$	47
3.20	FIR-Spektrum der Verbindung $Zn_3(AsO_4)_2(H_2O)_4$	48
3.21	UV/VIS-Spektrum der Verbindung $Zn_3(AsO_4)_2(H_2O)_4$	50
3.22	Lumineszenz-Anregungsspektrum der Verbindung $Zn_3(AsO_4)_2(H_2O)_4$	51

3.23	Lumineszenz-Emissionsspektrum der Verbindung $Zn_3(AsO_4)_2(H_2O)_4$	52
3.24	Gesamtstruktur der Verbindung $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	56
3.25	Sechserring aus Sb^{3+} und O^{2-} in $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	57
3.26	12-gliedriges Ringsystem in $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	57
3.27	Gesamtstruktur der Verbindung $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	58
3.28	12-gliedriges Ringsystem in $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	60
3.29	Koordination eines Cd^{2+}/Zn^{2+} -Kations in $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	61
3.30	Koordination der Cd^{2+}/Zn^{2+} -Kationen in $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	62
3.31	Raman-Spektrum der Verbindung $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	65
3.32	NIR-Spektrum der Verbindung $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	65
3.33	FIR-Spektrum der Verbindung $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	66
3.34	UV/VIS-Spektrum der Verbindung $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	68
3.35	Lumineszenz-Anregungsspektrum der Verbindung $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	70
3.36	Lumineszenz-Emissionsspektrum der Verbindung $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	70
3.37	Struktur der Verbindungen $ZnSb_2O_3Br(OH)$ und $ZnSb_2O_3I(OH)$	74
3.38	Polyeder in den Verbindungen $ZnSb_2O_3Br(OH)$ und $ZnSb_2O_3I(OH)$	75
3.39	Eindimensionaler Strang von $[SbO_3OH]^{4-}$ -Einheiten in $ZnSb_2O_3Br(OH)$	79
3.40	Raman-Spektrum der Verbindung $ZnSb_2O_3Br(OH)$	82
3.41	NIR-Spektrum der Verbindung $ZnSb_2O_3Br(OH)$	83
3.42	FIR-Spektrum der Verbindung $ZnSb_2O_3Br(OH)$	83
3.43	Raman-Spektrum der Verbindung $ZnSb_2O_3I(OH)$	85
3.44	NIR-Spektrum der Verbindung $ZnSb_2O_3I(OH)$	85
3.45	FIR-Spektrum der Verbindung $ZnSb_2O_3I(OH)$	86
3.46	UV/VIS-Absorptionsspektrum der Verbindung $ZnSb_2O_3Br(OH)$	89
3.47	UV/VIS-Absorptionsspektrum der Verbindung $ZnSb_2O_3I(OH)$	89
3.48	Lumineszenz-Anregungsspektrum von $ZnSb_2O_3Br(OH)$	91
3.49	Lumineszenz-Emissionsspektrum $ZnSb_2O_3Br(OH)$	91
3.50	Lumineszenz-Anregungsspektrum der Verbindung $ZnSb_2O_3I(OH)$	92
3.51	Lumineszenz-Emissionsspektrum der Verbindung $ZnSb_2O_3I(OH)$	92
3.52	Gesamtstruktur der Verbindung $CdSbO_2Cl$ in [100]	96
3.53	Struktur der Verbindung $CdSbO_2Cl$	96
3.54	Gesamtstruktur der Verbindung $CdSbO_2Cl$ mit Polyedern	97

3.55	Eindimensionale Stränge in der Verbindung CdSbO_2Cl	98
3.56	Umgebung der Sb^{3+} - und Cd^{2+} -Kationen in CdSbO_2Cl	98
3.57	Raman-Spektrum der Verbindung CdSbO_2Cl	100
3.58	NIR-Spektrum der Verbindung CdSbO_2Cl	101
3.59	FIR-Spektrum der Verbindung CdSbO_2Cl	101
3.60	UV/VIS-Spektrum der Verbindung CdSbO_2Cl	103
3.61	Lumineszenz-Anregungsspektrum der Verbindung CdSbO_2Cl	105
3.62	Lumineszenz-Emissionsspektrum der Verbindung CdSbO_2Cl	105
3.63	Elementarzelle der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	109
3.64	Umgebung der Bismuskationen in der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	111
3.65	Bi-O-Ketten in der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	112
3.66	Gesamtstruktur der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$ mit Polyedern	115
3.67	Raman-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	116
3.68	NIR-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	117
3.69	FIR-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	117
3.70	UV/VIS-Spektrum der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	119
4.1	Bi - O - Ketten in der Verbindung $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	121
4.2	Sechsring aus Sb^{3+} und O^{2-} in $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ und $\text{CdSb}_2\text{O}_3\text{Br}_2$	122
5.1	EDX der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$	129
5.2	DTA-Messung der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$	130
5.3	Indizierung der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$	131
5.4	Pulverdiffraktogramme der Verbindung $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$	132
5.5	EDX der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	136
5.6	Indizierung der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	137
5.7	Pulverdiffraktogramme der Verbindung $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	138
5.8	EDX der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	141
5.9	Indizierung der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	142
5.10	Pulverdiffraktogramme der Verbindung $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	143
5.11	EDX der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br}(\text{OH})$	145
5.12	Indizierung der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br}(\text{OH})$	146
5.13	Pulverdiffraktogramme der Verbindung $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br}(\text{OH})$	147

5.14 EDX der Verbindung $ZnSb_2O_3I(OH)$	150
5.15 Indizierung des Pulvers von $ZnSb_2O_3I(OH)$	151
5.16 Pulverdiffraktogramme der Verbindung $ZnSb_2O_3I(OH)$	152
5.17 EDX der Verbindung $CdSbO_2Cl$	154
5.18 EDX der Verbindung $Cd_4Bi_{12}O_{18.25}I_{7.5}$	157
5.19 Indizierung des Pulvers von $Cd_4Bi_{12}O_{18.25}I_{7.5}$	158
5.20 Pulverdiffraktogramme der Verbindung $Cd_4Bi_{12}O_{18.25}I_{7.5}$	159

Tabellenverzeichnis

2.1	Verwendete Chemikalien	5
3.1	Bekannte Verbindungen im System ÜM-As-Q-X	23
3.2	Kristallographischen Daten und Messparameter von $Zn_3As_4O_8I_2$	24
3.3	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel in $Zn_3As_4O_8I_2$	25
3.4	Raman- und IR-Schwingungsbanden in $Zn_3As_4O_8I_2$	32
3.5	Analytische Zusammensetzung des Arsenhopeit	36
3.6	Kristallographischen Daten und Messparameter von $Zn_3(AsO_4)_2 \cdot 4 H_2O$	38
3.7	Bindungslängen und Bindungswinkel in $Zn_3(AsO_4)_2(H_2O)_4$	42
3.8	Raman- und IR-Schwingungsbanden in $Zn_3(AsO_4)_2(H_2O)_4$	49
3.9	Bekannte Verbindungen im System TM-Sb-Q-X	54
3.10	Kristallographischen Daten und Messparameter von $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	55
3.11	Bindungslängen und Bindungswinkel in $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	59
3.12	Raman- und IR-Schwingungsbanden in $Cd_{0.44}Zn_{0.56}Sb_2O_3Cl_2$	67
3.13	Kristallographische Daten und Messparameter von $ZnSb_2O_3X(OH)$, X=Br,I	73
3.14	Bindungslängen und Bindungswinkel in $ZnSb_2O_3Br(OH)$	76
3.15	Bindungslängen und Bindungswinkel in $ZnSb_2O_3I(OH)$	77
3.16	Raman- und IR-Schwingungsbanden in $ZnSb_2O_3Br(OH)$	84
3.17	Raman- und IR-Schwingungsbanden in $ZnSb_2O_3I(OH)$	87
3.18	Kristallographischen Daten und Messparameter von $CdSbO_2Cl$	94
3.19	Bindungslängen und Bindungswinkel in $CdSbO_2Cl$	99
3.20	Raman- und IR-Schwingungsbanden in $CdSbO_2Cl$	102
3.21	Bekannte Verbindungen im System ÜM-Bi-Q-X	107
3.22	Kristallographische Daten und Messparameter von $Cd_4Bi_{12}O_{18.25}I_{7.5}$	108

3.23	Ausgewählte Abstände und Bindungswinkel in $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	113
3.24	Raman- und IR-Schwingungsbanden in $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	118
4.1	Ergebnisse der UV/VIS-Untersuchungen bei RT	123
4.2	Ergebnisse der Lumineszenz-Untersuchungen bei 77K	123
4.3	Ergebnisse der Lumineszenz-Untersuchungen bei 77K	123
5.1	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter in $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$	126
5.2	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$	127
5.3	Bindungslängen und Bindungswinkel in $\text{Zn}_3\text{As}_4\text{O}_8\text{I}_2$	128
5.4	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter in $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	133
5.5	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	134
5.6	Bindungslängen und Bindungswinkel in $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	135
5.7	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter in $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	139
5.8	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	140
5.9	Bindungslängen und Bindungswinkel in $\text{Cd}_{0.44}\text{Zn}_{0.56}\text{Sb}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$	140
5.10	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$	142
5.11	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$	143
5.12	Bindungslängen und Bindungswinkel in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{Br(OH)}$	144
5.13	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$	148
5.14	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$	148
5.15	Bindungslängen und Bindungswinkel in $\text{ZnSb}_2\text{O}_3\text{I(OH)}$	149
5.16	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter in CdSbO_2Cl	153
5.17	Anisotrope Auslenkungsparameter in CdSbO_2Cl	153
5.18	Bindungslängen und Bindungswinkel in CdSbO_2Cl	155
5.19	Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter in $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	156
5.20	Anisotrope Auslenkungsparameter in $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	160
5.21	Bindungslängen und Bindungswinkel in $\text{Cd}_4\text{Bi}_{12}\text{O}_{18.25}\text{I}_{7.5}$	161

Literaturverzeichnis

- [1] X-Area Softwarepaket.
- [2] XPREP, 1997.
- [3] StoeWinXPOW, 2000.
- [4] EDAX, Genesis, 2005.
- [5] X-RED 32, 2005.
- [6] X-SHAPE, 2005.
- [7] CrysAlisPro, 2006-2010.
- [8] Diamond, 2007.
- [9] ABRAHAMS, S., AND BERNSTEIN, J. *Acta Crystallogr*, B25 (1969), 1233.
- [10] ALTOMARE, A., BURLA, M., CAMALLI, M., CASCARANO, G., GIACOVAZZO, C., GUAGLIARDI, M., MOLITERNI, A., POLIDORI, G., AND SPAGNA, R. *J. Appl. Crystallogr.*, 32 (1999), 115.
- [11] ALTOMARE, A., CASCARANO, G., GIACOVAZZO, C., AND GUAGLIARDI, A. *J. Appl. Crystallogr.*, 26 (1993), 343.
- [12] BAIKIE, T., FERRARIS, C., KLOOSTER, W., MADHAVI, S., PRAMANA, S., PRING, A., SCHMIDT, G., AND WHITE, T. *Acta Crystallogr. B*, 64(1) (2008), 34.
- [13] BALLIRANO, P., AND MARAS, A. *Z. Kristallogr.*, 217 (2002), 177.
- [14] BECK, J., HEDDERICH, S., AND KOELLISCH, K. *Inorg. Chem.*, 39 (2000), 5847.
- [15] BECK, J., HEDDERICH, S., AND KOELLISCH, K. *Inorg. Chem.*, 39 (2000), 5847.

- [16] BECKER, R., JOHNSSON, M., KREMER, R. K., AND LEMMENS, P. *Solid State Sci*, 5(11-12) (2003), 1411.
- [17] BEN YAHIA, H., RODEWALD, U., AND POETTGEN, R. *Z. Naturforsch. Teil B*, 64(8) (2009), 896.
- [18] BLASSE, G., AND GRABMAIER, B. *Luminecent Materials*. Springer Verlag, 1994.
- [19] BONACCORSI, E., AND PASERO, M. *Mineral. Magazine*, 67(1) (2003), 15.
- [20] BRAEU, M., AND PFITZNER, A. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45(27) (2006), 4464.
- [21] BRANDENBURG, K., AND PUTZ, H. *Endeavour*, 2010.
- [22] BRÄU, M. *Dissertation*. 2007.
- [23] BRÄU, M., AND PFITZNER, A. *ZAAC*, 633(7) (2007), 935.
- [24] BRAUER, W. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*. Academic Press Inc, 1960.
- [25] BRAUER, W. *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*. Ferdinand Enke Verlag, 1975.
- [26] BURLA, M., ROCCO, C., CAMALLI, M., BENEDETTA, B., CASCARANO, G., CARO, L. D., GIACOVAZZO, C., POLIDORI, G., AND SPAGNA, R. *J. Appl. Crystallogr.*, 38 (2005), 381.
- [27] CADY, W. G. *Piezoelectricity; an Introduction to the Theory and Applications of Electromechanical Phenomena in Crystals*. Dover Publications Inc, 1964.
- [28] CHIEH, C., AND WHITE, M. *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.*, 166 (1984), 189.
- [29] CHRISTENSEN, A. *Acta Chem. Scandinavica*, 23 (1969), 2016.
- [30] CODY, C., DiCARLO, L., AND DARLINGSTON, R. *Inorg. Chem.*, 18(6) (1979), 1572.
- [31] DIHLSTROEM, K. *ZAAC*, 239 (1938), 57.
- [32] DINNEBIER, R., AND BILLINGE, S. *Royal Soc. of Chem.* (2008).
- [33] DONG, Z., AND JOHNSSON, M. *Acta Crystallogr. E*, 64(5) (2008), i26.

- [34] DOUSSIER, C., ANDRÉ, G., LÉONE, P., JANOD, E., AND MOËLO, Y. *J. Solid State Chem.*, 179(2) (2006), 486.
- [35] DOUSSIER, C., LÉONE, P., AND MOËLO, Y. *Solid State Sci* 6 (2006), 1387.
- [36] DOUSSIER, C., MOËLO, Y., AND LEONE, P. *Solid State Sci*, 8(6) (2006), 652.
- [37] EFFENBERGER, H., AND PERTLIK, F. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 26 (1979), 95.
- [38] F.C. HAWTHORNE, M. C. Y. *Mineral. Magazine*, 76(1) (2012), 45.
- [39] GILLBERG, M. *Ark. Mineral. Geol.*, 2 (1961), 565.
- [40] GILLESPIE, R. J., AND NYHOLM, R. S. *Rev. Chem. Soc.*, 11 (1957), 339.
- [41] GOLLE, A. *Diplomarbeit*. 2010.
- [42] GROSSHOLZ, H. *Dissertation*. 2003.
- [43] GULZARI, L., CHADHA, G., AND TRIGUNAYAT, G. *Acta Crystallogr*, B27 (1971), 2293.
- [44] HAMIDA, B., AND WICKLEDER, M. *ZAAC*, 632(14) (2006), 2195.
- [45] HARDCASTLE F.D., AND WACHS, I. *J. Solid State Chem.*, 97 (1992), 319.
- [46] HARWIG, H. *ZAAC*, 444 (1978), 151.
- [47] HENDRICKS, S., JEFFERSON, M., AND MOSLEY, V. *Z. Krist.*, 81 (1932), 352.
- [48] HILL, R., AND JONES, J. *American Mineralogist*, 61 (1976), 987.
- [49] HOLLEMANN, A., AND WIBERG, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter & Co, 2007.
- [50] HUGONIN, Z., JOHNSSON, M., LIDIN, S., WULFERDING, D., AND LEMMENS, P. *J. Solid State Chem.*, 181 (2008), 2776.
- [51] J. GALY, G. MEUNIER, S. ANDERSON, AND A. ASTROM. *J. Solid State Chem.*, 13 (1975), 142.
- [52] JENSENA, J., GILLIAMB, S., BANERJEEA, A., AND ZEROKAC, D. *J. Mol. Struct.*, 664-665 (2003), 145.
- [53] JIANG, H.-L., AND MAO, J.-G. *Inorg. Chem.*, 45(2) (2006), 717.

- [54] JO, V., KIM, M. K., LEE, D. W., SHIM, I.-W., AND OK, K. M. *Inorg. Chem.* 49, 6 (2010), 2990.
- [55] JOHNSSON, M., AND TOERNROOS, K. *Acta Crystallogr. C*, 63(5) (2007), i34.
- [56] JOHNSSON, M., AND TORNROOS, K. *Solid State Sci.*, 5 (2003), 263.
- [57] JOHNSSON, M., AND TORNROOS, K. *Acta Crystallogr. C*, 59 (2003), i53.
- [58] JOHNSSON, M., TORNROOS, K. W., MILA, F., AND MILLET, P. *Chem. Mater.*, 12(10) (2000), 2853.
- [59] JONA, F., AND SHIRANE, G. *Ferroelectric Crystals*. Pergamon Press, 1962.
- [60] KANG, D., WONTCHEU, J., AND SCHLEID, T. *Solid State Sci.*, 11(2) (2009), 299.
- [61] KERR, L., LI, X., CANEPA, M., AND SOMMER, A. *Thin Solid Films*, 515 (2007), 5282.
- [62] KETTERER, J., AND KRAEMER, V. *Mater. Res. Bull.*, 20(9) (1985), 1031.
- [63] KIRIK, S., YAKOVLEVA E.G., SHIMANSKII, A., AND KOVALEV, Y. *Acta Crystallogr. C*, 57 (2001), 1367.
- [64] KLASKA, R., AND GEBERT, W. *Z. Krist.*, 159 (1982), 75.
- [65] LANG, S. B. *Sourcebook of Pyroelectricity*. Gordon & Breach Science, 1974.
- [66] LINES, M. E., AND GLASS, A. M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford University Press, 1991.
- [67] LU, P. J., AND STEINHARDT, P. J. *Science*, 315(5815) (2007), 1106.
- [68] MASSA, W. *Kristallstrukturbestimmung*. Vieweg+Teubner Verlag, 2009.
- [69] MAYEROVA, Z., JOHNSSON, M., AND LIDIN, S. *J. Solid State Chem.*, 178(11) (2005), 3471.
- [70] MAYEROVA, Z., JOHNSSON, M., AND LIDIN, S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45 (2006), 5602.
- [71] MILLET, P., BASTIDE, B., PASHCHENKO, V., GNATCHENKO, S., GAPON, V., KSARI, Y., AND STEPANOV, A. *J. Mater. Chem.*, 11(4) (2001), 1152.

- [72] MILLET, P., JOHNSSON, M., PASHCHENKO, V., KSARI, Y., STEPANOV, A., AND MILA, F. *Solid State Ionics*, 141-142 (2001), 559.
- [73] NARANGA, S., PATELAV, N., AND KARTHAB, V. *J. Mol. Struct.*, 327 (1994), 221.
- [74] NEUHOLD, F., KOLITSCH, U., BERNHARDT, H.-J., AND LENGAUER, C. *Mineral. Magazine*, 76(3) (2012), 603.
- [75] OK, K., BHUVANESH, N., AND HALASYAMANI, P. *J. Solid State Chem.*, 161 (2001), 57.
- [76] OK, K. M., AND HALASYAMANI, P. S. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43(41) (2004), 5489.
- [77] ORGEL, L. E. *J. Chem. Soc.* (1959), 3815.
- [78] PATTERSON, A. *Z. Krist.*, (A)90 (1935), 517.
- [79] PATTERSON, A., AND EASTMAN, G. *Phys. Rev.*, 46 (1934), 372.
- [80] PERTLIK, F. *Z. Krist.*, 184 (1988), 191.
- [81] PFITZNER, A., ZABEL, M., AND RAU, F. *Chemical Monthly*, 136 (2005), 1977.
- [82] PFITZNER, A., ZABEL, M., AND RAU, F. *ZAAC*, 631 (2005), 1439.
- [83] PFITZNER A., AND POHLA, P. *ZAAC*, 635(8) (2009), 1157.
- [84] PITZSCHKE, D., CURDA, J., AND JANSEN, M. *Z. Naturforsch. Teil B*, 64(8) (2009), 891.
- [85] POHLA, P. *Dissertation*. 2009.
- [86] PONOMAREV, V., FILIPENKO, O., ATOVMYAN, L., RANNEV, N., IVANOV, S., AND VENEVTSEV, Y. *Phase Transition*, 38 (1992), 127.
- [87] REA, J., ANDERSON, J., AND KOSTINER, E. *Acta Crystallogr*, 33 (1977), 975.
- [88] RIEDEL, E. *Moderne Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter & Co, 2003.
- [89] ROMANENKO, G., AND BORISOV, S. *J. Struct. Chem.*, 41(5) (2000), 888.
- [90] S. N. YANNOPOULOS, A. G. K. A. C. G. N. P. *J. Chem. Phys.*, 118 (2003), 3197.
- [91] SCHWARZ, P., WACHTER, J., AND ZABEL, M. *Europ. J. Inorg. Chem.*, 2008(35) (2008), 5460.

- [92] SEMENOVA, T. F., ROZHDESTVENSKAYA, I. V., FILATOV, S. K., AND VERGASOVA. *Miner. Mag.*, 56(383) (1992), 241.
- [93] SESHADRI, R., AND HILL, N. A. *Chem. Mater.*, 13(9) (2001), 2892.
- [94] SHANNON, R. *Acta Crystallogr.*, A32 (1976), 751.
- [95] SHECHTMAN, D., BLECH, I., GRATIAS, D., AND CAHN, J. *Phys. Rev. Lett.*, 53 (1984), 1951.
- [96] SHELDRICK, G. SHELXS-86, 1986.
- [97] SHELDRICK, G. SHELXL-97, 1997.
- [98] SHELDRICK, G. SHELXS-97, 1997.
- [99] SILLÉN, L. *ZAAC*, 242 (1939), 41.
- [100] SILLÉN, L. *ZAAC*, 246 (1941), 331.
- [101] SILLÉN, L., AND GJOERLING-HUSBERG, A. *ZAAC*, 248 (1941), 121.
- [102] SILLÉN, L., AND MELANDER, L. *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallph. Kristallchem.*, 103 (1941), 420.
- [103] SILLEN, L. G. *Naturwissenschaften*, 30 (1942), 318.
- [104] SPEK, A. *J. Appl. Crystallogr.*, 36 (2003), 7.
- [105] STAHL, R., JUNG, C., LUTZ, H., KOCKELMANN, W., AND H. JACOBS. *ZAAC*, 624 (1998), 1130.
- [106] STRAUMANIS, M., VORA, P., AND KHAN P.A.A. *ZAAC*, 383 (1971), 211.
- [107] SUDARSANAN, K., YOUNG, R., AND WILSON, A. *Acta Crystallogr. B*, 33 (1977), 3136.
- [108] SVENSSON, C. *Acta Crystallogr. B*, 30 (1974), 458.
- [109] TELLER, G., ANTONIO, M., BRADZIL, J., AND GRASSELLI, R. *J. Solid State Chem.*, 64 (1986), 249.
- [110] THUILLIER-CHEVIN, F., MARAINE, P., AND PEREZ, G. *Revue de Chimie Minerale*, 17 (1980), 102.
- [111] TOUGAIT, O., IBERS, J., AND MAR, A. *Acta Crystallogr. C*, 59 (2003), 77.

- [112] VARIAN INC. Varian Resolutions Pro Software, Molecular Spectroscopy Solutions, 2006.
- [113] WANG, L., HUNG, Y.-C., HWU, S.-J., KOO, H.-J., AND WHANGBO, M.-H. *Chemistry of Materials*, 18(5) (2006), 1219.
- [114] WARZYCHA, K. *Dissertation*. 2010.
- [115] WHITAKER, A. *Acta Crystallogr. B*, B34(7) (1978), 2385.
- [116] WICKLEDER, M. S. *Chem. Rev.*, 102(6) (2002), 2011.
- [117] WOOD, C., VAN PEEL, B., AND DWIGHT, A. *Phys. State Sol.*, 54 (1974), 701.
- [118] YAKOVLEVA, E., KIRIK, S., AND KOVALEV, Y. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 47(12) (2002), 1956.