

**SYNTHESE UND  
RÖNTGENOGRAPHISCHE  
CHARAKTERISIERUNG VON  
(GEMISCHTEN)  
ALKALIMETALLTHALLIDEN**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften der  
Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg



vorgelegt von  
**Vanessa Franziska Schwinghammer**

Schönau  
2025



## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine weiteren als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht. Von den in § 25 Abs. 5 vorgesehenen Rechtsfolgen habe ich Kenntnis genommen.

---

Ort, Datum, Unterschrift

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von März 2022 bis Mai 2025 am Institut für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät IV für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter Anleitung von Frau Dr. Stefanie Gärtner.

**Promotionsgesuch:** Mai 2025

**Promotion:** Juli 2025

### Prüfungsausschuss

Vorsitz: Apl. Prof. Dr. Rainer Müller

Erste Gutachterin: Dr. Stefanie Gärtner

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Nikolaus Korber

Dritter Prüfer: Prof. Dr. Oliver Tepner



"Wenn die Fakten nicht mit der Theorie übereinstimmen, ändere die Fakten."  
- Albert Einstein



## Danke an ...

- ...Frau Dr. Stefanie Gärtner für die Bereitstellung des spannenden Themas, die gute Betreuung, Unterstützung und Aufnahme als erste Doktorandin.
- ...Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber für die nette Aufnahme am Arbeitskreis, die Bereitstellung von Laborequipment und anregende Diskussionen und Kommentare im Arbeitskreisseminar.
- ...Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Möglichkeit zur Nutzung von Geräten am Lehrstuhl.
- ...die Deutsche Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung des Thallide-Projekts (GA 2504/1-1).
- ...meinen Kollegen und Freunden Dr. Susanne Tiefenthaler, Dr. Marina Kaas, Dr. Corinna Lorenz-Fuchs, Dr. Josef Baumann, Dr. Franz Schmidt, Paul Braun, Melissa Janesch, Michael Witzmann, Matthias Welz, Kajetan Fellermeier und Jan-Malte Pixius. Ohne Franz wäre ich wahrscheinlich nicht für die Zulassungsarbeit an den AK gekommen und ohne den guten Zuspruch von v.a. Susi hätte ich mich nicht getraut zu bleiben, was alles in dieser Arbeit endet. Aber auch die gemeinsamen Mittagspausen und Unternehmungen haben mir immer wieder Kraft gegeben weiter zu machen.
- ...Florian Meurer, Dr. Michael Bodensteiner und Prof. Dr. phil. nat. Florian Kleemiß (mittlerweile RWTH Aachen) aus der Zentralen Analytik für wertvolle Diskussionen und Anregungen bezüglich Kristallstrukturen, Syntheserouten und Abbildungsmöglichkeiten.
- ...Dr. Florian Wegner und Dr. Franziska Kamm vom Arbeitskreis Prof. Dr. A. Pfitzner für die vielen Pulvermessungen.
- ...Dr. Marc Schlosser für die temperaturabhängigen Pulveraufnahmen und EDX/REM Messungen.
- ...Sabine Stempfhuber und Birgit Hischa von der Zentralen Analytik für das Reservieren und die Instandhaltung der Röntgendiffraktometer, aber auch für die mentale Unterstützung.
- ...die Mitarbeitenden der Glasbläserei, der Feinmechanik und der Elektronik Werkstatt.
- ...unsere Kooperationspartner aus Pilsen Prof Dr. Ján Minár und Dr. Saleem A. Khan für die vielen theoretischen Rechnungen.

- ...Prof. Dr.-Ing. C. Röhr (Uni Freiburg), Prof. Dr. C. Hoch (LMU) und die Mitglieder deren Arbeitskreisen für die schönen gemeinsamen Zeiten auf Tagungen oder Feiern und die vielen guten Anregungen, sowie auch die konstruktive Kritik. Außerdem danke ich Irina Zaytseva für das Cs<sub>2</sub>O.
- ...meine Eltern und meine Schwester Janet für die Unterstützung während meines kompletten Studiums.

Teile dieser und einer vorangegangenen Arbeit wurden bereits auf Tagungen als Posterbeitrag oder auch in einem Vortrag präsentiert bzw. in Fachzeitschriften veröffentlicht.

Publikationen:

- Gärtner S., Schwinghammer V.; **Effects upon substitution in alkali metal thallides: how far can X-ray structure determination of strongly absorbing compounds go?**; *Acta Crystallogr. A* **2021**, *A77*, C1159-C1160. DOI: 10.1107/S0108767321085482.
- Schwinghammer V. F., Tiefenthaler S. M., Gärtner S.; **The Role of Different Alkali Metals in the  $A_{15}Tl_{27}$  Type Structure and the Synthesis and X-ray Structure Analysis of a New Substitutional Variant  $Cs_{14.53}Tl_{28.4}$** ; *Materials* **2021**, *14*(24), 7512. DOI: 10.3390/ma14247512.
- Schwinghammer V. F., Janesch M., Kleemiss F., Gärtner S.; **Single Crystal X-Ray Analyses of Binary and Ternary Compounds  $A_{49}Tl_{108+x}$  ( $A=K, Rb, Cs$ ;  $x=0-1.76$ ) Related to the  $K_{49}Tl_{108}$  Type Structure**; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, *648*, e202200117. DOI: 10.1002/zaac.202200117.
- Schwinghammer V. F., Janesch M., Korber N., Gärtner S.;  **$Na_7RbTl_4$  - A New Ternary Zintl Phase Containing  $[Tl_4]^{8-}$  Tetrahedra**; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, *648*, e202200332. DOI: 10.1002/zaac.202200332.
- Janesch M., Schwinghammer V. F., Shenderovich I. G., Gärtner S.; **Synthesis and characterization of ternary trielides  $Na_7KTr_4$  ( $Tr=In$  or  $Tl$ ) including  $[Tr_4]^{8-}$  Tetrahedra**; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2023**, *649*, e202300112. DOI: 10.1002/zaac.202300112.
- Schwinghammer V. F., Gärtner S.;  **$[Tl_7]^{7-}$  Clusters in Mixed Alkali Metal Thallides  $Cs_{7.29}K_{5.71}Tl_{13}$  and  $Cs_{3.45}K_{3.55}Tl_7$** ; *Inorg. Chem.* **2024**, *63*(43), 20078-20082. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c04034.
- Schwinghammer V. F., Khan S. A., Tiefenthaler S. M., Kovářík T., Minár J., Gärtner S.; **Approaching Hypothetical  $RbTl$  in Experiments and Theory - X-Ray Structure Determination of  $Cs_{1-x}Rb_xTl$  ( $x=0.18, 0.42$ ) and a Solid Solution  $K_{1-x}Rb_xTl$  ( $x\leq 0.69$ )**; *Inorg. Chem.* **2025**, *64*(14), 6879-6887. Preprint: *ChemRxiv* **2025**. DOI: 10.26434/chemrxiv-2025-cwkdk-v2.

Posterbeiträge:

- Schwinghammer V. F., Tiefenthaler S. M., Gärtner S.; **Investigations on Alkali Metal Thallides  $A_{15}Tl_{27}$  and  $ATl$** , 20. Vortragstagung für Anorganische Chemie (Wöhler-Tagung) (29.09.-02.10.2020, online).

- Schwinghammer V. F., Janesch M., Gärtner S.; **Na<sub>7</sub>RbTl<sub>4</sub>: New Ternary Alkali Metal Thallide Including Tl<sub>4</sub><sup>8-</sup> Tetrahedra**, 30. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (14.03.-17.03.2022, online).
- Schwinghammer V. F., Janesch M., Gärtner S.; **The Power of Mixing Alkali Metals: New Ternary Alkali Metal Thallides**, 21. Vortragstagung für Anorganische Chemie (Wöhler-Tagung) (26.09.-28.09.2022, Marburg (DEU)).
- Schwinghammer V. F., Gärtner S.; **Ternary Alkali Metal Thallides ATl (A=Rb and K or Cs)**, 31. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (27.03.-30.03.2023, Frankfurt am Main (DEU)).
- Schwinghammer V. F., Gärtner S.; **Ternary Alkali Metal Thallides ATl (A=K/Rb, Cs/Rb)**, 18<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC) (09.07.-12.07.2023, Prag (CZE)).
- Schwinghammer V.F., Gärtner S.; **Investigations on Compounds Related to the Na<sub>2</sub>K<sub>21</sub>Tl<sub>19</sub> Structure Type**, 32. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (18.03.-21.03.2024, Bayreuth (DEU)).
- Schwinghammer V.F., Gärtner S.; **New Mixed Alkali Metal Thallides K<sub>7-x</sub>A<sub>x</sub>Tl<sub>5</sub> (A=Rb, Cs; 0<x≤2.4) with [Tl<sub>5</sub>]<sup>7-</sup> Clustern**, 22. Vortragstagung für Anorganische Chemie (Wöhler-Tagung) (16.09.-18.09.2024, Garching (DEU)).

Vorträge:

- Schwinghammer V. F., Gärtner, S.; **Ternäre Alkalimetall-Thallide ATl (A=K, Rb, Cs)**, Hirschegg-Seminar Festkörperchemie (08.06.-11.06.2023, Hirschegg (AUT)).
- Schwinghammer V. F., Gärtner S.; **Sequel der gemischten Alkalimetall-Thallide im 1:1 Verhältnis**, Hirschegg-Seminar Festkörperchemie (13.06.-16.06.2024, Hirschegg (AUT))

# Inhaltsverzeichnis

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| <b>I</b>   | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| 1          | Einleitung  | 2         |
| <b>II</b>  | <b>Allgemeiner Teil</b>   | <b>7</b>  |
| 2          | Allgemeiner Teil  | 8         |
| 2.1        | Labortechniken . . . . .  | 8         |
| 2.1.1      | Arbeiten unter Schutzgas . . . . .                                      | 8         |
| 2.1.2      | Wolfram-Inertgas-Schweißen (WIM-Schweißen) . . . . .                    | 9         |
| 2.1.3      | Kondensation von Ammoniak . . . . .                                     | 10        |
| 2.2        | Analytische Methoden . . . . .  | 11        |
| 2.2.1      | Einkristallröntgenstrukturanalyse . . . . .                             | 11        |
| 2.2.2      | Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .                                  | 13        |
| 2.2.3      | DSC-Messungen . . . . .   | 14        |
| 2.2.4      | Rasterelektronenmikroskopie . . . . .                                   | 14        |
| 2.2.5      | DFT Berechnungen . . . . .  | 14        |
| <b>III</b> | <b>Untersuchungen an Gemischten Alkalimetallthallid-Phasen</b>          | <b>17</b> |
| 3          | Alkalimetallthallide im Verhältnis 1:1                                  | 21        |
| 3.1        | Die binären Verbindungen $ATl$ ( $A=Na, K, Rb, Cs$ ) . . . . .          | 22        |
| 3.1.1      | Kristallographische Daten . . . . .                                     | 26        |
| 3.1.2      | Strukturbeschreibung von $CsTl$ . . . . .                               | 27        |
| 3.1.3      | $RbTl$ . . . . .  | 28        |
| 3.1.4      | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak . . . . .                    | 29        |
| 3.2        | $Na-A$ -Mischungen ( $A=K-Cs$ ) . . . . .                               | 31        |
| 3.3        | $A-Rb$ -Mischungen ( $A=K, Cs$ ) . . . . .                              | 33        |
| 3.3.1      | Probenpräparation . . . . .   | 33        |
| 3.3.2      | Kristallographische Daten $K_{1-x}Rb_xTl$ ( $x \leq 0.69$ ) . . . . .   | 40        |
| 3.3.3      | Strukturbeschreibung und -diskussion . . . . .                          | 41        |
| 3.3.4      | REM/EDX Untersuchung an der Probe $K_5RbTl_6$ . . . . .                 | 45        |
| 3.3.5      | Kristallographische Daten $Cs_{1-x}Rb_xTl$ ( $x=0.18, 0.42$ ) . . . . . | 45        |
| 3.3.6      | Strukturbeschreibung $Cs_{1-x}Rb_xTl$ ( $x=0.18, 0.42$ ) . . . . .      | 47        |
| 3.3.7      | REM/EDX Untersuchung an der Probe $Cs_5RbTl_6$ . . . . .                | 51        |
| 3.3.8      | Thermische Untersuchungen an $Cs_{0.6}Rb_{0.4}Tl$ . . . . .             | 52        |
| 3.3.9      | DFT Berechnungen zu den $A-Rb-Tl$ Systemen ( $A=K, Cs$ ) . . . . .      | 55        |
| 3.3.10     | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak . . . . .                    | 59        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.4      | K-Cs-Mischungen . . . . .  | 61         |
| 3.4.1    | Probenpräparation . . . . .  | 61         |
| 3.4.2    | Kristallographische Daten . . . . .  | 64         |
| 3.4.3    | Strukturbeschreibung und -diskussion $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.21}\text{Tl}_{13}$ . . . . .     | 66         |
| 3.4.4    | Strukturbeschreibung und -diskussion $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ . . . . .        | 69         |
| 3.4.5    | Strukturbeschreibung und -diskussion $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$ . . . . .     | 71         |
| 3.4.6    | REM/EDX Messungen . . . . .  | 74         |
| 3.4.7    | Bandstrukturberechnungen . . . . .   | 78         |
| 3.4.8    | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak . . . . .   | 79         |
| 3.5      | Festkörper+Festkörper Mischungen . . . . .   | 81         |
| 3.5.1    | Probenpräparation . . . . .  | 82         |
| 3.5.2    | Die Ansätze $\text{NaTl} + \text{ATl}$ ( $A=\text{K}, \text{Cs}$ ) . . . . .                       | 83         |
| 3.5.3    | Die Ansätze $\text{KTl} + \text{CsTl}$ . . . . .   | 85         |
| 3.6      | Zusammenfassung und Ausblick . . . . .   | 85         |
| <b>4</b> | <b>Untersuchungen am Strukturtyp <math>\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}</math></b>           | <b>87</b>  |
| 4.1      | Probenpräparation . . . . .  | 87         |
| 4.2      | Die Verbindung $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ . . . . .                                  | 89         |
| 4.2.1    | Kristallographische Daten der Neubestimmung von $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ . . . . . | 89         |
| 4.2.2    | Strukturbeschreibung und -diskussion . . . . .   | 90         |
| 4.3      | Die Verbindung $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19.27}$ . . . . .  | 93         |
| 4.3.1    | Kristallographische Daten . . . . .  | 93         |
| 4.3.2    | Strukturbeschreibung und -diskussion . . . . .   | 95         |
| 4.4      | Substitution von Natrium durch Rubidium oder Cäsium . . . . .                                      | 97         |
| 4.5      | REM/EDX-Messungen . . . . .  | 98         |
| 4.6      | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak . . . . .   | 100        |
| 4.7      | Zusammenfassung und Ausblick . . . . .   | 101        |
| <b>5</b> | <b>Alkalimetall-Thallium Verhältnis 7:5</b>  | <b>103</b> |
| 5.1      | Probenpräparation . . . . .  | 103        |
| 5.2      | Röntgenographische Untersuchungen . . . . .  | 107        |
| 5.3      | Strukturbeschreibung und -diskussion . . . . .   | 108        |
| 5.4      | REM/EDX Messungen . . . . .  | 111        |
| 5.5      | Elektronische Situation in $\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$ . . . . .                         | 112        |
| 5.6      | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak . . . . .   | 113        |
| 5.7      | Zusammenfassung und Ausblick . . . . .   | 115        |
| <b>6</b> | <b>Alkalimetall-Thallium Verhältnis <math>\sim 10:7</math></b>                                     | <b>117</b> |
| 6.1      | Probenpräparation . . . . .  | 117        |
| 6.2      | Die Verbindung $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$ . . . . .                         | 118        |
| 6.2.1    | Kristallographische Daten . . . . .  | 119        |
| 6.2.2    | Strukturbeschreibung und -diskussion . . . . .   | 120        |
| 6.3      | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak . . . . .   | 124        |
| 6.4      | Zusammenfassung und Ausblick . . . . .   | 126        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>7 Alkalimetall-Thallium Verhältnis 2:1</b>  | <b>129</b> |
| 7.1 Nachpräparation von $\text{Na}_2\text{Tl}$ . . . . .   | 130        |
| 7.2 Die Verbindungen $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ ( $A=\text{K, Rb}$ ) und ihre Mischkristallreihe . . .  | 133        |
| 7.2.1 Probenpräparation . . . . .  | 133        |
| 7.2.2 Kristallographische Daten . . . . .  | 136        |
| 7.2.3 Strukturbeschreibung und -diskussion der Verbindungen $\text{Na}_7\text{ATl}_4$<br>( $A= \text{K, Rb}$ ) . . . . .                     | 138        |
| 7.2.4 Elektronische Situation in $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ ( $A=\text{K,Rb}$ ) . . . . .   | 144        |
| 7.2.5 Löslichkeitsversuche in flüssigen $\text{NH}_3$ . . . . .  | 145        |
| 7.3 Zusammenfassung und Ausblick . . . . .   | 147        |
| <b>8 Untersuchungen am Strukturtyp <math>\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}</math></b>   | <b>149</b> |
| 8.1 Probenpräparation . . . . .  | 149        |
| 8.2 Kristallographische Daten . . . . .  | 151        |
| 8.3 Strukturbeschreibung und -diskussion von $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$ ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ;<br>$x \geq 0.3$ ) . . . . . | 152        |
| 8.4 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak . . . . .   | 155        |
| 8.5 Zusammenfassung und Ausblick . . . . .   | 156        |
| <b>IV Untersuchungen an (Gemischten) Alkalimetallthallid-<br/>Phasen mit Weiteren Elementen</b>  | <b>157</b> |
| <b>9 Alkalimetalle, Thallium und Sauerstoff</b>  | <b>159</b> |
| 9.1 Kristallographische Daten . . . . .  | 160        |
| 9.2 Strukturbeschreibung und -diskussion . . . . .   | 161        |
| 9.3 Nachpräparation und Ausblick . . . . .   | 166        |
| <b>10 Alkalimetallthallide und Übergangsmetalle</b>  | <b>169</b> |
| 10.1 Probenpräparation . . . . .   | 170        |
| 10.2 Kupfer und Nickel . . . . .   | 172        |
| 10.3 Die Verbindung $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ . . . . .   | 172        |
| 10.3.1 Kristallographische Daten . . . . .   | 172        |
| 10.3.2 Strukturbeschreibung und -diskussion . . . . .  | 174        |
| 10.3.3 Bandstruktur . . . . .  | 179        |
| 10.3.4 Nachpräparation . . . . .   | 179        |
| 10.4 Untersuchung am Strukturtyp $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$ . . . . .  | 180        |
| 10.4.1 Kristallographische Daten . . . . .   | 180        |
| 10.4.2 Strukturbeschreibung und -diskussion . . . . .  | 181        |
| 10.4.3 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak . . . . .  | 185        |
| 10.5 Zusammenfassung und Ausblick . . . . .  | 186        |
| <b>V Zusammenfassung und Ausblick</b>  | <b>189</b> |

## 11 Zusammenfassung und Ausblick 190

|          |   |              |
|----------|---|--------------|
| <b>A</b> | <b>Anhang</b>   | <b>xxvii</b> |
| A.1      | <b>Ergänzungen zu Kapitel 3</b>   | xxvii        |
| A.1.1    | <b><math>A_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}</math> Ansatzauswertung</b>  | xxvii        |
| A.1.2    | Abstandstabelle von $\text{Cs}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Tl}$   | xxviii       |
| A.1.3    | Abstände in $\text{Cs}_{0.82}\text{Rb}_{0.18}\text{Tl}$   | xxix         |
| A.1.4    | Atomkoordinaten für die DFT-Rechnungen des geordneten Systems $\text{K}_{0.542}\text{Rb}_{0.458}\text{Tl}$                                      | xxxi         |
| A.1.5    | Abstände in $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  | xxxiii       |
| A.1.6    | Abstände in $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$   | xxxv         |
| A.1.7    | Abstände in $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$   | xxxvi        |
| A.1.8    | Reflexindizierung im Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus dem Löslichkeitsansatz mit der nominellen Probe $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$ | xxxvii       |
| A.2      | Ergänzungen zu Kapitel 4  | xli          |
| A.2.1    | Abstände in $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  | xli          |
| A.2.2    | Abstände in $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19.27}$  | xlii         |
| A.2.3    | Reflexindizierung im Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus dem Löslichkeitsansatz mit der nominellen Probe $\text{K}_{23}\text{Tl}_{19}$      | xliii        |
| A.3      | Ergänzungen zu Kapitel 5  | xlvi         |
| A.3.1    | Abstände in $\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$ ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}; 0 < x \leq 2.35$ )   | xlvi         |
| A.4      | Ergänzungen zu Kapitel 6  | xlvi         |
| A.4.1    | Abstände in $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$   | xlvi         |
| A.5      | Ergänzungen zu Kapitel 7  | li           |
| A.5.1    | Abstände in $\text{Na}_2\text{Tl}$  | li           |
| A.5.2    | Abstände in $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$  | li           |
| A.5.3    | Abstände in $\text{Na}_7\text{KTl}_4$   | lii          |
| A.6      | Ergänzungen zu Kapitel 8  | liv          |
| A.6.1    | Abstände in $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$ ( $A=\text{K}-\text{Cs}; x \geq 0.3$ )   | liv          |
| A.7      | Ergänzungen zu Kapitel 9  | lvi          |
| A.7.1    | PXRD der $\text{Cs}_2\text{O}$ Probe  | lvi          |
| A.7.2    | Abstände in $\text{Cs}_{11.1}\text{K}_{17.9}\text{Tl}_{31}\text{O}_3$   | lvii         |
| A.8      | Ergänzungen zu Kapitel 10   | lviii        |
| A.8.1    | Koordinationssphären der Thalliumatome in $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$  | lviii        |
| A.8.2    | Abstände in $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$  | lix          |
| A.8.3    | Abstände in $\text{K}_{18-x}\text{A}_x\text{Tl}_{20}\text{Au}_{3-y}$  | lxi          |
| A.9      | Allgemeine Ergänzungen  | lxiii        |
| A.9.1    | Abstände bekannter $[\text{Tl}_4]^{8-}$ Tetraeder   | lxiii        |
| A.9.2    | Abstände bekannter trigonaler Bipyramiden $[\text{Tl}_5]^{7-}$  | lxiii        |
| A.9.3    | Abstände bekannter $[\text{Tl}_6]^{6-}$ Oktaeder  | lxiv         |
| A.9.4    | Abstände bekannter pentagonaler Bipyramiden $[\text{Tl}_7]^{7-}$  | lxiv         |
| A.9.5    | Abstände bekannter $[\text{Tl}_9]^{9-}$ Cluster   | lxv          |
| A.9.6    | Abstände bekannter $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$ und ähnliche Cluster   | lxvi         |

## Abkürzungen und Definitionen

---

|                          |  |
|--------------------------|--|
| <i>Tr</i>                | Triel, Gruppe 13 Element   |
| <i>Tt</i>                | Tetrel, Gruppe 14 Element  |
| <i>Pn</i>                | Pnictogen, Gruppe 15 Element   |
| hcp                      | Hexagonal Close Packed = Hexagonal dichteste Packung                     |
| ccp                      | Cubic Close Packed = Kubisch dichteste Packung                           |
| SCXRD                    | Single Crystal X-ray Diffraction = Einkristallröntgendiffraktion         |
| PXRD                     | Powder X-ray Diffraction = Pulverröntgendiffraktion                      |
| DOS                      | Density of States  |
| EDX                      | Energy Dispersive X-ray Analysis   |
| LCAO                     | Linear Combination of Atomic Orbitals                                    |
| CCD                      | Charge-coupled Device  |
| F(000)                   | Gesamtelektronenzahl der Elementarzelle                                  |
| $F_o$                    | experimenteller Strukturfaktor   |
| $F_c$                    | berechneter Strukturfaktor   |
| GooF                     | Goodness-of-Fit, $\sqrt{\frac{\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_R - N_P}}$ |
| $R_{int}$                | interner R-Wert  |
| $\omega$                 | Gewichtungsfaktor  |
| $R_1$                    | $\frac{\sum   F_o  -  F_c  }{\sum  F_o }$                                |
| $\omega R_2$             | $\sqrt{\frac{\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum \omega F_o^2}}$          |
| $\Delta\rho_{max/min}$   | maximale/minimale Restelektronendichte                                   |
| $\mu$                    | Absorptionskoeffizient   |
| $\rho$                   | Kristalldichte   |
| $\sigma$                 | Standardabweichung   |
| BASF                     | batch scale factor   |
| KoZ                      | Koordinationszahl  |
| eq.                      | äquatorial   |
| ap.                      | apikal   |
| RT                       | Raumtemperatur   |
| TP                       | Temperaturprogramm   |
| FK                       | Festkörper   |
| QG                       | Quarzglas  |
| KoPol                    | Koordinationspolyeder  |
| [2, 2, 2] – <i>crypt</i> | 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan                                     |
| [18] <i>Krone</i> – 6    | 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]hexacosan                |

---



**Teil I**  
**Einleitung**

## 1 Einleitung

Die leichten Alkalimetalle Natrium (abgeleitet vom alchemistischen Wort *natron*) und Kalium (abgeleitet von *Alkali* bzw arabisch: *al kalja*) wurden ursprünglich durch Elektrolyse der Hydroxide von *Sir H. Davy* im Jahre 1807 dargestellt.<sup>[1,2]</sup> Beide Elemente werden heutzutage aus den jeweiligen Chloriden gewonnen, wobei Natrium mittels Elektrolyse und Kalium durch Reduktion mit Natrium dargestellt wird. Ungefähr 50 Jahre nach der Entdeckung von Natrium und Kalium beobachteten *R. W. Bunsen* und *G. R. Kirchhoff* bei der Untersuchung der Rückstände von Mineralwasser unterschiedliche Spektrallinien. Sie konnten anhand dieser zwei neuen Elementen identifizieren und benannten sie Rubidium (lateinisch: *rubidus*=dunkelrot) und Cäsium (lateinisch: *caesius*=himmelblau).<sup>[3]</sup> Es gelang den selbigen Wissenschaftlern jedoch nur Rubidium darzustellen. Die Cäsiumherstellung wurde erstmals von *C. Setterberg* im Jahre 1881 erfolgreich durchgeführt.<sup>[4]</sup> Heutzutage werden Rubidium und Cäsium durch Reduktion der entsprechenden Salze mit Zirkonium oder Calcium dargestellt und zur Aufreinigung im Vakuum mehrmals destilliert.<sup>[5,6]</sup>

Die elementaren Alkalimetalle finden in der heutigen Industrie kaum Anwendung, was auch an der hohen Reaktivität dieser liegt. Sie werden als Legierungsbestandteil, Natriumdampflampen, Kühlmittel oder Atomuhren verwendet.<sup>[7]</sup> Eine weitaus größere Bedeutung spielen die Alkalimetallsalze, die in Form von Kochsalz oder Natron aus keiner Küche wegzudenken sind. Zudem können aus NaCl mittels Chloralkali-Elektrolyse elementares Chlor und Natriumchlorid gewonnen werden.<sup>[8]</sup> Die Kaliumsalze sind z.B. wichtig als Düngemittel und alle Alkalimetallsalze finden ebenfalls eine Anwendung in Feuerwerkskörpern aufgrund ihrer charakteristischen Flammfärbung.<sup>[9]</sup>

Zur selben Zeit als auch Rubidium und Cäsium mittels Spektralanalyse entdeckt wurden, stach bei der Untersuchung von Selenproben, die aus dem Bleikammerschlamm der Schwefelsäureherstellung stammten, eine scharfe grüne Linie ins Auge, die bisher von keinem Element oder keiner Verbindung bekannt war. Diese Spektrallinie war der erste Hinweis auf ein neues Element, das Thallium. Inspiriert von der intensiven Farbe dieser grünen Linie erhielt Thallium seinen Namen (griechisch:  $\theta\alpha\lambda\lambda\omega\sigma$  = grüner Zweig). Ein Jahr später gelang es *Crookes* und *Lamy* unabhängig voneinander das neue Element zu isolieren und einige seiner Verbindungen zu untersuchen.<sup>[10-12]</sup>

Seit seiner Entdeckung wurde Thallium für viele Anwendungen genutzt, wie etwa als Mittel gegen Venenkrankheiten oder Enthaarungsmittel.<sup>[13]</sup> Nachdem in den 1970er Jahren die Toxizität von Thallium und seinen Verbindungen bekannt wurde, beschränkte sich die Anwendung hauptsächlich auf Thalliumsulfat als Nagergift und Insektizid.<sup>[14]</sup> Nach einigen unabsichtlichen oder auch absichtlichen Vergiftungsfällen, die zum Teil tödlich endeten, wurden Thalliumverbindungen von vielen Ländern aus dem Haushalt verbannt. Heutzutage findet Thallium, trotz seiner hohen Toxizität, als medizinisches Werkzeug für beispielsweise die Bildgebung bösartiger Tumore eine Anwendung.<sup>[14]</sup>

Die Alkalimetalle als Gruppe 1 Elemente und Thallium als Gruppe 13 Element gehören zur Stoffklasse der Metalle und somit werden Kombinationen aus diesen Legierungen oder intermetallische Verbindungen genannt. Diese können mithilfe der Packungsdichte, des Radienquotienten, der Valenzelektronenkonzentration (VEC) und der Elektronegativitätsdifferenz kategorisiert werden.<sup>[15]</sup> Verbindungen aus Metallen mit ähnlichen Atomgrößen können den *Frank-Kasper*-Phasen zugeordnet werden, wenn die einzelnen Atome Koordinationspolyeder besitzen, die nur aus Dreiecksflächen bestehen. Die Polyeder mit Koordinationszahlen (KoZ) von 12, 14, 15 oder 16 werden auch als *Frank-Kasper*-Polyeder bezeichnet. Beispiele für solche Phasen sind  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$  und  $\text{Mg}M_2$  ( $M=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ).<sup>[16–22]</sup> Letztere Phasen sind ebenfalls den *Laves*-Phasen zugehörig. Hierbei handelt es sich um Phasen mit der generellen Zusammensetzung  $AB_2$ , die nach *F. Laves* benannt sind. Diese dicht gepackten Strukturen bilden sich bei einem Atomradienverhältnis von  $r_A/r_B=(3/2)^{0.5} \approx 1.225$ , das aber von 1.1 bis 1.7 variieren kann. Die drei Strukturtypen  $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$  und  $\text{MgNi}_2$  sind repräsentativ für die meisten *Laves*-Phasen und enthalten gemeinsame Struktur motive.<sup>[20–22]</sup> Während in  $\text{MgCu}_2$  die  $[\text{Cu}_4]$  Tetraeder nur über eine Eckenverknüpfung ein dreidimensionales Netzwerk bilden, sind die  $[\text{Zn}_4]$  bzw.  $[\text{Ni}_4]$  Tetraeder bereits über Flächen und Ecken miteinander verknüpft. Bei den *Laves*-Phasen handelt es sich überwiegend um Verbindungen ohne Phasenbreite.<sup>[15]</sup> Dies unterscheidet sie von den *Hume-Rothery*-Phasen, die nach *W. Hume-Rothery* benannt sind. Die VEC ist bei diesen die entscheidende Klassifizierungsmethode. Dabei sind die ungefähren Verhältnisse  $21/14=1.5$  ( $\beta$ :  $\text{CuZn}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Al}$ ),  $21/13 \approx 1.615$  ( $\gamma$ :  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ) und  $21/12=1.75$  ( $\epsilon$ :  $\text{CuZn}_3$ ,  $\text{Au}_5\text{Al}_3$ ) für eine Bildung dieser Ausschlag gebend.<sup>[15,23–27]</sup>

$$VEC = \frac{N(\text{Valenzelektronen } A) + N(\text{Valenzelektronen } B)}{N(\text{Atom } A) + N(\text{Atom } B)}$$

Eine weitere Klassifizierung der Intermetalle wird anhand der Elektronegativitätsdifferenz durchgeführt. Durch die Kombination von (Erd-)Alkalimetallen mit den elektro-negativeren p-Block Elementen der Gruppen 14 bis 16 werden polare Intermetalle mit Salzcharakter, sogenannte *Zintl*-Phasen, gebildet. Diese sind nach *E. Zintl* benannt.<sup>[28]</sup> Bei der Reaktion von Natrium und Blei in flüssigem Ammoniak wurde eine grüne Lösung von *A. C. Joannis* im Jahre 1891 beobachtet.<sup>[29]</sup> Mit der Tatsache, dass Alkalimetalle mit Hauptgruppenelementen in flüssigem Ammoniak direkt reagieren können, wurde eine neue Materialklasse von anionischen Hauptgruppenelementclustern in Lösung zugänglich.<sup>[30,31]</sup> In den 1930er Jahren wurden von *E. Zintl* über systematische potentiometrische Titrations die Polyanionen der Hauptgruppenelemente nachgewiesen.<sup>[32,33]</sup> Untersuchungen von *Zintl et al.* an Umsetzungen von Salzen der Elemente der Gruppen 14 bis 17 in Ammoniaklösungen des Natriums lieferten (poly-)anionische Natriumsalze, die überwiegend leicht löslich in Ammoniak sind.<sup>[34]</sup> Im Gegensatz dazu wurde als Reaktionsprodukt von Thalliumsalzen ein dunkler, metallisch glänzender Niederschlag geschildert, welchen sie als Legierung beschrieben.<sup>[34]</sup> 1932 berichteten *Zintl* und *Dullenkopf* von einem dieser Niederschläge als  $\text{NaTl}$ , wobei eine Ladungstrennung in  $[\text{Na}^+][\text{Tl}^-]$  postuliert wurde.<sup>[35]</sup> Die strukturellen Untersuchungen mit Pulverdiffraktometrie zeigten, dass sowohl die Thallium- also auch die Natriumatome in einem

Diamantgitter vorliegen, die gegeneinander verschoben sind.<sup>[35]</sup> Die Beschreibung der Natriumverbindungen der Elemente der Gruppe 14 bis 16 mit einem vollständigen Elektronenübertrag von Natrium auf das elektronegativeres Element bildet die Grundlage für die *Zintl*-Chemie und dem dazugehörigen Konzept, das durch *W. Klemm* und *E. Busmann* erweitert wurde.<sup>[28,36]</sup> In diesem bilden die (Halb-)Metalle der 14. bis 16. Gruppe nach der Umsetzung mit elektropositiveren Elementen, den (Erd-)Alkalimetallen und Lanthanoiden, (Poly-)Anionen aus und verhalten sich gemäß des Pseudoelementprinzips wie Elemente der entsprechenden Valenzelektronenkonfiguration.<sup>[37,38]</sup> Zur Beschreibung der Anzahl an Bindungen, die die (Poly-)Anionen ausbilden und durch die eine mögliche Struktur abgeleitet werden kann, wurde die sogenannte (8-N)-Regel eingeführt, wobei N für die Anzahl der Valenzelektronen des elektronegativeren Elements nach vollständigem Elektronenübertrag steht.<sup>[39]</sup> Dadurch kann die Valenzelektronenkonzentration für eine Verbindung  $A_xB_y$ , wobei B dem elektronegativeren Element entspricht, nach dem *Zintl*-Konzept angepasst werden.<sup>[40,41]</sup>

$$VEC_{Zintl} = \frac{\text{Valenzelektronen } A + \text{Valenzelektronen } B}{\text{Anzahl Atome } B}$$

*Zintl*-Phasen können aus den Elementen mittels Hochtemperatursynthesen oder über die historische Tieftemperaturroute aus den Elementen oder Salzen und Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak gewonnen werden. Ammoniak als polar protisches Lösungsmittel besitzt ähnliche Eigenschaften wie Wasser.<sup>[42,43]</sup> Als Vorteil gegenüber Wasser kann Ammoniak Elektronen und Teilchen mit hoher Ladung stabilisieren.<sup>[33]</sup> Die meisten *Zintl*-Phasen aus Alkalimetallen und Gruppe 14 bis 16 Elementen sind in flüssigem Ammoniak (teilweise) löslich.<sup>[44–46]</sup> Dabei ist das Lösungsmittel nicht nur unbeteiligt, sondern führt in vielen Fällen auch zu Oxidationen der Cluster.<sup>[47]</sup> Für Alkalimetalltrielide ist bisher keine Löslichkeit in Ammoniak bekannt.<sup>[34]</sup> Auch eine Darstellung aus den Salzen und Natrium ist nur für NaTl möglich.<sup>[35]</sup> Aus diesem Grund wurde eine imaginäre Linie zwischen Gruppe 13 und 14 als *Zintl*-Grenze eingeführt.<sup>[28]</sup> Trotz der Lage Thalliums links von der *Zintl*-Grenze wird NaTl gemeinhin immer noch als erste bekannte *Zintl*-Phase beschrieben. Alkalimetallthallide bilden abhängig vom A:Tl Verhältnis ( $A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ) und der Art der Alkalimetalle verschiedenste Thalliumsubstrukturen aus, wobei nicht alle Strukturen aufgrund ihres teils metallischen Charakters durch das *Zintl-Klemm-Busmann*-Konzept verstanden werden können.<sup>[48]</sup> Die Strukturen reichen hierbei von dreidimensionalen Thalliumnetzwerken, wie z.B. im  $K_{49}Tl_{108}$  Strukturtyp, über zweidimensionale Substrukturen in Kombination mit isolierten Cluster, wie im  $A_{15}Tl_{27}$  Strukturtyp ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ), bis zu isolierten Clustern.<sup>[49–51]</sup> Hierbei ist ein klarer Trend erkennbar. Bei Alkalimetall-ärmeren Verbindungen werden die zwei- bzw. dreidimensionalen Thalliumstrukturen ausgebildet und ab einer Valenzelektronenkonzentration  $VEC < 2.3$  bzw.  $VEC_{Zintl} > 3.6$  liegen isolierte Cluster als Strukturelement vor (vgl. Abbildung 1).<sup>[48]</sup>

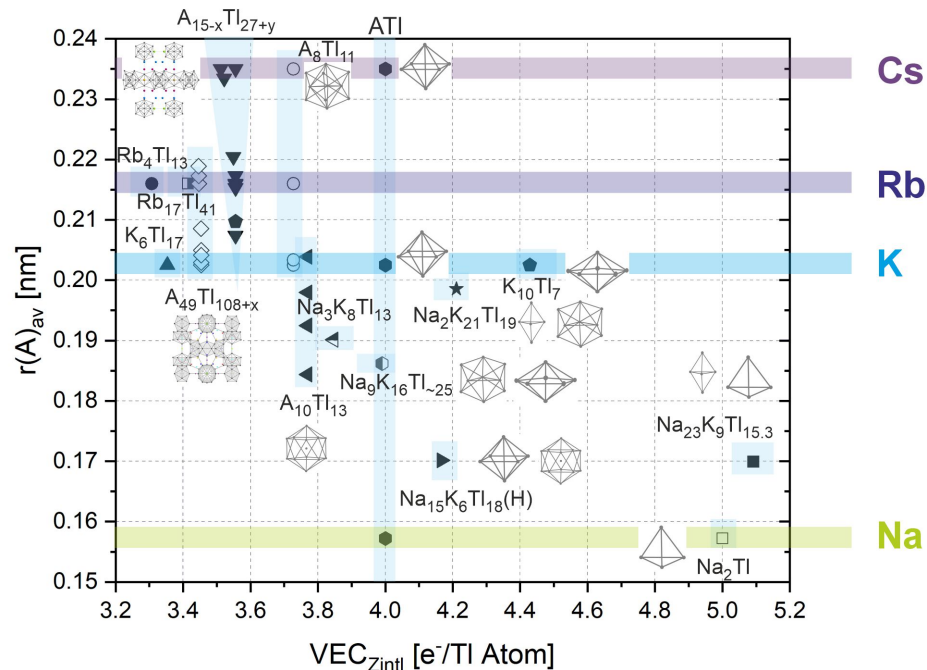


Abbildung 1: Auftragung aus der Literatur bekannter Alkalimetallothallide mit Natrium bis Cäsium im Ausschnitt bis  $VEC_{Zintl}=5.2$ . x-Achse:  $VEC_{Zintl}$ , y-Achse: gemittelter Atomradius der Alkalimetalle.<sup>[48,52]</sup>

Die Anzahl an bekannter Verbindungen nimmt mit steigendem Alkalimetallanteil ab (vgl. Abbildung 1). Dort sind ab einem Anteil der Alkalimetalle von mehr als 50% in  $A_xTl_y$  nur noch binäre und ternäre Verbindungen mit Natrium und Kalium zu finden. Dazu gehören  $K_{10}Tl_7$ ,  $Na_2K_{21}Tl_{19}$ ,  $Na_{15}K_6Tl_{18}(H)$ ,  $Na_2Tl$  und  $Na_{23}K_9Tl_{15.3}$ .<sup>[53–57]</sup> Für die schwereren Alkalimetalle sind in diesem Bereich keine Verbindungen bekannt. Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Alkalimetallothallide mit mindestens 50% Alkalimetallanteil. Dabei wurden die bereits existierenden Verbindungen als Startpunkte verwendet, um Natrium bzw. Kalium durch Rubidium und Cäsium (teilweise) zu substituieren. Dadurch konnte zusätzlich der Einfluss der verschiedenen Alkalimetalle auf die Kristallstrukturen analysiert werden. Des Weiteren wurde versucht die bekannten Lücken, wie das fehlende  $RbTl$  zu füllen (vgl. Kapitel 3) oder zumindest über ternäre Ansätze anzunähern.



## Teil II

### Allgemeiner Teil

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Labortechniken

#### 2.1.1 Arbeiten unter Schutzgas

Zur Handhabung von Elementen und Substanzen mit hoher Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit, wie Alkalimetallen und auch der Alkalimetall-Thalliden, ist das Arbeiten unter Schutzgas erforderlich, was mit Hilfe eines Handschuhkastens und der Schlenktechnik erfolgt.

Die Lagerung und Präparation von Ansätzen von Festkörpern und Lösungsversuchen aber auch die Analysenvorbereitung wird in einem Handschuhkasten (Labmaster MB 130 G, *Fa. MBraun*, Garching), der mit Argon 4.8 (Reinheit 99.9998%, *Fa. Linde*) betrieben wird, vorgenommen.

Mit der Schlenktechnik können Reaktionsgefäße über Abgriffe an eine Schutzgasanlage (schematische Skizze siehe Abbildung 2) angeschlossen werden. Zur Entfernung von Wasser an der Glasoberfläche werden die Reaktionsgefäße zuerst am dynamischen Vakuum ausgeheizt. Um danach eine Schutzgasatmosphäre herzustellen, wird dreimal abwechselnd evakuiert und mit Schutzgas gespült.

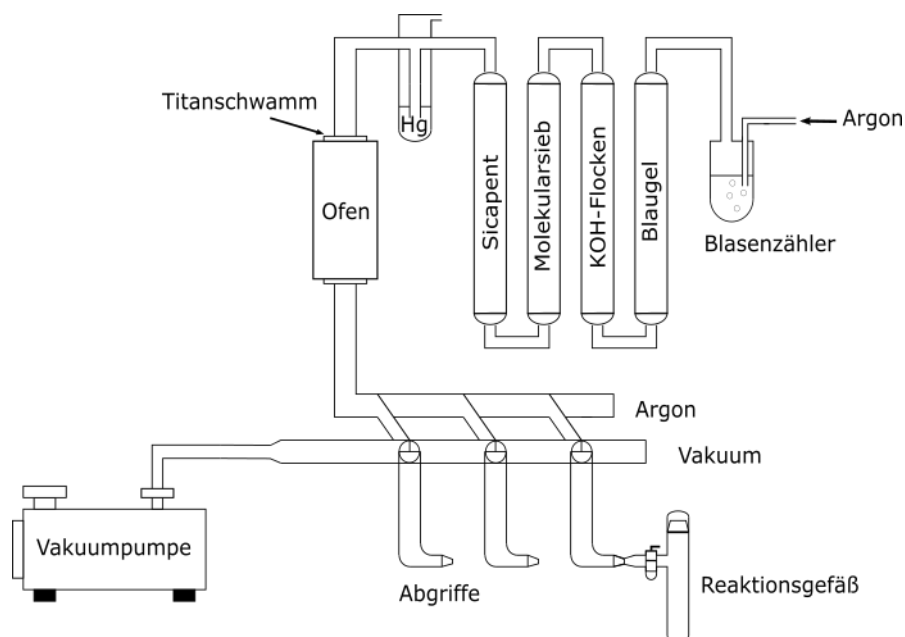


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Schutzgasanlage.

Die verwendeten Schutzgasanlagen bestehen aus zwei Strecken, einer Argon- und einer Vakuumstrecke, welche über Hähne steuerbar sind. Das Argon 4.6 (Reinheit 99.9996%, *Fa. Linde*) wird zur Reinigung und Trocknung durch mehrere Säulen geleitet, die mit Blaugel (*VWR International*), KOH-Flocken (*VWR International*), einem Molekular-

sieb ( $3 \text{ \AA}$ , Korngröße  $2 \text{ mm}$ , *Riedel-de-Haën*) und Sicapent (Phosphorpentoxid auf Trägermaterial mit Feuchtigkeitsindikator, *VWR International*) befüllt sind. Im letzten Schritt durchläuft das Argon einen Ofen mit Titanschwammgranulatfüllung bei  $973\text{--}1023 \text{ K}$  (je nach Alter des Titanschwamms), damit die letzten Spuren an Fremdgasen entfernt werden. Der Druck in der Anlage wird mit einem Quecksilbersteigrohr im Falle von Argonfluss und mit einem Manometer im Falle von Vakuum kontrolliert.

### 2.1.2 Wolfram-Inertgas-Schweißen (WIM-Schweißen)

Für die Hochtemperatur-Festkörpersynthesen werden Tantalampullen (*Fa. Tantec GmbH; Fa. WHS Sondermetalle e.K.*) verwendet, da diese auch bei hohen Temperaturen noch inert gegenüber den Alkalimetallen sind.<sup>[58]</sup> Die Ampullen bestehen aus zwei aus einem Tantalblech gestanzten Deckeln und einem Rohrabchnitt, welcher  $30$  oder  $60 \text{ mm}$  lang ist. Um aus den Einzelteilen eine Ampulle machen zu können, welche auch gasdicht verschlossen ist, wird eine spezielle Schweißanlage benötigt (Schmelzpunkt  $\text{Ta} = 3273 \text{ K}$ <sup>[59]</sup>) und verwendet, welche an die von *Pöttgen, Gulden* und *Simon* entwickelte Lichtbogenapparatur angelehnt ist.<sup>[60]</sup> Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3 zu sehen.

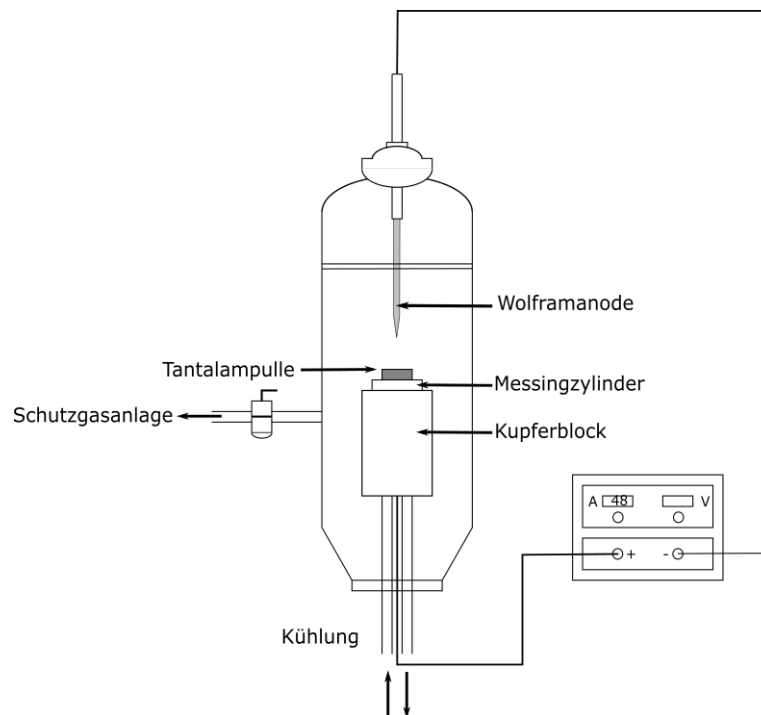


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Tantalschweißanlage.

In einem Handschuhkasten wird die Tantalampulle mit den Edukten bestückt und vorläufig mit einem Deckel verschlossen. Die Ampulle wird im Argongegenstrom in die an

eine Schutzgasanlage angeschlossene Schweißanlage eingesetzt, welche daraufhin drei Mal evakuiert und mit Argon gespült wird, um eine geeignete Schutzgasatmosphäre herzustellen. Die Fixierung der Ampulle erfolgt in einem Messingzylinder, der sich in einem Kupferblock mit Wasserkühlung befindet. Die Kühlung ist für die Verhinderung einer frühzeitigen Reaktion der Edukte nötig. Mit Hilfe eines Schweißgleichrichter (Fronius TransTig 1700 GIF) mit Fußpedal und einer Hochfrequenzzündung bei einer Spannung von ca. 80 V und einer Stromstärke von 48 A wird ein Argonplasma-Lichtbogen zwischen dem Ampullenrand (Anode) und der angespitzten Wolframelektrode (Kathode, *PLANSEE*, WT20, 2.00 mm x 150 mm) erzeugt. Dieser erzeugt genug Hitze, um das Tantal lokal zu schmelzen. Dadurch kann die Ampulle mit einer Schweißnaht versiegelt werden. Da Tantal mit Sauerstoff ab ca. 573 K zu Tantal(V)-oxid  $Ta_2O_5$  oxidiert wird, wird die Ampulle zum Schutz noch entweder in Quarzglas unter Argonatmosphäre eingeschmolzen oder in einen Quarzglasschlenk unter Vakuum verschlossen.<sup>[59]</sup>

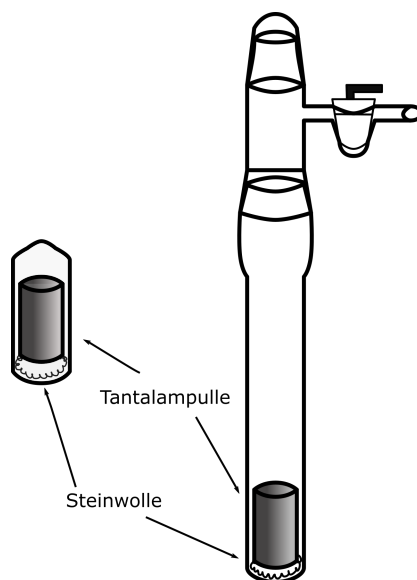


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Tantalampullen in den verschiedenen Quarzglasschutzampullen.

### 2.1.3 Kondensation von Ammoniak

Zur Verwendung von wasserfreiem, flüssigen Ammoniak wird eine spezielle Anlage verwendet. Hierzu wird zuerst gasförmiges Ammoniak (Reinheit 99.98%, Fa. *Linde*) in eine evakuierte, mittels Ethanol/Trockeneis-Bad (ca. 200 K) gekühlte und mit Natrium bestückte Kühlfalle geleitet, wo das Gas aufgrund des Siedepunktes von 240 K anfängt zu kondensieren (siehe Abbildung 5).<sup>[42]</sup> Dabei wird der Druck in der Kühlfalle stets über ein Quecksilbersteigrohr überwacht. Das Natrium löst sich im Ammoniak und generiert somit solvatisierte Elektronen, welche für die charakteristische dunkelblaue

Färbung verantwortlich sind.<sup>[30]</sup>

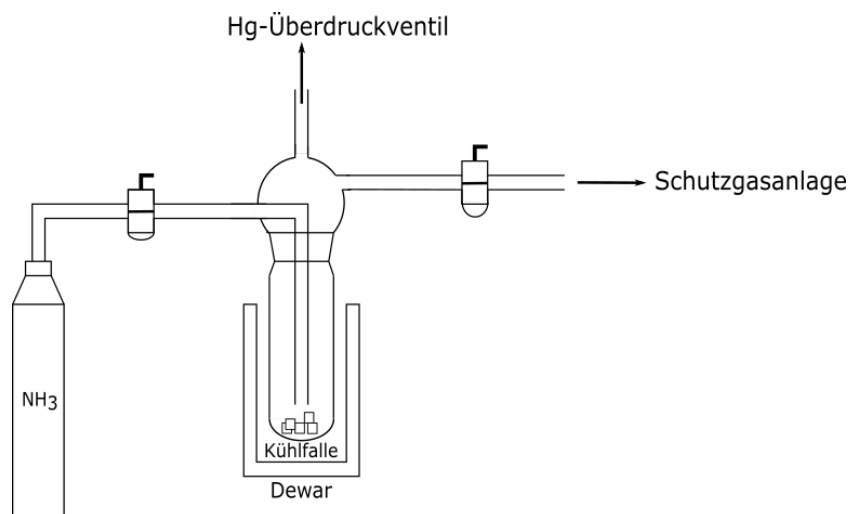


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Ammoniakanlage

Das flüssige Ammoniak wird so für mindestens drei Tage über Natrium gelagert, bevor es in die Reaktionsgefäße an der Schutzgasanlage kondensiert wird.

In den meisten Experimenten wurde der Ammoniak nach einigen Tagen bis Monaten wieder abgedampft, sodass der getrocknete Rückstand mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht werden konnte.

## 2.2 Analytische Methoden

### 2.2.1 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Die Hauptcharakterisierungsmethoden stellen in dieser Arbeit die röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen und Pulverproben dar. Aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Alkalimetall-Thallide fand die Präparation im Handschuhkasten statt.

Hierfür wurde Mineralöl (Mineral Oil (heavy), Fa. *Sigma-Aldrich*) zwischen zwei und zehn Stunden im Vakuum getrocknet und entgast. In dieses wurde etwas der Probe gegeben und mit einer Glasplatte abgedeckt, sodass das Gefäß aus der Schutzatmosphäre transportiert werden konnte. Die Proben waren in dem Öl zwischen zwei Stunden und einem Tag stabil. Unter einem Stereomikroskop (Stemi 2000-C, Fa. *Carl Zeiss Microscopy Ltd.*) wurden geeignete Kristalle ausgewählt, mit *MiTeGen Microloops* (50  $\mu\text{m}$  - 100  $\mu\text{m}$ ) aus dem Öl herausgeholt und in eines der beiden Diffraktometer unter einem Stickstoffstrom bei 123 K montiert.

Je nach Empfindlichkeit der Kristalle wurde der Transportweg in/über flüssigem Stickstoff vorgenommen oder aber auch in wenigen Fällen die Kristallsuche von Anfang an unter Stickstoffstrom und -kühlung durchgeführt. Für letzteres wurde ein Teil der Probe in ein Schlenkgefäß überführt, welches an eine Schutzgasanlage montiert werden konnte.

Von dort aus konnten Kristalle zügig im Argonstrom in vorgekühltes Perfluorether-Öl (Galden® LS 230, Fa. *Solvay Solexis*) transferiert werden. Die Suchapparatur ist an die von *Kottke* und *Stalke* veröffentlichten Aufbau angelehnt (siehe Abbildung 6).<sup>[61]</sup>

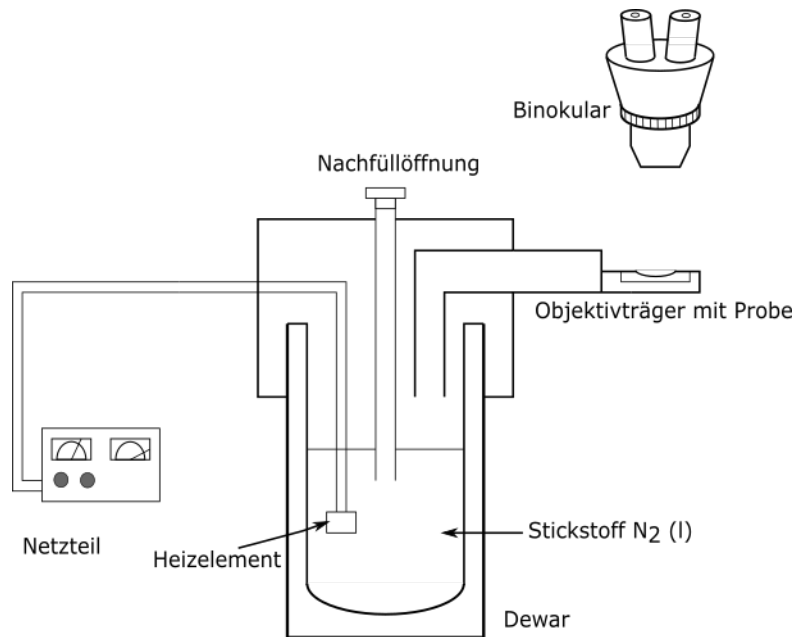


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Apparatur zur Einkristallsuche unter Stickstoffstrom und -kühlung.

Die Apparatur besteht aus einem Dewar, in dem sich der flüssige Stickstoff befindet, und einem Aufsatz, an dem ein Glühdraht als Heizelement und ein Glasrohr mit Objektträgerplatz zum Gasaustritt befestigt sind. Die Temperatur und Durchflussrate kann über einen Stromregler eingestellt werden. Die Überführung der ausgewählten Kristalle zum Diffraktometer fand bei der Tieftemperatursuche ebenfalls in/über flüssigem Stickstoff statt, damit die Schutzhülle aus Öl um den Kristall gefroren blieb.

Aufgrund der überwiegend schweren Elemente, vor allem aber Thallium, wurden alle Messungen mit Molybdän- oder Silberstrahlung durchgeführt. Die verwendeten Diffraktometer mit deren technischen Details sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Gerätedaten der verwendeten Diffraktometer.

| Gerätename  | Hersteller         | Röntgenquelle | Strahlung       | Detektor       |
|-------------|--------------------|---------------|-----------------|----------------|
| SuperNova E | Agilent            | Sealed-tube   | Mo-K $\alpha$ , | 135 mm Atlas   |
|             | Technologies       | Mikrofokus    | Ag-K $\alpha$   | S2 CCD         |
| Synergy-DW  | Rigaku             | Rotieranode   | Cu-K $\alpha$ , | HyPix-Arc 150° |
|             | Oxford diffraction |               | Mo-K $\alpha$   |                |

Die am Diffraktometer gesammelten Daten wurden in der Software *CrysAlis<sup>Pro</sup>* Version 171.43.105a prozessiert und eine Datenreduktion mit anschließender sphärischer oder flächenbezogener Absorptionskorrektur mit dem Gauss-Algorithmus angestellt.<sup>[62]</sup>

Danach wurde in dem Grafikprogramm *Olex<sup>2</sup>-1.5*<sup>[63,64]</sup> die Struktur mit Hilfe von *ShelXT* oder *ShelXS* gelöst und mit *ShelXL* und *olex2.refine* verfeinert.<sup>[65-68]</sup>

Die Abbildungen zu den Verbindungen wurden mit Hilfe des Programms *Diamond 4* angefertigt, wobei alle Atome als Ellipsoide mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% dargestellt sind.<sup>[69]</sup>

### 2.2.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die Analyse der Produktzusammensetzung mittels Röntgendiffraktometrie an Pulvern wurden aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit die Proben in Glaskapillaren (Fa. *WJM-Glas Müller GmbH*) präpariert. Für die Raumtemperaturmessungen wurden Spezialglaskapillaren mit einem Außendurchmesser von 0.2 oder 0.3 mm und für die temperaturabhängigen Pulvermessungen Quarzglaskapillaren mit einem Außendurchmesser von 0.3 mm verwendet.

Die Produkte der Festkörperreaktionen wurden in einem Achatmörser mit einem Pistill zerrieben, in die Kapillaren gefüllt und mit Fett luftdicht abgedichtet. Sobald die präparierten Proben aus dem Handschukasten geschleust wurden, wurden diese mit Hilfe einer schwachen Flamme, wie beispielsweise von einer Kerze, abgeschmolzen und mit Picein versiegelt.

Die Proben wurden an einem *STOE Stadi P* der Firma *STOE& Cie GmbH* gemessen. Dieses Diffraktometer hat eine Kupfer und eine Molybdän sealed-tube Feinfokus Anode und ist auf jeder Seite mit einem Zweikreis-Gonimeter, einem *Dectris Mythen 1 K* Detektor und einem Germanium Monochromator ausgestattet. Es wären also Messungen mit zwei unterschiedlichen Wellenlängen möglich, jedoch lieferte nur Molybdän-Strahlung bei den Alkalimetall-Thalliden auswertbare Diffraktogramme.

Die Auswertung dieser erfolgte mit den Programmen *WinXPOW* (Version 3.10, Fa. *STOE& Cie GmbH*)<sup>[70]</sup> und *JANA2006*<sup>[71]</sup>. Dazu wurden die gemessenen Daten mit den in der *Pearson Crystal Databank* oder in der *Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC)* hinterlegten Verbindungen bzw. zusätzlich mit den aus Einkristallmessungen gewonnenen Daten verglichen.

### 2.2.3 DSC-Messungen

Für die dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) Messungen einer Probe in Kapitel 3 wurden ebenfalls ca. 15 mg der Probe in einen *TA Instruments Tzero* Aluminiumtiegel eingefüllt. Die Analyse wurde mit einem *TA Instruments Q200*-Analysegerät unter einem Stickstoffstrom durchgeführt (Probenspülstrom: N<sub>2</sub> mit 40 mL/min). Es wurden zwei Aufheiz-/Abkühlzykel von 293.15 K bis 593.15 K mit einer Heiz-/Abkühlrate von 10 K/min durchgeführt. Die Pulverprobe wurde durch Vorkalziniieren bei 593.15 K im DSC-Modus homogenisiert, um den Basisliniendrift zu minimieren und thermische Artefakte zu reduzieren. Die Messungen und Datenverarbeitung wurden von *Tomáš Kovářík* (New Technologies Research Center, University of West Bohemia, 301000 Pilsen, Czech-Republic).

### 2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Für luftempfindliche Proben wurde eine elektrisch zu öffnende und schließende Transportbox mit den Aluminiumprobenträgern, welche mit einem Klebestreifen bestückt waren, in den Handschuhkasten geschleust. Dort konnten Kristallite ausgewählt und auf dem Klebestreifen platziert werden. Die Transportbox mit Proben wurde in das Rasterelektronenmikroskop *EVO MA15* (Fa. *Carl Zeiss Microscopy Ltd.*) mit einer LaB6-Kathode überführt. Die Messungen wurden von *Dr. Marc Schlosser* (Arbeitskreis *Prof. Dr. A. Pfitzner*) unter der Verwendung der Software *SmartSEM* (Version 6.05) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt. Das energiedisperive Röntgenspektrometer (EDX) *QUANTAX 200 - Z30 Xflash630* (Fa. *Bruker*) war mit dem REM gekoppelt und wurde mit der Software *Bruker Esprit 2.1.2* verwendet.

### 2.2.5 DFT Berechnungen

Theoretische Bandstrukturberechnungen wurden an hypothetischen Verbindungen mit vollbesetzten Alkalimetallpositionen durchgeführt. Hierzu wurde das Programm *FPLO21* verwendet.<sup>[72–75]</sup> Dieses Programm basiert auf dem *Full Potential Local Orbital Approach*, wobei die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen mittels *linear combination of local orbitals* (LCLO) erfolgt. Ein Vorteil von *FPLO* ist die Möglichkeit von vollrelativistischen Berechnungen, bei denen die Spin-Bahn-Kopplung mit betrachtet wird. Dies ist für die Alkalimetall-Thallide besonders wichtig.<sup>[76]</sup> Als Funktional wurde die *Generalized Gradient Approximation* von *Perdew, Burke und Ernzerhof* (GGA-PBE) verwendet.<sup>[77]</sup> Zur Berechnung der Zustandsdichte (DOS) und der Bandstruktur war ein modulares Raster für den reziproken Raum von 216 k-Punkten ausreichend. Als Konvergenzkriterium wurde eine Änderung der Gesamtenergie ( $\Delta E_{\text{tot}} \leq 10^{-6}$  Hartree) angewendet. Zur Visualisierung der Bandstruktur wurde das Programm *xfbp*, das in *FPLO21* implementiert ist, verwendet und die DOS wurde mit Hilfe des Programms *Origin2022* (Version 9.9.0.225) dargestellt.<sup>[72–75,78]</sup>

Für die ternäre Annäherung an RbTl (Kapitel 3) wurden von den Kooperationspartnern *Dr. Saleem A. Khan* und *Prof. Dr. Ján Minár* vom New Technologies Research Center der University of West Bohemia in Pilsen (CZE) unterschiedliche quantenmechanische

Berechnungen mit verschiedenen Methoden durchgeführt.<sup>[79]</sup> Für die Bandstrukturberechnungen wurden zwei verschiedene Ansätze verwendet, zum einen die Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) Green-Funktions-Methode, die im SPRKKR-Code implementiert ist,<sup>[80,81]</sup> und zum anderen die projektoraugmentierte Wellenmethode (PAW) im Vienna Ab-Initio-Simulationspaket (VASP).<sup>[82–84]</sup> In beiden Fällen basieren die Berechnungen auf der *Generalized Gradient Approximation* von *Perdew, Burke und Ernzerhof* (GGA-PBE). Für den Effekt der mischbesetzten Atompositionen wurde zum einen *Coherent Potential Approximation* (CPA) im SPRKKR verwendet.<sup>[81,85]</sup> Zum anderen wurde in VASP eine Supercelle konstruiert, in der auf zufällige Weise Kaliumatome durch Rubidiumatome ersetzt wurden. Die dazugehörigen Atomkoordinaten können im Anhang eingesehen werden.



**Teil III**  
**Untersuchungen an Gemischten**  
**Alkalimetallthallid-Phasen**



## Verwendete Chemikalien

| Element/Verbindung           | Reinheit  | Bezugsquelle           |
|------------------------------|---|------------------------|
| Natrium Na                   | ≥ 98%,<br>Aufreinigung durch Seigern  | Merck / Sigma-Aldrich  |
| Kalium K                     | ≥ 98%,<br>Aufreinigung durch Seigern  | Merck / Sigma-Aldrich  |
| Rubidium Rb                  | Darstellung nach Hackspill, <sup>[6]</sup><br>Aufreinigung durch Destillation |                        |
| Cäsium Cs                    | Darstellung nach Hackspill, <sup>[6]</sup><br>Aufreinigung durch Destillation |                        |
| Thallium Tl                  | 99.99%  | ABCR                   |
| Gold Au                      | 99.999%   | ABCR                   |
| Nickel Ni                    | ≥ 99.5%   | Alfo Aesar             |
| Kupfer Cu                    | 99.95%  | Merck Chemicals GmbH   |
| Cäsiumoxid Cs <sub>2</sub> O | Hauptphase Cs <sub>2</sub> O<br>(s. Pulverdiffraktogramm<br>Anhang)           | AK Prof. C. Hoch (LMU) |
| Calcium                      | 99%   | Sigma-Aldrich          |
| Rubidiumchlorid              | 99%   | ABCR                   |
| Cäsiumchlorid                | ≥ 99%   | Sigma-Aldrich          |
| Argon                        | 4.8/4.6   | Linde AG               |
| Ammoniak                     | 99.98%  | Linde AG               |



### 3 Alkalimetallthallide im Verhältnis 1:1

1932 berichtete *E. Zintl* über die binäre Phase NaTl als erstes Beispiel für eine Verbindung mit formal negativ geladenem Thallium, den sogenannten Thalliden.<sup>[35,86]</sup> Der formale Elektronentransfer vom weniger elektronegativen Metall Natrium auf das elektronegativere Thallium führt zu einer diamantartigen Thallium-Substruktur, die im Sinne des von *W. Klemm* eingeführten Pseudoelementkonzeptes interpretiert wurde.<sup>[35,87]</sup> Obwohl links von der von *F. Laves* eingeführten so genannten *Zintl*-Grenze zwischen Gruppe 13 und Gruppe 14 gelegen, wird das lehrbuchbekannte NaTl immer noch als erste *Zintl*-Phase bezeichnet und setzte damit einen Meilenstein für die Chemie der *Zintl*-Verbindungen im Allgemeinen.<sup>[28]</sup> NaTl kann mittels klassischer Hochtemperatur-Festkörpersynthese aus den Elementen hergestellt werden und im zugehörigen binären Phasendiagramm ist eine Phasenbreite angegeben.<sup>[88,89]</sup> Darüber hinaus hat *E. Zintl* selbst NaTl auch über eine Tieftemperatursynthese hergestellt, indem er Thallium(I)-iodid mit Natrium in flüssigem Ammoniak reduzierte.<sup>[35,90,91]</sup> Während die schwereren Homologe der Alkalimetalle Kalium und Cäsium durch Hochtemperatursynthesen hergestellt werden können, wurde für diese schwereren Alkalimetalle noch nicht über den Niedertemperatursynthese berichtet. Interessanterweise enthalten KTI und CsTI keine analogen NaTI-Verbindungen mit dreidimensionalen Thalliumnetzwerken, sondern elektronenpräzise  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Oktaeder in den Kristallstrukturen.<sup>[92,93]</sup> Werden für diese Cluster die Wade-Regeln angewandt, so lässt sich ein Mangel an Elektronen im Vergleich zu einem oktaedrischen *closo*-Cluster feststellen, was eine achtfache negative Ladung für die  $[\text{Tl}_6]$ -Einheit bedeuten würde.<sup>[94–96]</sup> In KTI und CsTI werden die (2n) Skelettelektronen von  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  von *Corbett et al.* als hypoelektronisch eingestuft.<sup>[53]</sup> Genauere Betrachtungen der elektronischen Situation in den Verbindungen mit anionischen Thalliumclustern durch die Gruppe um *M. Jansen* zeigten, dass ein Zusammenspiel des Jahn-Teller Effekts und der Spin-Bahn-Kopplung die Thalliumcluster stabilisieren. Durch diese relativistischen Effekte ist eine geringere Anzahl an Elektronen ausreichend, was eine Beschreibung der Cluster mit Hilfe der Wade-Mingos Regeln nicht valide macht.<sup>[76]</sup> Dies wirkt sich auf die Form der Cluster aus, da sie deutlich von einer idealen oktaedrischen Form abweicht. Die beobachtete Stauchung ergibt sich durch eine Jahn-Teller-Verzerrung.<sup>[92,93]</sup> Die binären KTI- und CsTI-Verbindungen kristallisieren in unterschiedlichen orthorhombischen Raumgruppen (KTI: *Cmce*; CsTI: *Fddd*), aber beide enthalten immer noch  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Cluster als anionische Einheit. Der Hauptunterschied in den Kristallstrukturen dieser beiden Verbindungen kann an der ersten Koordinationssphäre einer der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen festgemacht werden.<sup>[48,92,93]</sup> Dieser Unterschied lässt vermuten, dass sich Kalium und Cäsium nicht gegenseitig in den jeweiligen Strukturtypen austauschen lassen und unterstreicht die Bedeutung der verschiedenen Alkalimetalle bei der Strukturbildung. Dies wurde bereits von *Corbett et al.* für die Thallide mit einer Mischung aus Natrium und einem der höheren Homologen bewiesen, die eine große Vielfalt an neuer Materialien hervorbrachte.<sup>[48]</sup> Im Gegensatz dazu ist über das Mischen von schwereren Alkalimetallen wie Kalium und Cäsium sehr wenig bekannt. Was die Thallide mit einem

Alkalimetallthallium-Verhältnis von 1:1 betrifft, so ist das Fehlen von RbTl bei Normalbedingungen bemerkenswert, zumal die benachbarten binären Verbindungen LiTl, NaTl, KTl und CsTl schon lange bekannt sind.<sup>[35,90–93,97]</sup> Für RbTl wurde bisher nur eine Hochdruckphase mit NaTl-Struktur erwähnt.<sup>[98]</sup> Das binäre Phasendiagramm des Rb-Tl-Systems enthält RbTl<sub>3</sub> ( $\approx$ Rb<sub>4</sub>Tl<sub>13</sub>), RbTl<sub>2</sub> ( $\approx$ Rb<sub>15</sub>Tl<sub>27</sub>) und Rb<sub>4</sub>Tl<sub>6</sub> ( $\approx$ Rb<sub>8</sub>Tl<sub>11</sub>) aber keine äquimolare Verbindung.<sup>[51,88,99,100]</sup> Später wurde von einer weiteren binären Verbindung Rb<sub>49</sub>Tl<sub>109.67</sub> berichtet, die nicht im Phasendiagramm vorhanden ist.<sup>[101]</sup> Das Phasendiagramm für das binäre System Cs-Tl zeigt ebenfalls keine äquimolare Verbindung, aber *Corbett et al.* berichteten bereits 1996 über CsTl.<sup>[93,102]</sup> Dieses Beispiel zeigt, dass das Fehlen einer binären Verbindung in einem Phasendiagramm nicht im Widerspruch zu ihrer Existenz steht. In diesem Kapitel werden sowohl die bekannten binären Verbindungen ATl ( $A=\text{Na, K, Cs}$ ) inklusive der Versuche zur Darstellung von RbTl betrachtet. Aber auch die Systeme Na-A-Tl ( $A=\text{K-Cs}$ ), A-Rb-Tl ( $A=\text{K, Cs}$ ) und K-Cs-Tl und die dazugehörigen Ergebnisse werden beschrieben. Die Ergebnisse zu den letzten drei Systemen (K-Rb-Tl, Cs-Rb-Tl und Cs-K-Tl) wurden in der Zeitschrift *Inorganic Chemistry* veröffentlicht.<sup>[79,103]</sup>

### 3.1 Die binären Verbindungen ATl ( $A=\text{Na, K, Rb, Cs}$ )

Wie bereits erwähnt sind die binären Verbindungen NaTl, KTl und CsTl schon seit langem bekannt, weshalb diese erst einmal nachpräpariert wurden, sodass mittels erneuter röntgenographischen Untersuchung bei 123 K eine bessere Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der Alkalimetallmischungen geschaffen wird. Hierfür wurden die Elemente Thallium und Natrium, Kalium oder Cäsium im stöchiometrischen Verhältnis wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben in Tantalampullen mit den in Tabelle ?? gegebenen Einwaagen präpariert.

Für die Darstellung von KTl und CsTl wurden zusätzlich Untersuchungen angestellt, die den Einfluss der Größe der Tantalampulle bei gleicher Ansatzgröße und Temperaturprogramm (TP1 in Tabelle 5) vergleichen. Die kleine Ampulle hatte eine Höhe von 60 mm und einen Durchmesser von 8 mm und die mittlere und die große hatten einen Durchmesser von 16 mm und unterscheiden sich nur in der Höhe (30 bzw. 60 mm). Zusätzlich wurden größere Mengen an ATl ( $A=\text{Na, K, Cs}$ ) hergestellt (siehe Temperaturprogramme in Tabelle 3 und Nummer 2 in Tabelle 5), um damit aus zwei binären Festkörpern mittels Tempern eine ternäre Verbindung herzustellen. Im Folgenden werden diese Ansätze als 2+2=3 (binär+binär=ternär) Versuche nach einer Publikation aus der Arbeitsgruppe um *S. Kauzlarich* bezeichnet.<sup>[104]</sup>

Da RbTl bei Normaldruck bislang unbekannt ist, wurden dazu ebenfalls unterschiedliche Versuche unternommen. Dabei wurden Variationen des Reaktionsgefäßes (Quarzglas vs. Tantal), der stöchiometrischen Zusammensetzung und des Temperaturprogrammes vorgenommen.

Tabelle 2: Einwaagen der binären Ansätze ATl ( $A=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) mit den verwendeten Temperaturprogrammen (TP).

| Nomineller Ansatz                        | Element/FK | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|--|------------|----------|------------------|
| NaTl (Tabelle 3)                         | Thallium   | 0.8434   | 4.1266           |
|  | Natrium    | 0.0949   | 4.1266           |
| KTl (klein, TP1 Tabelle 5)               | Thallium   | 0.8140   | 3.9828           |
|  | Kalium     | 0.1557   | 3.9828           |
| KTl (mittel, TP1 Tabelle 5)              | Thallium   | 0.8098   | 3.9622           |
|  | Kalium     | 0.1549   | 3.9622           |
| KTl (groß, TP1 Tabelle 5)                | Thallium   | 0.8290   | 4.0562           |
|  | Kalium     | 0.1586   | 4.0562           |
| KTl (TP2 Tabelle 5)                      | Thallium   | 3.0479   | 14.9129          |
|  | Kalium     | 0.5831   | 14.9129          |
| CsTl (klein, TP1 Tabelle 5)              | Thallium   | 0.7120   | 3.4837           |
|  | Cäsium     | 0.4630   | 3.4837           |
| CsTl (mittel, TP1 Tabelle 5)             | Thallium   | 0.7787   | 3.8101           |
|  | Cäsium     | 0.1295   | 5.6330           |
| CsTl (groß, TP1 Tabelle 5)               | Thallium   | 0.7767   | 3.8003           |
|  | Cäsium     | 0.5051   | 3.8003           |
| CsTl (TP2 Tabelle 5)                     | Thallium   | 3.0132   | 14.7431          |
|  | Cäsium     | 1.9594   | 14.7431          |
| RbTl (QG, TP2 Tabelle 4)                 | Thallium   | 0.4847   | 2.3716           |
|  | Rubidium   | 0.2027   | 2.717            |
| Rb <sub>1,1</sub> Tl (QG, TP2 Tabelle 4) | Thallium   | 0.5400   | 2.6421           |
|  | Rubidium   | 0.2484   | 2.9064           |
| Rb <sub>1,1</sub> Tl (TP1 Tabelle 4)     | Thallium   | 0.7928   | 3.879            |
|  | Rubidium   | 0.3647   | 4.267            |

Tabelle 3: Temperaturprogramm für die Darstellung von NaTl.

|    |         |       |      |       |                              |    |
|----|---------|-------|------|-------|------------------------------|----|
|    | 100 K/h |       | 48 h |       | abschrecken H <sub>2</sub> O |    |
| RT | →       | 723 K | →    | 723 K | →                            | RT |

Tabelle 4: Temperaturprogramme für die versuchte Darstellung von RbTl.

| Temperaturprogramm 1 |         |       |   |                              |   |      |
|----------------------|---------|-------|---|------------------------------|---|------|
|                      | 100 K/h | 48 h  |   | abschrecken H <sub>2</sub> O |   |      |
| RT                   | →       | 773 K | → | 773 K                        | → | 77 K |
| Temperaturprogramm 2 |         |       |   |                              |   |      |
|                      | 100 K/h | 5 d   |   | abschrecken H <sub>2</sub> O |   |      |
| RT                   | →       | 623 K | → | 623 K                        | → | 77 K |

Die Untersuchung der Probe mit der stöchiometrischen Zusammensetzung NaTl mittels PXRD lässt erkennen, dass ein phasenreines Produkt erhalten wurde (siehe Abbildung 7).

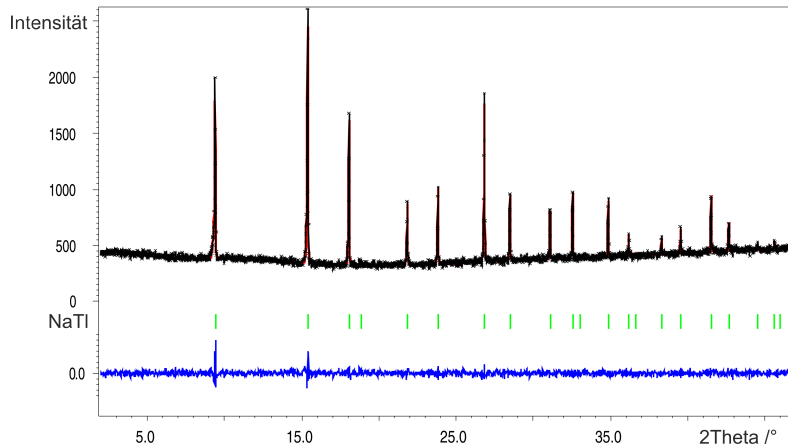


Abbildung 7: Gemessenes Pulverdiffraktogramm des nominellen Ansatzes NaTl (schwarz). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Difraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. GOF=0.94,  $R_p=3.60$ ,  $R_{wp}=4.65$ , Auftragung x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

Tabelle 5: Temperaturprogramme für die Darstellung von KTI und CsTI.

| Temperaturprogramm 1 |         |       |      |       |                    |    |
|----------------------|---------|-------|------|-------|--------------------|----|
|                      | 100 K/h |       | 48 h |       | 5 K/h              |    |
| RT                   | →       | 773 K | →    | 773 K | →                  | RT |
| Temperaturprogramm 2 |         |       |      |       |                    |    |
|                      | 100 K/h |       | 92 h |       | abschrecken $H_2O$ |    |
| RT                   | →       | 773 K | →    | 773 K | →                  | RT |

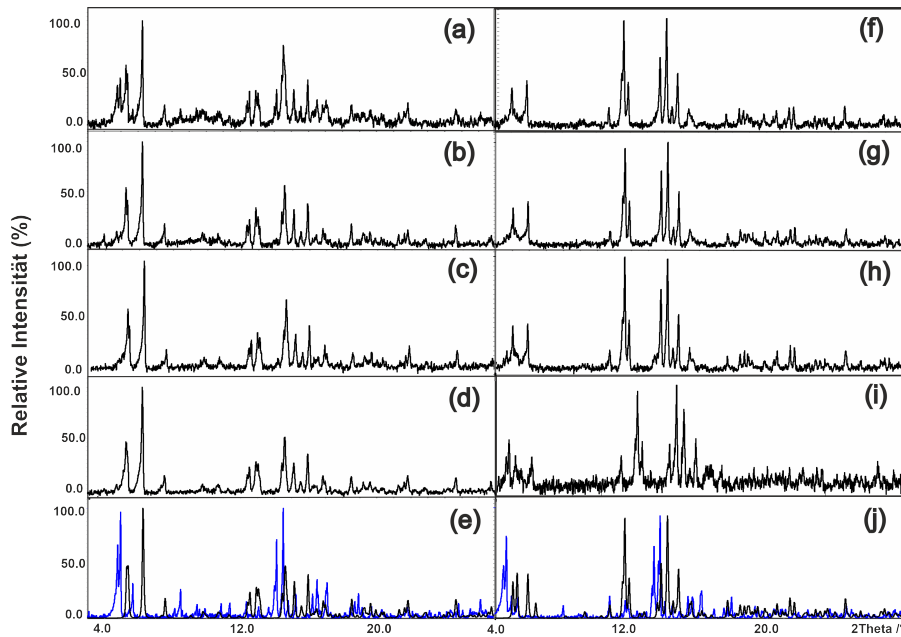


Abbildung 8: Gemessene Pulverdiffraktogramme der nominellen Ansätze KTI und CsTI, die jeweils in einer 60x16 mm ((a)/(f)), 30x16 mm ((b)/(g)) und 60x8 mm ((c)/(h)) Tantalampulle mit TP1 aus Tabelle 5 bzw. in einer 6 cm Tantalampulle als größere Menge (ca. 3 g) und TP2 ((d)/(i)) präpariert wurden. Zusätzlich dazu sind die generierten Diffraktogramme von  $AgTl_{11}^{[100]}$  (blau) und ATl (schwarz) in (e) für  $A=K^{[92]}$  und (j) für  $A=Cs^{[93]}$  abgebildet. x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %.

Die KTI Proben zeigen nach der Reaktion im Ofen keine Anzeichen für unreaktiertes Alkalimetall, während bei allen CsTI Ansätzen ein goldener Film an dem kristallinen Produkt erkennbar war. Die Pulverdiffraktogramme in Abbildung 8 zeigen, dass vor allem bei der Verwendung der großen Tantalampulle (a) und Temperaturprogramm 1 (Tabelle 5) im Falle der Herstellung von KTI und bei der Verwendung der kleinen Ampulle (h) mit dem gleichen Temperaturprogramm im Falle der CsTI-Herstellung

mehr von dem Nebenprodukt  $A_8Tl_{11}$  entstanden ist. Auch in der ca. 3 g Probe an CsTl (i) (TP 2 Tabelle 5) ist  $Cs_8Tl_{11}$  im Pulverdiffraktogramm deutlicher erkennbar. Ansonsten ist kaum ein Unterschied zwischen den Produkten aus den verschiedenen Ampullengrößen und den Temperaturprogrammen erkennbar.

### 3.1.1 Kristallographische Daten

Im Nachfolgenden können die kristallographischen Daten der Neubestimmungen bei 123 K der binären Verbindungen mit Natrium, Kalium und Cäsium eingesehen werden. Aus der Messung von NaTl konnten sowohl die kubische, als auch die tetragonale Phase gelöst werden, da sich der Kristall innerhalb der ca. vier Stunden Messzeit langsam umgewandelt hat.

Tabelle 6: Kristallographische Daten der Neubestimmungen bei 123 K der binären Verbindungen ATl ( $A=Na, K, Cs$ ).

| Kristallographische Daten                |                         |                         |                         |                         |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|  | NaTl                    | NaTl                    | KTl                     | CsTl                    |
| Summenformel                             | NaTl                    | NaTl                    | KTl                     | CsTl                    |
| Molare Masse /(g/mol)                    | 227.36                  | 220.35                  | 243.482                 | 337.28                  |
| Kristallsystem                           | kubisch                 | tetragonal              | orthorhombisch          |                         |
| Raumgruppe                               | $Fd-3m$                 | $I4_1/amd$              | $Cmce$                  | $Fddd$                  |
| Zellparameter /Å                         | $a=7.4242(2)$           | $a=5.2488(2)$           | $a=15.2382(4)$          | $a=9.1733(5)$           |
|  | $b=a$                   | $b=a$                   | $b=14.9476(4)$          | $b=15.0522(7)$          |
|  | $c=a$                   | $c=7.4156(5)$           | $c=8.0763(2)$           | $c=31.8527(11)$         |
| Volumen /Å <sup>3</sup>                  | 409.21(3)               | 204.30(2)               | 1839.58(8)              | 4398.2(3)               |
| Z  | 8                       | 4                       | 24                      | 48                      |
| $\rho_{calc}$ /(g/cm <sup>3</sup> )      | 7.381                   | 7.164                   | 5.275                   | 6.112                   |
| $\mu$ /(mm <sup>-1</sup> )               | 42.537                  | 42.565                  | 53.706                  | 53.564                  |
| F(000)                                   | 736.0                   | 355.0                   | 2355.6                  | 6528.0                  |
| Kristallgröße /mm <sup>3</sup>           | 0.07x0.06x0.04          | 0.07x0.06x0.04          | 0.09x0.05x0.02          | 0.123x0.104x0.077       |
| Gerät                                    | SuperNova               | SuperNova               | SynergyDW               | SuperNova               |
| Strahlung, $\lambda$ /Å                  | Ag-K $\alpha$ , 0.56087 | Ag-K $\alpha$ , 0.56087 | Mo-K $\alpha$ , 0.71073 | Mo-K $\alpha$ , 0.71073 |
| Temperatur /K                            | 123                     |                         |                         |                         |
| Absorptionskorrektur                     | Gauss                   |                         |                         |                         |
| 2 $\theta$ -Bereich /°                   | 7.502-60.9              | 7.506-60.948            | 5.34-77.14              | 8.246-71.03             |
| Messbereich                              | $-13 \leq h \leq 8$     | $-9 \leq h \leq 8$      | $-26 \leq h \leq 22$    | $-14 \leq h \leq 13$    |
|  | $-12 \leq k \leq 13$    | $-8 \leq k \leq 9$      | $-21 \leq k \leq 26$    | $-24 \leq k \leq 14$    |
|  | $-13 \leq l \leq 13$    | $-8 \leq l \leq 13$     | $-14 \leq l \leq 13$    | $-41 \leq l \leq 52$    |
| Reflexe alle/unabh.                      | 1091/84                 | 1089/189                | 19253/2675              | 6633/2391               |
| Data/Restr./Param.                       | 84/0/3                  | 189/0/5                 | 2675/0/32               | 2392/0/30               |
| GOOF                                     | 1.226                   | 1.110                   | 1.018                   | 1.073                   |
| $R_{int}$                                | 0.0339                  | 0.0315                  | 0.0550                  | 0.0430                  |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]         | 0.0306, 0.0662          | 0.0289, 0.0627          | 0.0410, 0.0927          | 0.0466, 0.1116          |
| $R_1, wR_2$ [alle Daten]                 | 0.0329, 0.0673          | 0.0338, 0.0655          | 0.0490, 0.0950          | 0.0641, 0.1229          |
| $\Delta\rho_{max,min}$ /eÅ <sup>-3</sup> | 2.86/-4.33              | 3.53/-4.72              | 5.13/-3.15              | 4.37/-4.57              |
| Vollständigkeit                          | 100%                    | 100%                    | 99.3%                   | 99.5%                   |

### 3.1.2 Strukturbeschreibung von CsTl

CsTl kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Fddd$  und enthält  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Oktaeder als Thalliumsubstruktur.<sup>[93]</sup> Diese sind aus zwei symmetrisch unterschiedlichen Thalliumpositionen Tl1 (Wyckoff 16*f*) und Tl2 (Wyckoff 32*h*) aufgebaut. Die Thalliumeinheiten sind in hexagonalen Schichten mit einer ADD'D'' Stapelfolge angeordnet, was einer  $\gamma$ -Plutonium Packung entspricht (siehe Abbildung 24).

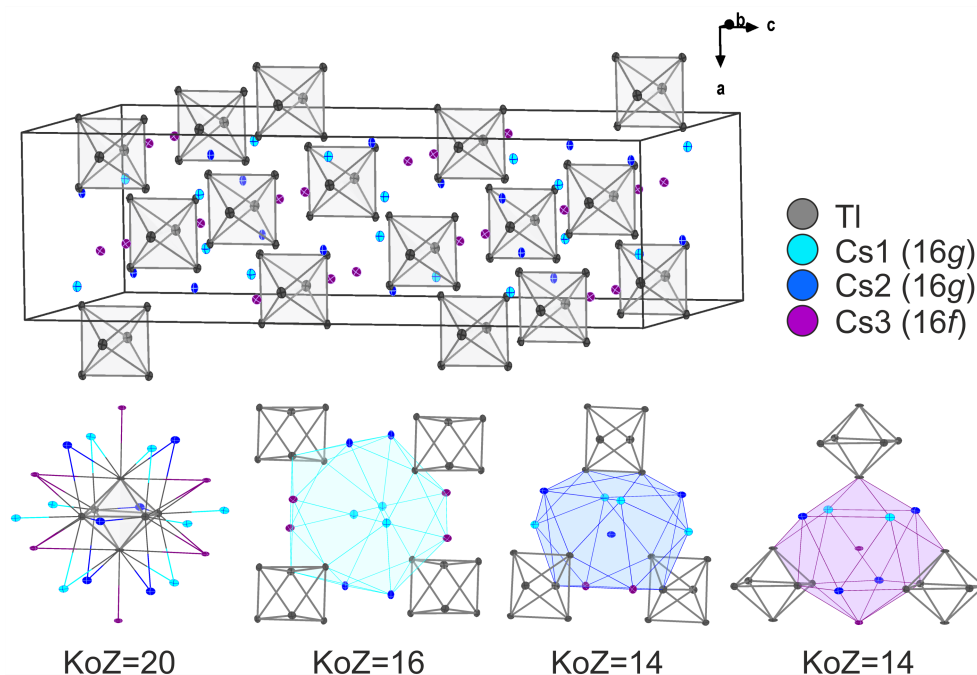


Abbildung 9: Elementarzelle, erste Koordinationspolyeder des  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Oktaeders und der drei kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in CsTl.

Die Thalliumeinheiten sind durch Alkalimetalle, aufgeteilt in drei kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen, voneinander isoliert (vgl. Abbildung 9). In der Koordinationssphäre der Oktaeder befinden sich 20 Alkalimetalle im Abstand bis  $4.6 \text{ \AA}$ , welche sich in flächenüberkappende ( $4 \times \mu_3$ ), kantenüberkappende ( $10 \times \mu_2$ ) und endständig koordinierend ( $6 \times \text{exo}$ ) unterteilen lassen.

Die drei kristallographischen Alkalimetallpositionen unterscheiden sich zum einen in der Koordinationszahl, welche zwischen 14 und 16 variiert, und der Anzahl der Thalliumeinheiten. Die Alkalimetallposition A1 (Wyckoff 16*g*) hat vier Oktaeder in der nächsten Umgebung, während die von A2 (Wyckoff 16*g*) und A3 (Wyckoff 16*f*) jeweils drei Thalliumcluster enthält.

### 3.1.3 RbTl

Erste Versuche zur Synthese von binärem RbTl wurden bereits von *S. Tiefenthaler* über die historische Tieftemperaturroute nach *E. Zintl* in wasserfreiem flüssigen Ammoniak durchgeführt. Dabei wurden es Rubidium und Thallium(I)-Salze in einem 2:1 Verhältnis (Rb : Tl(I)X (X=Br, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>)) bei niedriger Temperatur umgesetzt, was ein bekannter Herstellungsweg für NaTl ist.<sup>[35]</sup> Die Variation des Anions von Tl(I)X (X=Cl, Br, I) zu schwach koordinierenden Anionen wie [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> oder [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> wurde ebenfalls bereits von *S. Tiefenthaler* für die Herstellung von NaTl und RbTl getestet.<sup>[79,105]</sup> All diese Ansätze führten zu elementarem Thallium und einem Rubidiums Salz, das mit Br<sup>-</sup> oder eines der schwach koordinierenden Anion gebildet wurde. Der Niedrigtemperaturweg scheint daher auf NaTl beschränkt zu sein.

Als Alternative dazu ergaben Hochtemperatur-Festkörperreaktionen aus den Elementen in verschiedenen Alkalimetall-Thallium-Verhältnissen und anschließendes Abschrecken in flüssigem Stickstoff auf 77 K stets ein Gemisch aus Rb<sub>8</sub>Tl<sub>11</sub>, Rb<sub>15</sub>Tl<sub>27</sub> (vgl. Abbildung 10) und im Fall der Tantalansätze auch elementares Rubidium.<sup>[51,99,100,105]</sup> In den Ansätzen, die in Quarzglas (QG) präpariert wurden, entstanden zusätzlich zum grau metallischen Produkt dunkelrote bis schwarze Ringe entlang der Glaswand. Diese Ringe zeigten bei mehrmaliger Untersuchung mit Röntgenstrahlung keinerlei Reflexe, was auf ein amorphes Produkt hindeutet. Diese Ergebnisse legen nahe, dass binäres RbTl im Experiment nicht zugänglich ist.

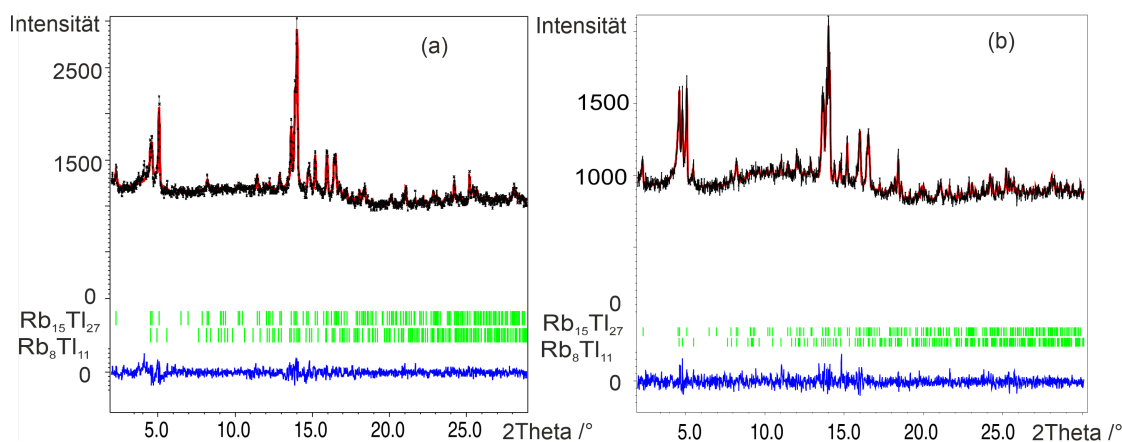


Abbildung 10: Gemessene Pulverdiffraktogramme des Produkts der nominellen Ansätze RbTl (links) und Rb<sub>1,1</sub>Tl (rechts) (schwarz), die in Quarzglas präpariert wurden. Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. RbTl: GOF=0.93,  $R_p$ =2.10,  $R_{wp}$ =2.77, Rb<sub>1,1</sub>Tl: GOF=0.86,  $R_p$ =2.12,  $R_{wp}$ =2.81, x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

### 3.1.4 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak

Es wurden mit den Produkten der Ansätze K<sub>8</sub>Tl und CsTl Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Diese wurden wie in Kapitel 2.1.3 präpariert und die Beobachtungen können in Tabelle 7 eingesehen werden.

Tabelle 7: Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak in den Systemen K-Rb-Tl und Cs-Rb-Tl.

| Verwendete Probe  | 1. Beobachtung        | Zeit zw. 1.-<br>2. Beobachtung | 2. Beobachtung                    | 3. Beobachtung/<br>Analyse                  |
|-------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---|
| K <sub>8</sub> Tl | leicht blaue Färbung  | 1 Tag                          | dunkelblaue Färbung               | PXRD<br>(K <sub>8</sub> Tl <sub>11</sub> )  |
| K <sub>8</sub> Tl | leicht blaue Färbung  | 7 Tage                         | farblos,<br>Bodensatz             | PXRD<br>(Thallium)                          |
| CsTl              | farblos,<br>Bodensatz | 5 Monate                       | schwarzer Streifen<br>an Glaswand | Vergrößerung<br>der Streifen                |
| CsTl              | dunkelblaue Färbung   | 7 Tage                         | dunkelblaue Färbung               | PXRD<br>(Cs <sub>8</sub> Tl <sub>11</sub> ) |

Während die Löslichkeitsversuche mit K<sub>8</sub>Tl eine dunkelblaue Färbung aufweisen, zeigt nur einer der CsTl Versuche diese Färbung. Dies kann mit dem Vorhandensein von unreaktiertem Cäsium aus der Festkörperdarstellung begründet werden. Die beiden K<sub>8</sub>Tl Versuche zeigten, dass nach einem Tag Lagerdauer bei 233 K als Hauptprodukt K<sub>8</sub>Tl<sub>11</sub> als Bodensatz zurück geblieben ist (Abbildung 11 (b)) und nach sieben Tagen eine vollständige Oxidation zum elementaren Thallium abgelaufen ist (Abbildung 11 (c)). Trotz des grauen und weißen Rückstandes sind im Pulverdiffraktogramm keine Reflexe für eine andere Phase, wie z.B. ein Kaliumamid sichtbar. Die wenigen Reflexe in Abbildung 11 (b), die nicht zu K<sub>8</sub>Tl<sub>11</sub> zugeordnet werden können, keine Gemeinsamkeiten mit den Reflexprofilen bekannter K<sub>x</sub>Tl<sub>y</sub> Phasen. Das Pulverdiffraktogramm des Rückstandes aus dem CsTl Versuch zeigt einen hohen Untergrund und einige Reflexe, die zum größten Teil Cs<sub>8</sub>Tl<sub>11</sub> zugeordnet werden können (Abbildung 11 (a)). Die übrigen Reflexe passen weder auf eine bekannte Cs<sub>x</sub>Tl<sub>y</sub> noch auf bekannte Cäsiumamid Phasen.

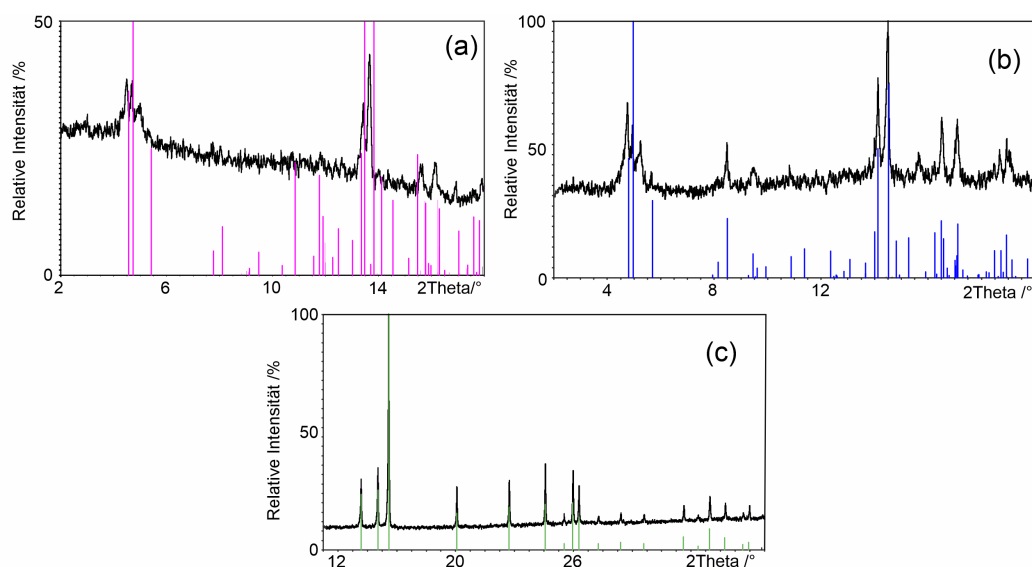


Abbildung 11: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) von den Rückständen der Löslichkeitsversuche nach dem Abdampfen von CsTl (a) nach sieben Tagen, KTl (b) nach einem Tag und KTl (c) nach sieben Tagen und die aus dem cif berechneten Reflexe von  $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}$  ((a), pink),  $\text{K}_8\text{Tl}_{11}$ <sup>[99]</sup> ((b), blau) und elementarem Thallium<sup>[106]</sup> ((c), grün). x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %.

Der Löslichkeitsversuch von CsTl mit einer geplanten Lagerungsdauer von sechs Monaten zeigte nach fünf Monaten einen schwarzen Streifen am Glasrand auf der Höhe des Flüssigkeitsspiegel (vgl. Abbildung 12). Dies deutet auf eine mögliche Kristallisation eines Solvatproduktes hin.



Abbildung 12: Schlenkgefäß mit dem Löslichkeitsversuch des Festkörpers mit der nominalen Zusammensetzung CsTl aus der großen Ampulle mit schwarzen Streifen an der Glaswand über dem Flüssigkeitsspiegel nach ca. einem Jahr Lagerung bei 233 K.

### 3.2 Na-A-Mischungen (A=K-Cs)

*Corbett. et. al.* fingen bereits an bei den Untersuchungen an den Alkalimetallthalliden die Alkalimetalle zu mischen. Dabei gab es Ergebnisse in der Nähe des 1:1 Verhältnisses von Alkalimetall zu Thallium, wie z.B.  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ ,  $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{25.25}$ ,  $\text{NaK}_9\text{Tl}_{13}$ ,  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Tl}_{13}$  und die  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Tl}_{13}$  Phasen (A=K, Rb, Cs).<sup>[54,107-109]</sup> Da dies alles Verbindungen mit geringerem Natriumanteil sind, wurden zuerst Ansätze mit überwiegend Natrium und einem kleinen Teil der schwereren Homologen wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben präpariert (vgl. Tabelle 8). Die Tantalampullen wurden auf 773 K für 48 h erhitzt und danach im Wasserbad abgeschreckt.

Tabelle 8: Einwaagen der ternären Ansätze  $\text{Na}_{1-x}\text{A}_x\text{Tl}$  (A=K, Rb, Cs).

| Nomineller Ansatz          | Element/FK | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|----------------------------|------------|----------|------------------|
| $\text{Na}_3\text{KTl}_4$  | Thallium   | 0.7479   | 3.6594           |
|                            | Natrium    | 0.0631   | 2.7447           |
|                            | Kalium     | 0.0358   | 0.9156           |
| $\text{Na}_3\text{RbTl}_4$ | Thallium   | 0.7906   | 3.8683           |
|                            | Natrium    | 0.0667   | 2.9013           |
|                            | Rubidium   | 0.0827   | 0.9676           |
| $\text{Na}_3\text{CsTl}_4$ | Thallium   | 0.8060   | 3.9436           |
|                            | Natrium    | 0.0680   | 2.9578           |
|                            | Cäsium     | 0.1310   | 0.9857           |

Alle drei Proben wiesen in den PXRD Analysen des Schmelzkuchens NaTl auf (vgl. Abbildung 13).<sup>[35]</sup> Während in den Natrium-Rubidium bzw. Natrium-Cäsium Mischungen zusätzlich noch  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Tl}_{13}$  (A=Rb, Cs) gebildet wurde, finden sich im Falle des nominellen Ansatzes  $\text{Na}_3\text{KTl}_4$  zusätzlich  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Tl}_{13}$  und  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Tl}_{18}(\text{H})$ .<sup>[55,109]</sup> Die ternären (quaternäre) Verbindungen sind bereits von *Corbett et. al.* bekannt. Diese Ergebnisse deuten daraufhin, dass sich im 1:1 Verhältnis von Alkalimetall zu Thallium keine ternäre Verbindung mit einem hohen Natriumanteil bildet. Aber weitere Versuche zu einem späteren Zeitpunkt mit unterschiedlichen Verhältnissen sollten besseren Aufschluss darüber geben.

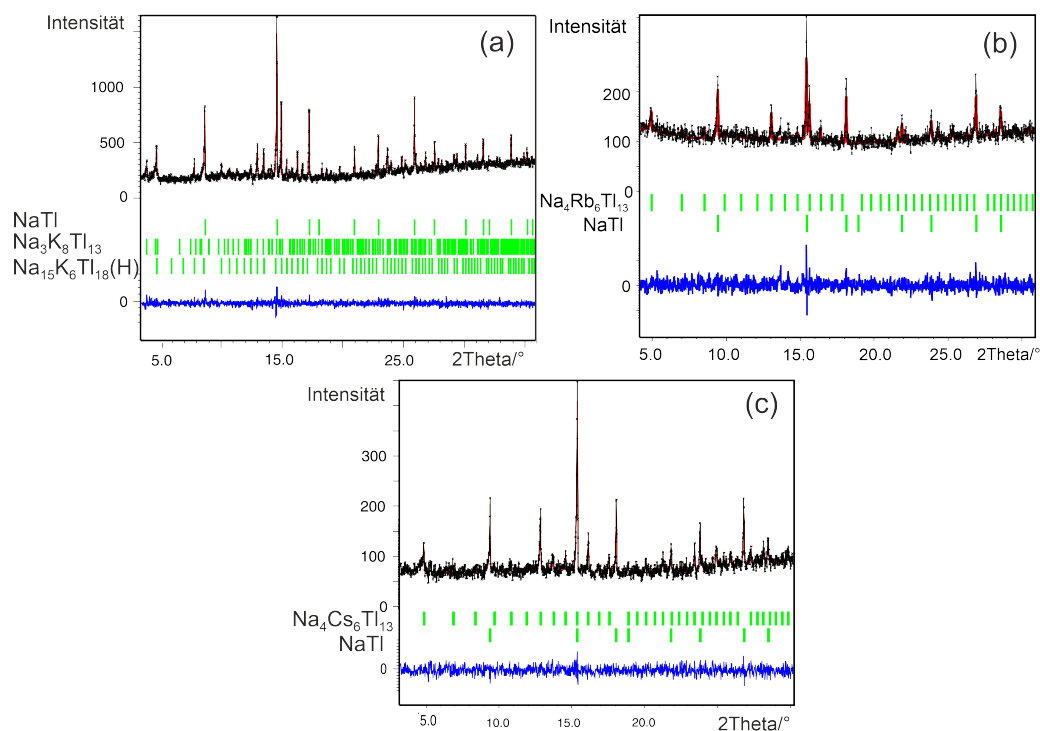


Abbildung 13: Die gemessenen Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}$  (a),  $\text{Rb}$  (b),  $\text{Cs}$  (c)) in schwarz. Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a): GOF=0.84,  $R_p=3.14$ ,  $R_{wp}=4.09$ ; (b): GOF=0.87,  $R_p=6.23$ ,  $R_{wp}=7.88$ ; (c): GOF=0.82,  $R_p=6.37$ ,  $R_{wp}=8.06$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

### 3.3 A-Rb-Mischungen (A=K, Cs)

#### 3.3.1 Probenpräparation

Da Versuche binäres RbTl herzustellen bislang erfolglos waren, wurde versucht sich diesem über ternäre Ansätze mit Kalium oder Cäsium anzunähern. Die verschiedenen Kombinationen von Rubidium und Kalium können in Tabelle 10 eingesehen werden. Während die binären Phasendiagramme der K-Tl, Rb-Tl und Cs-Tl Systeme seit langem bekannt sind, gibt es bisher keine Information über ternäre Phasendiagramme. Deshalb wurde als erstes das Temperaturprogramm 1 aus Tabelle 5 verwendet, da dieses angelehnt an das von *Dong* und *Corbett* ist (KTl Route (c), CsTl).<sup>[92,93]</sup>

Das K-Tl Phasendiagramm zeigt ein Peritektikum für die 50:50 Zusammensetzung,<sup>[88]</sup> weshalb Abschrecken in einer höheren Ausbeute von KTl resultieren sollte, was ebenfalls von *Dong* und *Corbett* beobachtet wurde.<sup>[92]</sup> Aus diesem Grund wurden für die Ansätze aus Tabelle 10 hauptsächlich die KTl bzw. CsTl Temperaturprogramme (Tabelle 5) verwendet und zusätzlich verwendete Temperaturprogramme sind in Tabelle 9 aufgetragen.

Tabelle 9: Temperaturprogramme der ternären Ansätze  $A_{1-x}Rb_xTl$  ( $0 < x < 1$ ).

| Temperaturprogramm 1 angelehnt an $K_{10}Tl_7$ <sup>[53]</sup> |         |       |                    |       |                      |       |
|--|---------|-------|--------------------|-------|----------------------|-------|
|  | 100 K/h |       | 48 h               |       | abschrecken $H_2O$   |       |
| RT   | →       | 673 K | →                  | 673 K | →                    | RT    |
|  |         |       | 14 d               |       | 20 K/h               |       |
|  | →       | 393 K | →                  | 393 K | →                    | 373 K |
|  | 7 d     |       | 5 K/h              |       |                      |       |
|  | →       | 373 K | →                  | RT    |                      |       |
| Temperaturprogramm 2   |         |       |                    |       |                      |       |
|  | 100 K/h |       | 48 h               |       | abschrecken $N_2(l)$ |       |
| RT   | →       | 773 K | →                  | 773 K | →                    | 77 K  |
| Temperaturprogramm 3   |         |       |                    |       |                      |       |
|  | 100 K/h |       | 48 h               |       | 100 K/h              |       |
| RT   | →       | 773 K | →                  | 773 K | →                    | 583 K |
|  | 48 h    |       | abschrecken $H_2O$ |       |                      |       |
|  | →       | 583 K | →                  | RT    |                      |       |
| Temperaturprogramm 4   |         |       |                    |       |                      |       |
|  | 100 K/h |       | 48 h               |       | abschrecken $H_2O$   |       |
| RT   | →       | 673 K | →                  | 673 K | →                    | RT    |

Tabelle 10: Einwaagen der ternären Ansätze  $K_{1-x}Rb_xTl$  ( $0 < x < 1$ ) mit den dazugehörigen Temperaturprogrammen (TP).

| Nomineller Ansatz                      | Element  | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|--|----------|----------|------------------|
| $K_5RbTl_6$ (TP1, Tabelle 5)           | Thallium | 0.8330   | 4.0757           |
|  | Kalium   | 0.1328   | 3.3966           |
|  | Rubidium | 0.0581   | 0.6798           |
| $K_2RbTl_3$ (TP1, Tabelle 5)           | Thallium | 0.7277   | 3.5605           |
|  | Kalium   | 0.0928   | 2.3735           |
|  | Rubidium | 0.1014   | 1.1864           |
| $KRbTl_2$ (TP1, Tabelle 5)             | Thallium | 0.6679   | 3.2679           |
|  | Kalium   | 0.0639   | 1.6340           |
|  | Rubidium | 0.1397   | 1.6345           |
| $KRbTl_2$ (TP2, Tabelle 5)             | Thallium | 0.7890   | 3.8605           |
|  | Kalium   | 0.0755   | 1.9310           |
|  | Rubidium | 0.1650   | 1.9306           |
| $KRb_2Tl_3$ (TP1, Tabelle 5)           | Thallium | 0.7603   | 3.7200           |
|  | Kalium   | 0.0485   | 1.2405           |
|  | Rubidium | 0.2120   | 2.4805           |
| $KRb_2Tl_3$ (TP2, Tabelle 5)           | Thallium | 0.7635   | 3.7357           |
|  | Kalium   | 0.0487   | 1.2456           |
|  | Rubidium | 0.2129   | 2.4910           |
| $KRb_5Tl_6$ (TP1, Tabelle 5)           | Thallium | 0.7431   | 3.6359           |
|  | Kalium   | 0.0237   | 0.6062           |
|  | Rubidium | 0.2590   | 3.0304           |
| $KRb_5Tl_6$ (TP3, Tabelle 9)           | Thallium | 0.7403   | 3.6222           |
|  | Kalium   | 0.0236   | 0.6036           |
|  | Rubidium | 0.2580   | 3.0187           |
| $KRb_5Tl_6$ (TP2, Tabelle 5)           | Thallium | 0.7020   | 3.4348           |
|  | Kalium   | 0.0224   | 0.5729           |
|  | Rubidium | 0.2446   | 2.8619           |
| $K_{1.1}Rb_{2.1}Tl_3$ (TP4, Tabelle 9) | Thallium | 0.7380   | 3.6109           |
|  | Kalium   | 0.0518   | 1.3249           |
|  | Rubidium | 0.2160   | 2.5273           |
| $K_5Rb_5Tl_7$ (TP1, Tabelle 9)         | Thallium | 1.0384   | 5.0807           |
|  | Kalium   | 0.1419   | 3.6293           |
|  | Rubidium | 0.3102   | 3.6294           |
| $K_3Rb_7Tl_7$ (TP1, Tabelle 9)         | Thallium | 0.7008   | 3.4290           |
|  | Kalium   | 0.0575   | 1.4707           |
|  | Rubidium | 0.2929   | 3.4270           |
| $KRb_9Tl_7$ (TP1, Tabelle 9)           | Thallium | 0.6760   | 3.3076           |
|  | Kalium   | 0.0185   | 0.4732           |
|  | Rubidium | 0.3635   | 4.2531           |
| $KRb_9Tl_7$ (TP2, Tabelle 9)           | Thallium | 0.5727   | 2.8021           |
|  | Kalium   | 0.0157   | 0.4016           |
|  | Rubidium | 0.3079   | 3.6025           |

Bis zu dem Ansatz  $\text{KRbTl}_2$  kann die Mischkristallreihe  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$  sowohl durch langsames Abkühlen, als auch durch Abschrecken mit Wasser, gemeinsam mit dem sehr stabilen Nebenprodukt  $\text{K}_{8-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_{11}$  erhalten werden (siehe Abbildung 14). Im Diffraktogramm in Abbildung 14) (b) kann das Vorhandensein einer  $\text{K}_{8-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_{11}$  Phase nicht ausgeschlossen werden, obwohl eine Verfeinerung dieser nicht möglich war.

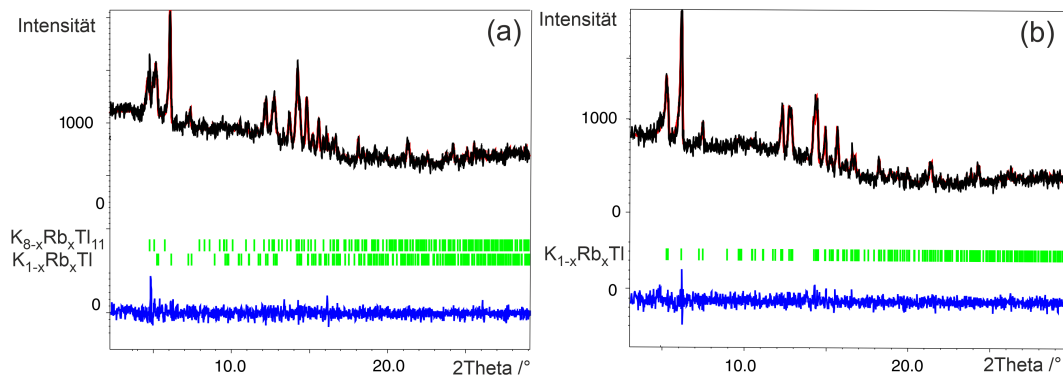


Abbildung 14: Die gemessenen Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit der nominalen Zusammensetzung  $\text{KRbTl}_2$  in schwarz, die durch langsames Abkühlen (a) bzw. Abschrecken in Wasser (b) erhalten wurden. Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a):  $\text{GOF}=0.86$ ,  $R_p=1.94$ ,  $R_{wp}=2.56$ ; (b):  $\text{GOF}=0.83$ ,  $R_p=2.14$ ,  $R_{wp}=2.77$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

In Abbildung 15 sind die Pulverdiffraktogramme der nominalen Ansätze  $\text{K}_5\text{RbTl}_6$ ,  $\text{KRbTl}_2$  und  $\text{KRb}_5\text{Tl}_6$  zu sehen. Während die ersten beiden Stöchiometrien eine Mischung aus  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$  und  $\text{K}_{8-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_{11}$  lieferten, sind bei  $\text{KRb}_5\text{Tl}_6$  nur noch Reflexe erkennbar, die zu einer  $\text{K}_{8-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_{11}$  Phase gehören.

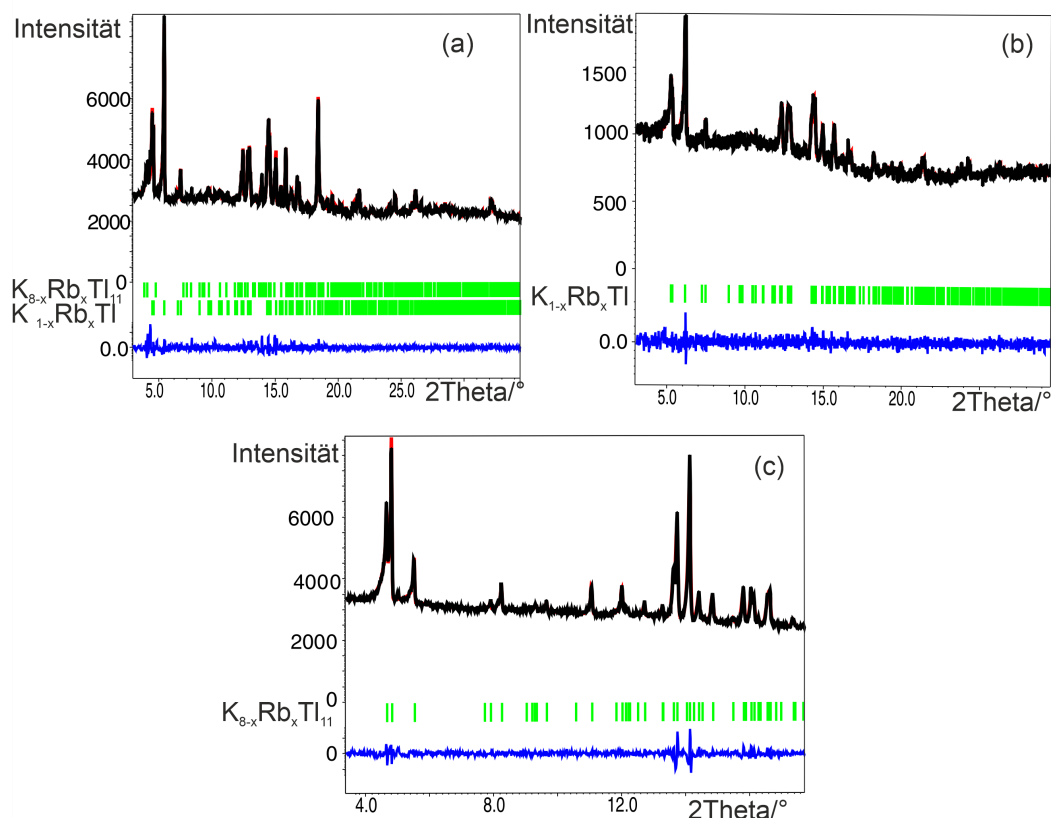


Abbildung 15: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $K_5RbTl_6$  (a),  $KRbTl_2$  (b) und  $KRb_5Tl_6$  (c). Die Verfeinerung wurde mit dem *Le-Bail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a):  $GOF=1.15$ ,  $R_p=1.64$ ,  $R_{wp}=2.32$ , (b):  $GOF=0.83$ ,  $R_p=2.14$ ,  $R_{wp}=2.77$ , (c):  $GOF=1.39$ ,  $R_p=1.80$ ,  $R_{wp}=2.72$ , x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

Im Allgemeinen resultierten die stöchiometrischen Ansätze mit einem Rubidiumgehalt höher als 50% unabhängig vom Temperaturprogramm hauptsächlich in  $K_{8-x}Rb_xTl_{11}$  und einer weichen metallischen Substanz. Aus diesem Grund wurde ein Überschuss an Alkalimetall und Abschrecken verwendet, um neben der Bildung des Nebenproduktes genügend Alkalimetall zur Verfügung zu haben, um möglicherweise  $K_{1-x}Rb_xTl$  zu erhalten. Mit diesem Verfahren konnte der Rubidiumgehalt auf bis zu 69% erhöht werden. Werden die Ergebnisse der stöchiometrischen Ansätze und der Proben mit Überschuss mit einem 50:50-Verhältnis von Kalium und Rubidium ( $2x KRb_2Tl_3$ ,  $K_5Rb_5Tl_7$ ) miteinander verglichen, so zeigt sich, dass das Abschrecken einen geringen positiven Einfluss auf die Verringerung des  $K_{8-x}Rb_xTl_{11}$ -Gehalts hat. Dies ist in Abbildung 16 durch

minimale optische Reflexunterschiede in den Pulverdiffraktogrammen der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{KRb}_2\text{Tl}_3$  ((a) TP1, (b) TP2 aus Tabelle 5) und  $\text{K}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  (TP1, Tabelle 9 erkennbar, wobei jeweils eine  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$  und  $\text{K}_{8-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_{11}$ -Phase bzw. elementares Rubidium verfeinert werden konnte. Das Tempern nach dem Abschrecken auf Raumtemperatur zeigt keinen Einfluss auf dieses Verhalten.

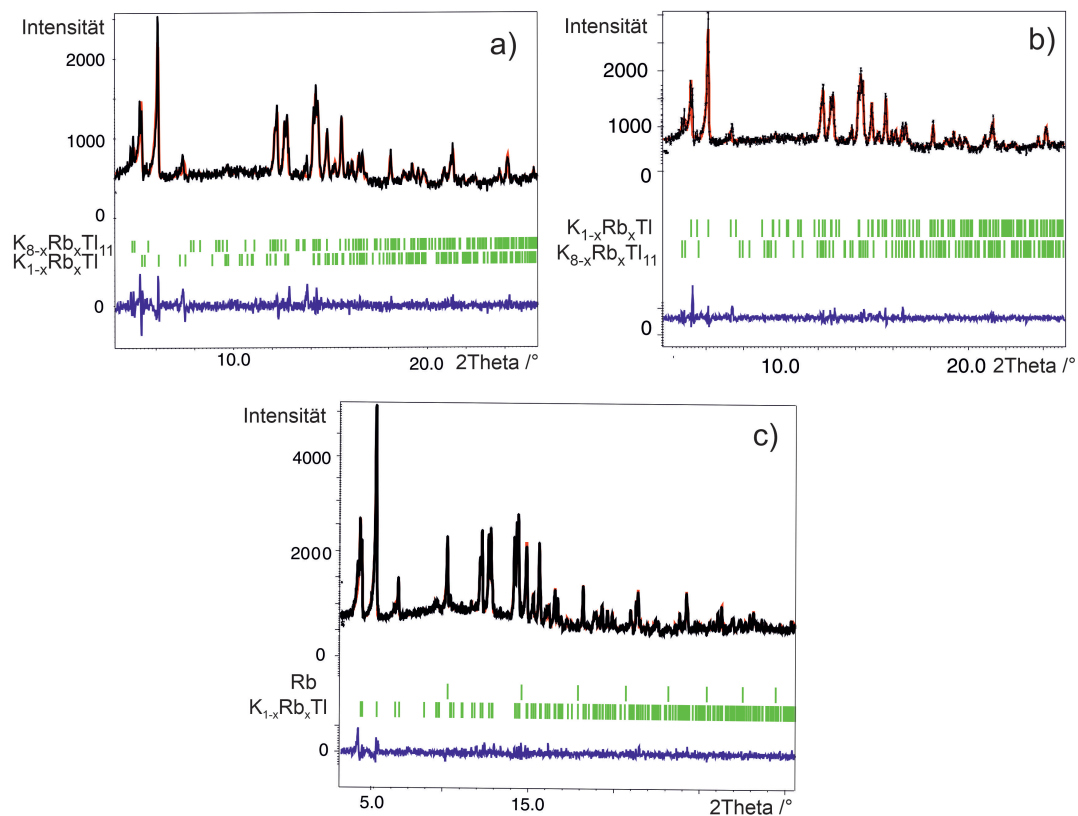


Abbildung 16: Die gemessenen Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{KRb}_2\text{Tl}_3$  (langsam abgekühlt (a), Abschrecken in Wasser (b)) und  $\text{K}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  (c). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a):  $\text{GOF}=0.98$ ,  $R_p=2.17$ ,  $R_{wp}=3.06$ ; (b):  $\text{GOF}=1.03$ ,  $R_p=2.26$ ,  $R_{wp}=3.19$ , (c)  $\text{GOF}=0.93$ ,  $R_p=1.50$ ,  $R_{wp}=2.02$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

Im Falle des Cs-Tl-Systems ist im Phasendiagramm keine Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{CsTl}$  vorhanden.<sup>[102]</sup> Aus den veröffentlichten Versuchsergebnissen zu dieser Verbindung ist zu vermuten, dass auch bei dieser Zusammensetzung aufgrund der Bildung von  $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}$  nach dem Tempern ein peritektischer Punkt zu erwarten ist.

CsTl kann sowohl durch langsames Abkühlen (TP 1, Tabelle 5) als auch durch Abschrecken (TP 2, Tabelle 5) erhalten werden,<sup>[93]</sup> weshalb beide Temperaturprogramme angewandt wurden (vgl. Abbildung 8). Aus den Erkenntnissen aus dem binären und dem K-Rb-Tl-System wurden daher überwiegend Temperaturprogramme mit Abschrecken verwendet. Die verschiedenen Mischungen von Cäsium und Rubidium können in Tabelle 11 eingesehen werden.

Tabelle 11: Einwaagen der ternären Ansätze  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$ .

| Nomineller Ansatz  | Element  | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|--|----------|----------|------------------|
| $\text{Cs}_5\text{RbTl}_6$ (TP1, Tabelle 5)                  | Thallium | 0.8000   | 3.9143           |
|  | Cäsium   | 0.4335   | 3.2617           |
|  | Rubidium | 0.0558   | 0.6529           |
| $\text{Cs}_2\text{RbTl}_3$ (TP2, Tabelle 5)                  | Thallium | 0.8241   | 4.0322           |
|  | Cäsium   | 0.3331   | 2.5063           |
|  | Rubidium | 0.1149   | 0.1344           |
| $\text{Cs}_2\text{RbTl}_3$ (TP4, Tabelle 9)                  | Thallium | 0.7881   | 3.8561           |
|  | Cäsium   | 0.3417   | 2.5710           |
|  | Rubidium | 0.1099   | 1.2859           |
| $\text{Cs}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Tl}$ (TP2, Tabelle 9)   | Thallium | 0.7453   | 3.6466           |
|  | Cäsium   | 0.2908   | 2.1880           |
|  | Rubidium | 0.1247   | 1.4590           |
| $\text{Cs}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Tl}$ (TP2, Tabelle 5) | Thallium | 0.6953   | 3.4020           |
|  | Cäsium   | 0.2622   | 1.9728           |
|  | Rubidium | 0.1221   | 1.4286           |
| $\text{CsRbTl}_2$ (TP4, Tabelle 9)                           | Thallium | 0.7887   | 3.8590           |
|  | Cäsium   | 0.2564   | 1.9292           |
|  | Rubidium | 0.1649   | 1.9294           |
| $\text{CsRb}_2\text{Tl}_3$ (TP2, Tabelle 5)                  | Thallium | 0.7550   | 3.6941           |
|  | Cäsium   | 0.1637   | 1.2317           |
|  | Rubidium | 0.2105   | 2.4629           |
| $\text{CsRb}_5\text{Tl}_6$ (TP1, Tabelle 5)                  | Thallium | 0.8520   | 4.1687           |
|  | Cäsium   | 0.0923   | 0.6945           |
|  | Rubidium | 0.2969   | 3.4738           |
| $\text{CsRb}_5\text{Tl}_6$ (TP4, Tabelle 9)                  | Thallium | 0.7722   | 3.7783           |
|  | Cäsium   | 0.0837   | 0.6298           |
|  | Rubidium | 0.2690   | 3.1474           |
| $\text{Cs}_7\text{Rb}_3\text{Tl}_7$ (TP1, Tabelle 9)         | Thallium | 0.7453   | 3.6466           |
|  | Cäsium   | 0.4847   | 3.6470           |
|  | Rubidium | 0.1336   | 1.5632           |
| $\text{Cs}_9\text{RbTl}_7$ (TP1, Tabelle 9)                  | Thallium | 0.6646   | 3.2518           |
|  | Cäsium   | 0.5557   | 4.1812           |
|  | Rubidium | 0.0397   | 0.4645           |
| $\text{CsRb}_9\text{Tl}_7$ (TP1, Tabelle 9)                  | Thallium | 0.7016   | 3.4328           |
|  | Cäsium   | 0.0652   | 0.4906           |
|  | Rubidium | 0.3772   | 4.4134           |
| $\text{Cs}_3\text{Rb}_7\text{Tl}_7$ (TP1, Tabelle 9)         | Thallium | 0.6579   | 3.2190           |
|  | Cäsium   | 0.1834   | 1.3799           |
|  | Rubidium | 0.2751   | 3.2188           |
| $\text{Cs}_{0.84}\text{Rb}_{0.16}\text{Tl}$ (TP2, Tabelle 9) | Thallium | 0.6354   | 3.1089           |
|  | Cäsium   | 0.3471   | 2.6116           |
|  | Rubidium | 0.0425   | 0.4973           |

Die meisten Ansätze endeten hauptsächlich in der Bildung von  $\text{Cs}_{8-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_{11}$  Phasen. Proben mit einem Rubidiumgehalt zwischen 33% und 50% enthalten neben dem unerwünschten Nebenprodukt  $\text{Cs}_{8-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_{11}$  die neuen ternären Verbindungen  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$  ( $x=0.18, 0.42$ ). Das Abschrecken der Proben in flüssigem Stickstoff führte ebenfalls zu keinem phasenreinen Produkt, sondern eine Mischung mit  $\text{Cs}_{8-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_{11}$  (vgl. Abbildung 17).

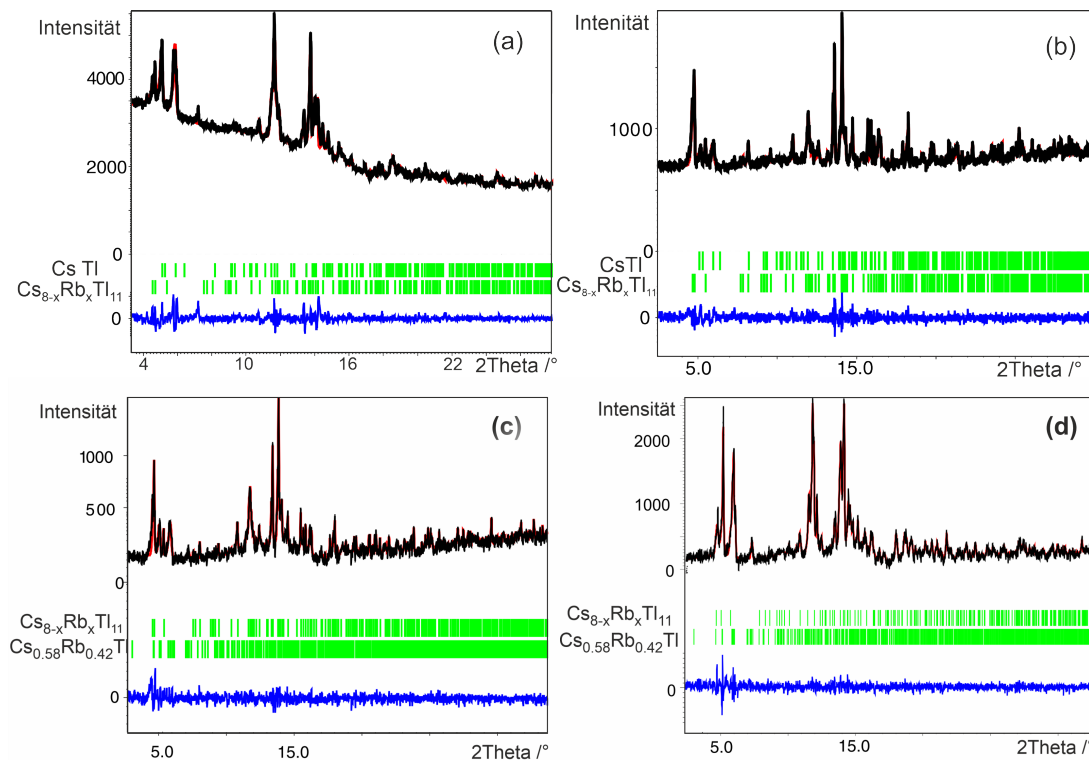


Abbildung 17: Die gemessenen Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Cs}_5\text{RbTl}_6$  (a),  $\text{CsRb}_5\text{Tl}_6$  (b),  $\text{Cs}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Tl}$  (c) und  $\text{Cs}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Tl}$  (d) in schwarz. Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a):  $\text{GOF}=1.19$ ,  $R_p=1.87$ ,  $R_{wp}=2.66$ , (b):  $\text{GOF}=0.88$ ,  $R_p=2.35$ ,  $R_{wp}=3.09$ , (c):  $\text{GOF}=0.82$ ,  $R_p=2.46$ ,  $R_{wp}=3.41$ ; (d):  $\text{GOF}=0.84$ ,  $R_p=1.82$ ,  $R_{wp}=2.48$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

### 3.3.2 Kristallographische Daten $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$ ( $x \leq 0.69$ )

Alle in Tabelle 10 aufgelisteten Verhältnisse ergaben einen Homogenitätsbereich des KTI Strukturtyps bis zu einem Rubidiumgehalt von 69%. Die kristallographischen Da-

ten können in Tabelle 12 eingesehen werden. Als Nebenprodukt war immer  $K_{8-x}Rb_xTl_{11}$  und gelegentlich unreaktiertes Alkalimetall in Ansätzen mit hohem Rubidium-Anteil ( $\geq 50\%$ ) präsent.<sup>[99,100,110]</sup> Corbett *et. al.* berichteten bei der Herstellung von KTI ebenfalls von  $K_8Tl_{11}$  als Nebenprodukt.<sup>[92]</sup>

Tabelle 12: Kristallographische Daten der Mischkristallreihe  $K_{1-x}Rb_xTl$ .

| Kristallographische Daten                 |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|
| Summenformel                              | $K_{0.86}Rb_{0.14}Tl$  | $K_{0.72}Rb_{0.28}Tl$  | $K_{0.54}Rb_{0.46}Tl$  | $K_{0.31}Rb_{0.69}Tl$  |
| Molare Masse / (g/mol)                    | 249.87   | 256.36   | 264.66   | 275.25   |
| Kristallsystem                            | orthorhombisch   |  |  |  |
| Raumgruppe                                | <i>Cmce</i>  |  |  |  |
| Zellparameter / Å                         | $a=15.3150(3)$<br>$b=15.0130(3)$<br>$c=8.1263(2)$                          | $a=15.3508(4)$<br>$b=15.0226(5)$<br>$c=8.1483(3)$                          | $a=15.4681(11)$<br>$b=15.1269(9)$<br>$c=8.2196(5)$                         | $a=15.5750(6)$<br>$b=15.2312(5)$<br>$c=8.2726(3)$                          |
| Volumen / Å <sup>3</sup>                  | 1868.44(8)   | 1879.07(11)  | 1923.3(2)  | 1962.48(12)  |
| Z   | 24   |  |  |  |
| $\rho_{calc}$ / (g/cm <sup>3</sup> )      | 5.330  | 5.437  | 5.484  | 5.590  |
| $\mu$ / (mm <sup>-1</sup> )               | 54.815   | 30.500   | 57.653   | 59.587   |
| F(000)                                    | 2460.0   | 2520.0   | 2597.0   | 2696.0   |
| Kristallgröße / mm <sup>3</sup>           | 0.06x0.05x0.04   | 0.076x0.05x0.02  | 0.093x0.088x0.07   | 0.12x0.028x0.023   |
| Gerät                                     | SynergyDW  | SuperNova  | SuperNova  | SynergyDW  |
| Strahlung, $\lambda$ / Å                  | Mo-K $\alpha$ , 0.71073  | Ag-K $\alpha$ , 0.56087  | Mo-K $\alpha$ , 0.71073  | Mo-K $\alpha$ , 0.71073  |
| Temperatur / K                            | 123  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur                      | Gauss  |  |  |  |
| 2 $\theta$ -Bereich / °                   | 5.32-80.458  | 4.28-58.934  | 6.226-66.282   | 5.23-71.26   |
| Messbereich                               | -25 $\leq$ h $\leq$ 27<br>-26 $\leq$ k $\leq$ 27<br>-10 $\leq$ l $\leq$ 14 | -26 $\leq$ h $\leq$ 26<br>-23 $\leq$ k $\leq$ 26<br>-13 $\leq$ l $\leq$ 14 | -23 $\leq$ h $\leq$ 21<br>-23 $\leq$ k $\leq$ 20<br>-12 $\leq$ l $\leq$ 12 | -25 $\leq$ h $\leq$ 24<br>-24 $\leq$ k $\leq$ 24<br>-12 $\leq$ l $\leq$ 13 |
| Reflexe alle/unabh.                       | 30940/2985   | 19623/2739   | 11220/1894   | 27443/2340   |
| Data/Restr./Param.                        | 2985/0/32  | 2739/0/35  | 1894/0/35  | 2340/0/35  |
| GOOF                                      | 1.091  | 1.130  | 1.032  | 1.021  |
| $R_{int}$                                 | 0.0373   | 0.0540   | 0.0754   | 0.0565   |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]          | 0.0402, 0.1062   | 0.0301, 0.0690   | 0.0343, 0.0437   | 0.0263, 0.0545   |
| $R_1, wR_2$ [alle Daten]                  | 0.0513, 0.1098   | 0.0357, 0.0712   | 0.0630, 0.0485   | 0.0369, 0.0575   |
| $\Delta\rho_{max,min}$ / eÅ <sup>-3</sup> | 3.78/-3.15   | 3.60/-3.56   | 1.79/-1.80   | 3.55/-2.00   |
| Vollständigkeit                           | 98.3%  | 99.8%  | 99.8%  | 99.8%  |

### 3.3.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

Die ternären Materialien gemäß der Summenformel  $K_{1-x}Rb_xTl$  ( $x \leq 0.69$ ) kristallisieren in der orthorhombischen Raumgruppe *Cmce* im KTI-Strukturtyp und enthält gestauchte  $[Tl_6]^{6-}$  Oktaeder als Thalliumsubstruktur. Diese sind aus zwei symmetrisch unterschiedlichen Thalliumpositionen Tl1 (Wyckoff 16g) und Tl2 (Wyckoff 8f) aufgebaut.

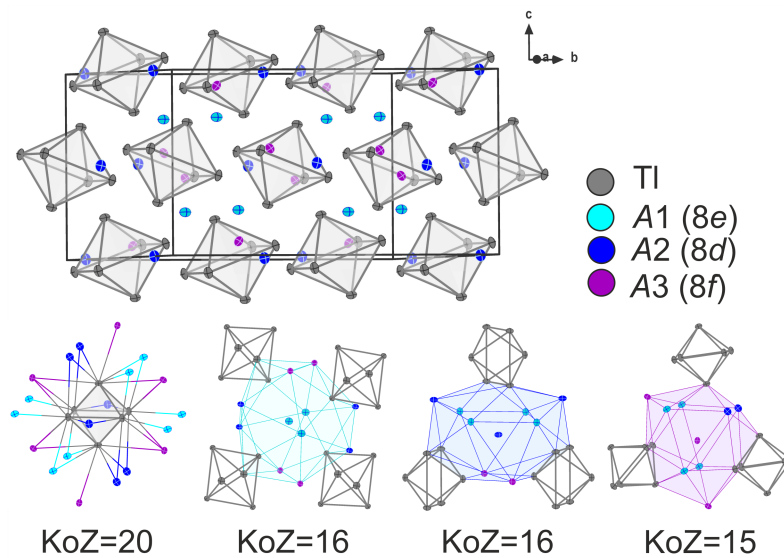


Abbildung 18: Elementarzelle, erste Koordinationssphäre der  $[Tl_6]^{6-}$  Oktaeder und der drei Alkalimetallpositionen im KTI-Strukturtyp.

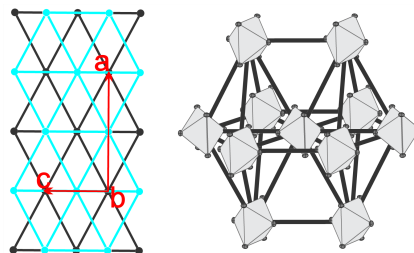


Abbildung 19: Hexagonale Schichten der  $[Tl_6]^{6-}$  Oktaeder mit einer AD-Stapelfolge und der Koordinationspolyeder der Thalliumcluster im KTI Strukturtyp.

Die  $[Tl_6]^{6-}$  Oktaeder sind in hexagonalen Schichten mit der Stapelfolge AD angeordnet, was also in einer verzerrten  $\alpha$ -Uran Packung resultiert (vgl. Abbildung 19).<sup>[111]</sup>

Die Thalliumeinheiten sind durch Alkalimetalle, aufgeteilt in drei kristallographisch unabhängige Alkalimetallpositionen, voneinander getrennt (vgl. Abbildung 18). In der Koordinationssphäre der Oktaeder befinden sich 20 Alkalimetalle, von diesen sind vier Atome  $\mu_3$  koordinierend auf jeweils gegenüberliegenden Flächen. Über den äquatorial-axialen Kanten und zwei äquatorialen Kanten befinden sich  $\mu_2$  koordinierende Alkalimetalle. Zusätzlich sind an allen sechs Thalliumatomen endständige Alkalimetalle vorhanden.

Die drei kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen können teilweise durch Rubidium substituiert werden. Dabei hängt der Rubidiumanteil von der Koordi-

nationszahl und -umgebung ab. A1 und A2 haben jeweils eine Koordinationszahl von 16, jedoch wird A1 von vier Thallium-Oktaedern (2x  $\mu_2$ , 2x exo) und A2 nur von drei Oktaedern (2x  $\mu_3$ , 1x  $\mu_2$ ) umgeben. Auch Alkalimetallposition A3 besitzt drei Thalliumeinheiten (2x  $\mu_3$ , 1x exo) in der ersten Koordinationssphäre und hat zusätzlich mit 15 die geringste KoZ. Diese Position weist auch den geringsten Rubidiumgehalt auf, während A1 den höchsten Besetzungsfaktor für Rubidium zeigt (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Besetzungsfaktoren (s.o.f.) der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in der Mischkristallreihe  $K_{1-x}Rb_xTl$  ( $x \leq 0.69$ ).

| Zusammensetzung       | s.o.f.A1 (8e) |           | s.o.f.A2 (8d) |           | s.o.f.A3 (8f) |           |
|-----------------------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|
| KTl                   | K             | 1         | K             | 1         | K             | 1         |
|                       | Rb            | 0         | Rb            | 0         | Rb            | 0         |
| $K_{0.86}Rb_{0.14}Tl$ | K             | 0.782(13) | K             | 0.881(13) | K             | 0.930(13) |
|                       | Rb            | 0.218(13) | Rb            | 0.119(13) | Rb            | 0.070(13) |
| $K_{0.72}Rb_{0.28}Tl$ | K             | 0.623(7)  | K             | 0.730(8)  | K             | 0.813(7)  |
|                       | Rb            | 0.377(7)  | Rb            | 0.270(8)  | Rb            | 0.187(7)  |
| $K_{0.54}Rb_{0.46}Tl$ | K             | 0.414(8)  | K             | 0.528(8)  | K             | 0.687(7)  |
|                       | Rb            | 0.586(8)  | Rb            | 0.472(8)  | Rb            | 0.313(7)  |
| $K_{0.31}Rb_{0.69}Tl$ | K             | 0.244(7)  | K             | 0.281(7)  | K             | 0.419(7)  |
|                       | Rb            | 0.756(7)  | Rb            | 0.719(7)  | Rb            | 0.581(7)  |

Die Änderung der Zellparameter von  $K_{1-x}Rb_xTl$  im Homogenitätsbereich  $x \leq 0.69$  weist einen annähernd linearen Trend auf (vgl. Abbildung 20). Bei der Zusammensetzung mit 28% Rubidiumanteil sind die Zellparameter etwas kleiner als erwartet. Der Grund dafür könnte möglicherweise ein zu schlechter Kristall sein oder die Absorptionseffekte des relativ großen Kristalls ( $0.076 \times 0.05 \times 0.02 \text{ mm}^3$ ) könnten den Rubidiumgehalt verfälscht haben.

Der Trend der Besetzungsfaktoren der drei kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen zeigt ebenfalls einen linearen Verlauf bei steigendem Rubidiumgehalt. Die Steigung der Geraden unterscheidet sich jedoch. Während der Besetzungsfaktor von A2 (Wyckoff 8d) ungefähr gleichzusetzen ist mit dem gesamt Rubidiumgehalt in der Summenformel und der s.o.f. von A1 (Wyckoff 8e) immer etwas über dem von A2 liegt, ist der Anstieg des Rubidiumanteils auf A3 (Wyckoff 8f) deutlich geringer. Das könnte an der KoZ von 15 und des kleineren Volumens der Koordinationssphäre ( $V_{KoPol}(A1)=23.4015 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{KoPol}(A2)=22.6344 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{KoPol}(A3)=22.1927 \text{ \AA}^3$ ) liegen.

Weitere Untersuchungen zu den Besetzungsfaktoren mittels DFT Rechnungen werden in Kapitel 3.3.9 beschrieben.

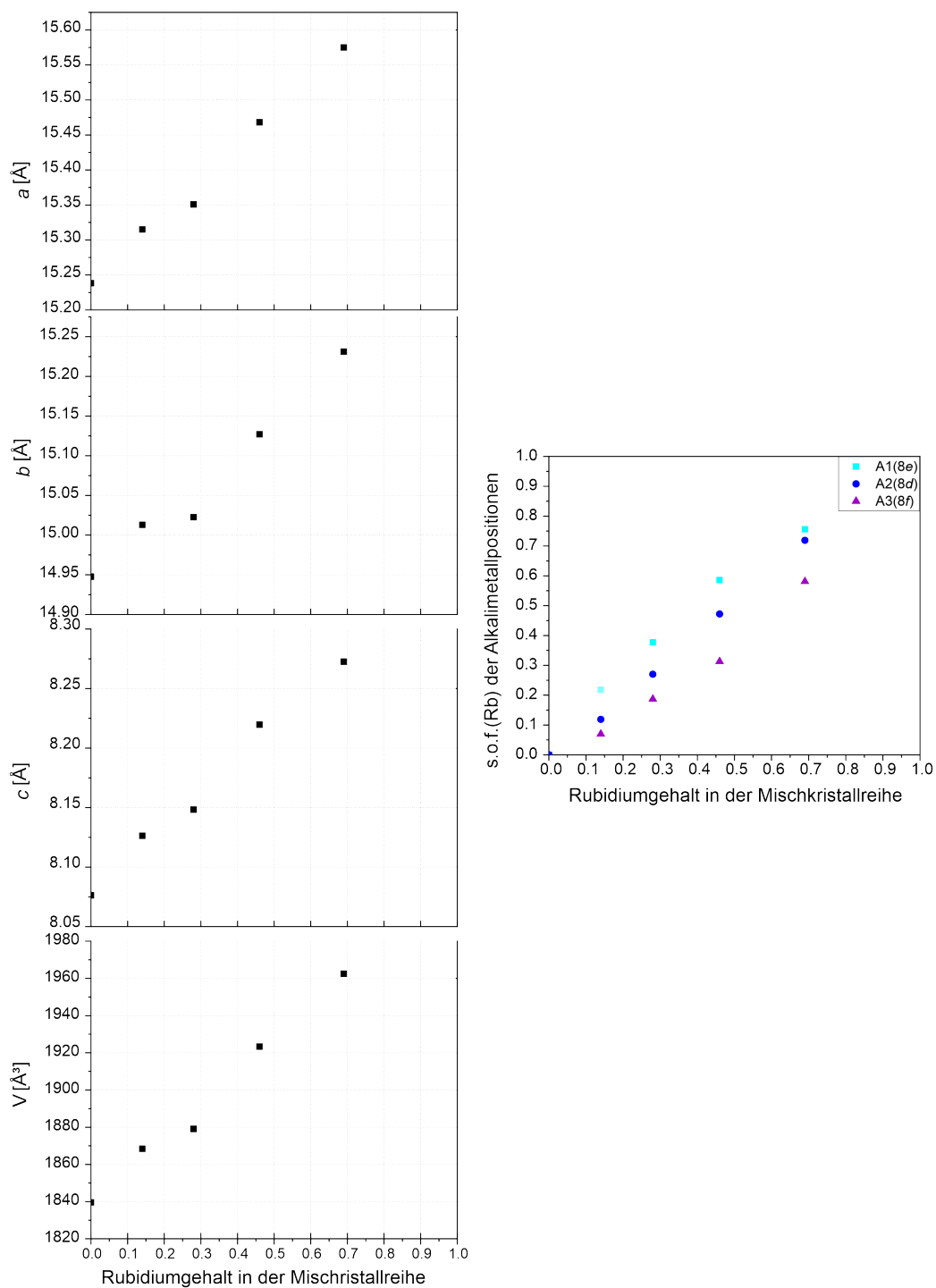


Abbildung 20: Trends der Zellparameter, des Volumens und der Besetzungsfaktoren in der Mischkristallreihe  $K_{1-x}Rb_xTl$  ( $x \leq 0.69$ ).

### 3.3.4 REM/EDX Untersuchung an der Probe $K_5RbTl_6$

Einige Kristallite der Probe  $K_5RbTl_6$  wurden wie in Kapitel 2.2.4 präpariert. Das EDX-Spektrum und ein Bild unter dem Rasterelektronenmikroskop des gemessenen Objekts sind in Abbildung 21 zu sehen.

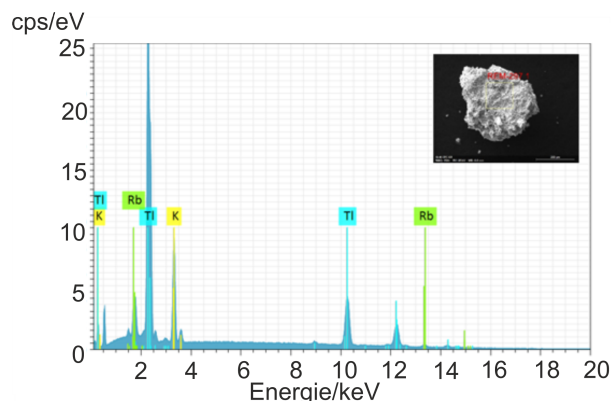


Abbildung 21: REM/EDX Spektrum eines Brocken der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $K_5RbTl_6$ .

Die EDX-Messung ergab unter Einbeziehung des Fehlers, dass die Probe mit der Zusammensetzung von  $K_{0.86}Rb_{0.14}Tl$  gut übereinstimmt (vgl. Tabelle 14, Atomprozent berechnet/gemessen: 50/47(6)% (Tl), 43/46(1)% (K), 7/7.6(6)% (Rb)).

Tabelle 14: Analyse des EDX-Spektrums aus der Probe  $K_5RbTl_6$ .

| Element | Atomnummer | Netto | Masse /% | Masse Norm. /% | Atom /% |
|---------|------------|-------|----------|----------------|---------|
| Tl      | 81         | 58401 | 74.25    | 79.68          | 47(6)   |
| Rb      | 37         | 1897  | 5.02     | 5.39           | 7.6(6)  |
| K       | 19         | 44644 | 13.92    | 14.93          | 46(1)   |

### 3.3.5 Kristallographische Daten $Cs_{1-x}Rb_xTl$ ( $x=0.18, 0.42$ )

Im Gegensatz zu den Kalium-Rubidium Mischungen konnte keine Mischkristallbildung im CsTl Strukturtyp beobachtet werden. Stattdessen wurden die beiden neuen Verbindungen  $Cs_{1-x}Rb_xTl$  ( $x=0.18, 0.42$ ) gefunden, die beide in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  kristallisieren (siehe Tabelle 15). Die Verbindung mit 42% Rubidium bildet sich in Ansätzen mit einem Rubidiumanteil zwischen 33-50%, während die andere mit 18% nur aus Ansätzen mit hohem Überschuss an sowohl Cäsium als auch Rubidium isoliert werden konnte (siehe Tabelle 11 und 17).

Tabelle 15: Kristallographische Daten der beiden neuen Verbindungen Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>Tl (x=0.18, 0.42).

| Kristallographische Daten                     |  |  |
|---|--|--|
| Summenformel                                  | Cs <sub>0.58</sub> Rb <sub>0.42</sub> Tl | Cs <sub>0.82</sub> Rb <sub>0.18</sub> Tl |
| Molare Masse /(g/mol)                         | 317.276                                  | 328.96                                   |
| Kristallsystem                                | monoklin                                 |  |
| Raumgruppe                                    | C2/c                                     |  |
| Zellparameter /Å                              | a=14.2610(3)                             | a=14.4136(4)                             |
|   | b=11.1116(2)                             | b=11.1678(3)                             |
|   | c=27.5589(7)                             | c=40.8013(11)                            |
| Winkel /°                                     | α=γ=90                                   | α=γ=90                                   |
|   | β=104.056(2)                             | β=96.353(2)                              |
| Volumen /Å <sup>3</sup>                       | 4236.30(17)                              | 6527.4(3)                                |
| Z   | 48                                       | 72                                       |
| ρ <sub>calc</sub> /(g/cm <sup>3</sup> )       | 5.970                                    | 6.025                                    |
| μ /(mm <sup>-1</sup> )                        | 30.762                                   | 54.741                                   |
| F(000)  | 6115.6                                   | 9565.0                                   |
| Kristallgröße /mm <sup>3</sup>                | 0.115x0.07x0.05                          | 0.074x0.065x0.041                        |
| Gerät   | SuperNova                                | SynergyDW                                |
| Strahlung, λ /Å                               | Ag-Kα, 0.56087                           | Mo-Kα, 0.71073                           |
| Temperatur /K                                 | 123                                      |  |
| Absorptionskorrektur                          | Gauss                                    |  |
| 2θ-Bereich /°                                 | 4.68-61.3                                | 4.624-64.064                             |
| Messbereich                                   | -25 ≤ h ≤ 25                             | -18 ≤ h ≤ 21                             |
|   | -20 ≤ k ≤ 20                             | -16 ≤ k ≤ 16                             |
|   | -49 ≤ l ≤ 29                             | -60 ≤ l ≤ 59                             |
| Reflexe alle/unabh.                           | 34231/12520                              | 58874/11178                              |
| Data/Restr./Param.                            | 12520/0/115                              | 11178/0/191                              |
| GOOF  | 1.048                                    | 1.136                                    |
| R <sub>int</sub>                              | 0.0387                                   | 0.0867                                   |
| R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> [I>2σ(I)]    | 0.0435, 0.0868                           | 0.0600, 0.1158                           |
| R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> [alle Daten] | 0.0634, 0.0950                           | 0.0925, 0.1243                           |
| Δρ <sub>max,min</sub> /eÅ <sup>-3</sup>       | 4.36/-4.03                               | 5.51/-2.89                               |
| Vollständigkeit                               | 99.5%                                    | 99.9%                                    |

Das Abschrecken der Proben von ihren hohen Temperaturen im Röhrenofen (723-773 K) auf Raumtemperatur ist eine Notwendigkeit, um diese Verbindungen zu erhalten. Diese Beobachtung wurde durch DSC und temperatur-abhängigen PXRD Messungen unterstützt (siehe Kapitel 3.3.8).

### 3.3.6 Strukturbeschreibung $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$ ( $x=0.18, 0.42$ )

Die neuen Verbindungen  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$  ( $x=0.18, 0.42$ ) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Obwohl es eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen  $C2/c$  und  $Cmce$  (KTl) und  $Fddd$  (CsTl) gibt, sind die neuen ternären Verbindungen nicht symmetrisch verwandt zu den binären Materialien. Dies wurde mit Hilfe des *Bilbao Crystallographic Server* und den darin enthaltenen Programmen *TRANSTRU*, *WYCKSPLIT* und *COMPSTRU* überprüft.<sup>[112–117]</sup> Trotzdem ist eine strukturelle Verwandtschaft erkennbar durch den Typ des Thalliumclusters und die Ähnlichkeiten in der ersten Koordinationssphäre der unterschiedlichen Alkalimetallpositionen.

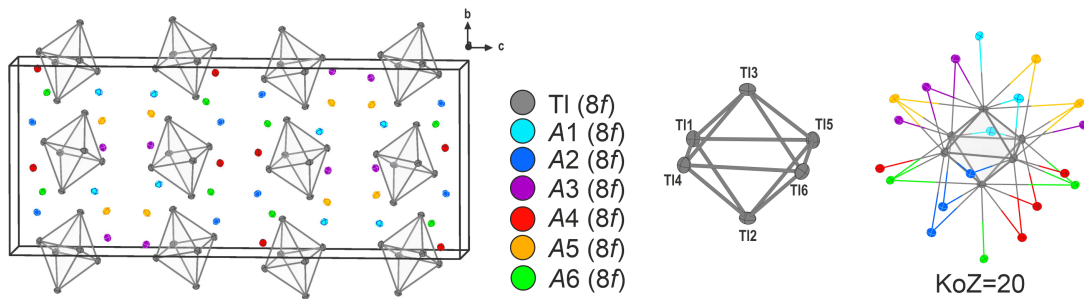


Abbildung 22: Elementarzelle,  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Oktaeder und dessen erste Koordinationssphäre von  $\text{Cs}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Tl}$ .

Die asymmetrische Einheit von  $\text{Cs}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Tl}$  (I) besteht aus je sechs kristallographisch unterschiedlichen Thallium- und Alkalimetallpositionen (vgl. Abbildung 22), während in der von  $\text{Cs}_{0.82}\text{Rb}_{0.18}\text{Tl}$  (II) jeweils neun kristallographisch unterschiedliche Thallium- und Alkalimetallpositionen vorhanden sind. In beiden Verbindungen liegen die Thallium- und Alkalimetallatome auf der allgemeinen Wyckoffposition  $8f$ . Die Thalliumsubstruktur sind gestauchte  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Oktaeder, wie sie bereits aus den Phasen  $\text{CsTl}$ ,  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$ ,  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$  (Kapitel 3.4),  $\text{A}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ),  $\text{Cs}_4\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_{10}\text{Tl}_6\text{TtO}_4$  ( $\text{Tt}=\text{Si}, \text{Ge}$ ) und  $\text{Cs}_{10}\text{Tl}_6\text{SnO}_3$  bekannt sind. Im Anhang kann die Tabelle mit deren Abständen und Verzerrungsgrad eingesehen werden. Verbindung (I) enthält einen diskreten komprimierten Thallium-Oktaeder aufgebaut aus Tl1-Tl6 und (II) zwei diskrete Oktaeder (Oh1: Tl2, Tl4, Tl9; Oh2: Tl1, Tl3, Tl5, Tl6, Tl7, Tl8). Letzterer (Oh2) weist eine verzerrte Komponente von 3.05(14)% auf, die durch eine leichte Drehung und Kippung des Oktaeders um  $7.14^\circ$  erkennbar ist (siehe Abbildung 23).

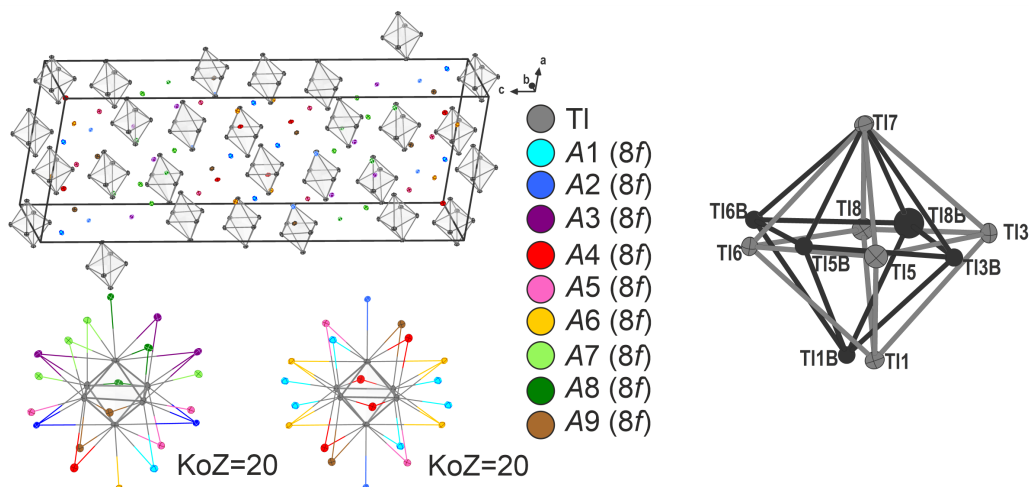


Abbildung 23: Elementarzelle, das fehlgeordnete  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Oktaeder und die ersten Koordinationssphären der beiden Oktaeder von  $\text{Cs}_{0.82}\text{Rb}_{0.18}\text{Tl}$ .

Die  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Cluster der beiden Verbindungen (I) und (II) sind in hexagonalen Schichten mit der Stapelfolge AD angeordnet, was also in einer verzerrten  $\alpha$ -Uran Packung resultiert.<sup>[111]</sup> Das ist ähnlich zu  $\text{KTl}$ , wohingegen sich die Thalliumcluster in  $\text{CsTl}$  in einer ADD'D" Stapelfolge von hexagonalen Schichten packen, was der  $\gamma$ -Plutonium Packung entspricht (siehe Abbildung 24).<sup>[118]</sup>

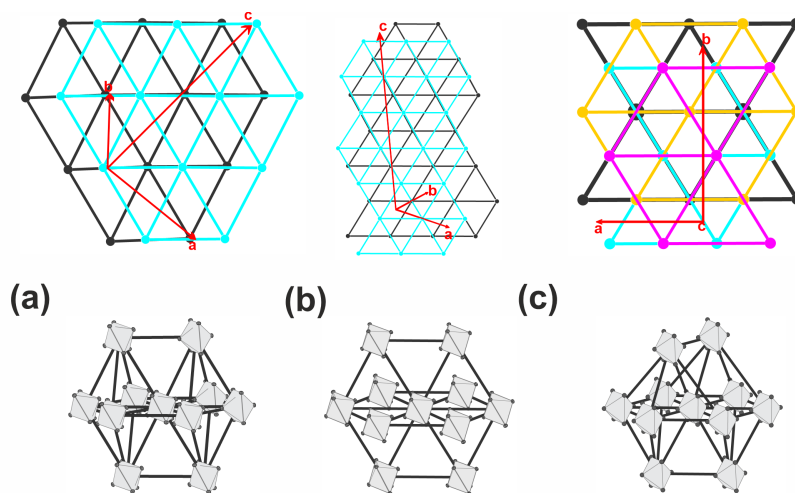


Abbildung 24: Die Cluster Packung von (a)  $\text{Cs}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Tl}$  (I), (b)  $\text{Cs}_{0.82}\text{Rb}_{0.18}\text{Tl}$  (II) und (c)  $\text{CsTl}$ .

Alle  $[\text{Tl}_6]$  Oktaeder sind von 20 Alkalimetallatomen umgeben ( $d(\text{Tl}-\text{A}) \leq 4.7 \text{ \AA}$ ), wie

auch in CsTl und  $K_{1-x}Rb_xTl$  ( $x \leq 0.69$ ). Sechs der Alkalimetallatome sind an jeder Oktaederecke endständig-koordiniert. Außerdem gibt es vier flächenüberkappende ( $\mu_3$ ) und zehn kantenüberkappende ( $\mu_2$ ) Alkalimetallatome.

Alle sechs bzw. neun kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in (I) bzw. (II) sind durch Cäsium und Rubidium gemischt besetzt.

Im Falle von (I) variieren die Koordinationszahlen der Alkalimetallumgebungen von 12, 14, 15 bis 16 ( $d(A-A) \leq 5.5$  Å;  $d(A-Tl) \leq 4.51$  Å) (siehe Abbildung 25). Sie lassen sich vor allem in Koordinationen mit drei (A1, A2, A5, A6) und vier  $[Tl_6]^{6-}$  Oktaedern (A3, A4) unterscheiden. Die letztgenannten Positionen weisen auch den höchsten Cäsiumgehalt auf (siehe Tabelle 16). Im Allgemeinen ähneln die Koordinationspolyeder denjenigen, die in binärem KTl und CsTl gefunden wurden (siehe Abbildung 25). Die Alkalimetallpositionen A1, A5 und A6 sind ähnlich koordiniert wie Cs3 (Wyckoff 16f) in CsTl. Die ternären Materialien, bei denen Rubidium und Cäsium gemischt werden, vereinen strukturelle Merkmale von KTl und CsTl. Während die Koordinationssphäre von A2 der von K2 (Wyckoff 8d) in KTl und Cs2 (Wyckoff 16g) in CsTl ähnelt, sind die Positionen A3 und A4 wie K1 (Wyckoff 8e) in KTl und Cs1 (Wyckoff 16g) in CsTl umgeben.

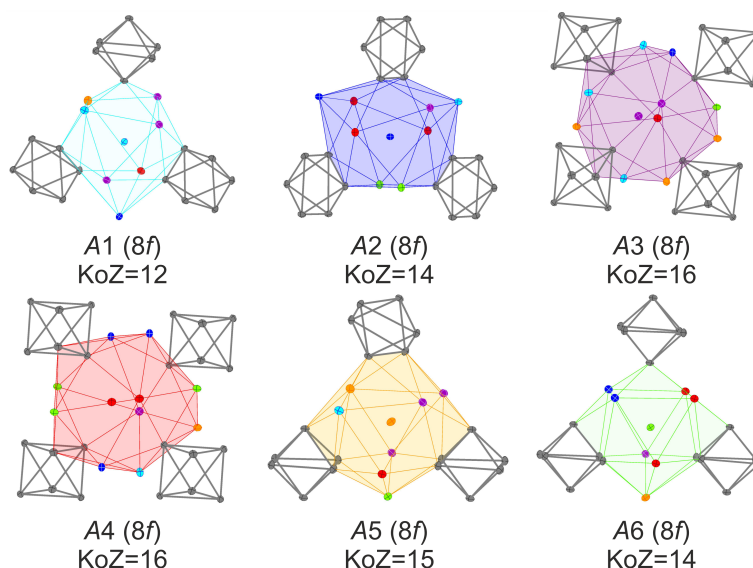


Abbildung 25: Die ersten Koordinationssphären der sechs kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $Cs_{0.58}Rb_{0.42}Tl$ .

In (II) variieren die Koordinationszahlen der ersten Koordinationssphäre der Alkalimetallpositionen von 13, 14 bis 16 (siehe Abbildung 26). Sie lassen sich vor allem in Koordinationen mit vier (A1, A5, A6) und drei  $[Tl_6]^{6-}$  Oktaedern (A2, A3, A4, A7, A8, A9) unterscheiden. Insbesondere die Umgebungen von A3 und A8 zeigen Unterschiede zu (I) oder CsTl, was der Grund für die Bildung eines anderen Strukturtyps sein könnte

(siehe Abbildung 26).

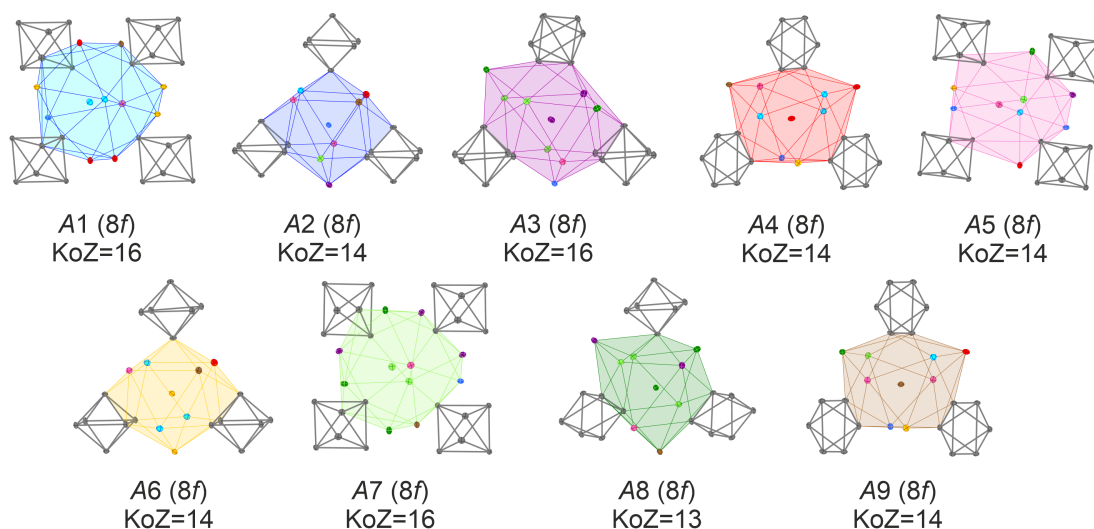


Abbildung 26: Die erste Koordinationssphären der neun kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{Cs}_{0,82}\text{Rb}_{0,18}\text{Tl}$ .

Die Besetzungsfaktoren für A1 bis A6 (im Fall von (I)) bzw. A9 (im Fall von (II)) zeigen einen allgemeinen Trend: je höher die Koordinationszahl, desto höher ist der Cäsiumgehalt. Daraus ergibt sich die Reihenfolge  $A4 > A3 > A5 > A2 > A6 > A1$  für abnehmenden Cäsiumgehalt und zunehmenden Rubidiumgehalt in (I) und  $A1 > A5 > A7 > A9, A3 > A4 > A6 > A2 > A8$  in (II) (vgl. Tabelle 16).

Tabelle 16: Besetzungsfaktoren der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in den ternären Verbindungen  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$  ( $x=0,18, 0,42$ ).

|            | $\text{Cs}_{0,58}\text{Rb}_{0,42}\text{Tl}$ |          |    |          | $\text{Cs}_{0,82}\text{Rb}_{0,18}\text{Tl}$ |           |    |           |
|------------|---|----------|----|----------|---|-----------|----|-----------|
| s.o.f.(A1) | Rb  | 0.811(8) | Cs | 0.189(8) | Rb  | 0.070(17) | Cs | 0.930(17) |
| s.o.f.(A2) | Rb  | 0.419(8) | Cs | 0.581(8) | Rb  | 0.284(16) | Cs | 0.716(16) |
| s.o.f.(A3) | Rb  | 0.237(9) | Cs | 0.763(9) | Rb  | 0.120(17) | Cs | 0.880(17) |
| s.o.f.(A4) | Rb  | 0.162(9) | Cs | 0.838(9) | Rb  | 0.161(17) | Cs | 0.839(17) |
| s.o.f.(A5) | Rb  | 0.256(9) | Cs | 0.744(9) | Rb  | 0.078(17) | Cs | 0.922(17) |
| s.o.f.(A6) | Rb  | 0.641(8) | Cs | 0.359(8) | Rb  | 0.218(17) | Cs | 0.782(17) |
| s.o.f.(A7) |   |          |    |          | Rb  | 0.104(17) | Cs | 0.896(17) |
| s.o.f.(A8) |   |          |    |          | Rb  | 0.423(17) | Cs | 0.577(17) |
| s.o.f.(A9) |   |          |    |          | Rb  | 0.120(17) | Cs | 0.880(17) |

### 3.3.7 REM/EDX Untersuchung an der Probe Cs<sub>5</sub>RbTl<sub>6</sub>

Einige Kristallite der Probe Cs<sub>5</sub>RbTl<sub>6</sub> wurden wie in Kapitel 2.2.4 präpariert und ins Rasterelektronenmikroskop überführt. Es wurden von zwei unterschiedlichen Kristalliten ein EDX-Spektrum und ein Bild des gemessenen Objekts aufgenommen. In dem ersten Spektrum (Abbildung 27) ist eine eher flüssige Oberfläche zu sehen und aufgrund dessen ergab die Analyse einen hohen Cäsiumgehalt (siehe Tabelle 17). Dieses Beispiel zeigt, dass das Alkalimetall, speziell Cäsium, manchmal aus diesen Kristallen aufgrund des hohen Vakuums herausgezogen wird.

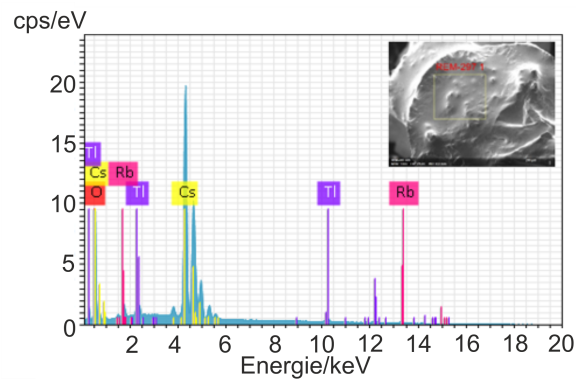


Abbildung 27: Erstes REM/EDX-Spektrum der Probe mit der nominellen Zusammensetzung Cs<sub>5</sub>RbTl<sub>6</sub>.

Tabelle 17: Analyse des ersten EDX-Spektrums aus der Probe Cs<sub>5</sub>RbTl<sub>6</sub>.

| Element | Atomnummer | Netto  | Masse /% | Masse Norm. /% | Atom /% |
|---------|------------|--------|----------|----------------|---------|
| Tl      | 81         | 4531   | 6.17     | 6.80           | 4.4(6)  |
| Rb      | 37         | 1251   | 3.10     | 3.42           | 5.3(5)  |
| Cs      | 55         | 223724 | 81.49    | 89.78          | 90(2)   |

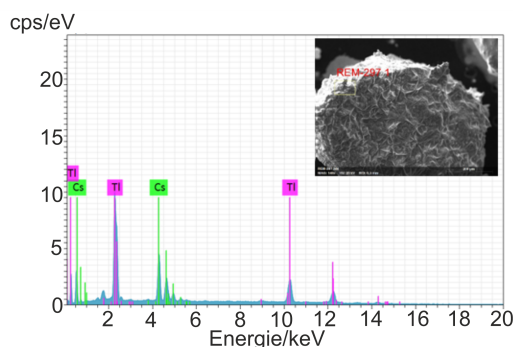


Abbildung 28: Zweites REM/EDX-Spektrum der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Cs}_5\text{RbTl}_6$ .

Die zweite EDX-Messung (siehe Abbildung 28) ergab unter Einbeziehung des Fehlers, dass die Probe mit der Zusammensetzung  $\text{CsTl}$  gut übereinstimmt (vgl. Tabelle 18, Atomprozent berechnet/gemessen: 50/52(5)% (Tl), 50/47(3)% (K)). Dabei gibt es keinen Hinweis auf Rubidium.

Tabelle 18: Analyse des 2. EDX-Spektrums aus der Probe  $\text{Cs}_5\text{RbTl}_6$ .

| Element | Atomnummer | Netto | Masse /% | Masse Norm. /% | Atom /% |
|---------|------------|-------|----------|----------------|---------|
| Tl      | 81         | 35106 | 64.39    | 62.79          | 52(5)   |
| Cs      | 55         | 51010 | 38.15    | 37.21          | 47(3)   |

### 3.3.8 Thermische Untersuchungen an $\text{Cs}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Tl}$

Die DSC-Analyse an der Probe  $\text{Cs}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Tl}$  wurde von *Tomáš Kovářik* (NTC, Pilsen, CZE) unter einem Stickstoffstrom durchgeführt (Probenspülstrom:  $\text{N}_2$  40 mL/min). Die vier Heiz-/Abkühlzyklen wurden von 293.15 K bis 593.15 K mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min durchgeführt. Diese Abkühlungsrate simuliert das Abschrecken der Probe selbst, das verwendet wurde um die nominelle Probe mit der gewünschten Verbindung  $\text{Cs}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Tl}$  zu erhalten (Abschrecken ab 773 K mit Wasser oder flüssigem Stickstoff (siehe Kapitel 3.3.1)). Die Probe wurde aufgrund von Inhomogenität bei 593.15 K vorkalziniert. Auswirkungen dieser Behandlung können nicht ausgeschlossen werden.

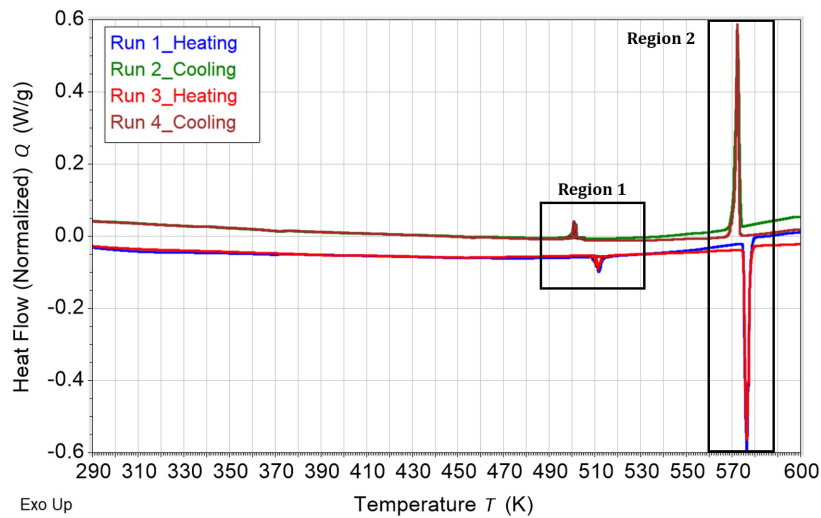


Abbildung 29: Die zwei Zyklen der DSC-Messung der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $Cs_{0.6}Rb_{0.4}Tl$  in einem geschlossenen System. Bild erstellt von *T. Kovářík*.

In dem analysierten Bereich sind jeweils zwei endotherme Ausschläge beim Aufheizen und zwei exotherme Ausschläge beim Abkühlen vorhanden (siehe Abbildung 29). Die erste Region liegt zwischen 490 K und 520 K (vgl. Abbildung 30).

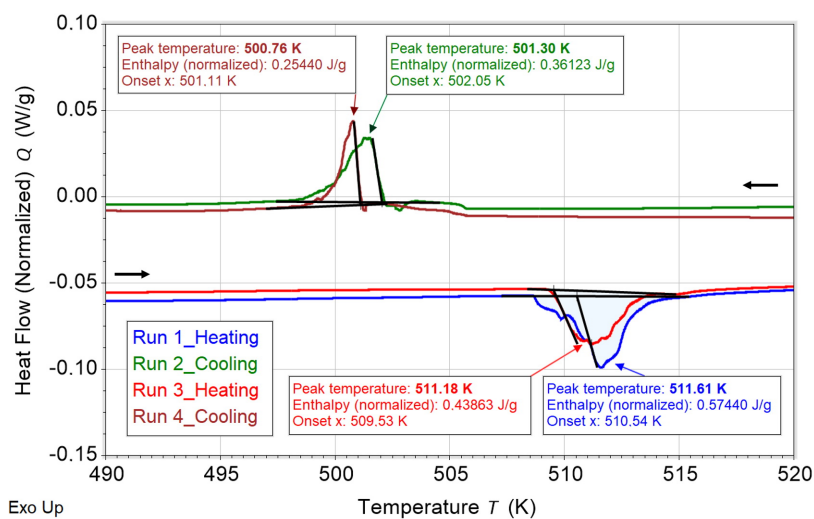


Abbildung 30: Vergrößerung der Region 1 (490-520 K) der zwei Zyklen der DSC-Messung der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $Cs_{0.6}Rb_{0.4}Tl$ . Bild erstellt von *T. Kovářík*.

Die zweite Region befindet sich zwischen 565 K und 580 K. Diese Temperaturschläge

zeigen vermutlich das Schmelzen der gesamten Probe (siehe Abbildung 31).

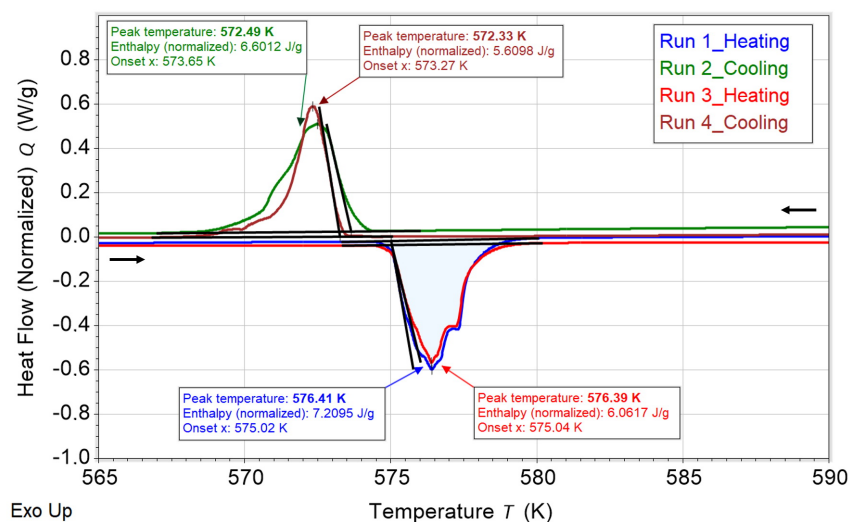


Abbildung 31: Vergrößerung der Region 2 (565-590 K) der zwei Zyklen der DSC-Messung der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Cs}_{0.7}\text{Rb}_{0.4}\text{Tl}$ . Bild erstellt von *T. Kovářík*.

Als zusätzliche thermische Untersuchung wurden an dieser Probe temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme aufgenommen. Der Vorteil hiervon ist, dass nicht nur die Übergänge von Phasen ineinander betrachtet werden können, sondern auch die Phasen anhand des Reflexprofils zugeordnet werden können. Das Temperaturprogramm für die temperaturabhängigen PXRD Messungen hatten die folgenden Stufen: 298 K, 373 K, 423 K, 473 K, 493 K, 503 K, 508 K, 513 K, 518 K, 523 K, 518 K, 513 K, 508 K, 503 K, 498 K, 493 K, 423 K, 373 K, 298 K. Die verschiedenen Diffraktogramme können in Abbildung 32 eingesehen werden.

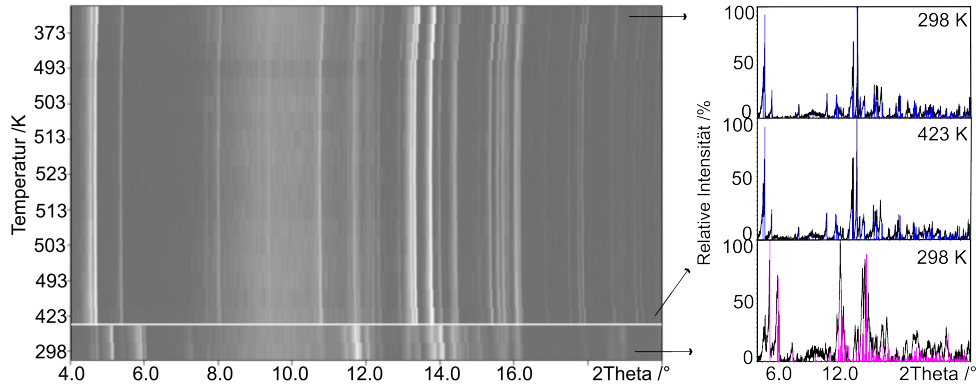


Abbildung 32: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der Probe mit der nominalen Zusammensetzung  $\text{Cs}_{0,6}\text{Rb}_{0,4}\text{Tl}$  (links). Dazu drei ausgewählte Pulverdiffraktogramme bei 298 K, 423 K und 298 K mit den berechneten Reflexen von  $\text{Cs}_{0,58}\text{Rb}_{0,42}\text{Tl}$  (pink) und  $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}$  (blau).<sup>[100]</sup> x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: Temperatur in K (links) bzw. relative Intensität in % (rechts).

Aufgrund der Haltezeit von zwei Stunden bei jeder Temperaturstufe für die Messung des Pulverdiffraktogramms ist diese temperaturabhängige Analyse vergleichbar mit einer langsamen Abkühlungsrate und einem Tempern des Produkts bei jeder Temperaturstufe. In diesem Fall kann festgestellt werden, dass ab 423 K das gewünschte Produkt nicht mehr vorhanden ist, sondern nur noch das stabile Nebenprodukt  $\text{Cs}_{8-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_{11}$  während des restlichen Aufheiz- und Abkühlprozesses (vgl. Abbildung 32).

Die beiden thermischen Analysen zeigen deutlich, dass das Abschrecken zum Erhalt von  $\text{Cs}_{0,58}\text{Rb}_{0,42}\text{Tl}$  essentiell ist. Die Verbindung ist also metastabil.

### 3.3.9 DFT Berechnungen zu den A-Rb-Tl Systemen (A=K, Cs)

Um die experimentellen Ergebnisse zu unterstützen, wurden theoretische Berechnungen angestellt, um bessere Einsicht in die Stabilität der Strukturen der berichteten Zusammensetzungen zu erlangen. Als erstes wird die generelle Frage zur Stabilität der binären und ternären Verbindungen im K<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>Tl und Cs<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>Tl Strukturtyp betrachtet, wenn Rubidium in das System hinzugefügt wurde.

In der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist die Bildungsenergie von entscheidender Bedeutung für die Bewertung der Stabilität von Atomsubstitutionen in Kristallstrukturen und chemischen Reaktionen. Die Bildungsenergien von  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$  und  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$  wurden nach den Gleichungen 1 und 2 berechnet, wobei  $E((\text{K/Cs})_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl})$  die gesamte Grundzustandsenergie von  $(\text{K/Cs})_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$  ist und  $E(\text{K/Cs})$ ,  $E(\text{Rb})$  und  $E(\text{Tl})$  die gesamten Grundzustandsenergien der einzelnen K/Cs-, Rb- bzw. Tl-Atome in ihrer Standardkonfiguration sind.

$$H_f^{K_{1-x}Rb_xTl} = E(K_{1-x}Rb_xTl) - (1-x)E(K) - xE(Rb) - E(Tl) \quad (1)$$

$$H_f^{Cs_{1-x}Rb_xTl} = E(Cs_{1-x}Rb_xTl) - (1-x)E(Cs) - xE(Rb) - E(Tl) \quad (2)$$

Die berechnete Bildungsenergie von  $K_{1-x}Rb_xTl$  und  $Cs_{1-x}Rb_xTl$  pro Atom ist in Abbildung 33 dargestellt. Die zunehmende Rubidiumkonzentration in KTI zeigt einen steigenden Trend in der Bildungsenergie für die Annäherung an RbTI. Dies ist auf die größere Größe von Rubidium im Vergleich zu Kalium zurückzuführen, während eine höhere Rubidiumkonzentration in CsTI aufgrund der geringeren Größe von Rubidium im Vergleich zu Cäsium einen abnehmenden Trend zeigt. Beide hypothetischen RbTI Strukturen weisen negative Bildungsenergien auf, weshalb RbTI theoretisch existieren müsste.

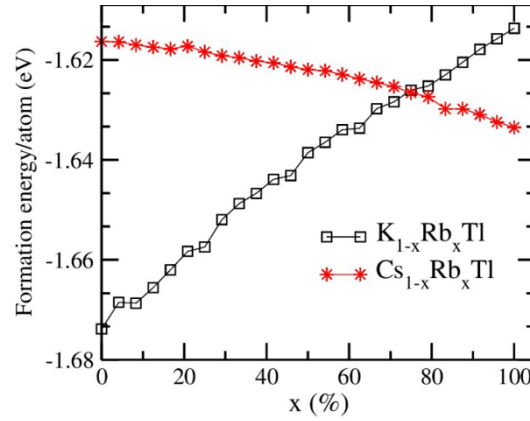


Abbildung 33: Auftragung der berechneten Bildungsenergie gegen die Rubidiumkonzentration im KTI (schwarz) und CsTI Strukturtyp (rot). Bild erstellt von *S.A. Khan*.

Die Zustandsdichte (DOS) spielt eine Schlüsselrolle beim Verständnis der elektronischen Struktur von Materialien, bei der Vorhersage ihrer makroskopischen physikalischen Eigenschaften und ihrer Reaktion auf verschiedene äußere Bedingungen wie z.B. Temperatur und Druck. In dieser Arbeit wurden die DOS mit dem Programm *VASP* für drei verschiedene Konzentrationen von Rubidium in der KTI-Struktur berechnet, um die Auswirkungen der Substitution zu beobachten (siehe Abbildung 34). Die berechneten DOS für die drei verschiedenen Konzentrationen zeigen eine gute Übereinstimmung, und es ist kein signifikanter Unterschied zwischen ihnen im Bereich von -5 eV bis 3 eV zu beobachten. Dies verdeutlicht, dass die elektronische Struktur von  $K_{1-x}Rb_xTl$  ( $x > 0$ ) ähnlich wie die von KTI ist und der erkennbare Unterschied auf den Größeneffekt oder unterschiedliche Ionenradien des Rubidiums zurückzuführen ist.

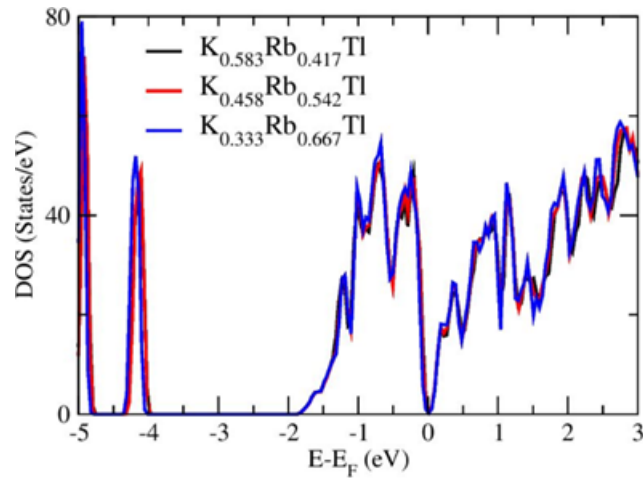


Abbildung 34: Berechnete DOS mit dem Programm VASP von verschiedenen Rubidiumkonzentrationen im KTI Strukturtyp. Bild erstellt von *S.A. Khan*.

Im Allgemeinen werden bei Bandstrukturmethoden die Berechnungen der mischbesetzten Atompositionen mit Hilfe des Superzellenansatzes durchgeführt. Bei diesem Ansatz werden sehr große Elementarzellen, hier Superzellen genannt, benötigt, um ein System mit Mischbesetzung mit ausreichender Genauigkeit darzustellen. Die verschiedenen Positionen der Superzelle werden dabei zufällig mit Kalium oder Rubidium besetzt, sodass gemittelt die Zusammensetzung der mischbesetzten Struktur erhalten wird. Um die Auswirkungen der Substitution von Kalium durch Rubidium zu erkennen, wurde ebenfalls die im SPRKKR-Code implementierte Annäherung an das kohärente Potenzial (CPA) verwendet. Diese Näherung ermöglicht die Analyse von kristallographischen Positionen mit gemischter Besetzung, ohne dass ein vollständig geordnetes Superzellenmodell erforderlich ist, das die statistisch ungeordnete Kristallstruktur effektiv darstellt.<sup>[85,119]</sup> Abbildung 35 zeigt die berechnete Gesamtzustandsdichte (TDOS) unter Verwendung des Superzellen-Ansatzes und der in den VASP- und SPRKKR-Codes implementierten CPA. Im Energiebereich von -2.0 bis 0.0 eV kann die zunehmende Bandbreite von -1.8 zu -2.0 eV und die Verschiebung der Niedrigenergiebänder (um -5 eV) daher auf den Substitutionseffekt zurückgeführt werden und zwar in Bezug auf die Auswirkung entweder der zufällig angeordneten Atome in der Superzelle oder der Mischbesetzung mit verschiedenen Atomen an derselben Stelle. Im Gegensatz dazu ist die elektronische Struktur um das Fermi-Niveau herum ähnlich (Atomkoordinaten des Ordnungsmodells im Anhang).

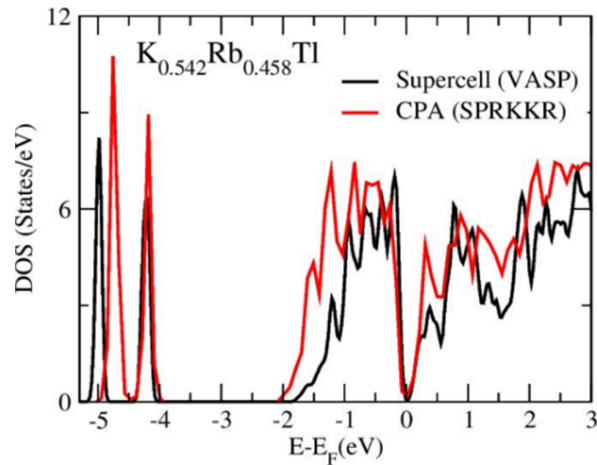


Abbildung 35: Berechnete TDOS von  $K_{0.542}Rb_{0.458}Tl$  mit dem VASP (schwarz) und SPRKKR Code (rot). Bild erstellt von *S.A. Khan*.

Um die Stabilität verschiedener Rubidiumkonfigurationen auf den drei kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen entsprechend  $K_{0.67}Rb_{0.33}Tl$  zu prüfen, wurden die Grundzustandsenergien für drei Situationen berechnet (siehe Abbildung 36 und Tabelle 19). Dabei wurde jeweils eine der drei kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen A1-A3 im KTl Strukturtyp mit Rubidium besetzt. Die Berechnungen zeigen aufgrund der negativsten Energie deutlich, dass die bevorzugte Position für Rubidium A1 (Wyckoff  $8e$ ) ist. Dieses Ergebnis stimmt hervorragend mit den Beobachtungen von den Besetzungsfaktoren aus den experimentellen Daten überein (Tabelle 13).

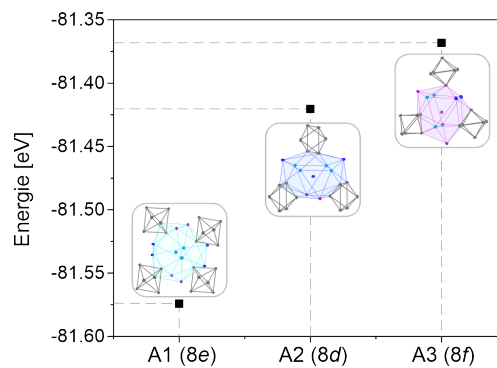


Abbildung 36: Grundzustandsberechnungen für  $K_{0.67}Rb_{0.33}Tl$  im KTl Strukturtyp, wobei jeweils eine der drei kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen A1-A3 mit Rubidium besetzt sind.

Tabelle 19: Bildungsenergie und die Besetzungsfaktoren der drei verschiedenen Alkali-metallpositionen im KTI Strukturtyp.

|   | Bildungsenergie /eV | A1 | A2 | A3 |
|---|---------------------|----|----|----|
| 1 | -81.36821922        | Rb | K  | K  |
| 2 | -81.42041955        | K  | Rb | K  |
| 4 | -81.57414500        | K  | K  | Rb |

### 3.3.10 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak

Es wurden zu einigen Festkörperansätzen der Systeme K-Rb-Tl und Cs-Rb-Tl auch Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Diese wurden wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben präpariert. Die Beobachtungen können in nachfolgender Tabelle 20 eingesehen werden.

Tabelle 20: Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak in den Systemen K-Rb-Tl und Cs-Rb-Tl.

| Verwendete Probe                               | 1. Beobachtung          | Zeit zw. 1.-<br>2. Beobachtung | 2. Beobachtung                     | 3. Beobachtung/<br>Analyse      |
|--|-------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|
| Rb <sub>5</sub> K <sub>5</sub> Tl <sub>7</sub> | dunkelblaue Färbung     | 3.25 Jahre                     | gelbe Färbung,<br>Bodensatz        | PXRD                            |
| Cs <sub>2</sub> RbTl <sub>3</sub>              | leicht blaue Färbung    | 5 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz              | PXRD<br>(hoher Untergrund)      |
| Cs <sub>0,6</sub> Rb <sub>0,4</sub> Tl         | dunkelblaue Färbung     | 7 Monate                       | braune Kristalle<br>an Schlenkwand | SCXRD (gelb,<br>orange, purpur) |
| K <sub>2</sub> RbTl <sub>3</sub>               | dunkelblaue Färbung     | 3 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz              | kleine Kristalle<br>an Wand     |
| K <sub>5</sub> RbTl <sub>6</sub>               | dunkelblaue Färbung     | 3 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz              | gelb/orange<br>Färbung          |
| Cs <sub>0,6</sub> Rb <sub>0,4</sub> Tl         | dunkelblaue Färbung     | 3 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz              | PXRD<br>(Thallium)              |
| CsRbTl <sub>2</sub>                            | dunkelblaue,<br>Färbung | 2 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz              | gelbe<br>Färbung                |

Wie in Tabelle 20 zu sehen ist, ist bei allen Löslichkeitsversuche beim Kondensieren von Ammoniak auf die verschiedenen Festkörper eine dunkelblaue Färbung der Lösung erkennbar. Nach einigen Monaten war die Lösung entfärbt und es war ein grauer Bodensatz vorhanden. Nach weiteren Monaten der Lagerung bei 233 K waren bei den Ansätzen mit dem Festkörper Cs<sub>0,6</sub>Rb<sub>0,4</sub>Tl und K<sub>2</sub>RbTl<sub>3</sub> braune Streifen am Glasgefäßrand entstanden (vgl. Abbildung 37), welche auf eine mögliche Kristallisation eines Solvatisationsproduktes hindeuten.



Abbildung 37: Gelb-orange Lösung und braune Streifen an der Flüssigkeitsgrenze des Löslichkeitsversuches des Ansatzes mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{RbTl}_3$  nach einem Jahr bei 233 K.

Die Pulverdiffraktogramme der abgedampften Rückstände aus den Löslichkeitsversuchen mit den nominellen Ansätzen  $\text{K}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  (Abbildung 38 (a)) und  $\text{Cs}_2\text{RbTl}_3$  (Abbildung 38 (c)) zeigen sehr hohen Untergrund mit amorphen Anteilen und wenigen Reflexen, die zu keiner bekannten  $\text{Cs}_x\text{Rb}_y\text{Tl}_z$  oder Alkalimetallamid-Phase gehören. In (a) ist elementares Thallium nicht ausgeschlossen. Im Fall des Rückstands von  $\text{Cs}_{0,6}\text{Rb}_{0,4}\text{Tl}$  ist elementares Thallium entstanden. Das heißt das Thallium der anfangs enthaltenen Alkalimetallthallidphasen wurde im Löslichkeitsversuch zu elementarem Thallium oxidiert. Es sind zusätzlich vereinzelte kleinere Reflexe im Pulverdiffraktogramm erkennbar, die möglicherweise auf ein Alkalimetallamid hindeuten, jedoch nicht mit den Reflexprofilen bekannter Phasen übereinstimmen.

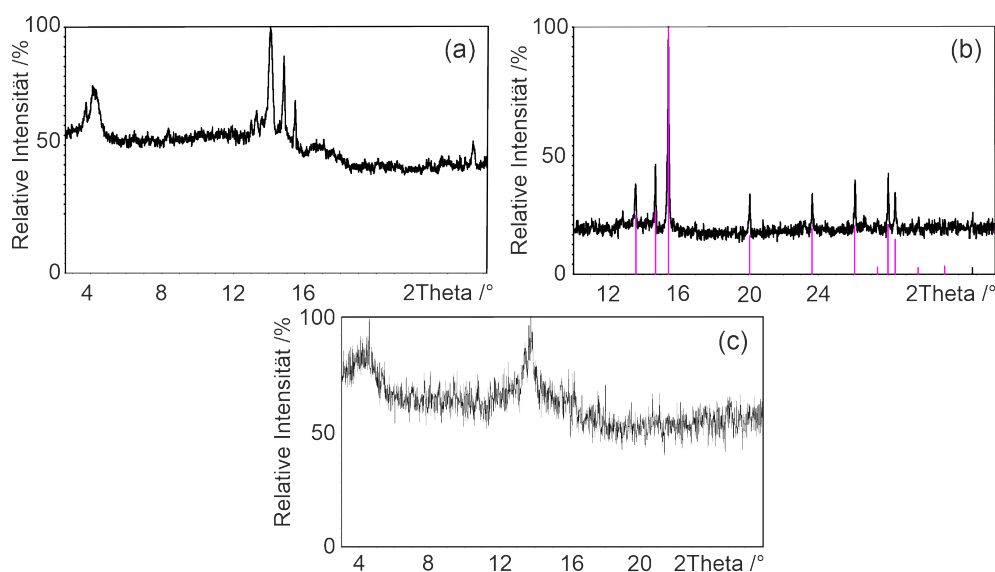


Abbildung 38: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $K_5Rb_5Tl_7$  (a),  $Cs_{0.6}Rb_{0.4}Tl$  (b) und  $Cs_2RbTl_3$  (c). Zusätzlich die berechneten Reflexe von elementarem Thallium (pink).<sup>[106]</sup> x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %.

### 3.4 K-Cs-Mischungen

Die bisher beschriebenen ternären Ansätze im 1:1 Verhältnis dienen dem Zweck die binäre Verbindung  $RbTl$  anzunähern. Im Nachfolgenden werden die Mischungen von Kalium und Cäsium betrachtet. Von beiden Alkalimetallen existieren bereits die binären Verbindungen  $KTl$  und  $CsTl$ , die in orthorhombischen Raumgruppen ( $KTl$ :  $Cmce$ ,  $CsTl$ :  $Fddd$ ) kristallisieren und als Thalliumsubstruktur  $[Tl_6]^{6-}$  Oktaeder enthalten.<sup>[92,93]</sup> Die erste Koordinationssphäre der jeweiligen Alkalimetallpositionen ähneln sich zudem ebenfalls (vgl. Abbildungen 18 und 9). Während die Umgebungen der Alkalimetallpositionen  $A1$  und  $A2$  bis auf die Abstände fast identisch sind, findet sich der größte und vermutlich entscheidende Unterschied in der Koordination von  $A3$ . In der Umgebung von  $K3$  ist ein zusätzliches Kaliumatom im Vergleich zu der von  $Cs3$  vorhanden (vgl. Abbildungen 18 und 9).<sup>[48,92,93]</sup>

#### 3.4.1 Probenpräparation

Die Kalium-Cäsium-Thallium Mischungen in Tabelle 21 wurden wie in Kapitel 2.1.2 in Tantalampullen präpariert und sollen Aufschluss geben, ob sich in die beiden Strukturtypen  $KTl$  und  $CsTl$  das jeweils andere Alkalimetall substituieren lässt oder sich neue Verbindungen wie bei der Cäsium-Rubidium Mischung bilden. Dafür wurden die beiden Temperaturprogramme aus Tabelle 5 verwendet, die auch zur Herstellung von

KTl und CsTl benutzt wurden.

Tabelle 21: Einwaagen der ternären Ansätze  $K_{1-x}Cs_xTl$  ( $0 < x < 1$ ).

| Nomineller Ansatz                           | Element  | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|---|----------|----------|------------------|
| $K_5CsTl_6$ (TP2, Tabelle 5)                | Thallium | 0.7880   | 3.8556           |
|   | Kalium   | 0.1256   | 3.2124           |
|   | Cäsium   | 0.0854   | 0.6426           |
| $K_2CsTl_3$ (TP1, Tabelle 5)                | Thallium | 0.7163   | 3.5047           |
|   | Kalium   | 0.0914   | 2.3377           |
|   | Cäsium   | 0.1553   | 1.1685           |
| $KCsTl_2$ (TP1, Tabelle 5)                  | Thallium | 0.7320   | 3.5816           |
|   | Kalium   | 0.0700   | 1.7908           |
|   | Cäsium   | 0.2380   | 1,7907           |
| $KCsTl_2$ (TP2, Tabelle 5)                  | Thallium | 0.7593   | 3.7151           |
|   | Kalium   | 0.0726   | 1.8569           |
|   | Cäsium   | 0.2469   | 1.8577           |
| $K_{3.56}Cs_{3.44}Tl_7$ (TP1, Tabelle 5)    | Thallium | 0.7020   | 3.4348           |
|   | Kalium   | 0.0683   | 1.7469           |
|   | Cäsium   | 0.2243   | 1.6877           |
| $K_{3.56}Cs_{3.44}Tl_7$ (TP2, Tabelle 5)    | Thallium | 0.7292   | 3.5679           |
|   | Kalium   | 0.0707   | 1.8083           |
|   | Cäsium   | 0.2337   | 1.7584           |
| $K_{5.71}Cs_{7.29}Tl_{13}$ (TP2, Tabelle 5) | Thallium | 0.7790   | 3.8115           |
|   | Kalium   | 0.0653   | 1.6701           |
|   | Cäsium   | 0.2845   | 2.1406           |
| $K_3Cs_4Tl_7$ (TP1, Tabelle 5)              | Thallium | 0.7322   | 3.5825           |
|   | Kalium   | 0.0600   | 1.5354           |
|   | Cäsium   | 0.2720   | 2.0466           |
| $KCs_2Tl_3$ (TP1, Tabelle 5)                | Thallium | 0.7365   | 3.6036           |
|   | Kalium   | 0.0470   | 1.2021           |
|   | Cäsium   | 0.2977   | 2.2399           |
| $K_{6.0}Cs_{7.65}Tl_{13}$ (TP1, Tabelle 5)  | Thallium | 0.6323   | 3.0937           |
|   | Kalium   | 0.0558   | 1.4272           |
|   | Cäsium   | 0.2420   | 1.8208           |
| $K_{6.0}Cs_{7.65}Tl_{13}$ (TP2, Tabelle 5)  | Thallium | 0.6862   | 3.3575           |
|   | Kalium   | 0.0606   | 1.5499           |
|   | Cäsium   | 0.2596   | 1.9533           |
| $K_{13.3}Cs_{6.7}Tl_{20}$ (TP1, Tabelle 5)  | Thallium | 0.7720   | 3.7773           |
|   | Kalium   | 0.0982   | 2.5116           |
|   | Cäsium   | 0.1682   | 1.2656           |

In der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{CsK}_2\text{Tl}_3$  konnte das erste Mal gemeinsam mit  $\text{KTl}$  und  $\text{K}_{8-x}\text{Cs}_x\text{Tl}_{11}$  ( $x=4.174$ ; bestimmt mit Hilfe der Vegard'schen Regel<sup>[120]</sup>) die Verbindung  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  beobachtet werden. Der Ansatz mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$  enthielt sowohl  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  als auch eine weitere ternäre Verbindung  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$  und  $\text{K}_{8-x}\text{Cs}_x\text{Tl}_{11}$  nebeneinander (vgl. Abbildung 39). Die beiden neuen ternären Verbindungen wurden auch versucht stöchiometrisch exakt, oder mit 10% mehr Alkalimetall einzeln zu präparieren (vgl. Tabelle 21). Dazu wurden die unterschiedlichen Temperaturprogramme aus Tabelle 5 verwendet.

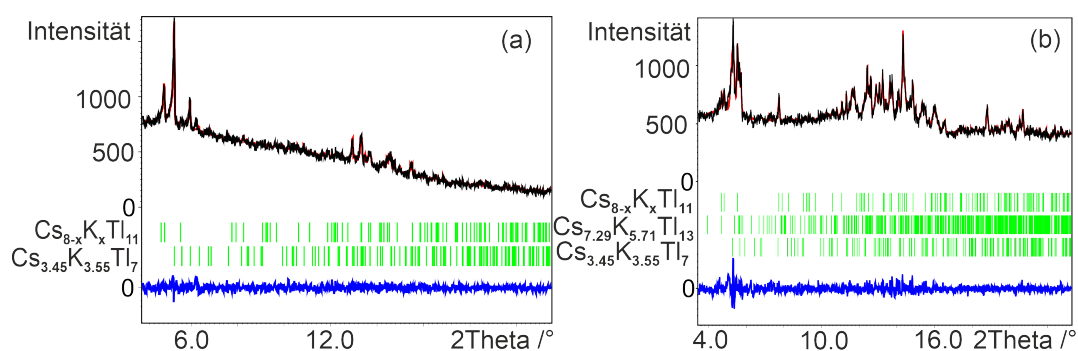


Abbildung 39: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $\text{CsK}_2\text{Tl}_3$  (a) und  $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$  (b). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a):  $\text{GOF}=0.76$ ,  $R_p=2.81$ ,  $R_{wp}=3.70$ , (b):  $\text{GOF}=0.79$ ,  $R_p=2.21$ ,  $R_{wp}=3.18$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

Innerhalb der Ergebnisse der verschiedenen Proben ist ein Trend erkennbar. Während sich  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  unabhängig vom angewandten Temperaturprogramm bildet, ermöglicht langsames Abkühlen zusätzlich die Bildung von  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.21}\text{Tl}_{13}$ . Umgekehrt kann dies unterdrückt werden, da beim Abschrecken nur eine Mischung aus  $\text{K}_{8-x}\text{Cs}_x\text{Tl}_{11}$  und  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  gebildet wird. Dabei hat das genaue Verhältnis von Kalium und Cäsium und selbst ein geringer Überschuss an Alkalimetall keinen Einfluss auf diese Beobachtung.

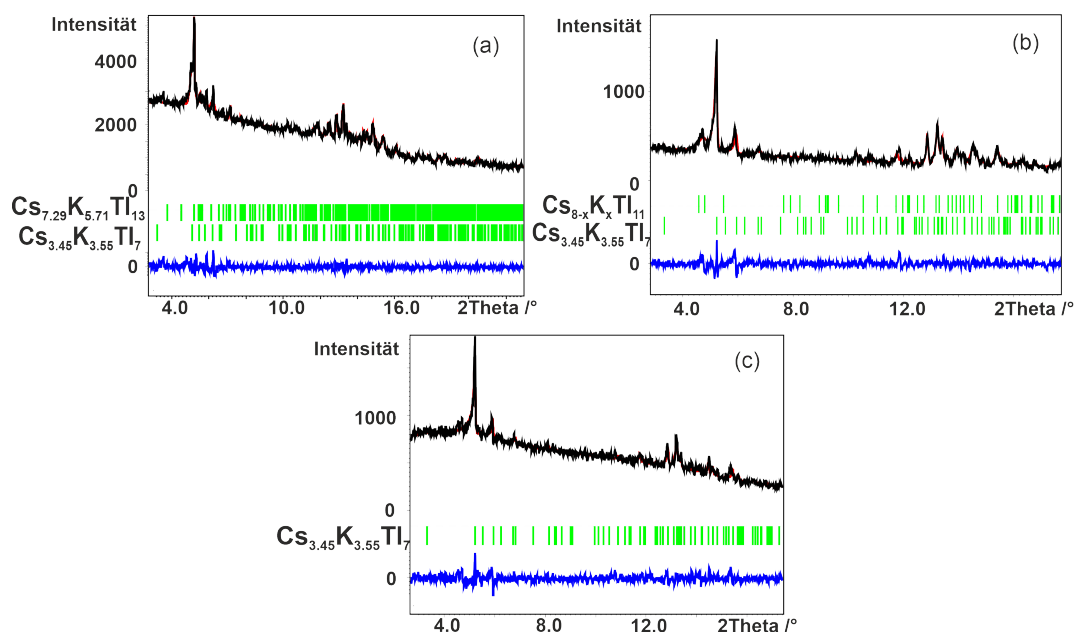


Abbildung 40: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $\text{Cs}_{3.44}\text{K}_{3.56}\text{Tl}_7$  (a),  $\text{Cs}_{3.44}\text{K}_{3.56}\text{Tl}_7$  (b) und  $\text{Cs}_{5.71}\text{K}_{7.29}\text{Tl}_{13}$  (c). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a):  $\text{GOF}=0.95$ ,  $R_p=1.72$ ,  $R_{wp}=2.42$ , (b):  $\text{GOF}=0.95$ ,  $R_p=3.54$ ,  $R_{wp}=4.80$ , (c):  $\text{GOF}=0.91$ ,  $R_p=3.41$ ,  $R_{wp}=4.47$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

Während der Untersuchung verschiedener Kristalle der Probe  $\text{KCsTl}_2$  (TP1, Tabelle 5) mittels Einkristallröntgendiffraktometrie konnte ein einziger Kristall einer weiteren neuen ternären Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$  gefunden werden. Stöchiometrische Ansätze lieferten keinen Hinweis auf die Bildung dieser Phase. Stattdessen wurden wie in den anderen K-Cs-Tl Mischungen  $\text{K}_{8-x}\text{Cs}_x\text{Tl}_{11}$ ,  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  und  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$  erhalten.

### 3.4.2 Kristallographische Daten

$\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ ,  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnmm$  und  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/a$ .

Die letztgenannte Verbindung enthält  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  Cluster und zeigte für Tl1 aus diesem Cluster ein längliches Ellipsoid. Zunächst schien es in drei gespaltenen Positionen mit Abständen kleiner als  $0.35 \text{ \AA}$  fehlgeordnet zu sein. Messungen desselben Kristalls ebenfalls bei  $100 \text{ K}$  und  $200 \text{ K}$  zeigten jedoch keine Veränderung der Größe oder der Ver-

schiebung des Atoms. Dies führte zu der Annahme einer Drehbewegung des Pentagons der pentagonalen Bipyramide. Daraufhin wurde eine anharmonische Verfeinerung der äquatorialen Thalliumatome durchgeführt.<sup>[121]</sup> Für alle Thalliumatome außer Tl3 ist Kuhs-Regel erfüllt (für Tl3 wäre eine höhere Auflösung erforderlich).<sup>[122]</sup> Dies und die signifikanten Werte der Verfeinerung dritter und vierter Ordnung legen nahe, dass die anharmonische Verfeinerung angemessen ist.

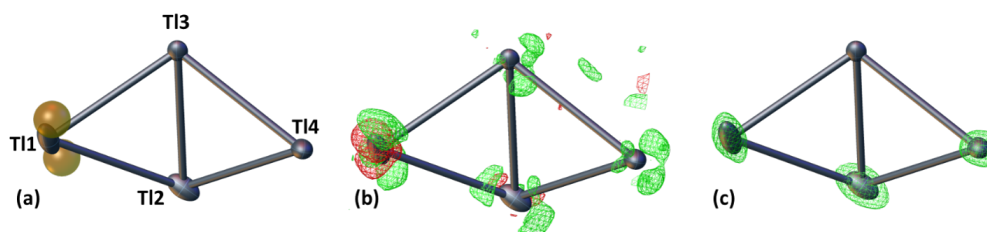


Abbildung 41: Verfeinerungsprozess der pentagonalen Bipyramide  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  in  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  im Programm *Olex<sup>2</sup>*, bei dem erst eine Split-Position in Betracht gezogen wurde (a), aber dann eine Drehbewegung in der Ebene der äquatorialen Thalliumpositionen bemerkt wurde (b) und bei der Verfeinerung angewandt wurde (c).

Die kristallographischen Daten der beiden neuen Verbindungen  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$  und  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  sind in nachfolgender Tabelle 22 einsehbar.

Tabelle 22: Kristallographische Daten der beiden neuen Verbindungen Cs<sub>7.29</sub>K<sub>5.71</sub>Tl<sub>13</sub> und Cs<sub>3.45</sub>K<sub>3.55</sub>Tl<sub>7</sub>.

| Kristallographische Daten   |  |   |  |
|---|--|---|--|
| Summenformel  | Cs <sub>7.29</sub> K <sub>5.71</sub> Tl <sub>13</sub>                | Cs <sub>3.45</sub> K <sub>3.55</sub> Tl <sub>7</sub>                | Cs <sub>3.37</sub> K <sub>6.63</sub> Tl <sub>10</sub>                |
| Molare Masse /(g/mol)   | 3849.818   | 2026.951  | 2750.37  |
| Kristallsystem  | monoklin   | tetragonal  | orthorhombisch   |
| Raumgruppe  | <i>C2/c</i>  | <i>I4<sub>1</sub>/a</i>   | <i>Pnnm</i>  |
| Zellparameter /Å  | <i>a</i> =30.7792(9)<br><i>b</i> =11.0000(2)<br><i>c</i> =14.0291(4) | <i>a</i> =13.6177(2)<br><i>b</i> = <i>a</i><br><i>c</i> =25.5573(8) | <i>a</i> =17.7247(8)<br><i>b</i> =15.2290(5)<br><i>c</i> =11.6374(4) |
| Winkel /°   | <i>α</i> = <i>γ</i> =90<br><i>β</i> =112.676(4)                      |   |  |
| Volumen /Å <sup>3</sup>   | 4382.7(2)  | 4739.39(18)   | 3141.3(2)  |
| Z   | 4  | 8   | 4  |
| $\rho_{calc}$ /(g/cm <sup>3</sup> )   | 5.835  | 5.681   | 5.816  |
| $\mu$ /(mm <sup>-1</sup> )  | 29.146   | 28.681  | 30.087   |
| F(000)  | 6201.4   | 6540.4  | 4485.0   |
| Kristallgröße /mm <sup>3</sup>  | 0.058x0.056x0.056  | 0.08x0.06x0.04  | 0.12x0.07x0.03   |
| Gerät   | SuperNova  |   |  |
| Strahlung, $\lambda$ /Å   | Ag-K $\alpha$ , 0.56087  |   |  |
| Temperatur /K   | 123  |   |  |
| Absorptionskorrektur  | Gauss  |   |  |
| 2 $\theta$ -Bereich /°  | 4.26-61.32   | 4.46-61.3   | 5.024-60.098   |
| Messbereich   | -55 ≤ <i>h</i> ≤ 55<br>-19 ≤ <i>k</i> ≤ 20<br>-25 ≤ <i>l</i> ≤ 25    | -24 ≤ <i>h</i> ≤ 18<br>-23 ≤ <i>k</i> ≤ 24<br>-46 ≤ <i>l</i> ≤ 46   | -30 ≤ <i>h</i> ≤ 31<br>-25 ≤ <i>k</i> ≤ 27<br>-20 ≤ <i>l</i> ≤ 20    |
| Reflexe alle/unabh.   | 66486/13791  | 47088/7457  | 55656/9694   |
| Data/Restr./Param.  | 13791/0/122  | 7457/0/141  | 9694/0/109   |
| GOOF  | 1.052  | 1.046   | 1.111  |
| <i>R<sub>int</sub></i>  | 0.0577   | 0.0387  | 0.0654   |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] | 0.0390, 0.0650   | 0.0356, 0.0530  | 0.0549, 0.0956   |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Daten]                         | 0.0514, 0.0685   | 0.0554, 0.0587  | 0.0949, 0.1112   |
| $\Delta\rho_{max,min}$ /eÅ <sup>-3</sup>  | 4.85/-3.58   | 5.66/-4.61  | 5.57/-4.41   |
| Vollständigkeit   | 99.8%  | 99.8%   | 99.7%  |

### 3.4.3 Strukturbeschreibung und -diskussion Cs<sub>7.29</sub>K<sub>5.21</sub>Tl<sub>13</sub>

Durch die Verwendung eines 1:1-Verhältnisses von Alkalimetallen zu Thallium wurde das Auftreten von [Tl<sub>6</sub>]<sup>6-</sup> Oktaedern erwartet, da diese Cluster in K<sub>2</sub>Tl, CsTl und den A<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>Tl (A=K, Cs) beobachtet werden. Dies ist bei Cs<sub>7.29</sub>K<sub>5.71</sub>Tl<sub>13</sub> tatsächlich der Fall, aber neben [Tl<sub>6</sub>]<sup>6-</sup> Oktaedern sind auch [Tl<sub>7</sub>]<sup>7-</sup> pentagonale Bipyramide vorhanden.

Die asymmetrische Einheit enthält sieben Thallium- und sieben Alkalimetallatome. Die

Alkalimetallpositionen sind nicht zufällig gemischt besetzt, sondern lassen sich in zwei Cäsium-, drei Kalium- und zwei von Cäsium und Kalium gemischt besetzte Positionen unterteilen. Das  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Oktaeder wird von den Thalliumatomen Tl1-Tl3 (Wyckoff  $8f$ ) gebildet, und die pentagonale Bipyramide  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  wird von Tl4-Tl7 (Wyckoff  $8f$  bzw.  $4e$  (Tl7)) gebildet (siehe Abbildung 42).

Die  $[\text{Tl}_6]$ - bzw.  $[\text{Tl}_7]$ -Cluster wurden mit den bereits aus der Literatur bekannten verglichen. Dazu wurden die verschiedenen Tl-Tl-Abstände und der Verzerrungsgrad betrachtet, welcher über das Verhältnis  $d_{ap}/\bar{d}_{eq}$  berechnet wurden.<sup>[101,123]</sup> In einem unkomprimierten Oktaeder würde sich der Wert zu  $\sqrt{2} \approx 1.414$  berechnen. Die Tabellen können im Anhang eingesehen werden. Die dort aufgelisteten Cluster zeigen aufgrund der axialen Kompression im Allgemeinen kleinere Werte ( $[\text{Tl}_6]$ : 0.98 - 1.16;  $[\text{Tl}_7]$ : 1.02 - 1.08).

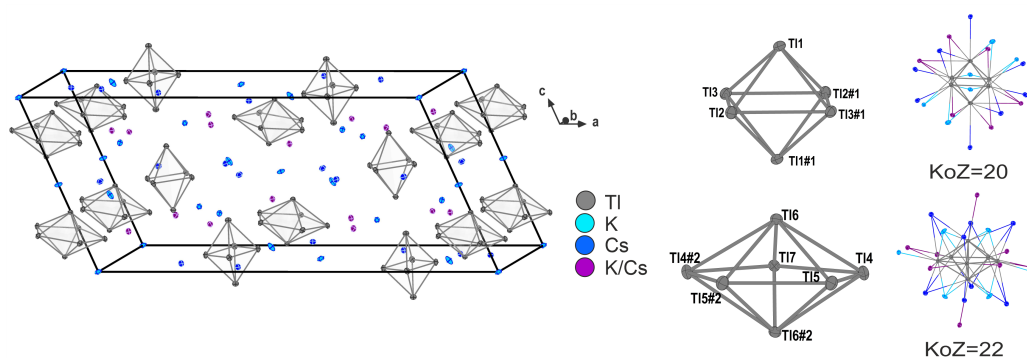


Abbildung 42: Elementarzelle, die beiden Thalliumsubstrukturen  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  und  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  und deren erste Koordinationssphären  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$ . Die Atome gekennzeichnet mit #1 sind mittels der Symmetrioperation  $(1/2-x, 1/2-y, 1-x)$  generiert und #2 mittels  $(1-x, y, 1/2-z)$ .

Das Oktaeder ist von 20 Alkalimetallatomen umgeben, die an Ecken endständig koordinieren und Kanten oder Dreiecksflächen der Clustereinheit überspannen (siehe Abbildung 42). Der  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  Cluster ist von 22 Alkalimetallatomen umgeben, die acht Cäsiumatome (Wyckoff  $8f$ ), sechs Kaliumatome (Wyckoff  $8f/4a$  (K5)) und acht gemischt besetzte Positionen (Wyckoff  $8f$ ) umfassen.

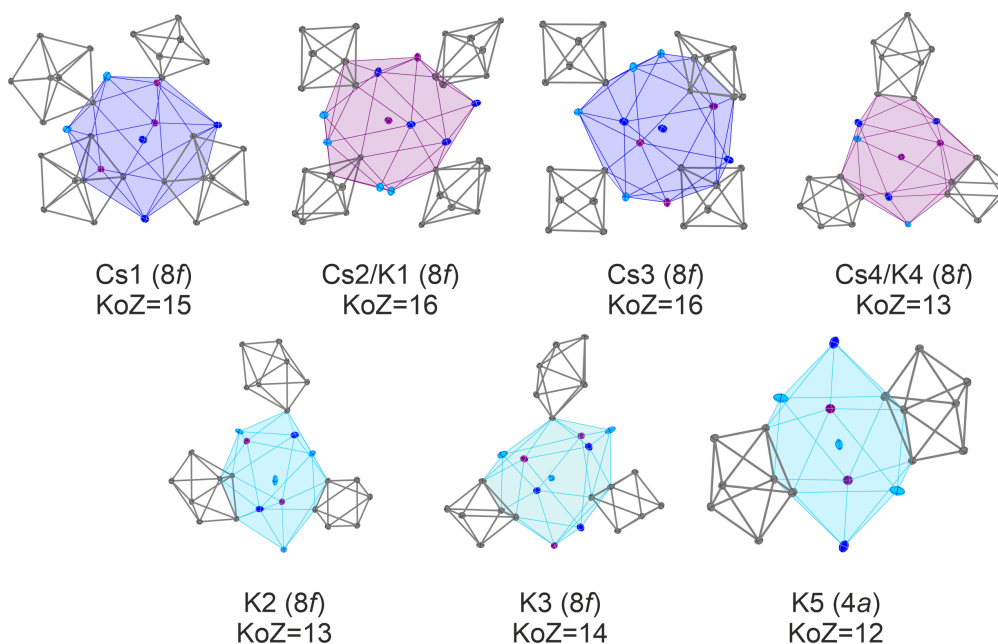


Abbildung 43: Koordinationssphären der sieben kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$ .

Tabelle 23: Besetzungsfaktoren der sieben kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$ .

|            | Kalium | Cäsium |            | Kalium   | Cäsium   |
|------------|--------|--------|------------|----------|----------|
| s.o.f.(A1) | 0      | 1      | s.o.f.(A2) | 0.136(3) | 0.864(3) |
| s.o.f.(A3) | 0      | 1      | s.o.f.(A4) | 0.216(3) | 0.784(3) |
| s.o.f.(A5) | 1      | 0      | s.o.f.(A6) | 1        | 0        |
| s.o.f.(A7) | 1      | 0      |            |          |          |

Die mit Cäsium besetzten Alkalimetallpositionen weisen Koordinationszahlen von 13 bis 16 auf und sind von drei bis vier Clustern umgeben. Die Umgebungen dieser Alkalimetallpositionen sind sphärisch und die Umgebung von Cs4/K4 (Wyckoff 8f) ist vergleichbar mit der Koordinationssphäre von Cs3 (Wyckoff 16f) aus CsTl. Die drei Kaliumpositionen sind von zwei bis drei Clustern umgeben und haben nur eine KoZ von 12 oder 13. Die Koordinationssphäre dieser kann dabei von einem Ikosaeder abgeleitet werden, der entweder verzerrt ist oder zusätzlich noch durch ein bis zwei Atome erweitert ist. Die Umgebung der Kaliumposition K5 (Wyckoff 4a) erscheint besonders, da das Atom sandwichartig von dreieckigen Flächen zweier pentagonaler Bipyramiden koordiniert wird. Die übrigen Alkalimetallatome sind von beiden Clustertypen umgeben. Dies unterstreicht die Notwendigkeit unterschiedlicher Alkalimetalle für die

Stabilisierung des ternären Materials. Des Weiteren reihen sich die gemischtbesetzten Alkalimetallpositionen Cs<sub>2</sub>/K<sub>1</sub> (Wyckoff 8*f*) und Cs<sub>4</sub>/K<sub>4</sub> (Wyckoff 8*f*) mit ihren KoZ zwischen den vollbesetzten Cäsium- und Kaliumpositionen ein, sodass sich der Trend der kleineren KoZ mit dem steigenden Gehalt des kleineren Alkalimetalls auch in dieser Verbindung widerspiegelt (vgl. Tabelle 23).

### 3.4.4 Strukturbeschreibung und -diskussion Cs<sub>3.45</sub>K<sub>3.55</sub>Tl<sub>7</sub>

Die zweite Verbindung Cs<sub>3.45</sub>K<sub>3.55</sub>Tl<sub>7</sub> kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe *I*4<sub>1</sub>/*a* und wird von vier kristallographisch unabhängigen Thalliumatomen (Wyckoff 16*f*/ 8*e* (Tl<sub>4</sub>)) gebildet, die die pentagonale Bipyramide bilden (siehe Abbildung 44). Vier Alkalimetallatome vervollständigen die asymmetrische Einheit und können in ein Kaliumatom (Wyckoff 8*c*), zwei gemischt besetzte Atome und eine gesplittete Cäsium-Kalium-Position (Wyckoff 16*f*) unterteilt werden.

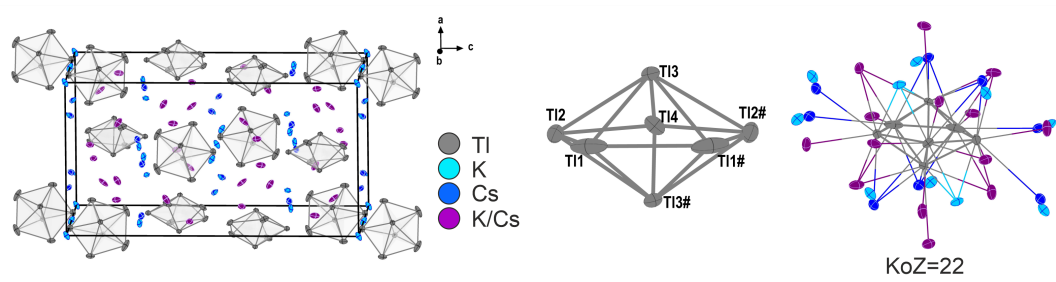


Abbildung 44: Elementarzelle, die pentagonale Bipyramide  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  und deren erste Koordinationssphäre von  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ . Die Atome gekennzeichnet mit # sind mittels der Symmetrieoperation  $(1-x, 1/2-y, z)$  generiert.

Die  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  pentagonalen Bipyramiden ordnen sich in verzerrten hexagonalen Schichten an, die in einer ABC Stapelfolge angeordnet sind, was einer verzerrten kubisch dichtesten Packung entspricht (siehe Abbildung 45). Zum Vergleich können die Cluster in  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$  als hexagonale Schichten in ABAB-Stapelfolge beschrieben werden, was einer hexagonal dichtesten Kugelpackung entspricht.

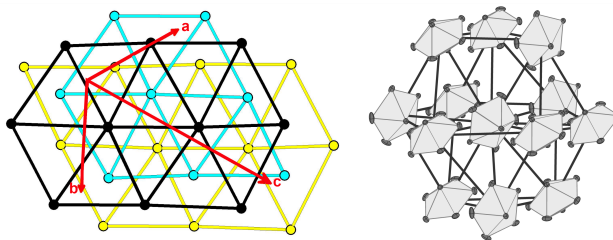


Abbildung 45: Hexagonale Schichten der pentagonalen Bipyramide  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  und dessen Koordinationspolyeder aus Thalliumcluster in  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ .

Der  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  Cluster ist von 22 Alkalimetallatomen umgeben. Während der Cluster zehn flächenüberlappende Atome aufweist, sind hier aufgrund verlängerter Abstände mehr exo-koordinierende Alkalimetallatome vorhanden als in  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$  oder  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.21}\text{Tl}_{13}$  ( $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$ :  $d(\text{A-Tl}) \leq 4.5854(5)$  Å,  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ :  $d(\text{A-Tl}) \leq 4.9328(8)$  Å).

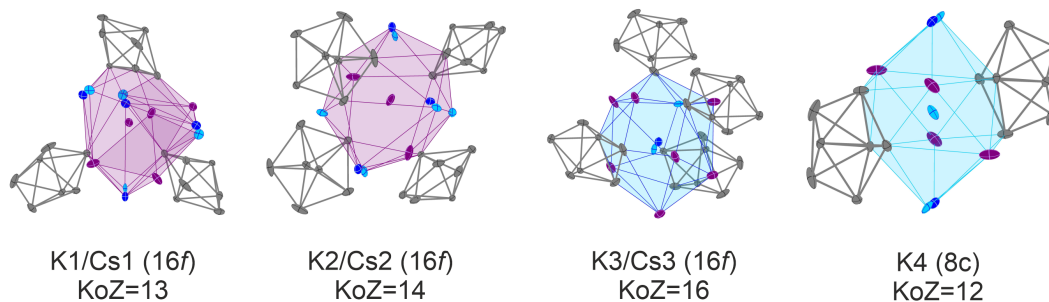


Abbildung 46: Die ersten Koordinationssphären der vier kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ .

Tabelle 24: Besetzungsfaktoren der vier kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{Cs}_{3.55}\text{K}_{3.45}\text{Tl}_7$ .

| s.o.f. | Kalium   | Cäsium   | s.o.f. | Kalium   | Cäsium   |
|--------|----------|----------|--------|----------|----------|
| A1     | 0.859(3) | 0.192(3) | A2     | 0.325(3) | 0.675(3) |
| A3     | 0.141(3) | 0.859(3) | A4     | 1        | 0        |

Die beteiligten gemischt besetzten Alkalimetallpositionen A1-A3 haben Koordinationszahlen von 13, 14 bis 16 und sind von drei bis vier  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  Clustern umgeben. Die Kaliumposition K4 (Wyckoff 8c) ist von zwölf nächsten Nachbarn umgeben, wobei die beiden Thalliumeinheiten die Position sandwichartig einschließt. Diese dichte Umgebung wird im binären  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$  nicht beobachtet.<sup>[53]</sup> Auch in dieser Verbindung kann die KoZ in Zusammenhang mit der Besetzung gebracht werden, so besitzt A3 (Wyck-

off 16f) sowohl die größte KoZ als auch den größten Cäsiumanteil und A4 (Wyckoff 8c) die kleinste KoZ und ist nur mit Kalium besetzt (vgl. Tabelle 24).

### 3.4.5 Strukturbeschreibung und -diskussion $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$

Die Verbindung  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$  kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnmm$ . Die asymmetrische Einheit enthält acht kristallographisch unterschiedliche Thallium- und Alkalimetallpositionen. Die Thalliumatome werden durch Symmetrie zu einem  $[\text{Tl}_{10}]$  Cluster ergänzt (vgl. Abbildung 47).

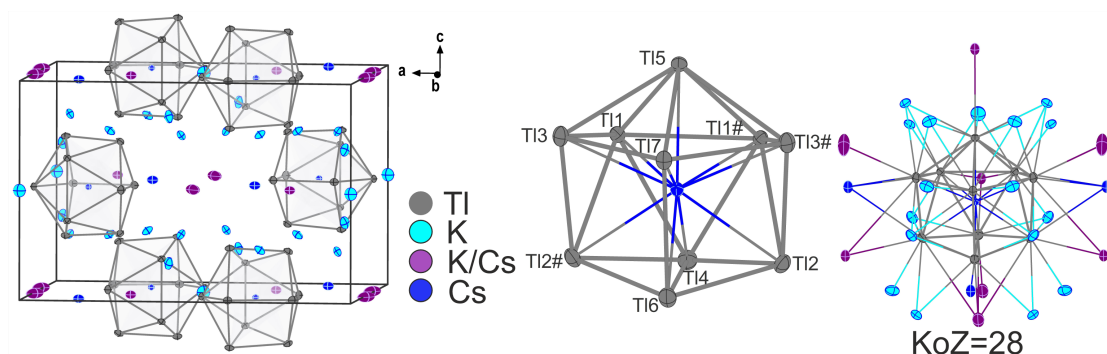


Abbildung 47: Die Elementarzelle, der  $[\text{Cs}@\text{Tl}_{10}]$  Cluster und dessen erste Koordinationssphäre in  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$ . Die Atome markiert mit # sind mittels der Symmetrioperation  $(x, y, 1-z)$  generiert.

Für Thallium ist bislang nur eine Art an zehnatomigen Cluster bekannt. Dies ist ein zweifach überkappedtes quadratische Antiprisma, das als endohedrales Atom Zink oder Gallium in den Phasen  $\text{K}_8\text{Tl}_{10}\text{Zn}$  und  $\text{A}_8\text{Tl}_{10}\text{Ga}$  enthält.<sup>[124,125]</sup> Für das leichtere Homologe Indium existiert ebenfalls der  $[\text{Zn}@\text{In}_{10}]$  Cluster in  $\text{K}_8\text{In}_{10}\text{Zn}$ .<sup>[126]</sup> Hier ist noch ein weiter Clustertyp, eine sphenocorona Form (Johnson  $J_{86}$  Körper), in den Verbindungen  $\text{K}_{10}\text{In}_{10}M$  ( $M=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) vorhanden.<sup>[127]</sup> Diese Clusterart wird auch mit Gallium in  $\text{Na}_{10}\text{Ga}_{10}\text{Ni}$  realisiert.<sup>[128]</sup> Für Thallium wurden von *Corbett* die Phasen  $\text{K}_{10}\text{Tl}_{10}M$  ( $M=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) mehrmals erwähnt, aber es wurden keine kristallographische Daten in Datenbanken hinterlegt und es wurde keine Publikation mit Zellparametern veröffentlicht.<sup>[129,130]</sup> Beide Clusterarten,  $[\text{Zn}@\text{In}_{10}]^{8-}$  und  $[\text{M}@\text{In}_{10}]^{10-}$  haben 40 Clusterelektronen ( $10 \times 3 \text{ VE} + 10e^-$  Ladung) und zusätzlich den Beitrag der Übergangsmetalle, wobei Zink als  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion und  $M=\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$  im Oxidationszustand 0 vorliegt.<sup>[126,127]</sup> Der zehnatomige Cluster in der hier beschriebenen Verbindung  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$  stellt somit das erste Beispiel für Thallium mit der sphenocorona Form dar. Dieser Körper kann ebenfalls als dreifach überkappedte Nortricyclan Struktur oder als vierfach überkappedtes trigonales Prisma beschrieben werden (vgl. Abbildung 48).<sup>[127]</sup>

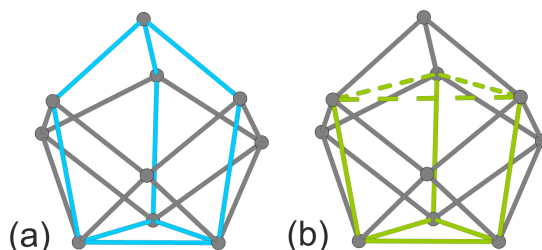


Abbildung 48: Die unterschiedlichen Beschreibungen der  $[\text{Tl}_{10}]^{10-}$  Cluster in  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$  abgeleitet von einer Norticyclan Käfig (blau) und von einem trigonalen Prisma (grün).

Die Tl-Tl-Abstände im  $[\text{ZA}@\text{Tl}_{10}]$  Cluster (ZA=Zentralatom) belaufen sich auf 3.1454(6)-3.5042(9) Å, die ähnlich zu denen in  $\text{K}_{10}\text{In}_{10}\text{Ni}$  sind ( $d(\text{In-In})=2.931(1)\text{-}3.570(2)$  Å). Der etwas längere Abstand befindet sich zwischen Tl6 und Tl7. Die Abstände zum Zentralatom (ZA) sind jedoch im Falle von Thallium deutlich verlängert im Vergleich zum Indium ( $d(\text{Tl-ZA})=2.821(2)\text{-}3.0318(9)$  Å;  $d(\text{In-Ni})=2.697(2)\text{-}2.816(2)$  Å) und sind eher vergleichbar mit den Tl-Ga-Abständen in  $\text{K}_8\text{Tl}_{10}\text{Ga}$  ( $d(\text{Tl-Ga})=2.9010(1)\text{-}3.0491(3)$  Å).<sup>[125,127]</sup> Die Thalliumcluster sind durch Alkalimetall voneinander separiert und davon befinden sich 28 Alkalimetalle in ihrer ersten Koordinationssphäre. Diese koordinieren über jede Fläche ( $\mu_4$  und  $\mu_3$ ) und endständig an jede Ecke, wobei es an Tl7 sogar zwei Kaliumatome sind. Zusätzlich sind die Tl2-Tl3- und Tl2-Tl6-Kanten  $\mu_2$ -überkappt.

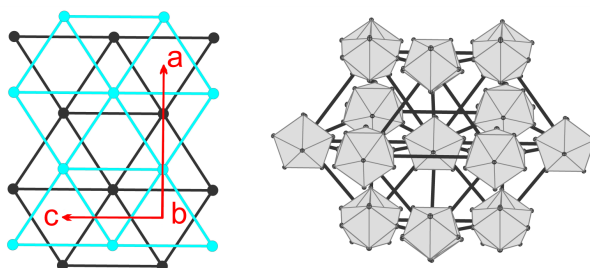


Abbildung 49: Die hexagonalen Schichten der  $[\text{Cs}@\text{Tl}_{10}]$  Cluster in  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$ .

Die zehnatomigen Thalliumcluster bilden hexagonale Schichten senkrecht zur kristallographischen  $b$ -Achse aus. Diese Schichten zeigen eine AB Stapelfolge, was einer hexagonal dichtesten Packung der Cluster entspricht (vgl. Abbildung 49).

Im Gegensatz zu den Literaturbeispielen sind in dieser Verbindung keine Übergangsmetalle oder weitere Triele zusätzlich zu Thallium vorhanden. Deshalb muss das Zentralatom des Clusters entweder Thallium, Kalium oder Cäsium sein (siehe REM/EDX Kapitel 3.4.6). Aufgrund der Abstände würde ein Thalliumatom passen. Wird jedoch dieses Element auf der Position mit freiem Besetzungsfaktor verfeinert, wird ein s.o.f.(Tl)=0.336(3) erhalten. Die Besetzungsfaktoren für Kalium und Cäsium bei einer

freien Verfeinerung belaufen sich auf  $\text{s.o.f.}(K)=1.892(15)$  und  $\text{s.o.f.}(Cs)=0.581(5)$ . All diese Besetzungsfaktoren sind ungleich 1, weshalb im nächsten Schritt die Elektronenbilanz betrachtet wird. Es sind ein  $[ZA@Tl_{10}]$  Cluster und 9.5 Alkalimetallkationen vorhanden. Ein reiner  $[Tl_{10}]$  besitzt eine zehnfach negative Ladung. Das bedeutet, dass ohne Zentralatom die Verbindung noch eine positive Ladung von 0.5 besitzen müsste, was auf ein ein-wertiges Metall mit  $\text{s.o.f.}(ZA)=0.5$  hindeutet. Daraus ergibt sich, dass eine Modellierung des Zentralatoms im Thalliumcluster als Cäsiumatom mit einem  $\text{s.o.f.}=0.5$  die Struktur am besten beschreibt. Die Summenformel kann also zu  $Cs_{2.87}K_{6.63}[Cs_{0.5}@Tl_{10}]$  umgeschrieben werden.

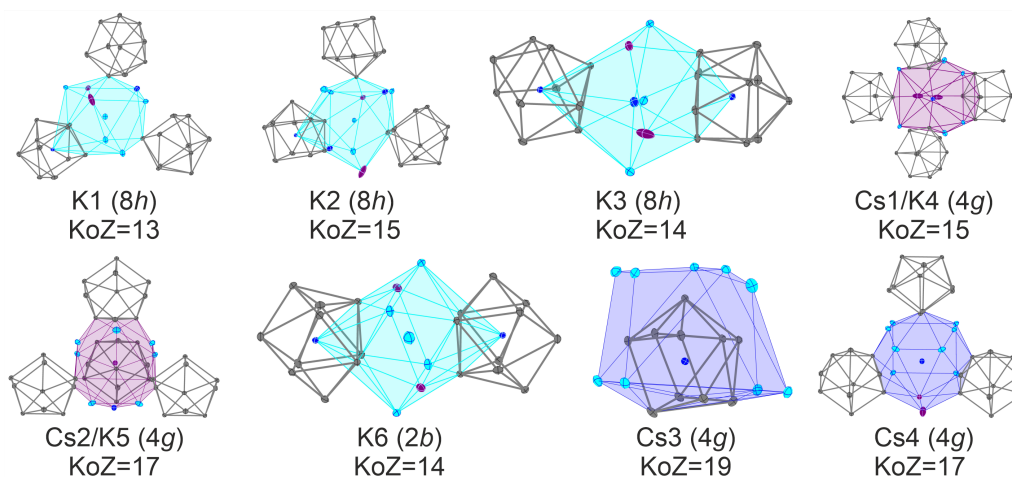


Abbildung 50: Die erste Koordinationssphäre der acht kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $Cs_{3.37}K_{6.63}Tl_{10}$ .

Die acht kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen sind aufgeteilt in vier Kalium-, zwei Cäsium- und zwei gemischt besetzte Positionen, die Koordinationszahlen von 13, 14, 15, 17 und 19 besitzen (vgl. Abbildung 50). Dabei sind zwischen zwei bis vier Cluster in der nächsten Umgebung. Cs3 (Wyckoff 4g) ist das Zentralatom des Thalliumclusters und ist von weiteren neun Kaliumatome koordiniert. Die reinen Kaliumatome befinden sich entweder von drei Clustern über eine Fläche, Ecke und Kante bzw. zweimal über eine Ecke umgeben oder sandwichartig zwischen zwei Clusterflächen. Die Koordinationssphären letzterer Alkalimetallpositionen K3 (Wyckoff 8h) und K6 (Wyckoff 2b) können von Ikosaedern abgeleitet werden. Die beiden gemischt besetzten Positionen Cs1/K4 und Cs2/K5 (Wyckoff 4g) sind verzerrt tetraedrisch von den Thalliumclustern koordiniert und die Umgebung wird durch weitere Alkalimetalle ergänzt. Die letzte Position Cs4 (Wyckoff 4g) koordiniert an drei Cluster und weitere zehn Alkalimetalle. Auch in dieser Verbindung zeigt sich der Trend, dass Alkalimetallpositionen mit kleinerer KoZ eher vom leichteren Alkalimetall besetzt sind und auch andersherum (siehe Abbildung 50 und Tabelle 25).

Tabelle 25: Besetzungsfaktoren der acht kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$ .

| s.o.f. | Kalium   | Cäsium   | s.o.f. | Kalium    | Cäsium    |
|--------|----------|----------|--------|-----------|-----------|
| K1     | 1        | 0        | K2     | 1         | 0         |
| K3     | 1        | 0        | Cs1/K4 | 0.081(10) | 0.919(10) |
| Cs2/K5 | 0.055(8) | 0.945(8) | K6     | 1         | 0         |
| Cs3    | 0        | 1        | Cs4    | 0         | 1         |

### 3.4.6 REM/EDX Messungen

Einige Kristallite der Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{KCsTl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CsTl}_3$  und  $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$  wurden wie in Kapitel 2.2.4 präpariert und in das Rasterelektronenmikroskop überführt.

Die erste EDX-Messung eines Kristalls der Probe  $\text{K}_2\text{CsTl}_3$  (siehe Abbildung 51 und Tabelle 26) ergab unter Berücksichtigung des Fehlers, dass die Probe gut mit der Zusammensetzung  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  übereinstimmt (berechnete/gemessene Atomprozentsätze: 50/48(3)% (Tl), 24.7/23(3)% (Cs), 25.3/29(3)% (K)). Die geringen Mengen an Kohlenstoff, Sauerstoff und Aluminium sind möglicherweise auf den Klebstoff, den Probenträger und eine minimale Verunreinigung durch mögliche Lecks während des Transports der Proben zurückzuführen und wurden deshalb bei der Berechnung der anteiligen Atomprozent vernachlässigt.

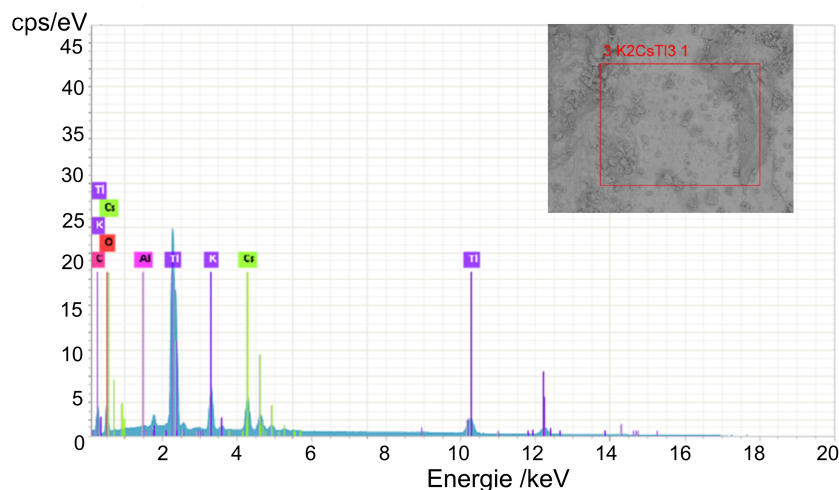
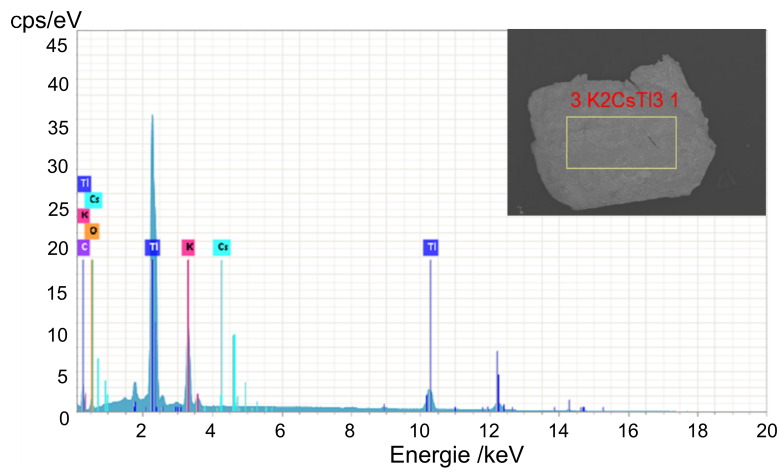
Abbildung 51: Das erste REM/EDX Spektrum eines Kristallits aus der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{CsTl}_3$ .

Tabelle 26: Analyse des ersten EDX-Spektrums aus der Probe  $K_2CsTl_3$ .

| Element | Atomnummer | Netto | Masse /% | Masse Norm. /% | Atom /% |
|---------|------------|-------|----------|----------------|---------|
| Tl      | 81         | 37342 | 64.15    | 70.50          | 48(3)   |
| K       | 19         | 37907 | 7.28     | 8.00           | 29(3)   |
| Cs      | 55         | 58386 | 19.56    | 21.49          | 23(3)   |
| C       | 6          | 7755  | 0        | 0              | 0       |
| O       | 8          | 17129 | 0        | 0              | 0       |
| Al      | 13         | 1379  | 0        | 0              | 0       |

Ein anderer Kristallit, der mit REM/EDX analysiert wurde, enthielt kein Cäsium (siehe Abbildung 52). Bei genauerer Betrachtung des Spektrums und der entsprechenden Auswertung ergibt sich eine ungefähre Zusammensetzung von 54(3)% Thallium und 46(3)% Kalium (siehe Tabelle 27), die KTI zugeordnet werden kann. Auch aus diesem Ansatz wurden Einkristalle von KTI isoliert.

Abbildung 52: Das zweite REM/EDX Spektrum eines Kristallits aus der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $K_2CsTl_3$ .Tabelle 27: Analyse des zweiten EDX-Spektrums aus der Probe  $K_2CsTl_3$ .

| Element | Atomnummer | Netto  | Masse % | Masse Norm. % | Atom % |
|---------|------------|--------|---------|---------------|--------|
| Tl      | 81         | 69280  | 71.73   | 85.90         | 54(3)  |
| K       | 19         | 101930 | 11.77   | 14.10         | 46(3)  |
| C       | 6          | 7755   | 0       | 0             | 0      |
| O       | 8          | 17129  | 0       | 0             | 0      |

Die EDX-Messung eines Kristalls aus der Probe  $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$  (siehe Abbildung 53 und Tabelle 28) zeigte unter Berücksichtigung des Fehlers, dass die Probe recht gut mit der Zusammensetzung  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$  übereinstimmt (berechnete/gemessene Atomprozentanteile: 50/53(3)% (Tl), 28.04/28(3)% (Cs), 21.96/19(4)% (K)).

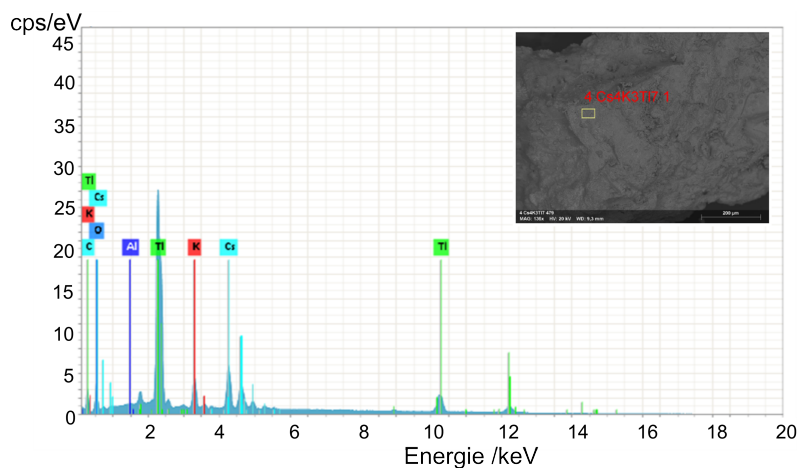


Abbildung 53: Das REM/EDX-Spektrum eines Kristallits aus der Probe mit der nominalen Zusammensetzung  $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$ .

Tabelle 28: Analyse des EDX-Spektrums aus der Probe  $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$ .

| Element | Atomnummer | Netto | Masse % | Masse Norm. % | Atom % |
|---------|------------|-------|---------|---------------|--------|
| Tl      | 81         | 29622 | 64.90   | 70.54         | 53(3)  |
| K       | 19         | 19730 | 4.48    | 4.87          | 19(4)  |
| Cs      | 55         | 57078 | 22.63   | 24.59         | 28(3)  |
| C       | 6          | 7755  | 0       | 0             | 0      |
| O       | 8          | 17129 | 0       | 0             | 0      |
| Al      | 13         | 1379  | 0       | 0             | 0      |

Die erste EDX-Messung eines Kristalls aus der Probe  $\text{KCsTl}_2$  (siehe Abbildung 54 und Tabelle 29) zeigte, dass die Elemente Kalium, Thallium, Cäsium, Sauerstoff und Aluminium vorhanden waren. Sauerstoff ist durch den Transport und das Einführen in das Rasterelektronenmikroskop immer vorhanden und Spuren von Aluminium können vom Probenträger stammen. Bei dieser Messung ist der Fehler für die quantitative Bestimmung der Zusammensetzung sehr groß, sodass die beiden ternären Verbindungen  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  und  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$  in Frage kommen können.

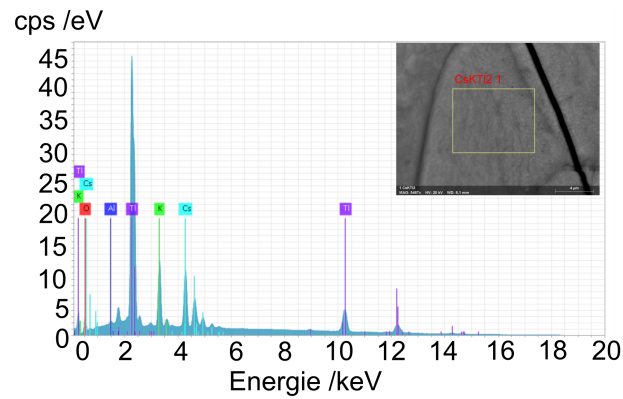


Abbildung 54: Das REM/EDX Spektrum des ersten Kristallites der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{CsKTL}_2$ .

Tabelle 29: Analyse des ersten EDX-Spektrums aus der Probe  $\text{KCsTL}_2$ .

| Element | Atomnummer | Netto  | Masse /% | Masse Norm. /% | Atom /% |
|---------|------------|--------|----------|----------------|---------|
| Tl      | 81         | 116329 | 61.03    | 65.50          | 43(9)   |
| K       | 19         | 134742 | 8.24     | 8.84           | 31(9)   |
| Cs      | 55         | 228740 | 23.91    | 25.66          | 26(9)   |
| O       | 8          | 20659  | 0        | 0              | 0       |
| Al      | 13         | 3525   | 0        | 0              | 0       |

Die zweite EDX-Messung eines Kristallites aus der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{CsKTL}_2$  (siehe Abbildung 55 und Tabelle 55) ergab unter Berücksichtigung des Fehlers, dass die Probe gut mit der Zusammensetzung  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{TL}_7$  übereinstimmt (berechnete/gemessene Atomprozentsätze: 50/47(9)% (Tl), 24.7/25(9)% (Cs), 25.3/28(9)% (K)).

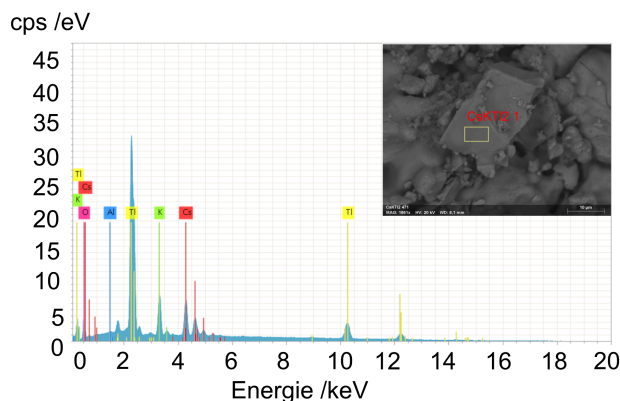


Abbildung 55: Das REM/EDX Spektrum des zweiten Kristallites der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{CsKTI}_2$ .

Tabelle 30: Analyse des ersten EDX-Spektrums aus der Probe  $\text{KCsTI}_2$ .

| Element | Atomnummer | Netto | Masse /% | Masse Norm. /% | Atom /% |
|---------|------------|-------|----------|----------------|---------|
| Tl      | 81         | 46113 | 63.89    | 69.09          | 47(9)   |
| K       | 19         | 44654 | 7.13     | 7.71           | 28(9)   |
| Cs      | 55         | 77836 | 21.46    | 23.20          | 25(9)   |
| O       | 8          | 17129 | 0        | 0              | 0       |
| Al      | 13         | 1379  | 0        | 0              | 0       |

Beide EDX-Messungen der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{CsKTI}_2$  wiesen nur die für die Herstellung verwendeten Elemente auf. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass eine kleine Verunreinigung vorhanden war, die zur Kristallisation von  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$  bzw. mit möglichem anderen Zentralatom im  $[\text{Tl}_{10}]$  Cluster führte.

### 3.4.7 Bandstrukturberechnungen

In den beiden neuen ternären Verbindungen  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  und  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$  haben nicht nur vollbesetzte Alkalimetallpositionen, sondern auch gesplittete oder gemischtbesetzte Positionen. Dies erschwert eine Bandstrukturberechnung mit dem Programm *FPLO21*,<sup>[72–75]</sup> da für eine genaue Berechnung eine Vergrößerung der Elementarzelle benötigt wird, sodass die verschiedenen Besetzungsfaktoren der Alkalimetallpositionen berücksichtigt werden können. Das würde eine sehr lange Rechendauer bedeuten. Aus diesem Grund wurde für gemischt besetzte Positionen die Atomsorte der Hauptkomponente verwendet.

Für  $\text{Cs}_{7.21}\text{K}_{5.79}\text{Tl}_{13}$  werden A2 (Wyckoff 8f) und A4 (Wyckoff 8f) jeweils mit Cäsium besetzt, sodass eine Zusammensetzung von  $\text{Cs}_8\text{K}_5\text{Tl}_{13}$  erhalten wird. Die Bandstruktur und die dazugehörige Zustandsdichte (DOS) weisen eine Pseudobandlücke um das

Fermi-Niveau auf (vgl. Abbildung 56).

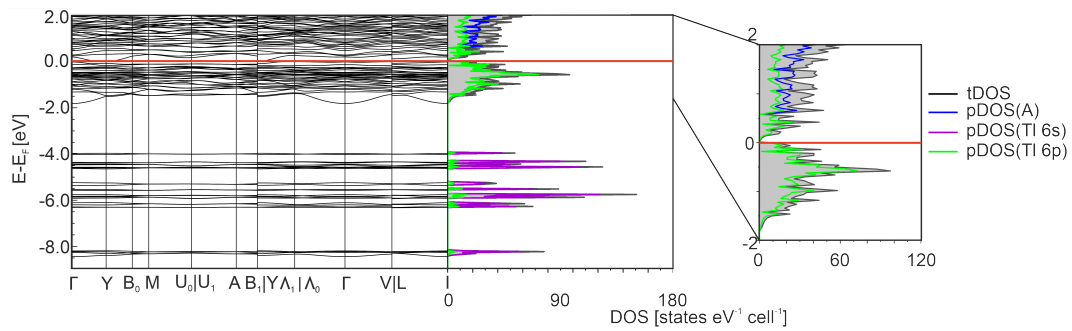


Abbildung 56: Die Bandstruktur und DOS von  $\text{Cs}_8\text{K}_5\text{Tl}_{13}$  im Bereich zwischen -9 und 2 eV und ein vergrößerter Ausschnitt zwischen -2 und 2 eV.

Für die zweite Verbindung  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  wurden ebenfalls  $A1$  als Kalium und  $A2$  und  $A3$  als Cäsium besetzt. Dadurch wird die Summenformel von  $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$  erhalten. Die DOS hiervon weist eine kleine Bandlücke (0.16455 eV) um das Fermi-Niveau auf, was eine Beschreibung der Verbindung nach *Zintl* als  $[\text{Cs}^+]_{3.45}[\text{K}^+]_{3.55}[\text{Tl}_7]^{7-}$  bekräftigt. Zusätzlich sind im Bereich zwischen -9 und -4 eV lokalisierte Zustände vorhanden, die ihren vor allem aus den Thallium 6s Orbitalen bekommen (siehe Abbildung 57).

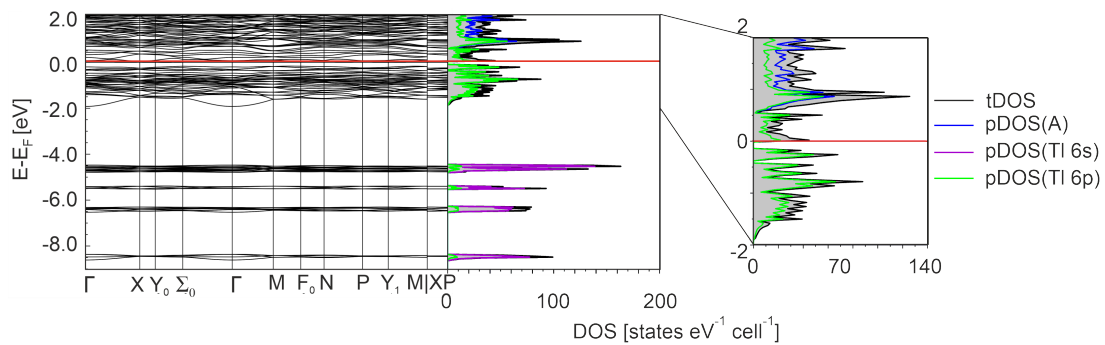


Abbildung 57: Die Bandstruktur und DOS von  $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$  im Bereich zwischen -9 und 2 eV und ein vergrößerter Ausschnitt zwischen -2 und 2 eV.

### 3.4.8 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak

Auch für das System K-Cs-Tl wurden Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak mit einigen der in Tabelle 21 aufgeführten Ansätzen durchgeführt. Diese wurden wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben präpariert und die Beobachtungen können in Tabelle 31 eingesehen werden.

Tabelle 31: Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak im Systemen K-Cs-Tl.

| Verwendete Probe   | 1. Beobachtung         | Zeit zw. 1.-<br>2. Beobachtung | 2. Beobachtung        | 3. Beobachtung/<br>Analyse      |
|--|------------------------|--------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| $\text{Cs}_2\text{KTl}_3$  | dunkelblaue<br>Färbung | 5 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz | PXRD<br>(Thallium)              |
| $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$                               | dunkelblaue<br>Färbung | 1 Monat                        | farblos,<br>Bodensatz | PXRD<br>(?, s. Anhang)          |
| $\text{KCsTl}_2$<br>(TP1, Tabelle 5)                             | dunkelblaue<br>Färbung | 1 Monat                        | farblos,<br>Bodensatz | PXRD<br>(Thallium+?)            |
| $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$                               | dunkelblaue<br>Färbung | 5 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz | farblos<br>Bodensatz            |
| $\text{K}_{3.56}\text{Cs}_{3.44}\text{Tl}_7$<br>(TP1, Tabelle 5) | dunkelblaue<br>Färbung | 3 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz | brauner Streifen<br>am Glasrand |
| $\text{K}_5\text{CsTl}_6$  | dunkelblaue<br>Färbung | 1 Monat                        | farblos,<br>Bodensatz | PXRD<br>(Thallium+?)            |
| $\text{K}_3\text{CsTl}_4$  | dunkelblaue<br>Färbung | 1 Monat                        | farblos,<br>Bodensatz | PXRD<br>(Thallium)              |

Alle diese Löslichkeitsversuche zeigten beim Kondensieren des Ammoniaks auf die entsprechenden nominellen Festkörper eine dunkelblaue Färbung. Die Lösung entfärbte sich nach einem bis mehreren Monaten Lagerzeit bei 233 K, sodass eine klare Flüssigkeit und ein silbrig-grauer Bodensatz überblieb. Von den meisten der Ansätze wurde vom Bodensatz nach Abdampfen des Ammoniaks ein Pulverdiffraktogramm aufgenommen. Der Löslichkeitsversuch von  $\text{K}_{3.56}\text{Cs}_{3.44}\text{Tl}_7$  (TP1, Tabelle 5) enthielt nach drei Monaten einen braunen Streifen am Glasrand, weshalb die Lagerung verlängert wurde, sodass sich die möglichen Kristalle vergrößern können.

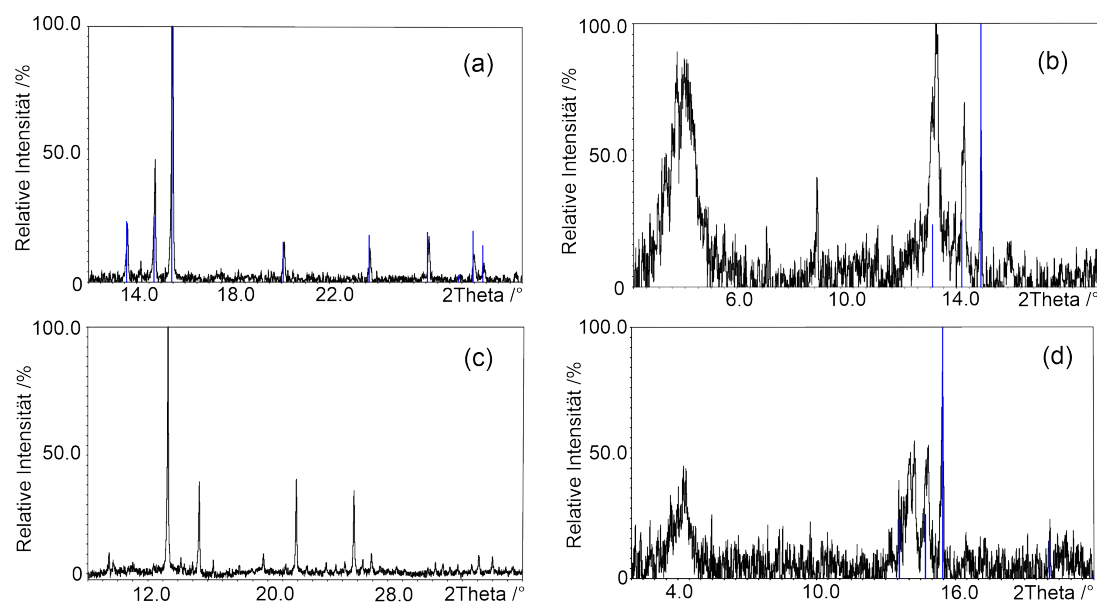


Abbildung 58: Pulverdiffraktogramme der Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak der nominellen Festkörperansätze  $\text{Cs}_2\text{KTl}_3$  (a),  $\text{KCsTl}_2$  (TP1, Tabelle 5) (b),  $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$  (c) und  $\text{K}_5\text{CsTl}_6$  (d) (schwarz). Dazu die theoretisch berechneten Reflexe von elementarem Thallium (blau).<sup>[106]</sup> x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %.

Die Pulverdiffraktogramme der Bodensätze der Löslichkeitsversuche von  $\text{Cs}_2\text{KTl}_3$  (Abbildung 58 (a)) und  $\text{K}_3\text{CsTl}_4$  zeigen Reflexe, die auf elementares Thallium passen. Bei einem  $2\theta$ -Winkel von  $14.2^\circ$  ist ein kleiner Reflex vorhanden, der nicht zu Thallium gehört. Dieser könnte ein Hinweis auf ein Alkalimetallamid sein. In den röntgenographischen Untersuchungen des Bodensatzes aus den Löslichkeitsversuchen von  $\text{KCsTl}_2$  und  $\text{K}_5\text{CsTl}_6$  kann ebenfalls elementares Thallium als Produkt erkannt werden. Zusätzlich sind weitere Reflexe vorhanden, die weder zur ursprünglichen Phase noch zu einer literatur-bekanntem Verbindung passen. Die Reflexe können aufgrund hohen Untergrunds und amorphen Hügeln nicht eindeutig identifiziert werden und deshalb auch nicht indiziert werden. Das Ergebnis der Untersuchung des Bodensatzes aus dem Löslichkeitsversuch von  $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$  weist ein deutlich von den anderen verschiedenes Reflexprofil auf. Eine Indizierung aller Reflexe bis zu einer maximalen Zellachse von  $15 \text{ \AA}$  ergab eine orthorhombische Elementarzelle mit folgenden Zellparametern  $a=14.914(9) \text{ \AA}$ ,  $b=8.726(8) \text{ \AA}$ ,  $c=5.283(7) \text{ \AA}$  (siehe Verfeinerung im Anhang).

### 3.5 Festkörper+Festkörper Mischungen

Bisher wurden nur Ansätze aus den Elementen betrachtet. Da aber die binären Verbindungen  $\text{ATl}$  ( $A=\text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) nur mit geringem Anteil eines Nebenprodukts hergestellt werden können, können diese als Ausgangsmaterialien verwendet werden. Im Folgenden werden solche binär plus binär gleich ternär Proben als „2+2=3 Ansätze“ bezeichnet.

### 3.5.1 Probenpräparation

Für die verschiedenen Proben (siehe Tabelle 32) wurden die bereits präparierten binären Festkörper  $ATl$  ( $A=Na, K, Cs$ ) im stöchiometrischen Verhältnis in einem Achatmörser vermengt und anschließend vorsichtig gemörsert, sodass eine homogene Mischung entsteht. Diese Mischung wurde wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben in einer Tantalampulle eingeschweißt.

Der erste Versuch wurde mit einem Äquivalent  $CsTl$  und einem Äquivalent  $KTl$  unternommen. Dabei wurde die Mischung auf 473 K aufgeheizt. Diese Temperatur liegt nach den binären Temperaturprogrammen der Systeme  $K-Tl$  und  $Cs-Tl$  unterhalb der Schmelztemperatur von  $KTl$  und  $CsTl$ .<sup>[88,102]</sup> Die Temperatur wurde für eine Woche gehalten. Danach wurde die Ampulle mit einer Abkühlrate von 5 K pro Stunde zurück auf Raumtemperatur gebracht. Das Ergebnis war eine weiche Substanz, die weder mit PXRD oder SCXRD weiter analysiert werden konnten.

Das Ergebnis zeigte jedoch, dass die Temperatur für eine Reaktion zwischen den beiden Pulvern ausreichend ist. Deshalb wurde das Experiment mit den gleichen Einwaagen wiederholt. Statt einer Haltedauer von sieben Tagen wurde dieses Mal auf zehn Tage erhöht und mit 3 K pro Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur genaueren Bestimmung, ab welcher Temperatur eine Reaktion zwischen den eingesetzten Edukten abläuft, wurden von den Mischungen aus Tabelle 32 temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme im Bereich von 298 K bis 523 K aufgenommen. Diese können in den nächsten beiden Teilkapiteln betrachtet werden.

Tabelle 32: Einwaagen der binären Ansätze ATl ( $A=\text{Na, K, Rb, Cs}$ ).

| Nomineller Ansatz                               | FK   | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|---|------|----------|------------------|
| $\text{Na}_2\text{KTl}_3$                       | NaTl | 0.3256   | 1.432            |
|   | KTl  | 0.1744   | 0.716            |
| $\text{NaKTl}_2$                                | NaTl | 0.2414   | 1.06             |
|   | KTl  | 0.2586   | 1.06             |
| $\text{NaK}_2\text{Tl}_3$                       | NaTl | 0.1591   | 0.69995          |
|   | KTl  | 0.3409   | 1.3999           |
| $\text{Na}_2\text{CsTl}_3$                      | NaTl | 0.2871   | 1.26             |
|   | CsTl | 0.2129   | 0.63             |
| $\text{NaCsTl}_2$                               | NaTl | 0.2013   | 0.554            |
|   | KTl  | 0.2987   | 0.554            |
| $\text{NaCs}_2\text{Tl}$                        | NaTl | 0.1260   | 0.885            |
|   | CsTl | 0.3740   | 1.77             |
| $\text{K}_2\text{CsTl}_3$                       | KTl  | 0.2954   | 1.2132           |
|   | CsTl | 0.2046   | 0.6066           |
| $\text{KCsTl}_2$                                | KTl  | 0.2096   | 0.8609           |
|   | CsTl | 0.2904   | 0.8609           |
| $\text{KCs}_2\text{Tl}_3$                       | KTl  | 0.1326   | 0.5446           |
|   | CsTl | 0.3674   | 1.892            |
| $\text{K}_{3.55}\text{Cs}_{3.45}\text{Tl}_7$    | KTl  | 0.2131   | 0.8752           |
|   | CsTl | 0.2869   | 0.8506           |
| $\text{K}_{5.71}\text{Cs}_{7.21}\text{Tl}_{13}$ | KTl  | 0.1806   | 0.7417           |
|   | CsTl | 0.3159   | 0.9470           |

### 3.5.2 Die Ansätze NaTl + ATl ( $A=\text{K, Cs}$ )

Die Mischungen aus NaTl und KTl bzw. CsTl lieferten  $\text{Na}_4\text{Cs}_6\text{Tl}_{13}$ ,  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Tl}_{13}$ ,  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Tl}_{18}(\text{H})$  und je nach Überschuss zusätzlich noch das unumgesetzte binäre Edukt.<sup>[35,55,92,93,109]</sup>

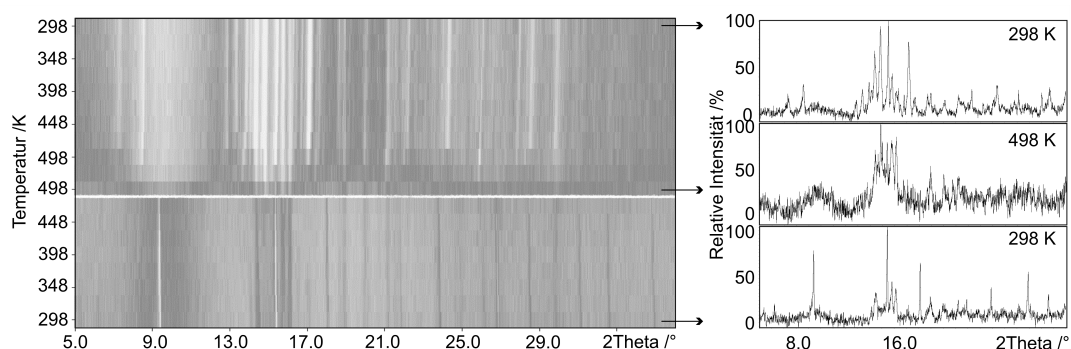


Abbildung 59: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der Mischung NaTl und KTI im 1:1 Verhältnis (links). Dazu drei ausgewählte Pulverdiffraktogramme bei 298 K, 498 K und 298 K. x-Achse:  $2\theta$  in  $^{\circ}$ , y-Achse: Temperatur in K (links) bzw. relative Intensität in % (rechts).

In den temperaturabhängigen Pulverdiffraktogrammen der Mischung NaTl mit KTI ist eine Reaktion zwischen 473 und 498 K erkennbar (siehe Abbildung 59 weißer waagrecht Strich), ohne dass die Edukte geschmolzen sind. Bei dieser Temperatur sind keine NaTl Reflexe erkennbar und es sind neue Reflexe im Vergleich zum Startmaterial entstanden. Diese verändern sich noch etwas bis zum Ende des Experiments, bei dem  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Tl}_{13}$  als Hauptprodukt vorliegt.

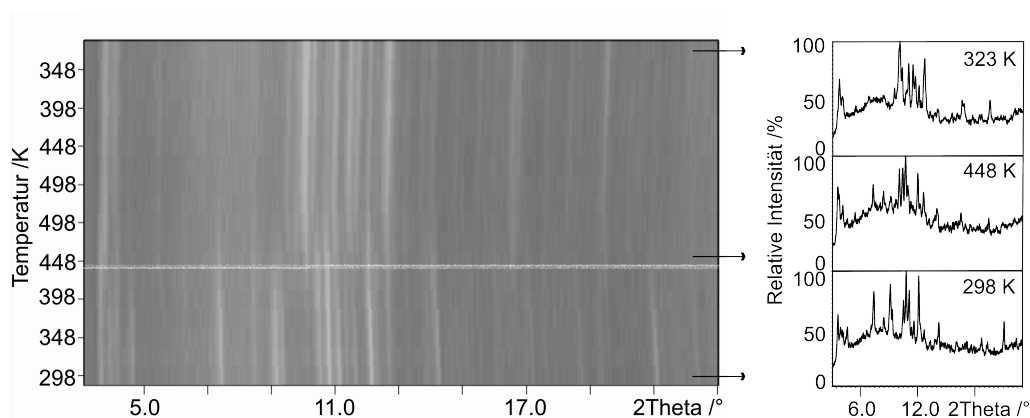


Abbildung 60: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der Mischung NaTl und CsTl im 1:2 Verhältnis (links). Dazu drei ausgewählte Pulverdiffraktogramme bei 298 K, 448 K und 323 K. x-Achse:  $2\theta$  in  $^{\circ}$ , y-Achse: Temperatur in K (links) bzw. relative Intensität in % (rechts).

Die Mischung aus NaTl und CsTl im Verhältnis 1:2 zeigt ebenfalls ab einer Temperatur von 448 K eine Reaktion (vgl. Abbildung 60). Dies zeigt, dass eine Haltetemperatur

von 473 K ausreichend ist, um eine Reaktion zwischen beiden binären Verbindungen zu starten. Als Produkt nach dem Experiment wurde als Hauptprodukt  $\text{Na}_4\text{Cs}_6\text{Tl}_{13}$  erhalten.

### 3.5.3 Die Ansätze KTI + CsTI

Die Mischungen aus KTI und CsTI lieferten unabhängig vom Verhältnis stets die ternäre Verbindung  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  gemeinsam mit  $\text{K}_{8-x}\text{Cs}_x\text{Tl}_{11}$  und unumgesetztes KTI oder CsTI, je nach Überschuss. Beispielhaft sind die temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme der 1:1 Mischung von KTI und CsTI in Abbildung 61 zu sehen. Bei 448 K (weißer waagrechter Strich) ist eine Reaktion zwischen beiden Edukten erkennbar. Als Produkte wurden in diesem Fall  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  und  $\text{Cs}_{8-x}\text{K}_x\text{Tl}_{11}$  erhalten.

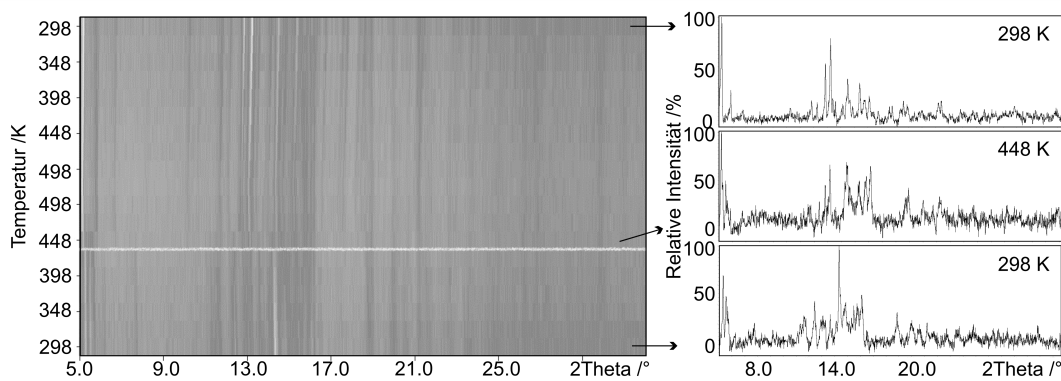


Abbildung 61: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der Mischung KTI und CsTI im 1:1 Verhältnis (links). Dazu drei ausgewählte Pulverdiffraktogramme bei 298 K, 448 K und 298 K. x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: Temperatur in K (links) bzw. relative Intensität in % (rechts).

## 3.6 Zusammenfassung und Ausblick

Die experimentellen Untersuchungen an den (gemischten) Alkalimetallthalliden im Verhältnis 1:1 von Alkalimetall zu Thallium zeigten, dass eine Herstellung von binärem RbTI bisher nicht möglich ist. Ansätze mit Mischungen an Alkalimetallen  $\text{A}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TI}$  zeigten, dass Kalium durch Rubidium im KTI Strukturtyp bis zu  $x=0.69$  substituierbar ist, während der CsTI-Typ in ternären Ansätzen nicht realisiert werden konnte. Darüber hinaus erfolgte in diesen Fällen die Bildung der niedersymmetrischeren monoklinen Verbindungen  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TI}$  ( $x=0.18, 0.48$ ). Die mittels DFT berechneten Bildungsenergien wurden verwendet um den Trend zwischen den zwei Phasen  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TI}$  und  $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TI}$  mit steigendem Rubidiumanteil zu berechnen. Gleichzeitig wurden die Phononenberechnungen als Grundlage der dynamischen Stabilität in den zwei Strukturtypen genutzt. Die elektronische Struktur von mit Rubidium substituiertem KTI

legt nahe, dass ein steigender Rubidiumanteil die elektronische Struktur um das Fermi-Niveau nicht beeinflusst. Die Bevorzugung von Rubidium auf der Alkalimetallposition A1 kann sowohl aus den experimentellen Ergebnissen als auch aus den Grundzustandsenergien beobachtet werden. Die Diskrepanz zwischen theoretisch stabilen und bisher experimentell nicht zugänglichem binärem RbTl könnte durch einen Einfluss der Temperatur erklärt werden. Zukünftige Experimente werden zeigen, ob die Anwendung angepasster Kühl- und Abschrecktechniken dies erleichtern könnte höhere Konzentrationen von Rubidium in  $A_{1-x}Rb_xTl$  Verbindungen ( $A=K, Cs$ ) zu erhalten.

Bei der Kalium-Cäsium-Mischung konnten die zwei unterschiedlichen Verbindungen  $Cs_{3.45}K_{3.55}Tl_7$  und  $Cs_{7.29}K_{5.71}Tl_{13}$  gefunden werden, die in den diversen Ansätzen meist nebeneinander vorliegen. Eine Untersuchung des Verhaltens dieser Proben bei zwei verschiedenen Temperaturprogrammen, die langsam oder schnell abgekühlt wurden, brachte hervor, dass Abschrecken die Bildung von  $Cs_{7.29}K_{5.71}Tl_{13}$  unterdrückt. Das langsame Abkühlen lieferte immer eine Mischung aus den beiden Verbindungen mit einem unterschiedlich hohen Anteil an  $K_{8-x}Cs_xTl_{11}$  als Nebenprodukt. Die  $2+2=3$  Ansätze aus KTI und CsTI lieferten bei allen Verhältnissen eine Mischung aus  $K_{8-x}Cs_xTl_{11}$  und  $Cs_{3.45}K_{3.55}Tl_7$ . Die Qualität der Kristalle aus diesen Ansätzen ist eher schlechter, die eventuell durch eine längere Haltezeit verbessert werden könnte. Außerdem könnte die Bildung des Nebenprodukts dieser Ansätze möglicherweise durch das Pressen von Tabletten aus den Edukten oder die Verwendung von Kugelmøhlen zur besseren Reaktion unterdrückt oder zumindest verringert werden.

Die Ansätze mit Natrium und den höheren Homologen bzw. auch aus NaTI und KTI bzw. CsTI konnten bisher keine neuen Verbindungen gewonnen werden. Es entstanden bei allen Proben Mischungen aus bereits bekannten Verbindungen, jedoch ist hervorzuheben, dass sich bei der Kombination von Na-K-Tl statt der kubischen Verbindung  $Na_4K_6Tl_{13}$  bevorzugt die hexagonale Verbindung  $Na_3K_8Tl_{13}$  bildet.

Die verschiedenen Löslichkeitsversuche mit den in diesem Kapitel hergestellten Festkörpern zeigen unterschiedlichste Ergebnisse, wobei die Untersuchungen der meisten Rückstände eine Oxidation der formal negativ geladenen Thalliumatome zu elementarem Thallium zu erkennen ist. Zusätzlich sind entweder kleine Reflexe vorhanden, die womöglich einer Alkalimetallamid-Phase zugeordnet werden kann, oder größere Reflexe, die auch teilweise aus breiten amorphen Signalen hervor gehen. Es konnten ebenfalls neue Reflexprofile aus den PXR D Untersuchungen oder sogar Kristallbildung aus der Lösung erhalten werden. Letztere Versuche sollten wiederholt werden und bei erneuter Keimbildung am Gefäßrand Einkristall-röntgenographisch untersucht werden, um herauszufinden, welche Abläufe bei Solvatation in flüssigem Ammoniak ablaufen.

## 4 Untersuchungen am Strukturtyp $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$

In der Nähe des Verhältnisses von 1:1 Alkalimetall zu Thallium wurden bereits erste Untersuchungen zu ternären Alkalimetallthalliden von der Gruppe um *J.D. Corbett* durchgeführt. Daraus gingen die Verbindungen  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Tl}_{13}$  ( $A=\text{K-Cs}$ ),  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Tl}_{13}$ ,  $\text{NaK}_9\text{Tl}_{13}$ ,  $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{25.25}$  und  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  hervor.<sup>[54,107,109]</sup> Diese Phasen kristallisieren nicht nur in neuen Strukturtypen, sondern enthalten auch neue Thallium-Clustertypen. Solange nur eine Art von Alkalimetall verwendet wird, sind bisher fünf Verbindungen mit vier verschiedenen isolierten Clustern bekannt. Das ist zum einen  $\text{Na}_2\text{Tl}$  mit  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Tetraedern (Kapitel 7), zum anderen  $\text{KTl}$  und  $\text{CsTl}$  mit den gestauchten  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Oktaedern (Kapitel 3),  $\text{A}_8\text{Tl}_{11}$  ( $A=\text{K-Cs}$ ) mit  $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$  Doppeltetraedersternen und  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$  mit  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  pentagonalen Bipyramiden.<sup>[53,56,92,93,99,100,110]</sup> Die Kombination zweier Alkalimetalle ermöglicht die Beobachtung weiterer Clustertypen wie  $[\text{Na}@\text{Tl}_{12}]$ ,  $[\text{Tl}@\text{Tl}_{12}]$ ,  $[\text{Tl}_5]$  und  $[\text{Tl}_9]$ .<sup>[54,55,57,107,109]</sup> Die letzten beiden Thalliumeinheiten,  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  und  $[\text{Tl}_9]^{9-}$ , kommen bislang nur in Verbindung mit einem anderen Clustertyp vor. Zum Beispiel findet man die trigonalen Bipyramiden  $[\text{Tl}_5]$  mit Tetraedern und Dreierketten in  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}$  (Kapitel 8), mit  $[\text{Tl}_8\text{Cd}_3]$  Doppeltetraedersternen in  $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{18}\text{Cd}_3$  oder gemeinsam mit  $[\text{Tl}_9]^{9-}$  in  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ .<sup>[54,57,131]</sup> Die  $[\text{Tl}_9]^{9-}$  Cluster sind auch zusammen mit  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  in  $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{25.25}$  und  $\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Tl}_{48}\text{Au}_2$  enthalten.<sup>[107,132]</sup> In diesem Kapitel wird die Verbindung  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ ,<sup>[54]</sup> welche 1994 von der Gruppe um *J.D. Corbett* berichtet wurde, näher beleuchtet. Diese wurde erstmals in einer  $\text{KTl}$  Probe gefunden und wegen einer unterbesetzten Kaliumposition, auf die ein volles Natrium von der Elektronendichte und den Abständen zu Thallium und Kalium passen würde, als mit Natrium verunreinigte Probe betitelt. Stöchiometrische Präparationen von  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  lieferten Proben mit dieser Verbindung als Hauptprodukt.<sup>[54]</sup> Zusätzlich wurde versucht die schwereren Alkalimetalle Rubidium und Cäsium durch Substitution von Natrium in die Struktur einzubauen. Diese Ergebnisse und die binäre Verbindung  $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19.27}$ , die ähnlich zu diesem Strukturtyp kristallisiert, werden nachfolgend vorgestellt.

### 4.1 Probenpräparation

Zu Beginn der Untersuchungen am Strukturtyp  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  wurde die aus der Literatur bekannte Verbindung aus den Elementen wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben präpariert. Als Temperaturprogramm wurde das aus der Veröffentlichung von *Corbett et al.* leicht abgewandelt (vgl. TP1, Tabelle 34). Im Anschluss daran wurden binäre Ansätze mit 22 oder 23 Äquivalenten Kalium und ternäre  $A\text{-K-Tl}$  Mischungen ( $A=\text{Rb, Cs}$ ) präpariert, wobei Natrium durch das schwerere Alkalimetall substituiert wurde.

Tabelle 33: Einwaagen der Ansätze  $A_{2-x}\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  ( $A=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; x=0, 1$ ) verwandt zum Strukturtyp  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ .

| Nomineller Ansatz  | Element  | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|--|----------|----------|------------------|
| $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ (TP1, Tabelle 34) | Thallium | 0.6979   | 3.4147           |
|  | Natrium  | 0.0083   | 0.3610           |
|  | Kalium   | 0.1476   | 3.7751           |
| $\text{K}_{23}\text{Tl}_{19}$ (TP1, Tabelle 34)            | Thallium | 0.7349   | 3.5956           |
|  | Rubidium | 0.1702   | 4.3531           |
| $\text{K}_{22}\text{Tl}_{19}$ (TP1, Tabelle 34)            | Thallium | 0.7030   | 3.4397           |
|  | Kalium   | 0.1557   | 3.9823           |
| $\text{K}_{22}\text{Tl}_{19}$ (TP2, Tabelle 34)            | Thallium | 0.7713   | 3.7739           |
|  | Kalium   | 0.1708   | 4.3685           |
| $\text{Rb}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ (TP1, Tabelle 34) | Thallium | 0.7585   | 3.7112           |
|  | Kalium   | 0.1604   | 4.1025           |
|  | Rubidium | 0.0334   | 0.3908           |
| $\text{Rb}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ (TP2, Tabelle 34) | Thallium | 0.7687   | 3.7611           |
|  | Kalium   | 0.1625   | 4.1562           |
|  | Rubidium | 0.0338   | 0.3959           |
| $\text{Cs}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ (TP3, Tabelle 34) | Thallium | 0.7378   | 3.6099           |
|  | Kalium   | 0.1560   | 3.9899           |
|  | Cäsium   | 0.0505   | 0.3800           |
| $\text{Cs}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ (TP1, Tabelle 34) | Thallium | 0.7520   | 3.6794           |
|  | Kalium   | 0.1590   | 4.0667           |
|  | Cäsium   | 0.0515   | 0.3875           |

Tabelle 34: Temperaturprogramm der Ansätze  $A_{2-x}\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  ( $A=\text{Na}-\text{Cs}; x=0, 1$ ).

|                      |         |       |      |       |                                  |       |       |       |       |       |    |
|----------------------|---------|-------|------|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
| Temperaturprogramm 1 |         |       |      |       |                                  |       |       |       |       |       |    |
| RT                   | 100 K/h | 773 K | 48 h | 773 K | 5 K/h                            | 523 K | 48 h  | 523 K | 3 K/h | RT    |    |
| Temperaturprogramm 2 |         |       |      |       |                                  |       |       |       |       |       |    |
| RT                   | 100 K/h | 673 K | 48 h | 673 K | Abschrecken $\text{H}_2\text{O}$ | RT    | 423 K | 423 K | 4 d   | 3 K/h | RT |
| Temperaturprogramm 3 |         |       |      |       |                                  |       |       |       |       |       |    |
| RT                   | 100 K/h | 773 K | 48 h | 773 K | Abschrecken $\text{H}_2\text{O}$ | RT    | 523 K | 523 K | 4 d   | 3 K/h | RT |

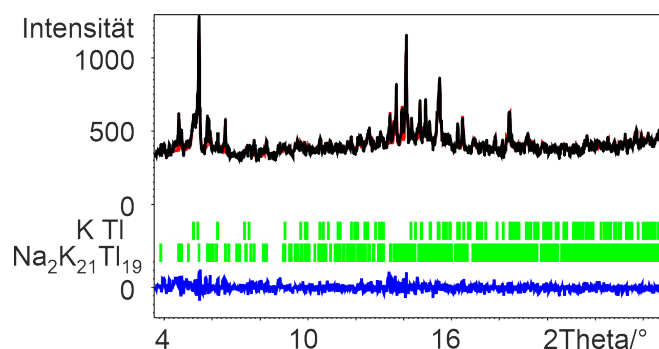


Abbildung 62: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) des nominellen Ansatzes  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ . Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve.  $\text{GOF}=0.76$ ,  $R_p=2.23$ ,  $R_{wp}=3.19$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

Es konnte  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  als Hauptprodukt dargestellt werden (vgl. Abbildung 62). Als zweite Phase wurde  $\text{KTl}$  erhalten.

## 4.2 Die Verbindung $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$

### 4.2.1 Kristallographische Daten der Neubestimmung von $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$

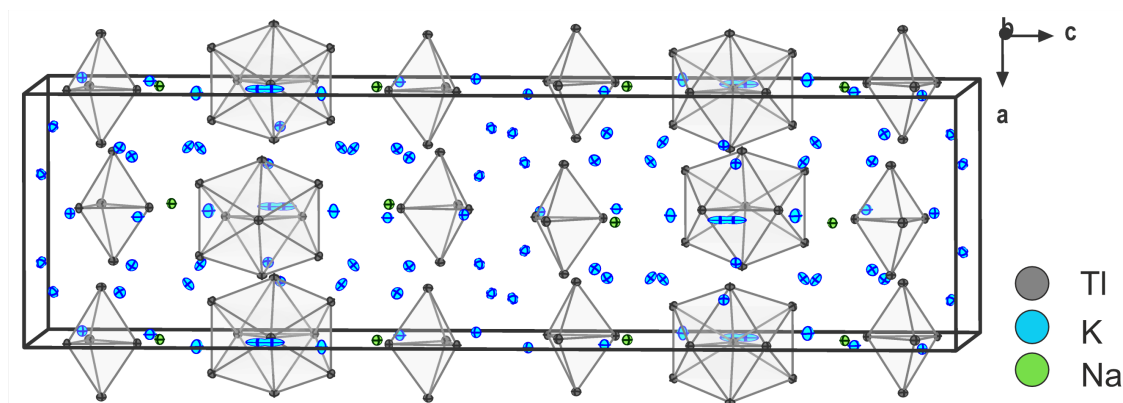
Aus dem Ansatz  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  wurden mehrere Kristalle röntgenographisch untersucht, um sicher zu gehen, dass die Verbindung zentrosymmetrisch kristallisiert. Anlass zum Zweifeln hat die Alkalimetallposition K8 gegeben, die von *Corbett et al.* als 50:50 Splitposition neben einer Spiegelebene in der Raumgruppe *Cmcm* beschrieben wurde.<sup>[54]</sup> Im dazugehörigen veröffentlichten CIF wurde die Splitposition K8 gemittelt auf die Spiegelebene modelliert, sodass dieses Atom große Auslenkungsparameter in kristallographische *c*-Richtung erhält. Hier in der erneuten Betrachtung dieses Strukturtyps wurde K8 als Splitposition neben einer Spiegelebene modelliert. Zur Überprüfung, ob die Spiegelebene wirklich existiert, wurde ein Symmetrieabstieg von der Raumgruppe *Cmcm* in die Raumgruppe *Cmc*<sub>21</sub> durchgeführt und die nun voneinander unabhängigen K8A und K8B Atome auf ihre Besetzungsfaktoren überprüft. Diese wiesen bei Einbezug des Fehlers den gleichen Besetzungsfaktor von ungefähr 50% auf. Aus diesem Grund wurde die Verbindung in der Raumgruppe *Cmcm* gelöst und mit der 50:50 Splitlage von K8 verfeinert. Die kristallographischen Daten hierzu können in Tabelle 35 eingesehen werden.

Tabelle 35: Kristallographische Daten der Neubestimmung von  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{20}$ .

| Kristallographische Daten                  |  |   |  |
|--|--|---|--|
| Summenformel                               | $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$           | Molare Masse /(g/mol)                           | 4750.11  |
| Kristallsystem                             | orthorhombisch                                     | Raumgruppe                                      | $Cmcm$   |
| Zellparameter /Å                           | $a=11.2575(2)$<br>$b=13.6872(2)$<br>$c=41.5160(7)$ | Messbereich                                     | $-20 \leq h \leq 16$<br>$-24 \leq k \leq 21$<br>$-73 \leq l \leq 74$ |
| Volumen /Å <sup>3</sup>                    | 6396.94(18)  | Z   | 4  |
| $\rho_{\text{calc}}$ /(g/cm <sup>3</sup> ) | 4.932  | $\mu$ /(mm <sup>-1</sup> )                      | 49.035   |
| F(000)                                     | 7840.0   | Kristallgröße /mm <sup>3</sup>                  | 0.07x0.05x0.04   |
| Gerät                                      | SynergyDW  | Temperatur /K                                   | 123  |
| Strahlung, $\lambda$ /Å                    | Mo-K $\alpha$ , 0.71073                            | 2 $\theta$ -Bereich /°                          | 4.684-78.776   |
| Reflexe alle/ unabh.                       | 61435/9977   | Absorptionskorrektur                            | Gauss  |
| Daten/Restr./Para.                         | 9977/0/116   | $R_{\text{int}}$                                | 0.0459   |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]           | 0.0403, 0.0736                                     | $R_1, wR_2$ [alle Daten]                        | 0.0553, 0.0761   |
| GOOF                                       | 1.221  | $\Delta\rho_{\text{max,min}}$ /eÅ <sup>-3</sup> | 4.25/-3.21   |
| Vollständigkeit                            | 99.9%  |   |  |

#### 4.2.2 Strukturbeschreibung und -diskussion

In der asymmetrischen Einheit von  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  befinden sich acht Thallium-, acht Kalium- und ein Natriumatom. Die Thalliumatome ergänzen sich durch Symmetrie zu einem  $[\text{Tl}_9]^{9-}$  Cluster (Tl1-Tl4) und einer  $[\text{Tl}_5]^{5-}$  trigonalen Bipyramide (Tl5-Tl8), die durch Kalium- und Natriumatome voneinander getrennt sind (vgl. Abbildung 63).

Abbildung 63: Die Elementarzelle von  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ .

Die beiden Thalliumcluster bilden hexagonale Schichten senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse aus (siehe Abb. 64). Dabei besteht jede Schicht aus nur einem Clustertyp. Daraus ergibt sich eine ABAB-Stapelfolge, was einer hexagonal dichtesten Packung

entspricht. Die Alkalimetalle befinden sich hierbei nicht in speziellen Lücken dieser Packung.

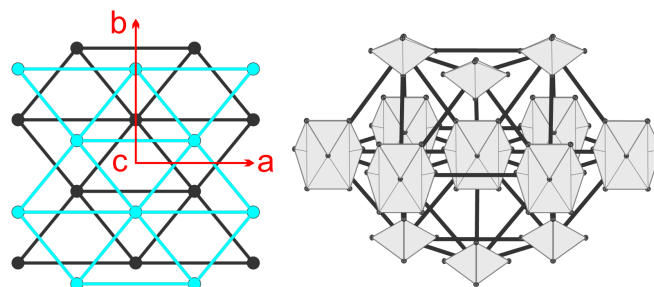


Abbildung 64: Hexagonale Schichten der Thalliumcluster senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse in  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ .

Der  $[\text{Tl}_9]^{9-}$  Cluster bestehend aus Tl1-Tl4 Atomen hat eine Koordinationszahl von 29 ( $d(\text{Tl}-\text{A}) < 4.3 \text{ \AA}$ , siehe Abbildung 65). Die umgebenden Alkalimetallatome können in ihrer Koordinationsart unterschieden werden. An jedes Thalliumatom koordiniert jeweils ein Kaliumatom endständig, wobei an die Tl4-Atome sogar jeweils drei Kalium koordinieren. Über den konkaven Flächen aufgespannt durch Tl2 (Wyckoff  $4c$ ), Tl3 (Wyckoff  $8g$ ) und Tl4 Atomen (Wyckoff  $16h$ ) befinden sich je ein Kaliumatom ( $\mu_4$ ) und auf der gegenüberliegenden Seite des Thalliumclusters werden alle Dreiecksflächen von Kaliumatomen überkappt ( $\mu_3$ ). Abschließend befinden sich noch Natriumatome  $\mu_2$ -koordinierend an die Tl4-Tl4-Kanten. Die  $\mu_4$ -koordinierenden und die endständig an Tl2 koordinierende Kaliumatome vervollständigen den Thalliumcluster zu einem endohedralen Ikosaeder.

Die trigonale Bipyramide  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  ist von 20 Alkalimetallatomen im Abstand bis  $4.1 \text{ \AA}$  umgeben, von denen an alle Thalliumatome bis auf Tl7 je zwei Kaliumatome endständig koordinieren. Jede Kante zwischen einem apikalen und äquatorialen Thalliumatom und die Tl6-Tl7-Kante sind von je einem Alkalimetallatom überspannt. Außerdem befinden sich in der ersten Koordinationssphäre vier Kaliumatome, welche die Dreiecksflächen überkappen (siehe Abbildung 65).

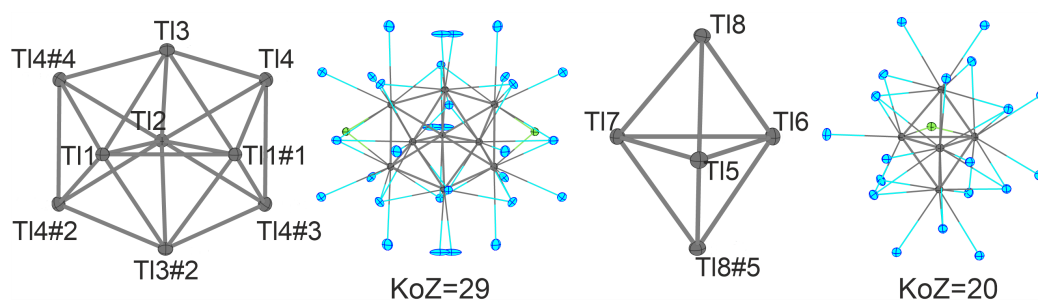


Abbildung 65: Die beiden verschiedenen Thalliumcluster  $[\text{Tl}_9]$  und  $[\text{Tl}_5]$  mit deren ersten Koordinationssphären in  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ . Symmetriegenerierte Atome markiert mit #1  $(-x, y, 3/2-z)$ , #2  $(1/2-x, 1/2-y, 1/2+z)$ , #3  $(1/2-x, 1/2-y, 1-z)$ , #4  $(-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z)$  und #5  $(-x, y, z)$ .

Die neun kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen sind aufgeteilt in acht Kalium- und eine Natriumposition. Die Koordinationszahlen variieren von 9, 11, 13, 14 und 15 ( $d(A-A) < 5,2 \text{ \AA}$ ,  $d(K-Tl) < 4,23 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Na-Tl}) < 3,2 \text{ \AA}$ ) (siehe Abbildung 66). Sie lassen sich in Koordinationen mit zwei (K1, Na1), drei (K3, K4, K5, K6, K8) und vier Thalliumclustern (K2, K7) unterscheiden.

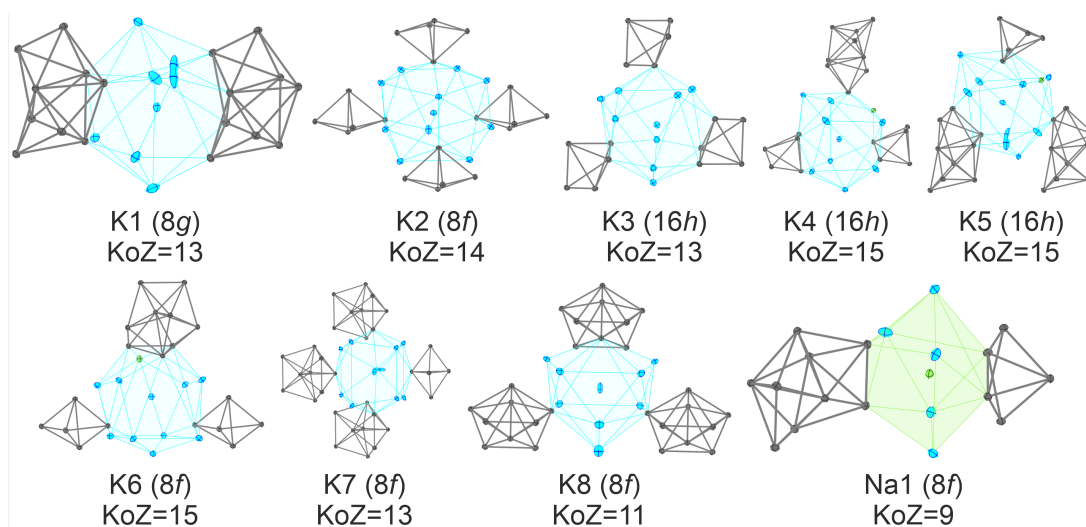


Abbildung 66: Die ersten Koordinationssphären der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ .

Na1 (Wyckoff  $8f$ ) weist die kleinste Koordinationszahl auf und befindet sich  $\mu_2$ -koordinierend zwischen einem  $[\text{Tl}_9]^{9-}$  und einem  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  Cluster. Die Umgebung wird durch fünf Kaliumatome ergänzt. Die andere Position (K1 (Wyckoff  $8g$ )), die nur von zwei Clustern umgeben ist, zeigt eine um ein Atom erweiterte ikosaedrische Form.

Drei koordinierende Cluster können in der Umgebung von K3-K5 (Wyckoff 16*h*) mit jeweils einer Koordination an eine Ecke, eine Kante und eine Fläche bzw. zwei Ecken und eine Fläche bei K6 (Wyckoff 8*f*) gefunden werden. Mit den dazugehörigen Alkalimetallatomen werden die Koordinationssphären zu einer sphärischen Umgebung ergänzt. Die Position K2 (Wyckoff 8*f*) zeigt eine zweifach überkappte hexagonal antiprismatische Umgebung, wobei die vier  $[Tl_5]^{7-}$  Cluster tetraedrisch angeordnet sind. Die letzte Kaliumposition ist quaderförmig von Kalium koordiniert und fünf der Quaderflächen sind wiederum von Thallium bzw. Kalium überkappt.

### 4.3 Die Verbindung $K_{21}Tl_{19.27}$

#### 4.3.1 Kristallographische Daten

Bei der Untersuchung der in Kapitel 3 beschriebenen Alkalimetallthallide im 1:1 Verhältnis wurde die K<sub>21</sub>Tl Probe nach einem passenden Kristall zur SCXRD Messung durchsucht. Neben dem dunkelgrauen, metallisch glänzenden Produkt war auch ein einziger schwarzer Kristall ohne metallischem Glanz vorhanden. Das Screening zeigte eine orthorhombische Zelle mit einer *C*-Zentrierung und den ungefähren Zellparametern  $a \approx 11 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 13 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 41 \text{ \AA}$ . Dies deutete auf die Verbindung  $Na_2K_{21}Tl_{19}$  hin, obwohl kein Natrium in der Probe vorhanden war.<sup>[54]</sup> Aus diesem Grund wurde eine röntgenographische Messung daran durchgeführt und binäre Ansätze mit verschiedenen Kalium zu Thallium Verhältnissen präpariert (vgl. Tabelle 33).

Auch in diesen Proben waren in unterschiedlicher Häufigkeit eben solche Kristalle mit den gleichen Zellparametern vorhanden, jedoch weisen die zugehörigen Pulverdiffraktogramme keine Reflexe passend zu dieser Phase auf, sondern enthalten nur die Reflexprofile von K<sub>21</sub>Tl und  $K_{10}Tl_7$  (siehe Abbildung 67).

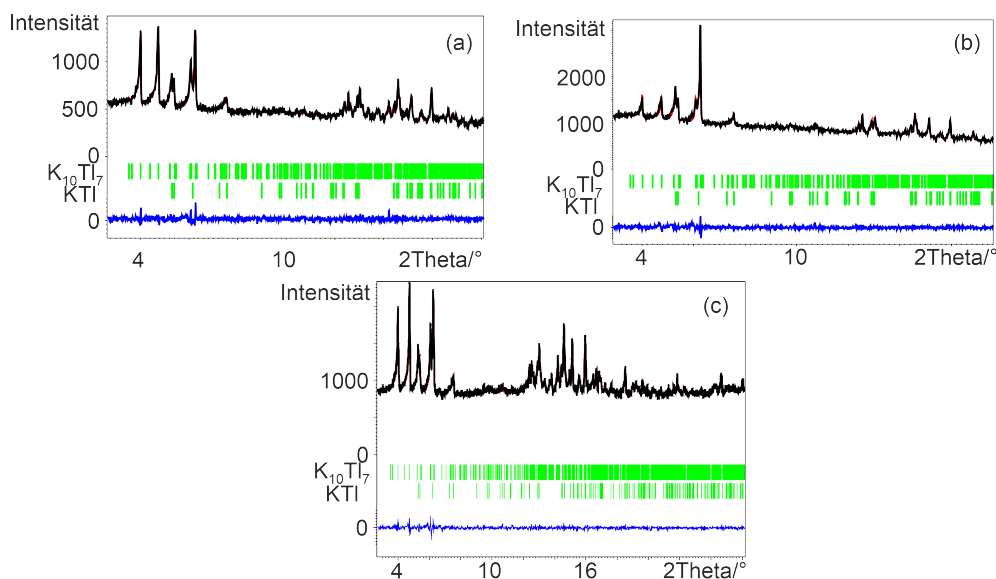


Abbildung 67: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $\text{K}_{22}\text{Tl}_{19}$  (TP1 (a) und TP2 (b) Tabelle 34) und  $\text{K}_{23}\text{Tl}_{19}$  (c). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a)  $\text{GOF}=0.73$ ,  $R_p=2.47$ ,  $R_{wp}=3.39$ ; (b)  $\text{GOF}=0.80$ ,  $R_p=2.06$ ,  $R_{wp}=2.86$ ; (c)  $\text{GOF}=0.85$ ,  $R_p=2.05$ ,  $R_{wp}=2.80$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

Während  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cmcm* kristallisiert, deutet in den verschiedenen Messungen der binären Verbindung einiges auf die Lösung in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe *Cmc2<sub>1</sub>* hin. Entscheidend für die Raumgruppenwahl sind die Gütefaktoren und die entsprechenden Positionen K8 und Na1 aus  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ . Zusätzlich zu diesem Raumgruppenproblem bleibt die Frage, welches Element die zu Na1 aus  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  äquivalente Position besetzt. Es wurde die nicht-zentrosymmetrische Variante und nicht vollbesetztes Thallium auf der zu Na1 äquivalenten Position zur Strukturmodellierung verwendet. Die kristallographischen Daten hierzu können in Tabelle 36 eingesehen werden und die Wahl der Raumgruppe und des Elements wird in der Strukturbeschreibung und -diskussion erläutert.

Tabelle 36: Kristallographische Daten von  $K_{21}Tl_{19,27}$ .

| Kristallographische Daten           |  |  |  |
|-------------------------------------|--|--|--|
| Summenformel                        | $K_{21}Tl_{19,27}$                                     | Molare Masse /(g/mol)                    | 4759.531   |
| Kristallsystem                      | orthorhombisch   | Raumgruppe                               | $Cmc2_1$   |
| Zellparameter /Å                    | $a=11.26744(16)$<br>$b=13.69003(19)$<br>$c=41.5086(8)$ | Messbereich                              | $-19 \leq h \leq 19$<br>$-22 \leq k \leq 24$<br>$-72 \leq l \leq 72$ |
| Volumen /Å <sup>3</sup>             | 6402.78(17)  | Z  | 4  |
| $\rho_{calc}$ /(g/cm <sup>3</sup> ) | 4.937  | $\mu$ /(mm <sup>-1</sup> )               | 49.670   |
| F(000)                              | 7698.2   | Kristallgröße /mm <sup>3</sup>           | 0.069x0.053x0.03   |
| Gerät                               | SynergyDW  | Temperatur /K                            | 123  |
| Strahlung, $\lambda$ /Å             | Mo-K $\alpha$ , 0.71073                                | 2 $\Theta$ -Bereich /°                   | 4.68-77.14   |
| Reflexe alle/ unabh.                | 103504/18734   | Absorptionskorrektur                     | Gauss  |
| Daten/Restr./Para.                  | 18734/1/220  | $R_{int}$                                | 0.0309   |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]    | 0.0313, 0.0577   | $R_1, wR_2$ [alle Daten]                 | 0.0397, 0.598  |
| GOOF                                | 1.039  | $\Delta\rho_{max,min}$ /eÅ <sup>-3</sup> | 3.08/-3.34   |
| Zwillingsgesetz                     | (1,0,0,0,1,0,0,-1)                                     | Vollständigkeit                          | 99.9%  |
| BASF                                | 0.504/0.496(12)  |  |  |

### 4.3.2 Strukturbeschreibung und -diskussion

Die Verbindung  $K_{21}Tl_{19,27}$  ist verwandt zum  $Na_2K_{21}Tl_{19}$  Strukturtyp und unterscheiden sich hauptsächlich in der Raumgruppe und den zu Na1 und K8 entsprechenden Positionen. Zur Klärung des Raumgruppenproblems wurde die Verbindung sowohl in  $Cmce$  als auch in  $Cmc2_1$  gelöst, verfeinert und miteinander verglichen. Dazu wurde die zu Natrium äquivalente Position in  $Na_2K_{21}Tl_{19}$  mit Thallium verfeinert, da die Abstände zu den [Tl<sub>9</sub>] und [Tl<sub>5</sub>] Clustern zwischen 3.087(5) und 3.192(4) Å liegen. Ein Thallium-Kalium-Abstand in Alkalimetallthalliden beträgt mindestens 3.3 Å.<sup>[48]</sup> Dies und die Besetzungsfaktoren (s.o.f.(K)=1.34(2)( $Cmc2_1$ ) bzw. 0.67(1) ( $Cmcm$ )) dieser Position sprechen gegen eine Besetzung mit Kalium. Die Abstände passen auch zu einem Natriumatom, weshalb mittels REM/EDX-Messungen die binären Proben auf Verunreinigungen überprüft wurde (siehe Kapitel 4.5). Durch das neue Thalliumatom wird der [Tl<sub>9</sub>] Cluster mindestens mit einem [Tl<sub>5</sub>] Cluster verknüpft (siehe Abbildung 68).

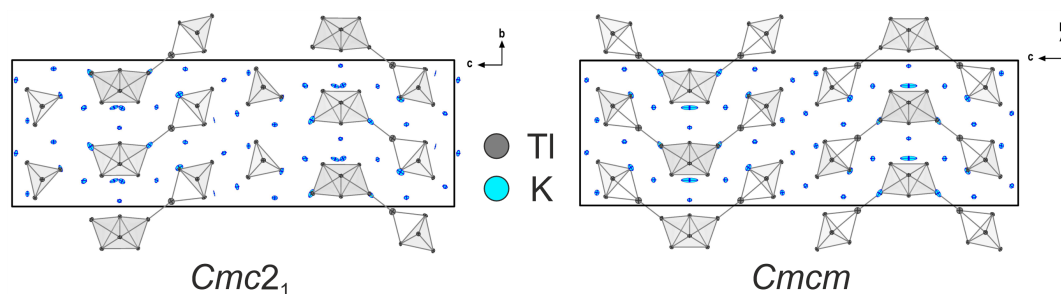


Abbildung 68: Die Elementarzellen der zentrosymmetrischen und nicht-zentrosymmetrischen Lösung von  $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19,27}$  entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

Ähnlich wie in  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  ist im Falle von  $Cmcm$  erneut ein Kaliumatom auf einer Spiegelebene, jedoch ist hier die Elektronendichte gleichmäßig verteilt, was gegen eine Splitposition spricht (vgl. Abbildung 69). Bei der Betrachtung der entsprechenden Kaliumposition in  $Cmc2_1$  ist zu erkennen, dass eine Splitposition vorliegt, die eine ungleichmäßige Elektronendichteverteilung erkennen lässt. Dies spiegelt sich in den Besetzungsfaktoren der K14A/B Atome wieder (s.o.f.(K14A/B)=0.44/0.56(2)).

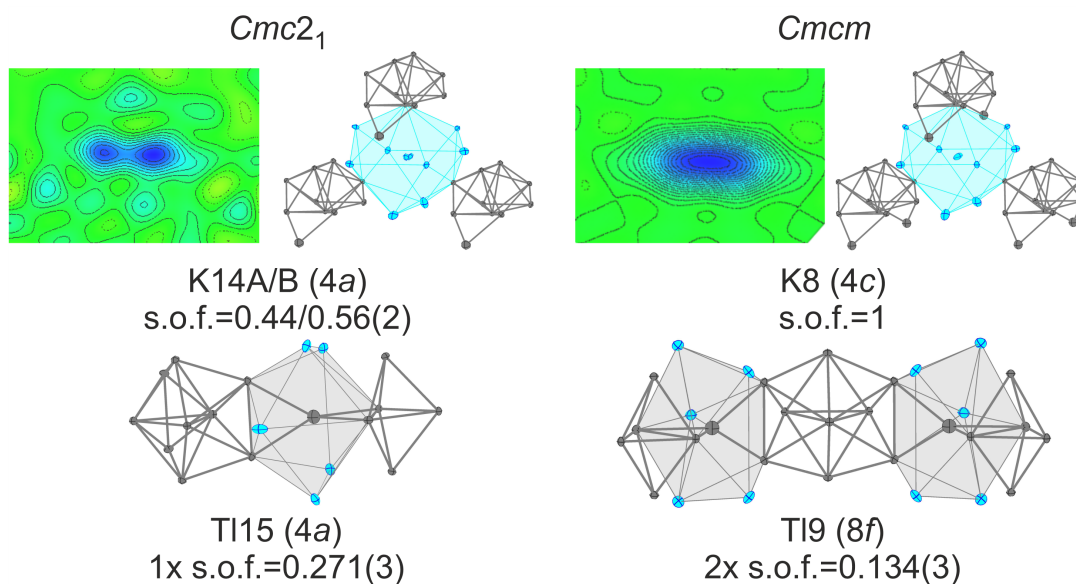


Abbildung 69: Die Gegenüberstellung der Elektronendichtekarte aus *Olex*<sup>2</sup>, wobei blau die Restelektronendichte repräsentiert, und die Koordinationssphäre des Kaliumatoms mit möglicher Aufspaltung (K14A/B bzw. K8) und Koordinationssphäre(n) der unterbesetzten Thalliumposition (Tl15 bzw. Tl9) in  $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19,27}$ .

Die unterbesetzte Thalliumposition Tl9 wird im Falle der Lösung in  $Cmcm$  durch die

Spiegelebene auch auf die andere Seite des  $[\text{Tl}_9]$  Clusters transferiert, sodass jeweils zwei trigonale Bipyramiden und ein  $[\text{Tl}_9]$  Cluster miteinander verknüpft vorliegen. Bei einem direkten Symmetrieabstieg dieser Lösung in die Raumgruppe  $Cmc2_1$  mit Hilfe des *Bilbao Crystallographic Servers*<sup>[112–114]</sup> wäre ebenfalls diese Verknüpfung erkennbar. Aber wird die Struktur in eben dieser Raumgruppe aus den Messdaten gelöst und verfeinert, ist erkennbar, dass nur eine dieser clusterverknüpfenden Positionen besetzt ist (siehe Abbildung 69). Aufgrund dieser Unterschiede wurde die Lösung der Verbindung in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe  $Cmc2_1$  mit einem Inversionzwilling zur Beschreibung gewählt, obwohl der BASF mit 0.504/0.496(12) eher für  $Cmcm$  sprechen würde. Die restlichen Alkalimetall- und Thalliumpositionen werden hier nicht noch einmal betrachtet, da sich die Koordinationen nur in den Abständen und einem weiteren Thalliumatom bzw. eine Lücke statt eines Natriumatoms zur bereits vorgestellten Struktur  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  unterscheiden (siehe Abstandstabelle im Anhang).

#### 4.4 Substitution von Natrium durch Rubidium oder Cäsium

Die Pulverdiffraktogramme und das Screening der Proben mit der nominellen Zusammensetzung  $A_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  ( $A=\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ) lieferten keinen Hinweis auf eine Verbindung verwandt mit  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ .

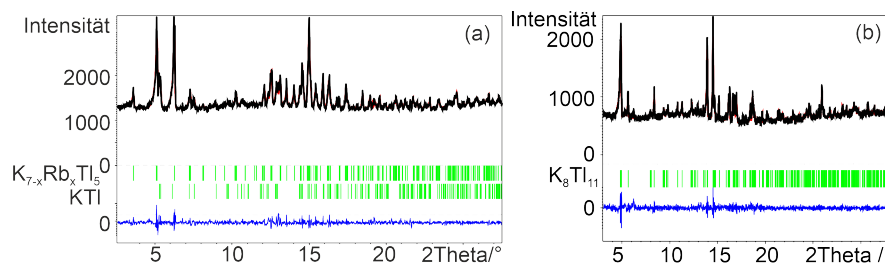


Abbildung 70: Die gemessenen Pulverdiffraktogramme (schwarz) der Proben mit der nominellen Zusammensetzung  $A_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  ( $A=\text{Rb}$ (a),  $\text{Cs}$ (b)). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a)  $\text{GOF}=1.01$ ,  $R_p=1.91$ ,  $R_{wp}=2.65$ , (b)  $\text{GOF}=0.95$ ,  $R_p=2.38$ ,  $R_{wp}=3.25$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

Im Fall der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Rb}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  bildet sich  $\text{K}_{7-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_5$  (siehe Kapitel 5) und  $\text{KTl}$  (siehe Abbildung 70 (a)). Das Pulverdiffraktogramm des nominellen Ansatzes  $\text{Cs}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  zeigt als Hauptprodukt  $\text{K}_{8-x}\text{Cs}_x\text{Tl}_{11}$  und zusätzlich noch einen sehr kleinen Anteil  $\text{KTl}$ , welcher aber nicht verfeinert werden konnte (siehe Abbildung 70 (b)).

## 4.5 REM/EDX-Messungen

Einige Kristallite der Proben  $A_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  ( $A=\text{Na-Cs}$ ) und  $\text{K}_{22}\text{Tl}_{19}$  wurden wie in Kapitel 2.2.4 präpariert und in das Rasterelektronenmikroskop überführt. Die Quantifizierung der Zusammensetzungen (Atomprozent) ist aufgrund der eher ungeeigneten Probenbeschaffenheiten und -form stark fehlerbehaftet, weshalb in diesem Fall die Messungen nur als Bestätigung der eingesetzten Elemente verwendet wurde. Es wurde besonderes Augenmerk auf die binären Ansätze gelegt, bei denen eine Verunreinigung ausgeschlossen werden sollte.

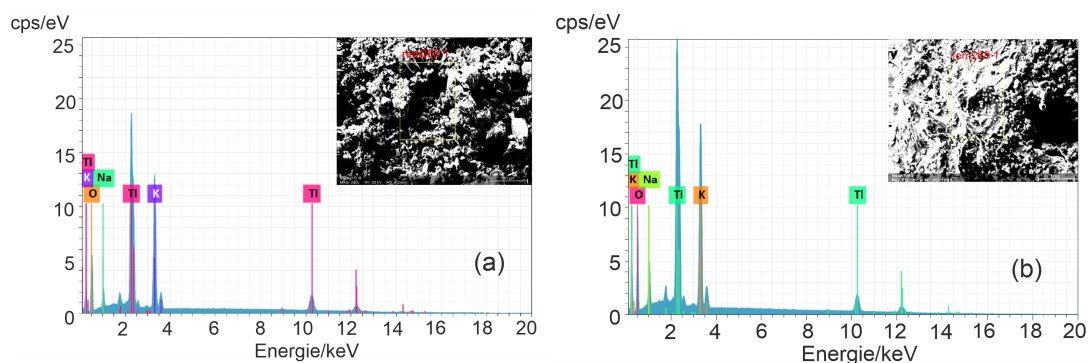


Abbildung 71: Das REM/EDX Spektrum des ersten (a) und zweiten (b) Kristallites der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ .

In den beiden REM/EDX Spektren der ausgewählten Kristalliten der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  konnten die Elemente Natrium, Kalium und Thallium gefunden werden.

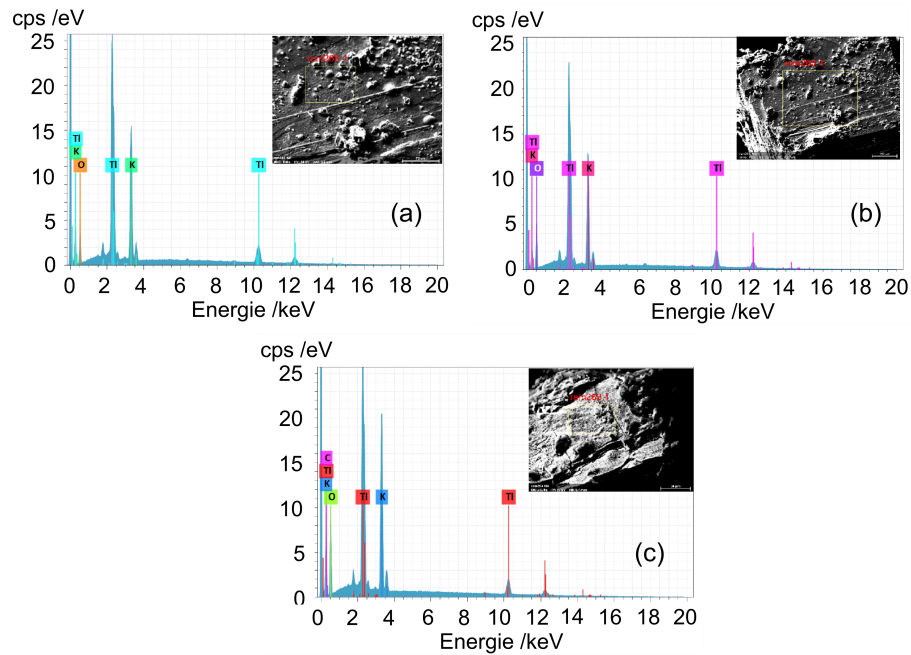


Abbildung 72: Das REM/EDX Spektrum des ersten (a) und zweiten (b) Kristallites der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $K_{22}Tl_{19}$ , sowie auch das des nominellen Ansatzes  $K_{23}Tl_{19}$  (c).

Auch die untersuchten Kristallite der binären Ansätze  $K_{22}Tl_{19}$  und  $K_{23}Tl_{19}$  enthielten nur die Elemente Kalium und Thallium. Dies spricht gegen eine Verunreinigung der Edukte.

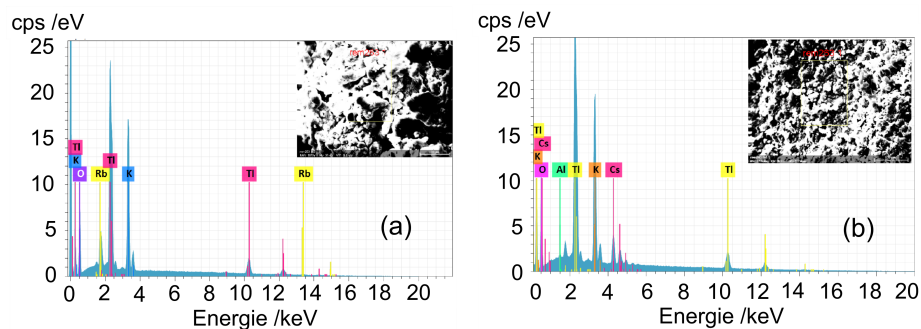


Abbildung 73: Die REM/EDX Spektren jeweils eines Kristallites der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $Rb_2K_{21}Tl_{19}$  (a) und  $Cs_2K_{21}Tl_{19}$  (b).

Auch die REM/EDX Spektren der nominellen Ansätze  $A_2K_{21}Tl_{19}$  enthielten nur die verwendeten Elemente. Leider war es hier ebenfalls nicht möglich aus der Analyse der

EDX-Spektren Rückschlüsse auf die Verbindungen zu machen.

#### 4.6 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak

Es wurden von ausgewählten Proben aus Tabelle 33 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Diese wurden wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben präpariert. Die Beobachtungen können in nachfolgender Tabelle 37 eingesehen werden.

Tabelle 37: Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak im Systemen  $A_{2-x}\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  ( $A=\text{Na-Cs}$ ;  $x=0, 1$ ).

| Verwendete Probe  | 1. Beobachtung      | Zeit zw. 1.-<br>2. Beobachtung | 2. Beobachtung        | 3. Beobachtung/<br>Analyse |
|---|---------------------|--------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| $\text{K}_{23}\text{Tl}_{19}$                                 | dunkelblaue Färbung | 1 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz | PXRD<br>(?)                |
| $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$                      | dunkelblaue Färbung | 3 Wochen                       | farblos,<br>Bodensatz | PXRD<br>(Thallium)         |
| $\text{K}_{21}\text{Rb}_2\text{Tl}_{19}$<br>(TP1, Tabelle 34) | dunkelblaue Färbung | 3 Monat                        | farblos,<br>Bodensatz | PXRD<br>(Thallium+?)       |
| $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$                      | dunkelblaue Färbung | 4 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz | orange<br>Färbung          |

Alle Löslichkeitsversuche zeigten beim ersten Kontakt des Festkörpers mit Ammoniak eine Farbänderung der Lösung ins dunkelblaue, was auf solvatisierte Elektronen hindeutet.<sup>[30]</sup> Der Bodensatz der Ansätze konnte nach Abdampfen des Ammoniaks mittels Röntgenpulverdiffraktometrie analysiert werden.

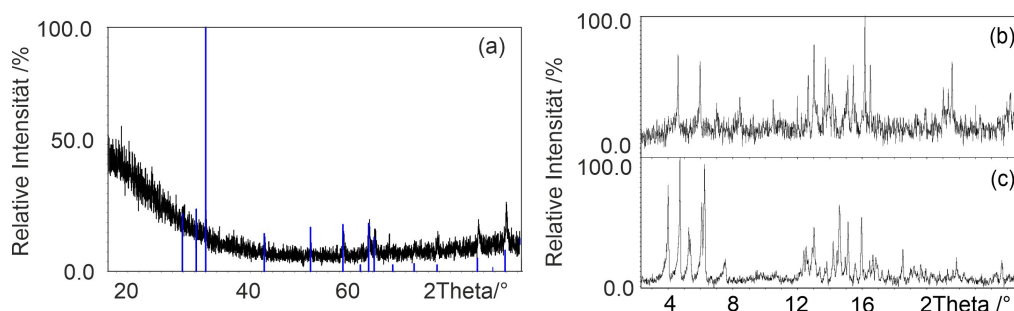


Abbildung 74: Die Pulverdiffraktogramme des Bodensatzes aus den Löslichkeitsversuchen in Ammoniak der Proben mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  (a),  $\text{K}_{23}\text{Tl}_{19}$  (b) und das Ausgangspulver vom nominellen Ansatz  $\text{K}_{23}\text{Tl}_{19}$  zum Vergleich. Zusätzlich sind die Reflexe von elementarem Thallium in blau eingefügt.<sup>[106]</sup>

Die Pulverdiffraktogramme zeigen im Fall von  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ , dass die Thallide zu elementarem Thallium oxidiert wurde, und im Fall von  $\text{K}_{23}\text{Tl}_{19}$  ein für Alkalimetall-Thallide unbekanntes Reflexprofil auf. Bei einer Indizierung der Reflexe mit maximalen Zellparametern von  $15 \text{ \AA}$  wird eine orthorhombische Zelle mit den Zellparametern  $a=13.340(17) \text{ \AA}$ ,  $b=11.890(19) \text{ \AA}$  und  $c=10.625(22) \text{ \AA}$  erhalten.

#### 4.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchungen am Strukturtyp  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  zeigten, dass eine Substitution von Natrium durch Rubidium oder Cäsium nicht möglich war. Weitere Ansätze zu einem späteren Zeitpunkt, bei denen Kalium (teilweise) durch die höheren Homologen ersetzt wird, sollen Aufschluss darüber geben, ob der Strukturtyp auf die Alkalimetalle Natrium und Kalium beschränkt ist. Ähnlich wie *Corbett et. al.* wurde bei der Kristallsuche im nominellen Ansatz KTI eine orthorhombische Zelle mit den Zellparametern  $a=11.26744(16) \text{ \AA}$ ,  $b=13.69003(19) \text{ \AA}$  und  $c=41.5086(8) \text{ \AA}$  erhalten. Die Strukturlösung und -verfeinerung lieferte die neue binäre Verbindung  $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19,27}$ . Diese kristallisiert ähnlich zu  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ . EDX-Messungen von Kristallen aus den nominellen, binären Ansätzen  $\text{K}_{22}\text{Tl}_{19}$  und  $\text{K}_{23}\text{Tl}_{19}$  lieferten keinen Hinweis auf mögliche Verunreinigungen. Die Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak zeigen, dass eine Oxidation der Thalliumcluster zu elementarem Thallium abläuft. Im Fall der nominellen Probe  $\text{K}_{23}\text{Tl}_{19}$  wies das Pulverdiffraktogramm ein Reflexprofil auf, das zu keiner bekannten Alkalimetallthallid-Phase passt. Aus diesem Grund sollte dieser Löslichkeitsversuch wiederholt werden und für längere Zeit gelagert werden, sodass eine mögliche Kristallisation einsetzen kann und das Produkt röntgenographisch untersucht werden kann.



## 5 Alkalimetall-Thallium Verhältnis 7:5

Aus den binären Alkalimetallthalliden sind Clustertypen wie  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Tetraeder,<sup>[56]</sup>  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Oktaeder,<sup>[92,93]</sup>  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  pentagonale Bipyramiden<sup>[53]</sup> und  $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$  Doppeltetraedersterne<sup>[99,100,110]</sup> bekannt. Durch das Mischen der Alkalimetalle werden ebenfalls Verbindungen erhalten, die eben diese Thalliumeinheiten als Substruktur enthalten, aber zusätzlich dazu werden neue Clusterarten realisiert. Beispiele hierfür sind z.B. gefüllte Ikosaeder,<sup>[55,108,109]</sup>  $[\text{Tl}_9]^{9-}$  Einheiten<sup>[54,107,132]</sup> und  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  trigonale Bipyramiden.<sup>[54,57]</sup> Bis auf die  $[\text{Tl}@\text{Tl}_{13}]$  Ikosaeder in  $\text{NaK}_9\text{Tl}_{13}$ ,  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Tl}_{13}$  und  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Tl}_{13}$  kommen die “neuen“ Thallium-Cluster bisher nur in Kombination mit mindestens einem weiteren Clustertyp vor.

Die  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  trigonalen Bipyramiden werden im Gegensatz zu vielen anderen Clusterarten nach den Wade’schen Regeln als *closo*-Cluster beschrieben und weisen keinen hypoelektronischen Charakter durch Elektronenmangel auf.<sup>[76,95,96]</sup> Diese Einheiten sind bisher nicht in Alkalimetallthallid-Verbindungen als alleinige Thalliumsubstruktur bekannt.

Im Allgemeinen sind fünfatomige Cluster in unterschiedlichen Formen in Festkörperverbindungen bekannt. Dazu gehören verknüpfte quadratische Pyramiden in  $Ae_3E_5$  ( $Ae=\text{Ca, Sr, Ba, La, Yb}$ ;  $E=\text{Sn, Pb, Tl}$ ),<sup>[133-136]</sup>  $[\text{Si}_5]$  Ringe in  $(\text{Li}_6\text{Si}_5)_{2-5}$ <sup>[137]</sup> oder  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,<sup>[138]</sup> wobei hier zusätzlich  $[\text{Si}_4]$  Cluster vorhanden sind, aber auch die trigonalen Bipyramiden in  $\text{Bi}_5[\text{TrX}_4]_3$  ( $\text{Tr}=\text{Ga, X}=\text{Cl}$ ;  $\text{Tr}=\text{Al, X}=\text{Cl, Br, I}$ )<sup>[139-143]</sup> gemeinsam mit  $[\text{TrX}_4]^-$  Gegenionen.

Die Gruppe 14  $[\text{Tt}_5]^{2-}$  ( $\text{Tt}=\text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ) Cluster sind nicht als alleinige Substruktur in Festkörpern bekannt, wie z.B. in der Verbindung  $\text{K}_{70}\text{Sn}_{103}$ , in welcher die Zinncluster  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ ,  $[\text{Sn}_5]^{2-}$  und  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  gemeinsam vorliegen.<sup>[144]</sup> Jedoch können diese Cluster-Ionen in Lösung aus z.B. Ammoniak, Tetrahydrofuran (THF) oder Ethylendiamin (en) gebildet werden und als Solvatkristall erhalten werden. Die  $[\text{Tt}_5]^{2-}$  ( $\text{Tt}=\text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ) kristallisieren gemeinsam mit  $[\text{A}@[2,2,2]\text{crypt}]^+$  Einheiten ( $\text{A}=\text{K, Rb}$ ) verwandt zur  $\text{CaIn}_2$  Struktur, die durch Einlagerung von Lösungsmittelatomen verzerrt wird.<sup>[145-151]</sup> Darüber hinaus sind auch Beispiele mit anderen Chelatmitteln, Gegenionen oder mit Übergangsmetallen funktionalisierte  $[\text{Tt}_5]$  Clustern bekannt.<sup>[152-154]</sup> Wird Cadmium zu Alkalimetallthallid-Präparationen hinzugegeben, können ebenfalls  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  in  $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{18}\text{Cd}_3$  zusammen mit  $[\text{Tl}_8\text{Cd}_3]^{10-}$  erhalten werden.<sup>[131]</sup>

Im folgenden Kapitel werden die Probenpräparation, die Temperaturprogrammanpassungen, die strukturelle und durch DFT-Rechnungen unterstützte Beschreibung einer neuen ternären Alkalimetallthallid-Phase, die  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  trigonale Bipyramiden als alleinige Thalliumeinheit enthalten, vorgestellt.

### 5.1 Probenpräparation

Die ersten Ansätze zu dieser Stoffklasse waren im 10:7 Verhältnis von Alkalimetall zu Thallium, hergestellt aus den Elementen und wie in Kapitel 2.1.2 präpariert (siehe Tabellen 39 und 38). Das ursprüngliche Ziel hierbei war in den  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$  Strukturtyp Rubidium oder Cäsium zu substituieren. Stattdessen zeigten das Pulverdiffraktogramm

und das Screening am Einkristalldiffraktometer der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Rb}_2\text{K}_8\text{Tl}_7$  Reflexe einer neuen Phase. Bei dieser beträgt das Alkalimetall zu Thallium Verhältnis 7:5.

Aus diesem Grund wurden im weiteren Vorgehen die Elemente in diesem speziellen Verhältnis  $\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$  ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}; x=0-1$ ) vorgelegt und bei verschiedenen Temperaturprogrammen (vgl. Tabelle 38) im Ofen aufgeheizt.

Tabelle 38: Temperaturprogramm der Ansätze  $\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$  ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}; 0 < x < 7$ ).

| Temperaturprogramm 1 angelehnt an $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$ <sup>[53]</sup> |         |       |                                  |        |                                  |       |
|--|---------|-------|----------------------------------|--------|----------------------------------|-------|
|  | 100 K/h |       | 48 h                             |        | Abschrecken in Wasser            |       |
| RT   | →       | 673 K | →                                | 673 K  | →                                | RT    |
|  |         | 14 d  |                                  | 20 K/h |                                  | 7 d   |
|  | 393 K   | →     | 393 K →                          | 373 K  | →                                | 373 K |
|  | 15 K/h  |       |                                  |        |                                  |       |
|  | →       | RT    |                                  |        |                                  |       |
| Temperaturprogramm 2   |         |       |                                  |        |                                  |       |
|  | 100 K/h |       | 48 h                             |        | Abschrecken $\text{H}_2\text{O}$ |       |
| RT   | →       | 773 K | →                                | 773 K  | →                                | RT    |
| Temperaturprogramm 3   |         |       |                                  |        |                                  |       |
|  | 100 K/h |       | 19 h                             |        | Abschrecken $\text{H}_2\text{O}$ |       |
| RT   | →       | 773 K | →                                | 773 K  | →                                | RT    |
|  |         | 4 d   |                                  | 5 K/h  |                                  |       |
|  | 423 K   | →     | 423 K                            | →      | RT                               |       |
| Temperaturprogramm 4   |         |       |                                  |        |                                  |       |
|  | 100 K/h |       | 24 h                             |        | 100 K/h                          |       |
| RT   | →       | 773 K | →                                | 773 K  | →                                | 573 K |
|  | 10 h    |       | Abschrecken $\text{H}_2\text{O}$ |        |                                  |       |
|  | →       | 573 K | →                                | RT     |                                  |       |
| Temperaturprogramm 5   |         |       |                                  |        |                                  |       |
|  | 100 K/h |       | 48 h                             |        | 5 K/h                            |       |
| RT   | →       | 773 K | →                                | 773 K  | →                                | RT    |

Tabelle 39: Einwaagen der Ansätze  $K_{7-x}A_xTl_5$  ( $A=Rb, Cs; 0 \leq x \leq 7$ ).

| Nomineller Ansatz  | Element  | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|--|----------|----------|------------------|
| Rb <sub>2</sub> K <sub>8</sub> Tl <sub>7</sub> (TP1, Tabelle 38)     | Thallium | 1.0259   | 5.0196           |
|  | Kalium   | 0.2243   | 5.7368           |
|  | Rubidium | 0.1226   | 1.4345           |
| RbK <sub>9</sub> Tl <sub>7</sub> (TP1, Tabelle 38)                   | Thallium | 0.8224   | 4.0239           |
|  | Kalium   | 0.2023   | 5.1741           |
|  | Rubidium | 0.0491   | 0.5770           |
| K <sub>6.8</sub> Rb <sub>0.2</sub> Tl <sub>5</sub> (TP2, Tabelle 38) | Thallium | 0.6981   | 3.4157           |
|  | Kalium   | 0.1816   | 4.5412           |
|  | Rubidium | 0.0117   | 0.1369           |
| K <sub>6.8</sub> Cs <sub>0.2</sub> Tl <sub>5</sub> (TP2, Tabelle 38) | Thallium | 0.6675   | 3.2660           |
|  | Kalium   | 0.1737   | 4.3436           |
|  | Cäsium   | 0.0173   | 0.1302           |
| K <sub>6</sub> RbTl <sub>5</sub> (TP2, Tabelle 38)                   | Thallium | 0.8686   | 4.2499           |
|  | Kalium   | 0.1994   | 5.1000           |
|  | Rubidium | 0.0726   | 0.8494           |
| K <sub>6</sub> RbTl <sub>5</sub> (TP3, Tabelle 38)                   | Thallium | 0.7260   | 3.5522           |
|  | Kalium   | 0.1667   | 4.2636           |
|  | Rubidium | 0.0607   | 0.7102           |
| K <sub>6</sub> CsTl <sub>5</sub> (TP2, Tabelle 38)                   | Thallium | 0.7710   | 3.7724           |
|  | Kalium   | 0.1770   | 4.5271           |
|  | Cäsium   | 0.1003   | 0.7547           |
| K <sub>6</sub> CsTl <sub>5</sub> (TP3, Tabelle 38)                   | Thallium | 0.7554   | 3.6961           |
|  | Kalium   | 0.1734   | 4.4350           |
|  | Cäsium   | 0.0982   | 0.7389           |
| K <sub>4</sub> Rb <sub>3</sub> Tl <sub>5</sub> (TP4, Tabelle 38)     | Thallium | 0.7783   | 3.8081           |
|  | Kalium   | 0.1191   | 3.0462           |
|  | Rubidium | 0.1953   | 2.2851           |
| K <sub>4</sub> Rb <sub>3</sub> Tl <sub>5</sub> (TP5, Tabelle 38)     | Thallium | 0.6032   | 2.9514           |
|  | Kalium   | 0.0923   | 2.3081           |
|  | Rubidium | 0.1513   | 1.7703           |
| K <sub>4</sub> Cs <sub>3</sub> Tl <sub>5</sub> (TP4, Tabelle 38)     | Thallium | 0.7312   | 3.5776           |
|  | Kalium   | 0.1119   | 2.8620           |
|  | Cäsium   | 0.2853   | 2.1466           |
| K <sub>4</sub> Cs <sub>3</sub> Tl <sub>5</sub> (TP5, Tabelle 38)     | Thallium | 0.6550   | 3.2048           |
|  | Kalium   | 0.1002   | 2.5056           |
|  | Cäsium   | 0.2556   | 1.9232           |
| K <sub>2</sub> Rb <sub>5</sub> Tl <sub>5</sub> (TP2, Tabelle 38)     | Thallium | 0.6671   | 3.2640           |
|  | Kalium   | 0.0510   | 1.3044           |
|  | Rubidium | 0.2790   | 3.2644           |
| K <sub>2</sub> Cs <sub>5</sub> Tl <sub>5</sub> (TP2, Tabelle 38)     | Thallium | 0.6953   | 3.4020           |
|  | Kalium   | 0.0532   | 1.3607           |
|  | Cäsium   | 0.4521   | 3.4017           |
| K <sub>7</sub> Tl <sub>5</sub> (TP2, Tabelle 38)                     | Thallium | 0.7707   | 3.7709           |
|  | Kalium   | 0.2064   | 5.2790           |
| Rb <sub>7</sub> Tl <sub>5</sub> (TP2, Tabelle 38)                    | Thallium | 0.7228   | 3.5365           |
|  | Rubidium | 0.4232   | 4.9516           |
| Cs <sub>7</sub> Tl <sub>5</sub> (TP2, Tabelle 38)                    | Thallium | 0.5936   | 2.9044           |
|  | Cäsium   | 0.5395   | 4.0593           |

Aus den binären Proben mit der nominellen Zusammensetzung  $A_7\text{Tl}_5$  ( $A=\text{K}$ , Rb oder Cs) ging hervor, dass sowohl Kalium als auch ein kleiner Anteil an Rubidium oder Cäsium für die Bildung dieser Phase notwendig ist. Die Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_7\text{Tl}_5$  zeigt in der PXRD Untersuchung eine Mischung aus  $\text{KTl}$  und  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$ , während in den Ansätzen  $A_7\text{Tl}_5$  ( $A=\text{Rb}$ , Cs) keine PXRD Analyse aufgrund des klebrigen Habitus möglich war. Deshalb wurden einzelne Kristalle aus dieser Masse mittels SCXRD untersucht, was zeigte, dass sich  $A_8\text{Tl}_{11}$  ( $A=\text{Rb}$ , Cs) und  $\text{CsTl}$  gebildet haben.

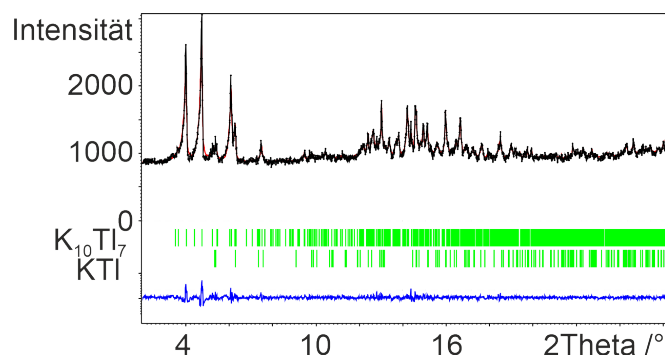


Abbildung 75: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) des Ansatzes mit der nominellen Zusammensetzung von  $\text{K}_7\text{Tl}_5$ . Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Difraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve.  $\text{GOF}=1.04$ ,  $R_p=2.27$ ,  $R_{wp}=3.19$ , x-Achse:  $2\Theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

Deshalb wurden die Randbereiche der Stabilität dieser Phase ausgetestet. Ab welchem Anteil an Rubidium bzw. Cäsium wird diese Phase realisiert und bis zu welchem Gehalt der schweren Alkalimetalle bleibt diese stabil. Dabei fiel auf, dass je größer der Anteil an Rubidium oder Cäsium gegenüber Kalium wird, desto weicher wurden die Ergebnisse der Probenpräparation. In Abbildung 76 sind die Pulverdiffraktogramme der nominellen Ansätze  $\text{K}_8\text{Rb}_2\text{Tl}_7$  (a) und  $\text{K}_6\text{RbTl}_5$  (b), wobei bei letzterem Ansatz zwei verschiedene Temperaturprogramme TP2 (schwarz) bzw. TP3 (blau) aus Tabelle 38 miteinander verglichen wurden. Der größte Unterschied bei diesen ist, dass im schwarz dargestellten Difraktogramm zusätzlich zu den  $\text{K}_{7-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_5$  Reflexen auch  $\text{KTl}$  identifiziert werden kann, welches durch das an das Abschrecken anschließende Tempern entstanden sein konnte.

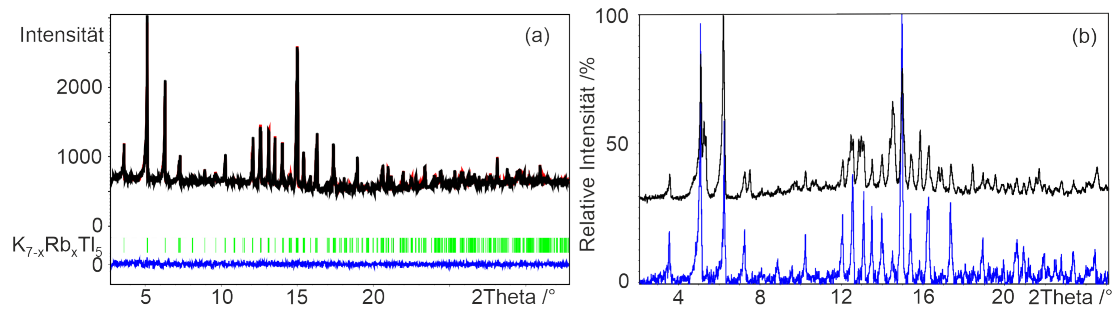


Abbildung 76: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz und blau) der Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung von  $\text{Rb}_2\text{K}_8\text{Tl}_5$  (a),  $\text{K}_6\text{RbTl}_5$  (TP2, Tabelle 38, (b) schwarz) und  $\text{K}_6\text{RbTl}_5$  (TP3, Tabelle 38, (b) blau). Die Verfeinerung für (a) wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a)  $\text{GOF}=0.77$ ,  $R_p=2.10$ ,  $R_{wp}=2.73$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: (a) absolute Intensität, (b) relative Intensität.

## 5.2 Röntgenographische Untersuchungen

Aus den verschiedenen Proben aus Tabelle 38 wurden mehrere Kristalle mittels SCXRD analysiert und dabei konnten die vier Zusammensetzungen  $\text{K}_{6.33}\text{Rb}_{0.67}\text{Tl}_5$ ,  $\text{K}_{4.65}\text{Rb}_{2.35}\text{Tl}_5$ ,  $\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{0.97}\text{Tl}_5$  und  $\text{K}_{5.58}\text{Cs}_{1.42}\text{Tl}_5$  erhalten werden. Die Phase mit variablem Rubidium- bzw. Cäsiumanteil kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Ama2*. Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 40 einsehbar.

Tabelle 40: Kristallographische Daten von  $K_{7-x}A_xTl_5$  ( $A=Rb, Cs$ ) mit variablen  $x$  Anteilen.

| Kristallographische Daten                |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|
| Summenformel                             | $K_{6.33}Rb_{0.67}Tl_5$  | $K_{4.65}Rb_{2.35}Tl_5$  | $K_{6.03}Cs_{0.97}Tl_5$  | $K_{5.58}Cs_{1.43}Tl_5$  |
| Molare Masse /(g/mol)                    | 1326.50  | 1404.52  | 1386.78  | 1429.23  |
| Kristallsystem                           | orthorhombisch   |  |  |  |
| Raumgruppe                               | $Ama2$   |  |  |  |
| Zellparameter /Å                         | $a=11.0222(6)$<br>$b=22.3132(12)$<br>$c=8.3757(4)$                         | $a=11.1147(6)$<br>$b=22.5275(14)$<br>$c=8.4248(5)$                         | $a=11.1459(6)$<br>$b=22.3628(11)$<br>$c=8.3677(4)$                         | $a=11.2018(7)$<br>$b=22.5084(15)$<br>$c=8.3550(6)$                         |
| Volumen /Å <sup>3</sup>                  | 2059.92(19)  | 2109.5(2)  | 2085.68(18)  | 2106.6(2)  |
| Z  | 4  |  |  |  |
| $\rho_{calc}$ /(g/cm <sup>3</sup> )      | 4.277  | 4.422  | 4.416  | 4.506  |
| $\mu$ /(mm <sup>-1</sup> )               | 22.559   | 44.337   | 22.291   | 22.428   |
| F(000)                                   | 2200.0   | 2321.0   | 2292.0   | 2357.0   |
| Kristallgröße /mm <sup>3</sup>           | 0.09x0.044x0.04  | 0.053x0.03x0.026   | 0.092x0.073x0.064  | 0.08x0.061x0.047   |
| Gerät                                    | SuperNova  | SynergyDW  | SuperNova  | SuperNova  |
| Strahlung, $\lambda$ /Å                  | Ag-K $\alpha$ , 0.56087  | Mo-K $\alpha$ , 0.71073  | Ag-K $\alpha$ , 0.56087  | Ag-K $\alpha$ , 0.56087  |
| Temperatur /K                            | 123  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur                     | Sphärisch  |  | Gauss  |  |
| 2 $\Theta$ -Bereich /°                   | 5.032-61.312   | 5.148-60.984   | 5.014-55.726   | 5.008-55.728   |
| Messbereich                              | -20 $\leq$ h $\leq$ 19<br>-40 $\leq$ k $\leq$ 40<br>-14 $\leq$ l $\leq$ 15 | -15 $\leq$ h $\leq$ 15<br>-31 $\leq$ k $\leq$ 32<br>-12 $\leq$ l $\leq$ 11 | -18 $\leq$ h $\leq$ 15<br>-37 $\leq$ k $\leq$ 37<br>-13 $\leq$ l $\leq$ 13 | -18 $\leq$ h $\leq$ 17<br>-31 $\leq$ k $\leq$ 37<br>-13 $\leq$ l $\leq$ 12 |
| Reflexe alle/unabh.                      | 19331/6530   | 22459/3335   | 16647/4829   | 11360/4836   |
| Data/Restr./Param.                       | 6530/1/65  | 3335/1/67  | 4829/1/65  | 4836/1/65  |
| GOOF                                     | 1.005  | 1.022  | 1.061  | 1.045  |
| $R_{int}$                                | 0.0507   | 0.0641   | 0.0386   | 0.0351   |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]         | 0.0378, 0.0581   | 0.0275, 0.0618   | 0.0277, 0.0654   | 0.0507, 0.1060   |
| $R_1, wR_2$ [alle Daten]                 | 0.0490, 0.0622   | 0.0330, 0.0634   | 0.0301, 0.0671   | 0.0582, 0.1097   |
| $\Delta\rho_{max,min}$ /eÅ <sup>-3</sup> | 3.54/-2.51   | 1.97/-0.87   | 2.19/-1.54   | 2.49/-2.38   |
| Flack                                    | -0.029(13)   | 0.103(10)  | -0.010(11)   | -0.02(2)   |
| Vollständigkeit                          | 99.2%  | 99.8%  | 99.7%  | 99.2%  |

### 5.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

In der Phase  $K_{7-x}A_xTl_5$  ( $A=Rb, Cs$ ;  $0 < x \leq 2.7$ ) sind  $[Tl_5]^{7-}$  trigonale Bipyramiden als anionische Struktureinheit vorhanden (siehe Abbildung 77). Diese ist aus vier kristallographisch unterschiedlichen Thalliumpositionen Tl1-Tl4 (Tl1: Wyckoff 8c, Tl2-Tl4: Wyckoff 4b) aufgebaut.

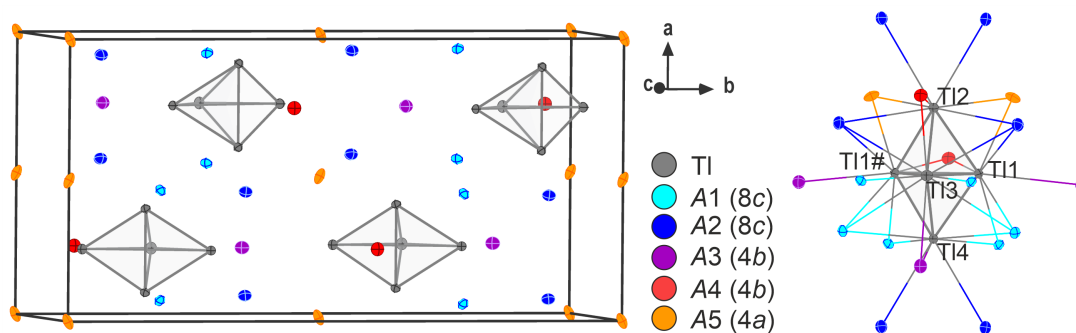


Abbildung 77: Elementarzelle und Koordinationssphäre von  $[Tl_5]^{7-}$  in  $K_{7-x}A_xTl_5$  ( $A = Rb, Cs$ ;  $0 < x < 2.7$ ). Die Atome gekennzeichnet mit # sind mittels der Symmetrieeoperation  $(1/2-x, y, z)$  generiert.

Die Cluster sind in hexagonalen Schichten mit der Stapelfolge AB angeordnet, was also in einer verzerrten hexagonal dichtesten Packung resultiert (vgl. Abbildung 78). Die trigonalen Bipyramiden sind durch Alkalimetallatome voneinander getrennt, die aus fünf kristallographisch unterschiedlichen Positionen bestehen. In der ersten Koordinationssphäre befinden sich 19 Alkalimetallatome der Thalliumeinheiten ( $d(A-Tl) < 4.1 \text{ \AA}$ ). Dabei sind alle Dreiecksflächen bis auf die durch Tl1, Tl1# und Tl2 bzw. Tl4 aufgespannten Flächen von jeweils einem Alkalimetall  $\mu_3$  überspannt. Die äquatorial-axialen und die Tl1-Tl1# Kanten sind jeweils von einem Atom  $\mu_2$ -koordiniert. Außerdem sind noch an allen Clusterecken mindestens ein Alkalimetall endständig vorhanden, wobei es an Tl2-Tl4 sogar zwei Alkalimetalle sind.

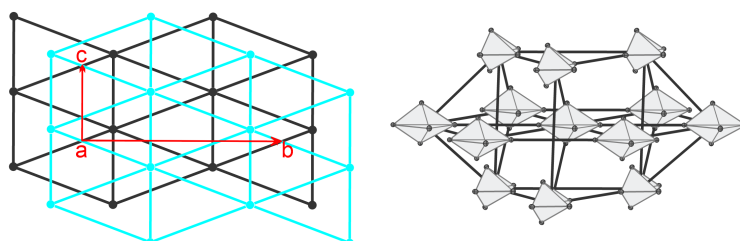


Abbildung 78: Schichten der  $[Tl_5]^{7-}$  Cluster in  $K_{7-x}A_xTl_5$  ( $A = Rb, Cs$ ;  $0 < x < 2.7$ ).

Die Alkalimetalle sind in fünf kristallographisch unterschiedliche Positionen unterteilt. Die Koordinationszahlen der ersten Koordinationssphäre dieser Alkalimetallpositionen variiert zwischen zehn, zwölf, 14 und 15 (siehe Abbildung 79). Die Umgebungen lassen sich in Koordinationen mit drei (A1-A3) und zwei (A4, A5) trigonalen Bipyramiden unterscheiden. Mindestens zwei der Alkalimetallpositionen sind mit Kalium und Rubidium bzw. Cäsium mischbesetzt, wobei in der Zusammensetzung  $K_{4.65}Rb_{2.35}Tl_5$  vier Positionen mischbesetzt (A1-A4) sind. Der höchste Rubidium- bzw. Cäsiumgehalt ist auf

Alkalimetallposition  $A3$  (Wyckoff  $4b$ ) zu finden (vgl. Tabelle 41). Dies stimmt mit den bereits beschriebenen Beobachtungen zum Zusammenhang zwischen Koordinationszahl und Besetzungsfaktor überein. Daraus ergibt sich die Reihenfolge  $A3$  (Wyckoff  $4b$ )  $>$   $A2$  (Wyckoff  $8c$ )  $>$   $A4$  (Wyckoff  $4b$ )  $>$   $A1$  (Wyckoff  $8c$ )  $>$   $A5$  (Wyckoff  $4a$ ) für die Positionen mit dem meisten Rubidium- bzw. Cäsiumgehalt bis zum wenigsten. Die leichte Diskrepanz bei der Reihenfolge von  $A1$  und  $A4$  lässt sich vermutlich mit den etwas unterschiedlichen Volumina der Koordinationspolyeder erklären ( $V_{KoPol}(A1)=21.3432 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{KoPol}(A4)=23.3766 \text{ \AA}^3$ ).

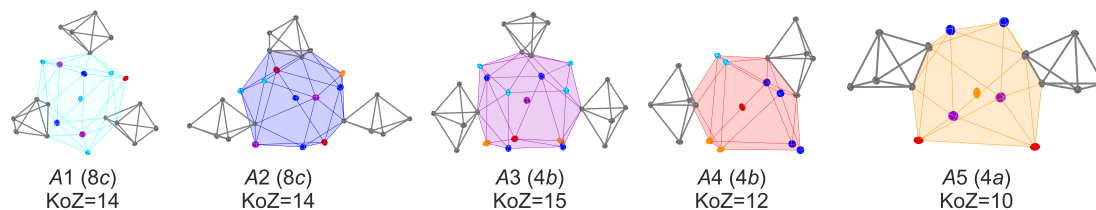


Abbildung 79: Umgebungen der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $K_{7-x}A_xTl_5$  ( $A= Rb, Cs$ ;  $0 < x < 2.7$ ).

Tabelle 41: Besetzungsfaktoren der fünf kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $K_{7-x}A_xTl_5$  ( $A=Rb, Cs$ ) mit variablen  $x$  Anteilen.

| Zusammensetzung         | s.o.f.(A1) (8c) |           | s.o.f.(A2) (8c) |           | s.o.f.(A3) (4b) |           | s.o.f.(A4) (4b) |           | s.o.f.(A5) (4a) |   |
|-------------------------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|---|
| $K_{6.33}Rb_{0.67}Tl_5$ | K               | 1         | K               | 0.866(6)  | K               | 0.608(10) | K               | 1         | K               | 1 |
|                         | Rb              | 0         | Rb              | 0.134(6)  | Rb              | 0.392(10) | Rb              | 0         | Rb              | 0 |
| $K_{4.65}Rb_{2.35}Tl_5$ | K               | 0.914(11) | K               | 0.455(11) | K               | 0.124(18) | K               | 0.785(19) | K               | 1 |
|                         | Rb              | 0.086(11) | Rb              | 0.545(11) | Rb              | 0.876(18) | Rb              | 0.215(19) | Rb              | 0 |
| $K_{6.03}Cs_{0.97}Tl_5$ | K               | 1         | K               | 0.883(5)  | K               | 0.261(7)  | K               | 1         | K               | 1 |
|                         | Cs              | 0         | Cs              | 0.117(5)  | Cs              | 0.739(7)  | Cs              | 0         | Cs              | 0 |
| $K_{5.58}Cs_{1.43}Tl_5$ | K               | 1         | K               | 0.724(8)  | K               | 0.129(13) | K               | 1         | K               | 1 |
|                         | Cs              | 0         | Cs              | 0.276(8)  | Cs              | 0.871(18) | Cs              | 0         | Cs              | 0 |

Die SCXRD-Untersuchungen der Ansätze  $K_{6.8}A_{0.2}Tl_5$  ( $A=Rb, Cs$ ) zeigten überwiegend die Bildung von KTI, wobei im Fall von Rubidium eine geringe Substitution in den KTI Strukturtyp nicht ausgeschlossen ist (vgl. Kapitel 3). Die Pulverdiffraktogramme dieser Ansätze zeigen jedoch, dass  $K_{7-x}A_xTl_5$  die Hauptphase ist (vgl. Abbildung 80 (a)+(b)). Die Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung  $K_4A_3Tl_5$  ( $A=Rb, Cs$ ) enthalten stattdessen laut Pulverdiffraktogramm nicht mehr die gewünschte Phase (siehe Abbildung 80 (c)+(d)), wobei mittels SCXRD vereinzelt Kristalle dazu gefunden werden konnten. Im Fall von Rubidium entsteht neben einer weichen Masse auch  $K_{1-x}Rb_xTl$ , wobei sich beim nominellen Ansatz  $K_4Cs_3Tl_5$  die in Kapitel 3 beschriebene Verbindung  $Cs_{7.29}K_{5.71}Tl_{13}$  zusammen mit einer weichen Masse bildet.

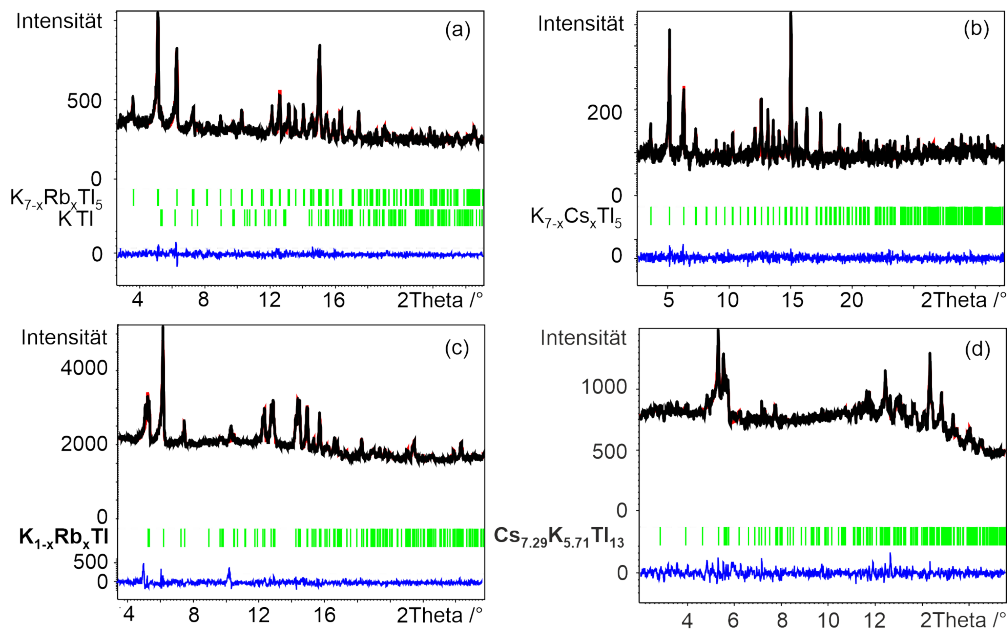


Abbildung 80: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der Ansätze mit der nominalen Zusammensetzungen von  $K_{6.8}A_{0.2}Tl_5$  ( $A=Rb$  (a),  $Cs$  (b)) und  $K_4A_3Tl_5$  ( $A=Rb$  (c),  $Cs$  (d)). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a)  $GOF=0.79$ ,  $R_p=3.25$ ,  $R_{wp}=4.34$ , (b)  $GOF=0.78$ ,  $R_p=5.36$ ,  $R_{wp}=7.02$ , (c)  $GOF=0.99$ ,  $R_p=1.58$ ,  $R_{wp}=2.17$ , (d)  $GOF=0.87$ ,  $R_p=2.51$ ,  $R_{wp}=3.31$ . x-Achse:  $2\Theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

## 5.4 REM/EDX Messungen

Einige der Kristallite der Proben  $K_6ATl_5$  ( $A=Rb, Cs$ ) wurden wie in Kapitel 2.2.4 präpariert und in das Rasterelektronenmikroskop überführt. Jedoch war nur ein einziger mit einer sinnvollen Zusammensetzung dabei, welcher aus der  $K-Cs-Tl$  Probe stammte. Die EDX-Messung ergab unter Berücksichtigung des Fehlers, dass die Probe einer ungefähren Zusammensetzung von  $K_{6.6}Cs_{0.4}Tl_5$  entspricht (berechnete/gemessene Atomprozentanteile: 41.7/43(6) % ( $Tl$ ), 3.3/3.4(4) % ( $Cs$ ), 55/54(2) % ( $K$ )).

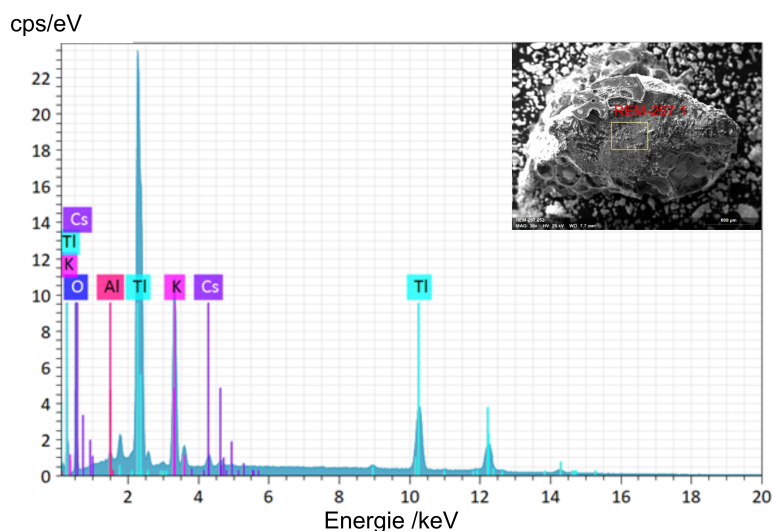


Abbildung 81: Das REM/EDX Spektrum eines Kristallits aus der Probe mit der nominalen Zusammensetzung  $K_6CsTl_5$ .

Tabelle 42: Analyse des EDX-Spektrums aus der Probe  $K_6CsTl_5$ .

| Element | Atomnummer | Netto | Masse /% | Masse Norm. /% | Atom /% |
|---------|------------|-------|----------|----------------|---------|
| Tl      | 81         | 78892 | 73.63    | 77.53          | 43(6)   |
| K       | 19         | 83249 | 17.58    | 18.51          | 54(2)   |
| Cs      | 55         | 10876 | 3.77     | 3.97           | 3.4(4)  |
| O       | 8          | 11993 | 0        | 0              | 0       |
| Al      | 13         | 2773  | 0        | 0              | 0       |

### 5.5 Elektronische Situation in $K_{7-x}A_xTl_5$

Für die Berechnung der Bandstrukturen wurden die Zusammensetzungen  $A_7Tl_5$  ( $A=K, Rb$ ),  $K_6ATl_5$  ( $A=Rb, Cs$ ) und  $K_4Rb_3Tl_5$  ohne gemischt besetzte Positionen verwendet. Ziel hierbei war es herauszufinden, in wie fern die schwereren Homologen Rubidium und Cäsium einen Einfluss auf die elektronische Situation haben. Zur Berechnung wurde das Programm *FPLO21*<sup>[72–75]</sup> mit den Einstellungen aus Kapitel 2.2.5 verwendet. Die Zustandsdichten der verschiedenen Zusammensetzungen im Bereich von -2 bis 2 eV zeigen nur minimale Unterschiede und weisen alle eine Pseudo-Bandlücke am Fermi-Niveau auf (vgl. Abbildung 82).

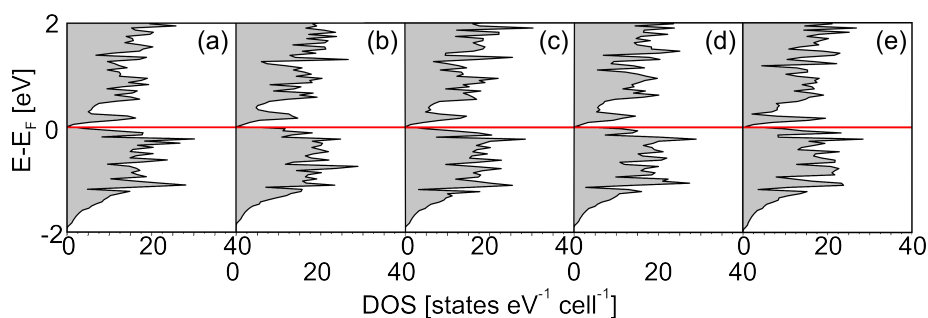


Abbildung 82: Zustandsdichten von  $K_7Tl_5$  (a),  $K_6CsTl_5$  (b),  $K_6RbTl_5$  (c),  $K_4Rb_3Tl_5$  (d) und  $Rb_7Tl_5$  (e) im Bereich von -2 bis 2 eV.

Bei genauerer Betrachtung der Bandstruktur und der Zustandsdichte am Beispiel von  $K_6RbTl_5$  sind im Bereich von -9 bis -4 eV lokalisierte Zustände erkennbar, die überwiegend den Thallium 6s Zuständen zuzuordnen sind (vgl. Abbildung 83). Diese sind die clusterbildenden Orbitale und sind in die apikalen (Tl2, Tl4: ca. -6 und -4 eV) und äquatorialen Thalliumpositionen (Tl1, Tl3: -5.5 bis -5 eV) des  $[Tl_5]^{7-}$  Clusters aufgeteilt. Um das Fermi-Niveau dominieren die Thallium 6p und Alkalimetall-Zustände.

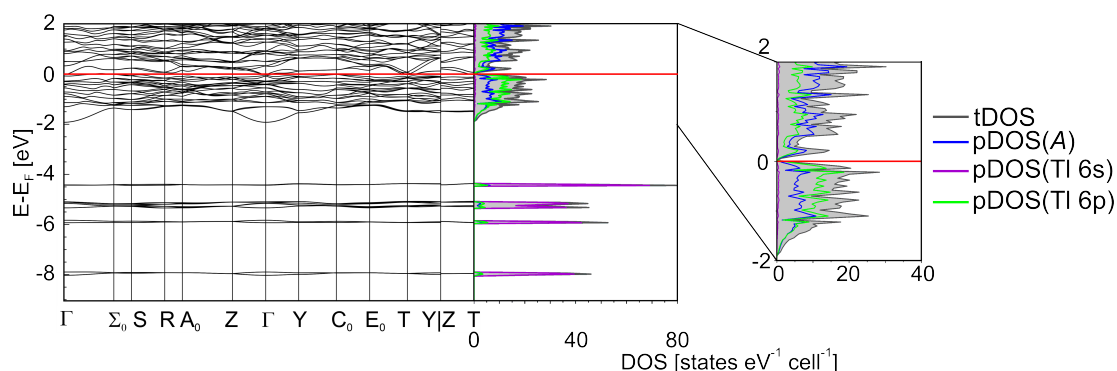


Abbildung 83: Bandstruktur und DOS (schwarz) mit den partiellen Zustandsdichten der Alkalimetalle (blau), der Thallium 6s (lila) und 6p Orbitale (grün) von  $K_6RbTl_5$  im Bereich von -9 bis 2 eV und -2 bis 2 eV.

## 5.6 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak

Es wurden von ausgewählten Proben aus Tabelle 39 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Diese wurden wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben präpariert. Die verwendeten Proben und die dazugehörigen Beobachtungen können in nachfolgender Tabelle 43 eingesehen werden.

Tabelle 43: Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak aus den  $K_{7-x}A_xTl_5$  Ansätzen.

| Verwendete Probe               | 1. Beobachtung      | Zeit zw. 1.-<br>2. Beobachtung | 2. Beobachtung                         | 3. Beobachtung/<br>Analyse      |
|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|
| $K_6RbTl_5$                    | dunkelblaue Färbung | 6 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz, braune Streifen | SCXRD                           |
| $K_6CsTl_5$                    | dunkelblaue Färbung | 6 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz                  | PXRD<br>(Thallium+?)            |
| $K_6RbTl_5 +$<br>$K_9RbTl_7$   | dunkelblaue Färbung | 1 Monat                        | farblos,<br>Bodensatz                  | diffundiert<br>aus Bodensatz    |
| $K_6RbTl_5 +$<br>$K_8Rb_2Tl_7$ | dunkelblaue Färbung | 1 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz                  | brauner Streifen<br>am Glasrand |

Bei allen Löslichkeitsversuchen konnte eine Farbveränderung von durchsichtig, klar ins Dunkelblaue beim ersten Kontakt des Festkörpers mit Ammoniak beobachtet werden, was auf solvatisierte Elektronen hindeutet.<sup>[30]</sup> Nach einer ungefähren Lagerungsdauer von einem Monat bei 233 K entfärbte sich die Flüssigkeit und ein Bodensatz war erkennbar. Nach weiteren fünf Monaten konnten orange, braune Schlieren ausgehend vom Bodensatz und erste braune Streifen an der Gefäßwand beobachtet werden. Erste Röntgenbeugungsexperimente an den orange-braunen Blöcken von der Glaswand zeigten keine Reflexe. Aus diesem Grund wurden weitere Ansätze in Ammoniak präpariert und die Lagerzeit verlängert. Der Löslichkeitsversuch mit dem nominellen Ansatz  $K_6CsTl_5$  wurde nach zwei Monaten der Lagerung abgedampft und der Bodensatz mittels PXRD untersucht. Im Pulverdiffraktogramm ist das Reflexprofil von elementarem Thallium gut erkennbar (vgl. Abbildung 84). Zusätzlich sind weitere Reflexe mit geringerer Intensität vorhanden, die möglicherweise zu einer unbekanntem Alkalimetallamidspezies gehören ( $2\theta$ : 3-5°, 6°, 13.6-14.3°, 21°).

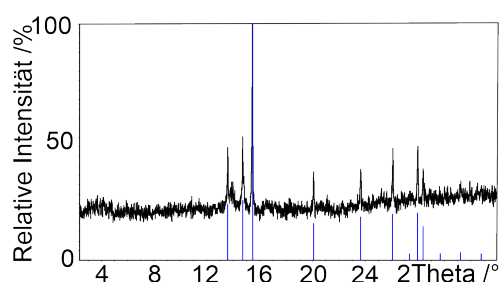


Abbildung 84: Gemessenes Pulverdiffraktogramm des Löslichkeitsversuches in flüssigem Ammoniak des nominellen Festkörperansatzes  $K_6CsTl_5$  (schwarz). Dazu die theoretisch berechneten Reflexe von elementarem Thallium (blau). x-Achse:  $2\theta$  in °, y-Achse: relative Intensität in %.

## 5.7 Zusammenfassung und Ausblick

Die neue Phase  $K_{7-x}A_xTl_5$  ( $A=Rb, Cs$ ) enthält als erstes Alkalimetallthallid  $[Tl_5]^{7-}$  trigonale Bipyramiden als alleinige Thalliumsubstruktur. Zur Bildung wird zusätzlich zu Kalium auch Rubidium bzw. Cäsium benötigt. Die nominelle Probe  $K_7Tl_5$  lieferte eine Mischung aus  $KTl$  und  $K_{10}Tl_7$ , wobei letztere Verbindung und  $K_{7-x}A_xTl_5$  ein sehr ähnliches Verhältnis von Alkalimetall zu Thallium zueinander besitzen ( $10:7=1.429$ ;  $7:5=1.4$ ). Die Pulverdiffraktogramme der nominellen Ansätze  $K_{6.8}A_{0.2}Tl_5$  zeigen, dass ein sehr kleiner Anteil an Rubidium oder Cäsium zur Bildung dieser Phase ausreicht. Den höchsten Anteil an schwerem Alkalimetall stellen bislang 2.35 Äquivalente Rubidium und 1.43 Äquivalente Cäsium dar. Bei der Untersuchung der Ansätze mit viel Rubidium oder Cäsium bilden sich bevorzugt die Nebenprodukte wie  $K_{1-x}Rb_xTl$  oder auch  $Cs_{3.45}K_{3.55}Tl_7$  und  $Cs_{7.29}K_{5.71}Tl_{13}$ . Zusätzlich ist noch unreaktiertes Alkalimetall als weiche Masse bei den Proben vorhanden. Alle Bandstrukturberechnungen zeigen eine Pseudobandlücke um das Fermi-Niveau. Im Bereich von -9 bis -4 eV dominieren die Thallium 6s-Bänder, welche in die apikalen und äquatorialen Thalliumpositionen des  $[Tl_5]^{7-}$  Clusters aufgeteilt sind. Aus den Löslichkeitsversuchen in flüssigem Ammoniak entstehen reproduzierbar nach ungefähr sechsmonatiger Lagerung bei 233 K orange-braune Streifen am Glasrand. Jedoch konnten bisher keine geeigneten Kristalle röntgenographisch untersucht werden. Daher sollten weiterhin Löslichkeitsexperimente hierzu durchgeführt werden.



## 6 Alkalimetall-Thallium Verhältnis $\sim 10:7$

In den Phasendiagrammen der binären Alkalimetall-Thallium-Systeme Li-Tl, Na-Tl, K-Tl, Rb-Tl und Cs-Tl ist ein Trend bezüglich der Verbindungsbildung zu erkennen.<sup>[48,88]</sup> Während im Fall von Lithium nur Verbindungen mit mindestens 50% Lithiumanteil aufgetragen sind, ist im Na-Tl-System bereits bei einem Natriumanteil von nur 33%  $\text{NaTl}_2$  zu finden.<sup>[155]</sup> Bei den schwereren Alkalimetallen kommen hauptsächlich Verbindungen mit einem Alkalimetallanteil kleiner bis gleich 50% vor. Für Rubidium stellt  $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$  die binäre Phase mit dem bislang höchsten Alkalimetallanteil von ca. 42% dar und für Cäsium sind bis zu 50% in der Verbindung  $\text{CsTl}$  realisierbar.<sup>[88,93,99,100,102]</sup> Im K-Tl-System ist aus der Literatur bereits die Verbindung  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$  bekannt und in Kapitel 4 wurde mit  $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19.27}$  eine weitere binäre Verbindung mit einem höheren Anteil an Kalium als 50% vorgestellt.<sup>[53]</sup> Höhere Alkalimetallanteile können in ternären Systemen mit Natrium und Kalium erreicht werden. Dazu gehören  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  und  $\text{Na}_{15}\text{K}_6\text{Tl}_{18}\text{H}$ , die im Bereich zwischen 50% ( $\text{ATl}$  ( $A=\text{Li, Na, K, Cs}$ )) und 59% ( $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$ ) liegen.<sup>[35,48,54,55,92,93,97]</sup> Da im Bereich von ungefähr 60% Alkalimetallanteil kaum Verbindungen bekannt sind, vor allem mit den schwereren Alkalimetallen, ist das Alkalimetall zu Thallium Verhältnis 10:7 besonders interessant. Aus diesem Grund wurde durch das Mischen der Alkalimetalle versucht ternäre Verbindungen in diesem Verhältnis zu erhalten.

### 6.1 Probenpräparation

Als Start der Untersuchungen am Strukturtyp  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$  wurde diese aus den Elementen wie in Kapitel 2.1.2 in einer Tantalampulle präpariert und mit einem Temperaturprogramm angelehnt an das von *Dong* und *Corbett* beschriebene zur Reaktion gebracht.<sup>[53]</sup> Die (partielle) Substitution von Kalium durch Rubidium oder Cäsium (vgl. Tabelle 44) lieferten keine Ergebnisse, die zum Strukturtyp  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$  gehören. Dafür konnten damit die Kapitel 3 und 5 ergänzt werden. Da die Substitutionen mit Rubidium und Cäsium nicht zum gewünschten Ergebnis führten, wurden zusätzlich Ansätze mit Natrium und einem der höheren Homologen präpariert (siehe Tabelle 44).

Tabelle 44: Einwaagen der Ansätze  $A_{10-x}A'_x\text{Tl}_7$  ( $A, A'=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ).

| Nomineller Ansatz                            | Element  | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|--|----------|----------|------------------|
| $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$                   | Thallium | 1.0191   | 4.9863           |
|  | Kalium   | 0.2785   | 7.1231           |
| $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_7$                  | Thallium | 1.0134   | 4.9584           |
|  | Rubidium | 0.6054   | 7.0834           |
| $\text{Cs}_{10}\text{Tl}_7$                  | 1.0615   | 5.1938   |                  |
|  | Cäsium   | 0.9860   | 7.4188           |
| $\text{Na}_5\text{K}_5\text{Tl}_7$           | Thallium | 1.0525   | 5.1497           |
|  | Natrium  | 0.0846   | 3.6799           |
|  | Kalium   | 0.1438   | 3.6779           |
| $\text{Na}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$          | Thallium | 0.7735   | 3.7846           |
|  | Natrium  | 0.0621   | 2.7012           |
|  | Rubidium | 0.2310   | 2.7028           |
| $\text{Na}_5\text{Cs}_5\text{Tl}_7$          | Thallium | 0.7217   | 3.5312           |
|  | Natrium  | 0.0580   | 2.5229           |
|  | Cäsium   | 0.3352   | 2.5221           |
| $\text{Na}_{40}\text{K}_{57}\text{Tl}_{70}$  | Thallium | 0.8354   | 4.0875           |
|  | Natrium  | 0.0557   | 2.4228           |
|  | Kalium   | 0.1301   | 3.3275           |
| $\text{Na}_{40}\text{Rb}_{57}\text{Tl}_{70}$ | Thallium | 0.7827   | 3.8296           |
|  | Natrium  | 0.0503   | 2.1879           |
|  | Rubidium | 0.2665   | 3.1181           |

Die nominellen Ansätze  $A_{10}\text{Tl}_7$  ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}$ ) lieferten  $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$  bzw.  $\text{CsTl}$  mit überschüssigem Alkalimetall. Die Proben mit Natrium waren grau, metallisch glänzend mit einigen Kristallen, geformt wie hexagonale Stäbchen.

## 6.2 Die Verbindung $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$

Es wurden mehrere neue Verbindungen im hexagonalen Kristallsystem gefunden, die alle eine Modulation aufweisen. Die Kristalle aus dem Ansatz mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_5\text{K}_5\text{Tl}_7$  noch Zwischenreflexe auf den Positionen  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  zeigen, wodurch eine Vergrößerung der anfangs indizierten Zellparameter um den Faktor drei ausreicht, um die Modulation aufzulösen. Bei den Proben mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{Na}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  und  $\text{Na}_5\text{Cs}_5\text{Tl}_7$  weichen die Zwischenreflexpositionen minimal von den Werten  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  ab. Dadurch handelt es sich bei diesen um inkommensurabel modulierte Verbindungen, welche bislang nicht gelöst werden konnten. Im Nachfolgenden wird die Verbindung  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  vorgestellt.

### 6.2.1 Kristallographische Daten

Aus dem nominellen Ansatz  $\text{Na}_5\text{K}_5\text{Tl}_7$  wurden mehrere Kristalle röntgenographisch analysiert und dabei konnte die Verbindung  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  identifiziert werden. Die kristallographischen Daten der besten Messung können in Tabelle 45 eingesehen werden.

Tabelle 45: Kristallographische Daten von  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$ .

| Kristallographische Daten                  |   |   |  |
|--|---|---|--|
| Summenformel                               | $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$ | Molare Masse /(g/mol)                           | 17455.01   |
| Kristallsystem                             | trigonal  | Raumgruppe                                      | $R\bar{3}2$  |
| Zellparameter /Å                           | $a=19.2947(2)$<br>$b=a$<br>$c=53.7229(6)$         | Messbereich                                     | $-28 \leq h \leq 29$<br>$-28 \leq k \leq 30$<br>$-87 \leq l \leq 87$ |
| Volumen /Å <sup>3</sup>                    | 17320.7(4)  | Z   | 3  |
| $\rho_{\text{calc}}$ /(g/cm <sup>3</sup> ) | 5.020   | $\mu$ /(mm <sup>-1</sup> )                      | 26.868   |
| F(000)                                     | 21580.0   | Kristallgröße /mm <sup>3</sup>                  | 0.18x0.13x0.09   |
| Gerät                                      | SuperNova   | Temperatur /K                                   | 123  |
| Strahlung, $\lambda$ /Å                    | Ag-K $\alpha$ , 0.56087                           | 2 $\Theta$ -Bereich /°                          | 4.53-55.178  |
| Reflexe alle/ unabh.                       | 62650/16779                                       | Absorptionskorrektur                            | Gauss  |
| Daten/Restr./Para.                         | 16779/0/260                                       | $R_{\text{int}}$                                | 0.0506   |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]           | 0.0405, 0.0903                                    | $R_1, wR_2$ [alle Daten]                        | 0.0575, 0.1061   |
| GOOF                                       | 1.039   | $\Delta\rho_{\text{max,min}}$ /eÅ <sup>-3</sup> | 2.82/-2.94   |
| Flack Parameter                            | -0.020(13)  | Vollständigkeit                                 | 99.7%  |

Das Pulverdiffraktogramm der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_5\text{K}_5\text{Tl}_7$  zeigt eine Mischung aus  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}$  und  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  (siehe Abbildung 85 (a)). Die stöchiometrische Nachpräparation enthält neben der gewünschten Phase einen kleinen Anteil an einer weiteren Phase. Die Reflexe konnten aufgrund der geringen Intensität nicht eindeutig indiziert und damit die Nebenphase nicht bestimmt werden. In Pulverdiffraktogrammen der nominellen Ansätze  $\text{Na}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  und  $\text{Na}_{40}\text{Rb}_{57}\text{Tl}_{70}$  ist ein zu kleineren  $2\theta$ -Werten verschobenes Reflexprofil passend zu  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  erkennbar (vgl. Abbildung 85). Dies lässt vermuten, dass die Struktur der Verbindung trotz der von  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  abweichenden Zwischenreflexen ähnlich aufgebaut ist. Die nominelle Probe von  $\text{Na}_5\text{Cs}_5\text{Tl}_7$  zeigt ein hiervon abweichendes Pulverdiffraktogramm, das auch zu keiner bekannten Alkalimetallthallid-Phase passt. Einkristalle aus dieser Probe zeigten ebenfalls eine hexagonale Zelle mit Zwischenreflexen ähnlich zu  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$ .

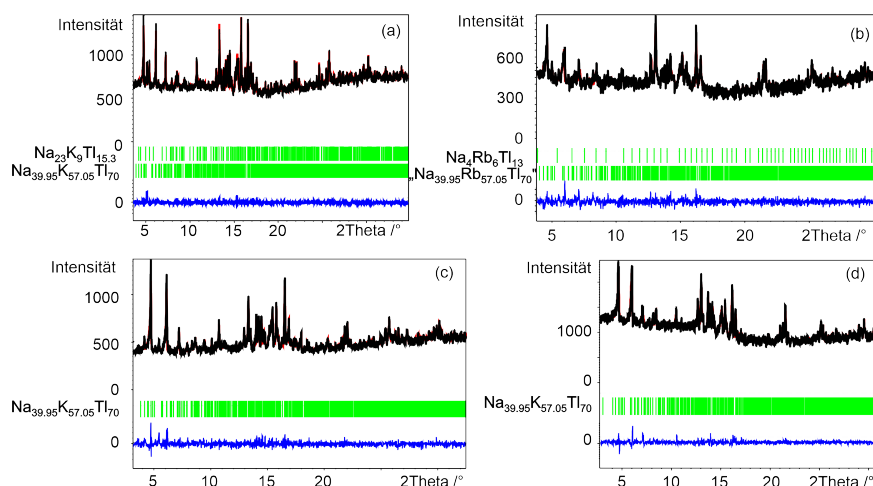


Abbildung 85: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung von  $\text{Na}_5\text{K}_5\text{Tl}_7$  (a),  $\text{Na}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  (b),  $\text{Na}_{40}\text{K}_{57}\text{Tl}_{70}$  (c) und  $\text{Na}_{40}\text{Rb}_{57}\text{Tl}_{70}$  (d). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a)  $\text{GOF}=0.76$ ,  $R_p=1.87$ ,  $R_{wp}=2.77$ , (b)  $\text{GOF}=0.80$ ,  $R_p=2.39$ ,  $R_{wp}=3.25$ , (c)  $\text{GOF}=0.82$ ,  $R_p=2.38$ ,  $R_{wp}=3.27$ , (d)  $\text{GOF}=0.97$ ,  $R_p=1.82$ ,  $R_{wp}=2.52$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

## 6.2.2 Strukturbeschreibung und -diskussion

Die asymmetrische Einheit von  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  enthält 14 Thallium-, neun Natrium- und zwölf Kaliumatome. Die Thalliumatome ergänzen sich zu einem  $[\text{Tl}_9]$  Cluster, zwei kristallographisch unterschiedlichen  $[\text{Tl}_5]$  trigonalen Bipyramiden und einem  $[\text{Tl}_4]$  Tetraeder (vgl. Abbildung 86).

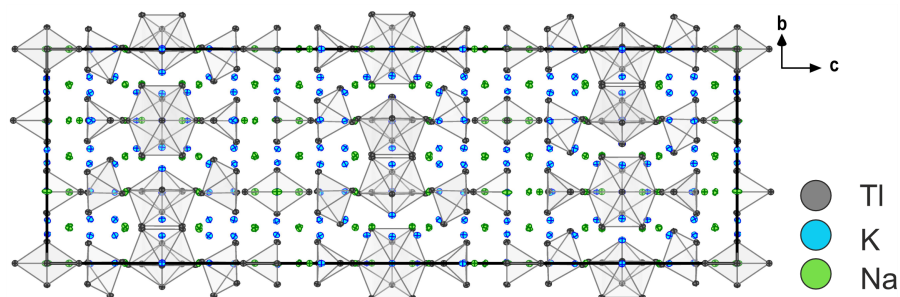


Abbildung 86: Die Elementarzelle von  $\text{Na}_{40}\text{K}_{57}\text{Tl}_{70}$  entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

Die vier kristallographisch unterschiedlichen Thalliumsubstrukturen sind vollständig durch Alkalimetallatome voneinander getrennt und geben durch ihre Größe im Vergleich zu Natrium und Kalium die Packung vor. In Abbildung 87 links sind die vier verschiedenen Cluster durch unterschiedlich farbige Kugeln repräsentiert dargestellt (schwarz: trigonale Bipyramide 2 (TBP2), rot:  $[\text{Tl}_9]$ , blau: trigonale Bipyramide 1 (TBP1), grün:  $[\text{Tl}_4]$ ). Dabei bilden die TBP2 (schwarz), die  $[\text{Tl}_9]$  Cluster (rot) oder  $[\text{Tl}_4]$  (grün) und TBP1 (blau) jeweils hexagonale Schichten senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse aus, wobei sich immer eine Schicht aus TBP2 (schwarz) und eine der anderen Schichten abwechseln. Die schwarzen Schichten lassen sich bis auf kleine Verschiebungen, die durch die Auflösung der Modulation möglicherweise entstanden sind, zur Deckung bringen (vgl. in Abbildung 87 links A, A' und A''), was einer hexagonal primitiven Schichtabfolge entspricht. Die TBP2 (schwarz) befinden sich in den Oktaederlücken der hexagonal dichtesten Kugelpackung, die aus den  $[\text{Tl}_9]$  Clustern (rot) und den TBP1 (blau) gemeinsam mit den  $[\text{Tl}_4]$  Tetraedern (grün) aufgespannt wird. Letztere Cluster sind trigonal prismatisch von TBP2 umgeben. Die Abfolge der Thalliumeinheiten weist Parallelen zur Nickelarsenid Struktur auf (vgl. Abbildung 87 rechts).<sup>[156]</sup> Kristallographisch lassen sich die beiden Strukturen nicht voneinander ableiten, aber die Ähnlichkeit ist gut erkennbar. In  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  entsprechen die TBP2 den Nickelatomen und die restlichen drei Cluster den Arsenatomen.

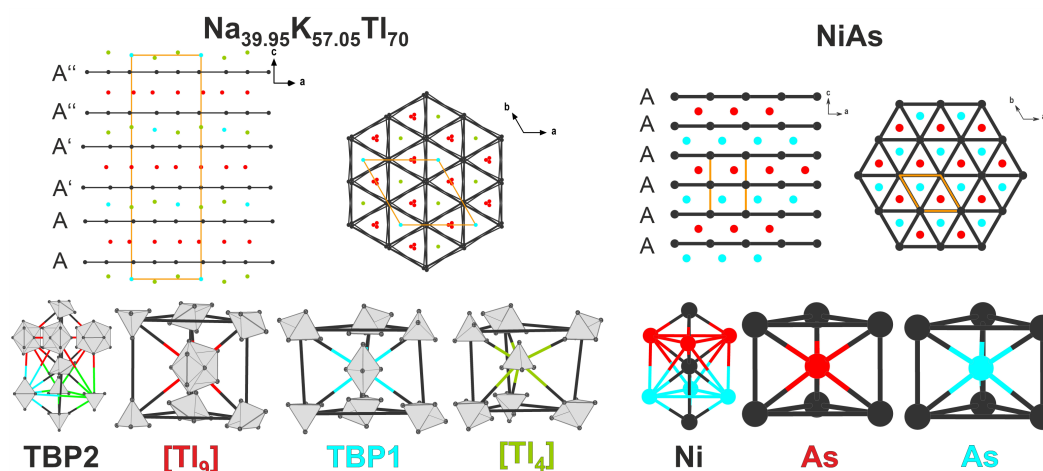


Abbildung 87: Der Vergleich der Clusterpackung in  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  mit dem Strukturtyp  $\text{NiAs}$ <sup>[156]</sup> in der Schichtanordnung und der Atom- bzw. Clusterumgebung. Die vier kristallographisch unterschiedlichen Thalliumcluster sind in folgenden Farben gekennzeichnet: schwarz  $\hat{=}$  TBP2, rot  $\hat{=}$   $[\text{Tl}_9]$ , blau  $\hat{=}$  TBP1, grün  $\hat{=}$   $[\text{Tl}_4]$ . Entsprechend dazu sind die Nickelatome in schwarz und je nach Schicht die Arsenatome in rot oder blau dargestellt.

Durch die Separation der Thalliumcluster mittels Natrium- und Kaliumatome ist es interessant die erste Koordinationssphären zu betrachten und einen eventuellen Trend

der Anordnung der Alkalimetalle um die Cluster zu erkennen. In der Umgebung des  $[\text{Tl}_9]$  Clusters sind 30 Alkalimetalle vorhanden, die in zwölf flächenüberkappende ( $2 \times \mu_4$ ,  $10 \times \mu_3$ ), sechs kantenüberspannende ( $6 \times \mu_2$ ) und zwölf endständig koordinierende Alkalimetallatome unterteilt werden können. Vier der flächenüberkappenden Atome ergänzen den  $[\text{Tl}_9]$  Cluster zu einem zentrierten Ikosaeder. An alle Thalliumecken bis auf  $\text{Tl}_5$  sind endständige Kaliumatome koordiniert, wobei an die  $\text{Tl}_3$  und  $\text{Tl}_4$  Ecken sogar zwei koordinieren. Des Weiteren sind nur über den  $\text{Tl}_2$ - $\text{Tl}_3$ -,  $\text{Tl}_2$ - $\text{Tl}_4$ - und  $\text{Tl}_3$ - $\text{Tl}_4$ -Kanten von Kaliumatomen umgeben. Die Umgebung unterscheidet sich von der  $[\text{Tl}_9]$  Cluster Koordinationssphäre in  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  um ein Alkalimetall.<sup>[54]</sup> Beide trigonale Bipyramiden haben eine Koordinationszahl von 24 und sind ähnlich umgeben und sind vergleichbar mit denen aus  $\text{Na}_{23}\text{Ag}\text{Tl}_{15.3}$  (Kapitel 8),  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  (Kapitel 4) und der trigonalen Bipyramide aus  $\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$  (Kapitel 5), wobei letztere nur eine KoZ von 19 bzw. 20 besitzen.<sup>[54,57]</sup> Über jeder Dreiecksfläche und jeder apikal-äquatorialen Kante befindet sich je ein Alkalimetallatom. Durch die Koordination über den Dreiecksflächen bildet sich gemeinsam mit den  $[\text{Tl}_5]$  Cluster ein Doppeltetraederstern. Zusätzlich koordinieren an die apikalen Spitzen je drei und an die äquatorialen Thalliumatome je zwei Kaliumatome.

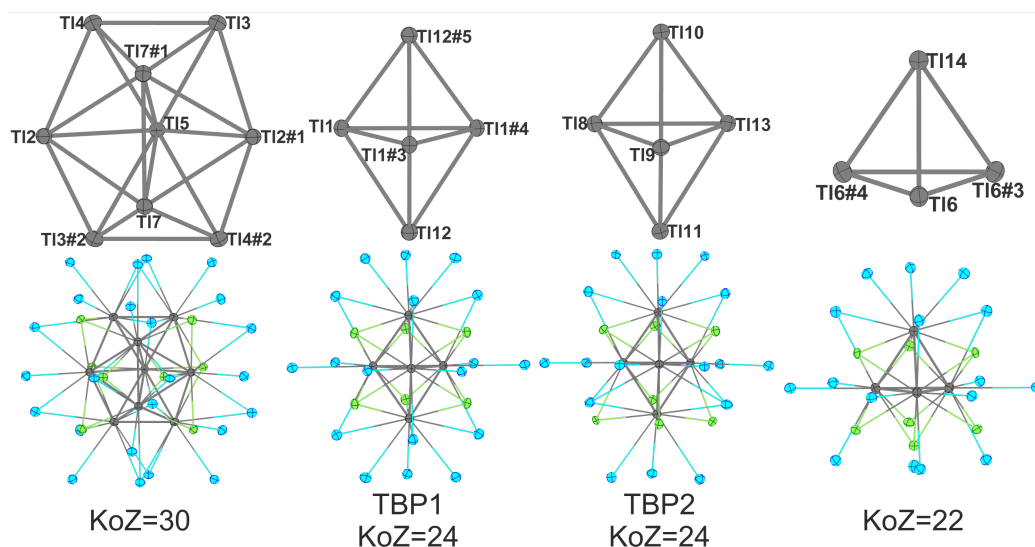


Abbildung 88: Die vier kristallographisch unterschiedlichen Thalliumcluster und deren erste Koordinationssphären in  $\text{Na}_{40}\text{K}_{57}\text{Tl}_{70}$ . Symmetriegenetische Atome markiert mit #1 ( $1+x-y$ ,  $2-y$ ,  $1-z$ ), #2 ( $1-x$ ,  $1-x+y$ ,  $1-z$ ), #3 ( $-x+y$ ,  $1-y$ ,  $z$ ), #4 ( $1-y$ ,  $1+x-y$ ,  $z$ ) und #5 ( $2/3+x-y$ ,  $4/3-y$ ,  $4/3-z$ ).

Die  $[\text{Tl}_4]$  Tetraeder sind von insgesamt 22 Alkalimetallatomen umgeben. Dabei bildet das Thalliumtetraeder gemeinsam mit den vier flächenüberkappenden Natriumatomen einen Tetraederstern. Ergänzend dazu befindet sich je ein Kalium- oder Natriumatom über jeder Kante  $\mu_2$ - und je drei Alkalimetalle, die die Tetraederecken endständig ko-

ordinierend. Diese Koordinationssphäre ist vergleichbar mit denen der Tetraeder aus  $\text{Na}_2\text{Tl}$ ,  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  (Kapitel 7) und  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15.3}$  (Kapitel 8).<sup>[56,57,157,158]</sup>

Die Tl-Tl, Tl-A und A-A Abstände (siehe Anhang) stimmen gut mit den aus der Literatur bekannten Abständen überein. Es kann zudem festgestellt werden, dass sich die Natriumatome bei allen vier Thalliumeinheiten hauptsächlich über den Dreiecksflächen befindet, während die Kaliumatome überwiegend  $\mu_2$ - und endständig an den Cluster koordinieren.

Die 19 kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen, die in zehn Kalium-, sieben Natrium- und zwei Natrium-Kalium-Splitpositionen aufgeteilt werden können, können ebenfalls anhand ihrer Koordinationszahl und der Anzahl und Art der koordinierenden Thalliumeinheiten unterschieden werden (vgl. Abbildung 89). Während die Kalium- und die beiden Splitpositionen von 14, 15, 16, 17, 18 oder 20 Atomen in der ersten Koordinationssphäre umgeben sind und dabei von drei oder vier Thalliumclustern koordiniert werden, besitzen die Natriumpositionen KoZ von 12 oder 14 und zwei Thalliumeinheiten in der nächsten Umgebung. Die Kaliumatome mit vier Clustern in der Koordinationssphäre sind von diesen entweder (verzerrt) tetraedrisch (K1/Na1, K4, K7, K8, K11, K12) oder annähernd quadratisch planar (K3, K5, K6, K9) angeordnet. Die restlichen Alkalimetalle ergänzen die Umgebungen sphärisch. Die Positionen K2/Na2 (Wyckoff 18*f*) und K10 (Wyckoff 6*c*) sind von jeweils drei Thalliumeinheiten koordiniert und deren Koordinationssphäre kann von Ikosaedern abgeleitet werden, die durch zwei bzw. drei zusätzlichen Atomen aufgeweitet wurden.

Die Natriumpositionen Na3-Na8 (Wyckoff 18*f*) sind ikosaedrisch umgeben. Auch die Koordinationssphäre von Na9 (Wyckoff 9*d*) kann von einem Ikosaeder abgeleitet werden, der durch drei Atome aufgeweitet wurde. Drei der Natriumpositionen (Na5, Na7, Na9) befinden sich sandwichartig zwischen zwei Clusterflächen. Dies ist auch aus Koordinationen in  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ ,  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$  (Kapitel 3),  $\text{Na}_2\text{Tl}$  (Kapitel 7) und  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$  (Kapitel 10) bekannt.<sup>[56,103,130]</sup>

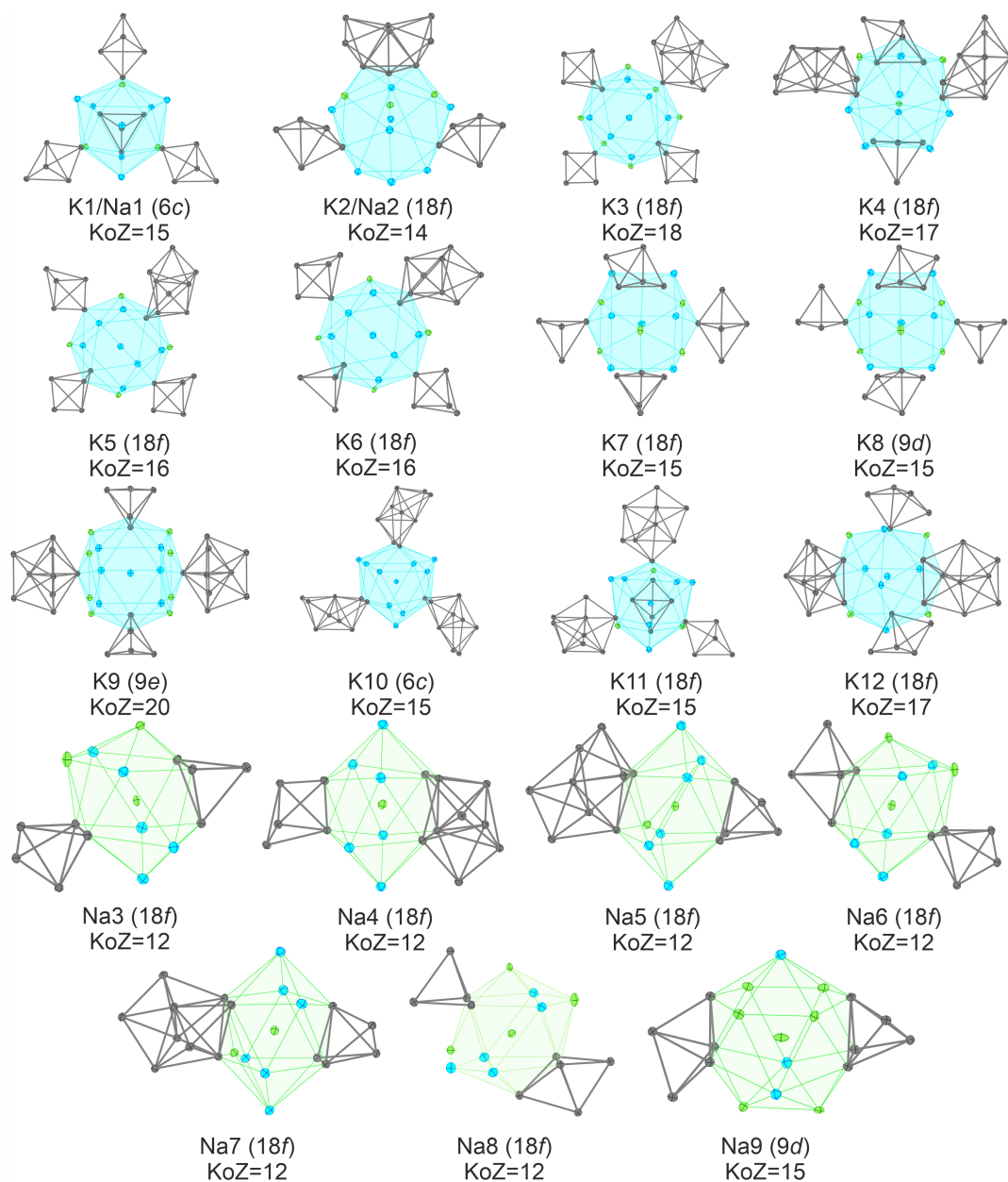


Abbildung 89: Die erste Koordinationssphären der 19 kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{Na}_{40}\text{K}_{57}\text{Tl}_{70}$ .

### 6.3 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak

Die Ansätze aus Tabelle 44 wurden für Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak verwendet und wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben präpariert. Die verwendeten Proben

und die dazugehörigen Beobachtungen können in Tabelle 46 eingesehen werden.

Tabelle 46: Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak ausgewählter Proben im ungefähren Alkalimetall zu Thallium Verhältnis 10:7.

| Verwendete Probe                             | 1. Beobachtung         | Zeit zw. 1.-<br>2. Beobachtung | 2. Beobachtung         | 3. Beobachtung/<br>Analyse            |
|--|------------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| $\text{Na}_5\text{K}_5\text{Tl}_7$           | hellblaue<br>Färbung   | 11 Monate                      | farblos,<br>Bodensatz  | PXRD<br>(Thallium+?)                  |
| $\text{Na}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$          | farblos<br>Bodensatz   | 5 Monat                        | farblos,<br>Bodensatz  | PXRD<br>(Thallium+?)                  |
| $\text{Na}_5\text{Cs}_5\text{Tl}_7$          | dunkelblaue<br>Färbung | 4 Monat                        | farblos,<br>Bodensatz  | PXRD<br>(Thallium+?)                  |
| $\text{K}_{57}\text{Na}_{40}\text{Tl}_{70}$  | farblos<br>Bodensatz   | 6 Monate                       | hellblau,<br>Bodensatz | farblos (3 Monate)<br>PXRD (Thallium) |
| $\text{Rb}_{57}\text{Na}_{40}\text{Tl}_{70}$ | dunkelblaue<br>Färbung | 6 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz  | PXRD<br>(?)                           |

Bis auf die Löslichkeitsversuche mit  $\text{Na}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  und  $\text{K}_{57}\text{Na}_{40}\text{Tl}_{70}$  war bei allen eine Farbveränderung des Ammoniaks von durchsichtig, klar zu dunkelblau erkennbar, was auf solvatisierte Elektronen hindeutet.<sup>[30]</sup> Nach vier bis elf Monaten Lagerung bei 233 K entfärbte sich die Flüssigkeit, sodass der Bodensatz erkennbar wurde. Dieser wurde nach Abdampfen des Ammoniaks mittels PXRD untersucht.

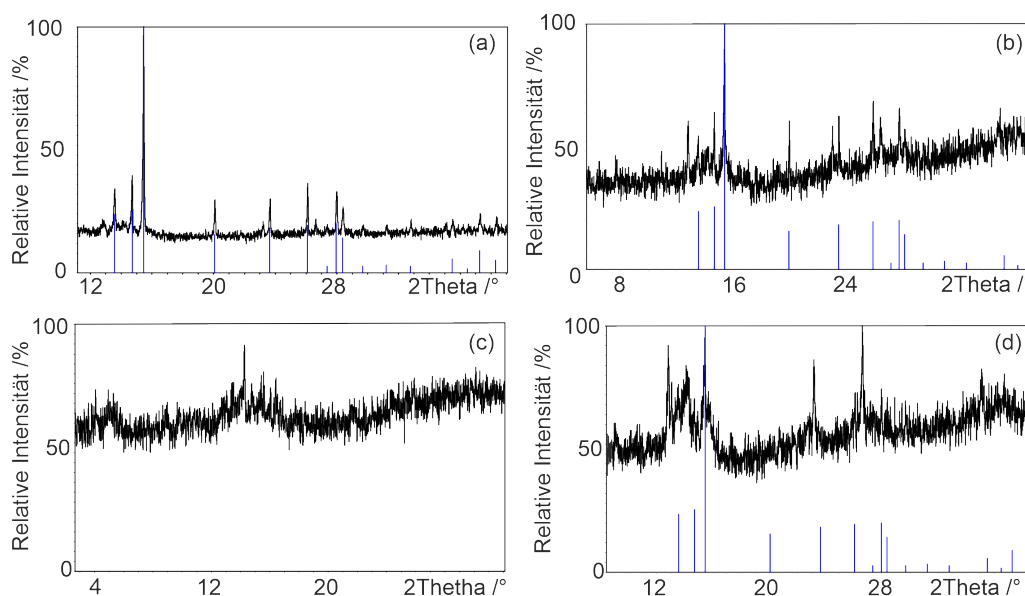


Abbildung 90: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) des Bodensatzes der Löslichkeitsversuche der Proben mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_{40}\text{K}_{57}\text{Tl}_{70}$  (a),  $\text{Na}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  (b),  $\text{Na}_{40}\text{Rb}_{57}\text{Tl}_{70}$  (c) und  $\text{Na}_5\text{Cs}_5\text{Tl}_7$  (d). In blau sind die theoretisch berechneten Reflexe von elementarem Thallium eingefügt.<sup>[106]</sup>

Das Pulverdiffraktogramm aus Abbildung 90 (a) ist beispielhaft für die Ergebnisse der Bodensatzanalyse der Löslichkeitsversuche der nominellen Ansätze  $\text{Na}_5\text{K}_5\text{Tl}_7$  und  $\text{Na}_{40}\text{K}_{57}\text{Tl}_{70}$  dargestellt. Darin ist das Reflexprofil von elementarem Thallium erkennbar, was zeigt, dass das formal negativ geladene Thallium der Cluster in flüssigem Ammoniak oxidiert wurde. Die drei anderen Pulverdiffraktogramme weisen daraufhin, dass sich in Abbildung 90 (b) und (d) Reflexe befinden, die zu elementarem Thallium passen. Aber zusätzlich können weitere Reflexe, die zu keinem bekannten Alkalimetallthallid oder Alkalimetallamid zugeordnet werden können, beobachtet werden.

#### 6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ansätze mit einem Alkalimetall zu Thallium Verhältnis von 10:7 lieferten viele neue Phasen, wie z.B.  $\text{K}_{6.33}\text{Rb}_{0.67}\text{Tl}_5$ ,  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  und  $\text{K}_{0.31}\text{Rb}_{0.69}\text{Tl}$ , die zu den Kapiteln 3, 5 und 6 beigetragen haben. Während in Kapitel 3 und 5 die Mischungen aus Kalium und Rubidium oder Cäsium vorgestellt wurden, wurden in diesem Kapitel die Na-A Ergebnisse ( $A=\text{K-Cs}$ ) vorgestellt. Dabei wurde die Verbindung  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  charakterisiert. In dieser Verbindung ist eine bisher unbekannte Kombination der Thalliumcluster in Form von  $[\text{Tl}_9]$ ,  $[\text{Tl}_5]$  und  $[\text{Tl}_4]$  Cluster enthalten. Diese anionischen Einheiten zeigen einen Schichtaufbau ähnlich zu Nickelarsenid auf. Die nominellen Ansätze  $\text{Na}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  und  $\text{Na}_{40}\text{Rb}_{57}\text{Tl}_{70}$  zeigen in ihren Pulverdiffraktogrammen in sehr ähnliches Reflexprofil wie  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$ , weshalb davon ausgegangen werden kann,

dass die darin enthaltene Verbindung ähnlich aufgebaut sein könnte. Durch die Zwischenreflexe im Na-Rb-Fall, die leicht von  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  abweichen, war eine Strukturlösung bisher nicht erfolgreich. Diese und die Verbindung im Na-Cs-Tl-System können später mit mehr Expertise in der Lösung inkommensurabler Modulationen aufgeklärt werden. Die Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak zeigten grundsätzlich, dass eine Oxidation der Thalliumcluster zu elementarem Thallium stattfand. Es konnten aber auch Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen festgestellt werden, die zu keiner bisher bekanntem Alkalimetallthallid oder einer Alkalimetallamid-Phase gehören. Diese Experimente sollten wiederholt werden und für längere Zeit gelagert werden, sodass eine mögliche Kristallisation einsetzen kann.



## 7 Alkalimetall-Thallium Verhältnis 2:1

Tetraeder stellen die kleinstmögliche drei-dimensionale Clustereinheit dar. Sie sind z.B. in den Zintl-Phasen  $A_4Tt_4$  oder in  $A_{12}Tt_{17}$  ( $A=\text{Na-Cs}$ ,  $Tt=\text{Si-Pb}$ ) vorhanden, in der sie zusammen mit einem neunatomigen Cluster kristallisieren. Diese beiden Phasen können durch eine Festkörperreaktion aus den Elementen gewonnen werden.<sup>[44,159-169]</sup> Durch die Kombination verschiedener Alkalimetalle konnten neue Strukturtypen beobachtet werden, wie z.B.  $\text{Rb}_7\text{NaSi}_8$ ,  $\text{Cs}_2\text{Na}_2\text{Ge}_4$  und  $\text{Li}_{18}\text{Na}_2\text{Ge}_{17}$ .<sup>[170-172]</sup> Während in diesen Verbindungen die Alkalimetallpositionen geordnet vorliegen, zeigt die Mischkristallreihe  $\text{K}_{4-x}\text{Na}_x\text{Si}_4$ , dass auch gemischt besetzte Alkalimetallpositionen möglich sind.<sup>[173]</sup> Die  $[Tt_4]^{4-}$  Cluster sind umfassend untersucht worden, wobei Kristallstrukturen von isolierten Tetraedern nicht nur aus den Festkörpern, sondern auch aus Lösung bekannt sind. Die letztgenannten Cluster können neben Elementen der Gruppe 14 auch Elemente verschiedener Gruppen, wie die Kombination aus Gruppe 13 und 15, enthalten.<sup>[45,46,174-177]</sup> Nach dem Pseudo-Element Konzept<sup>[37]</sup> können diese Cluster auf die Struktur von elementarem weißen Phosphor und gelbem Arsen zurückgeführt werden, was auch für die Triel-Tetraeder  $[Tr_4]^{8-}$  ( $Tr=\text{Al-Tl}$ ) gilt.

In der Tat sind diese Cluster aus wenigen binären und ternären Festkörperverbindungen bekannt.<sup>[76,125,178]</sup> Mischungen aus Erdalkalimetallen und Aluminium, Gallium oder Indium resultierten in den Verbindungen  $\text{Ba}_8\text{Ga}_7$ ,  $\text{Sr}_8\text{Ga}_7$ ,  $\text{Sr}_8\text{Al}_7$ <sup>[179]</sup> und dem Strukturtyp  $\text{Ca}_{11}\text{Ga}_7$ , die  $[Tr_4]^{8-}$  enthalten.<sup>[180,181]</sup> Darüber hinaus ist eine Verbindung mit Germanium und Aluminium  $\text{Sr}_{14}[\text{Al}_4]_2[\text{Ge}]_3$  bekannt, die  $[\text{Al}_4]^{8-}$  Cluster enthalten.<sup>[182]</sup> Neben der in Kapitel 6 vorgestellten Verbindung  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  zeigt ein Blick in die bekannte Literatur, dass bisher nur zwei Alkalimetallthallid Phasen isolierte Thalliumtetraeder enthalten. Die erste ist  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}$ , die von *Dong* und *Corbett* veröffentlicht wurde und neben den Thalliumtetraedern auch  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  trigonale Bipyramiden,  $[\text{Tl}_3]^{7-}$  Ketten und isolierte  $[\text{Tl}]^{5-}$  Ionen enthält (vgl. Kapitel 8).<sup>[57]</sup> Die zweite Verbindung ist die *Zintl*-Phase  $\text{Na}_2\text{Tl}$ , welche 1967 von *Hansen* und *Smith* beschrieben wurde und isostrukturell zu  $\text{Na}_2\text{In}$  ist.<sup>[56,183,184]</sup>  $\text{Na}_2\text{Tl}$  war bislang die einzige bekannte Alkalimetallthallid, welche  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Tetraeder als einzige anionische Einheit aufweist.<sup>[56]</sup> Die Beobachtung dieser Thallid-Zusammensetzung beschränkte sich bisher auf das kleine Alkalimetall Natrium. Für die schwereren Homologen wurde bisher keine 2:1 Phase berichtet. Hier bildet  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$  bisher die Verbindung mit dem höchsten Alkalimetallgehalt.<sup>[53]</sup>

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der partiellen Substitution von Natrium durch Kalium und Rubidium beschrieben, welche bereits in der *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* veröffentlicht wurden.<sup>[157,158]</sup>

### 7.1 Nachpräparation von Na<sub>2</sub>Tl

Die Verbindung Na<sub>2</sub>Tl wurde aus einer Festkörperreaktion aus den Elementen Natrium (0.2398 g, 10.43 mmol) und Thallium (1.0676 g, 5.22 mmol) gemäß der Veröffentlichung von *Hansen* und *Smith* erhalten (vgl. Tabelle 47).<sup>[56]</sup>

Tabelle 47: Temperaturprogramm Na<sub>2</sub>Tl nach *Hansen* und *Smith*.<sup>[56]</sup>

|    |         |       |         |       |       |    |
|----|---------|-------|---------|-------|-------|----|
|    | 100 K/h | 4 h   | 100 K/h | 1 h   | 3 K/h |    |
| RT | →       | 673 K | →       | 473 K | →     | RT |

Aus dem Produkt wurde ein geeigneter Kristall mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die kristallographischen Daten können in Tabelle 48 eingesehen werden. Na<sub>2</sub>Tl kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe *C*222<sub>1</sub>.

Tabelle 48: Kristallographische Daten der Neubestimmung von Na<sub>2</sub>Tl.

| Kristallographische Daten   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| Summenformel  | Na <sub>2</sub> Tl  | Molare Masse /(g/mol)                                       | 250.35  |
| Kristallsystem  | orthorhombisch  | Raumgruppe  | <i>C</i> 222 <sub>1</sub>   |
| Zellparameter /Å  | <i>a</i> =8.81020(10)<br><i>b</i> =13.8277(2)<br><i>c</i> =11.60330(10) | Messbereich   | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 14<br>-22 ≤ <i>k</i> ≤ 22<br>-19 ≤ <i>l</i> ≤ 19 |
| Volumen /Å <sup>3</sup>   | 1413.57(3)  | Z   | 16  |
| $\rho_{calc}$ /(g/cm <sup>3</sup> )   | 4.705   | $\mu$ /(mm <sup>-1</sup> )                                  | 24.694  |
| F(000)  | 1648.0  | Kristallgröße /mm <sup>3</sup>                              | 0.105x0.08x0.039  |
| Gerät   | SuperNova   | Temperatur /K   | 123   |
| Strahlung, $\lambda$ /Å   | Ag-K $\alpha$ , 0.56087   | 2 $\Theta$ -Bereich /°                                      | 4.326-55.706  |
| Reflexe alle/ unabh.  | 37338/3431  | Absorptionskorrektur  | Gauss   |
| Daten/Restr./Para.  | 3431/0/56   | <i>R</i> <sub>int</sub>                                     | 0.0382  |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] | 0.0107, 0.0258  | <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Daten] | 0.0108, 0.0258  |
| GOOF  | 1.191   | $\Delta\rho_{max,min}$ /eÅ <sup>-3</sup>                    | 0.58/-0.92  |
| Flack Parameter   | -0.013(6)   | Vollständigkeit   | 100%  |

Aus zwei kristallographisch unterschiedlichen Thalliumpositionen (Wyckoff 8*c*) wird ein verzerrtes [Tl<sub>4</sub>]<sup>8-</sup> Tetraeder gebildet. Diese anionische Einheit ist vollständig von 23 Natriumatomen im Abstand bis 4.3 Å umgeben, die aus fünf kristallographisch unterschiedlichen Positionen bestehen (siehe Abbildung 91).

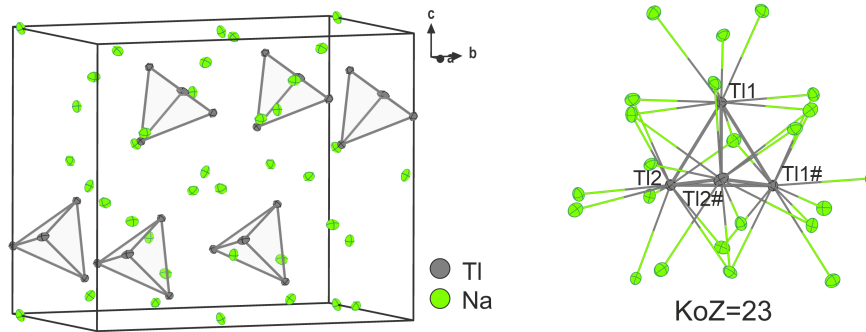


Abbildung 91: Elementarzelle und die Koordinationssphäre des  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Tetraeder von  $\text{Na}_2\text{Tl}$ . Die Atome gekennzeichnet mit # sind mittels der Symmetrieoperation  $(1-x, y, 1/2-z)$  generiert.

Dabei überkappen die je zwei Na2 und Na3 Atome die Tetraederflächen und bilden somit einen  $[\text{Na}_4\text{Tl}_4]^{4-}$  Tetraederstern.<sup>[185]</sup> Zusätzlich koordinieren an jede Ecke drei Natriumatome und die restlichen sechs sind kantenüberkappend.

Die fünf kristallographisch unterschiedlichen Natriumatome können in ihrer Koordination aufgeteilt werden nach ihrer Koordinationszahl und der umgebenden Thalliumcluster (siehe Abbildung 92). Die Alkalimetallpositionen Na1 (Wyckoff 4b), Na2 (Wyckoff 4a) und Na4 (Wyckoff 8c) haben eine Koordinationszahl von zwölf und deren Umgebung ähnelt einem verzerrten Ikosaeder. Die beiden anderen Positionen Na3 (Wyckoff 8c) und Na5 (Wyckoff 8c) sind von 14 Atomen umgeben. Alle Natriumpositionen bis auf Na2 haben drei Thalliumcluster in der nächsten Umgebung, von denen zwei über eine Ecke und das dritte Tetraeder über eine Kante oder eine Fläche koordinieren. Die Umgebung von Na2 unterscheidet sich in soweit, dass sich nur zwei  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Einheiten in der Nähe befinden und das Natriumatom wie in einem Sandwich zwischen deren Flächen festgehalten wird.

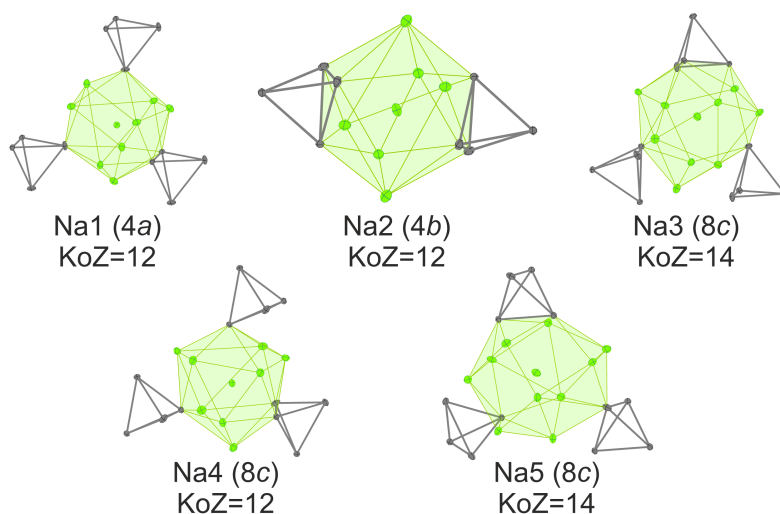


Abbildung 92: Koordinationssphären der fünf kristallographisch unterschiedlichen Natriumpositionen in  $\text{Na}_2\text{Tl}$ .

Werden nun nur die Thalliumtetraeder betrachtet, können hexagonale Schichten gefunden werden, die eine ABAB Stapelfolge entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung aufweisen. Das heißt, dass die Cluster eine verzerrte hexagonal dichteste Packung (hcp) bilden (siehe Abbildung 93 links und Mitte). Die Natriumatome befinden sich nicht in speziellen Lücken, wie Oktaeder- oder Tetraederlücken, jedoch bilden die Tetraedersterne entlang der kristallographischen  $c$ -Richtung zickzack-Ketten aus (siehe Abbildung 93 rechts).

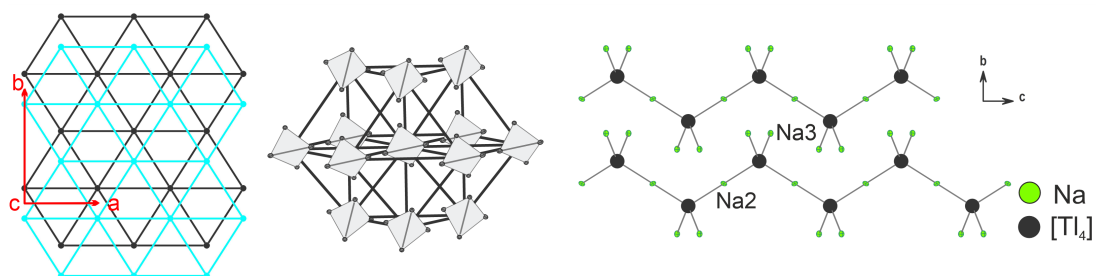


Abbildung 93: Stapelfolge der Thalliumtetraeder als Schichten senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse und als Antikuboktaeder und die zickzack-Ketten-Verknüpfung der  $[\text{Na}_4\text{Tl}_4]^{4-}$  Tetraedersterne in  $\text{Na}_2\text{Tl}$ .

## 7.2 Die Verbindungen $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) und ihre Mischkristallreihe

Die Mischung aus Natrium mit Kalium oder Rubidium lieferte zwei Verbindungen  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) in einem neuen Strukturtyp  $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$ .

### 7.2.1 Probenpräparation

Die Ansätze wurden wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben in Tantalampullen mit den in Tabelle 50 gegebenen Einwaagen präpariert und bei den entsprechenden Temperaturprogrammen Tabelle 47 und Tabelle 51 im Ofen zur Reaktion gebracht. Im Falle der Mischkristallreihe wurde auch ein Ansatz aus den beiden bestehenden Festkörpern präpariert. Hierfür wurden die Festkörper im 1:1 Verhältnis (siehe Tabelle 50) zuerst in einem Mörser homogenisiert und 0.2 g der Mischung in eine Tantalampulle gegeben und bei nachfolgendem Temperaturprogramm getempert (siehe Tabelle 49).

Tabelle 49: Temperaturprogramm der Ansätze präpariert aus den ternären Verbindungen  $\text{Na}_7\text{KTl}_4$  und  $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$ .

|    |         |       |      |       |       |    |
|----|---------|-------|------|-------|-------|----|
|    | 100 K/h |       | 10 d |       | 3 K/h |    |
| RT | →       | 673 K | →    | 673 K | →     | RT |

Tabelle 50: Einwaagen der Ansätze zur Natrium-Kalium, Natrium-Rubidium und Natrium-Kalium-Rubidium Mischung im 2:1 Verhältnis von Alkalimetall zu Thallium.

| Nomineller Ansatz  | Element/FK                                      | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|--|---|----------|------------------|
| Na <sub>4</sub> K <sub>1</sub> Tl <sub>2.5</sub> (TP 47)                     | Thallium  | 0.9932   | 4.860            |
|  | Natrium   | 0.1787   | 7.7730           |
|  | Kalium  | 0.0760   | 1.9438           |
| Na <sub>7</sub> K <sub>1</sub> Tl <sub>4</sub> (TP 47)                       | Thallium  | 0.7999   | 3.9138           |
|  | Natrium   | 0.1575   | 6.8501           |
|  | Kalium  | 0.0383   | 0.9796           |
| Na <sub>7</sub> K <sub>1</sub> Tl <sub>4</sub> (TP 51)                       | Thallium  | 0.7646   | 3.7411           |
|  | Natrium   | 0.1505   | 6.5464           |
|  | Kalium  | 0.0366   | 0.9361           |
| Na <sub>4</sub> Rb <sub>1</sub> Tl <sub>2.5</sub> (TP 47)                    | Thallium  | 1.0252   | 5.0161           |
|  | Natrium   | 0.1845   | 8.0253           |
|  | Rubidium  | 0.1715   | 2.0066           |
| Na <sub>7</sub> Rb <sub>1</sub> Tl <sub>4</sub> (TP 47)                      | Thallium  | 1.0020   | 4.9026           |
|  | Natrium   | 0.1972   | 8.5778           |
|  | Rubidium  | 0.1048   | 1.2262           |
| Na <sub>7</sub> K <sub>0.75</sub> Rb <sub>0.25</sub> Tl <sub>4</sub> (TP 51) | Thallium  | 0.6581   | 3.2200           |
|  | Natrium   | 0.1295   | 5.6330           |
|  | Kalium  | 0.0236   | 0.6036           |
|  | Rubidium  | 0.0172   | 0.2012           |
| Na <sub>7</sub> K <sub>0.5</sub> Rb <sub>0.5</sub> Tl <sub>4</sub> (TP 51)   | Thallium  | 0.7030   | 3.4397           |
|  | Natrium   | 0.1384   | 6.0201           |
|  | Kalium  | 0.0168   | 0.4297           |
|  | Rubidium  | 0.0367   | 0.4294           |
| Na <sub>7</sub> K <sub>0.5</sub> Rb <sub>0.5</sub> Tl <sub>4</sub> (TP 49)   | Na <sub>7</sub> K <sub>1</sub> Tl <sub>4</sub>  | 0.2444   | 0.2402           |
|  | Na <sub>7</sub> Rb <sub>1</sub> Tl <sub>4</sub> | 0.2556   | 0.2402           |
| Na <sub>7</sub> K <sub>0.25</sub> Rb <sub>0.75</sub> Tl <sub>4</sub> (TP 51) | Thallium  | 0.6147   | 3.0076           |
|  | Natrium   | 0.1210   | 5.2632           |
|  | Kalium  | 0.0073   | 0.1867           |
|  | Rubidium  | 0.0482   | 0.5640           |

Während Kristalle von Na<sub>7</sub>RbTl<sub>4</sub> bereits im nominellen Ansatz Na<sub>4</sub>RbTl<sub>2.5</sub>, sowie danach auch im stöchiometrischen Ansatz Na<sub>7</sub>RbTl<sub>4</sub> mit dem Temperaturprogramm von Na<sub>2</sub>Tl (siehe Tabelle 47, Abbildung 95) vorhanden waren, zeigte der nominelle Ansatz Na<sub>4</sub>K<sub>1</sub>Tl<sub>2.5</sub> keinen Hinweis auf die Existenz von Na<sub>7</sub>K<sub>1</sub>Tl<sub>4</sub>. Erst bei der stöchiometrischen Präparation letzterer Verbindung mit dem gleichen Temperaturprogramm (siehe Tabelle 47) konnte in der röntgenographischen Untersuchung des Schmelzkuchens Hinweise auf diese Verbindung gefunden werden (siehe Abbildung 94). Da diese nur als ein Produkt neben Na<sub>4</sub>Rb<sub>6</sub>Tl<sub>13</sub> und Na<sub>2</sub>Tl der Fall war (Abbildung 94 blau), wurde das

Temperaturprogramm angepasst (siehe Tabelle 51). Hierdurch konnte die Verbindung  $\text{Na}_7\text{KTl}_4$  als Hauptprodukt erhalten werden (siehe Abbildung 94). Für die Mischkristallreihe wurde immer das angepasste Temperaturprogramm verwendet, da in allen Proben Kalium enthalten ist und so der größtmögliche Anteil der gewünschten Phase erhalten werden kann.

Tabelle 51: Angepasstes Temperaturprogramm von  $\text{Na}_7\text{KTl}_4$ .

|    |         |       |                                  |       |
|----|---------|-------|----------------------------------|-------|
|    | 100 K/h | 48 h  | Abschrecken $\text{H}_2\text{O}$ |       |
| RT | →       | 773 K | →                                | 773 K |
|    |         |       | →                                | RT    |

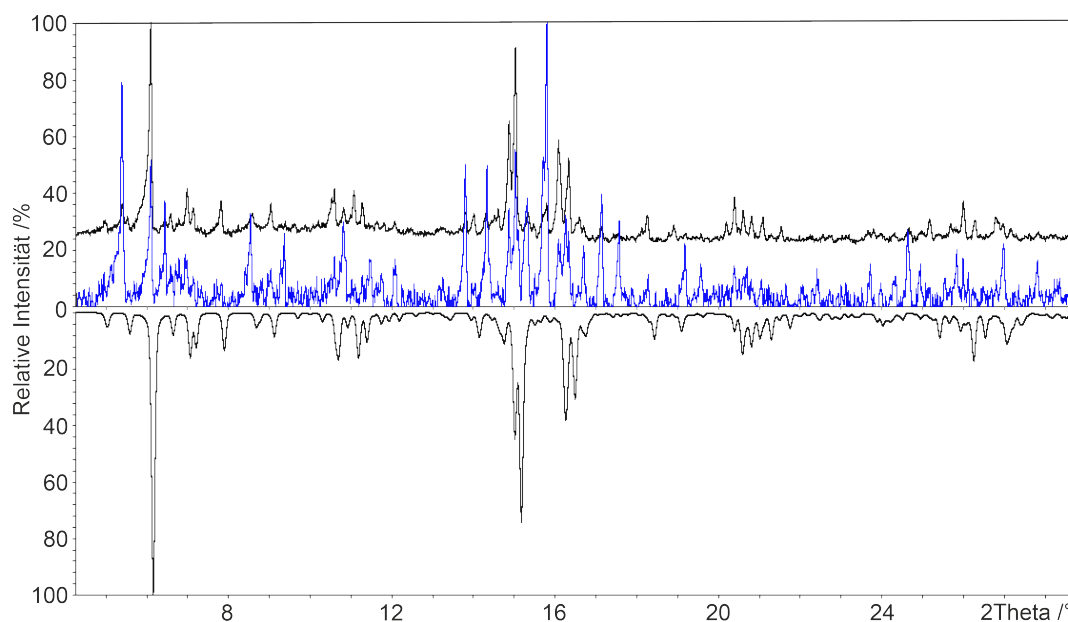


Abbildung 94: Gemessene Pulverdiffraktogramme der nominellen Ansätze  $\text{Na}_7\text{KTl}_4$  mit Temperaturprogramm 47 (oben blau) und 51 (oben schwarz) und nach unten das aus dem cif generierte Diffraktogramm von  $\text{Na}_7\text{KTl}_4$ . Auftragung x-Achse:  $2\Theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %.

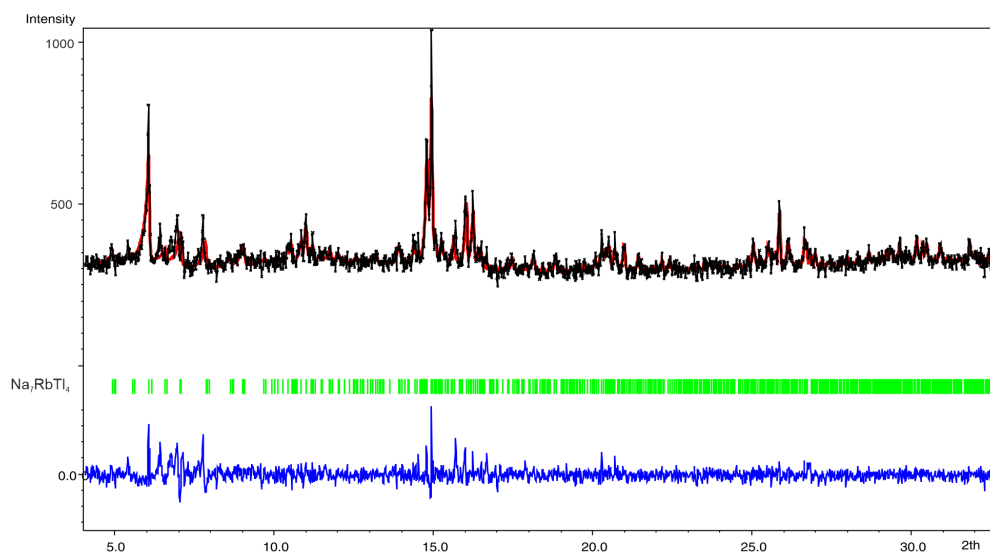


Abbildung 95: Gemessenes Pulverdiffraktogramm des nominellen Ansatzes Na<sub>7</sub>RbTl<sub>4</sub> (schwarz). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. GOF=0.92,  $R_p=3.62$ ,  $R_{wp}=5.00$ , Auftragung x-Achse:  $2\Theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

## 7.2.2 Kristallographische Daten

Unterschiedliche Kristalle der Ansätze schlugen gemäß des Reflexbildes eine tetragonale Geometrie vor. Jegliche Versuche der Strukturlösung und -verfeinerung in diesem Kristallsystem lieferten keine Ergebnisse. Verzwilligung ist in ternären Zintl-Phasen ein bekanntes Phänomen.<sup>[186]</sup> Auch hier folgte durch das Mischen der Alkalimetalle eine Verzwilligung, die durch eine Erniedrigung der Symmetrie in das orthorhombische Kristallsystem erkannt werden konnte. Hierbei konnte ein passendes Strukturmodell dieser Verbindungen in der Raumgruppe *Pbam* mit einem pseudo-meroedriscen Zwilling mit der Matrix (0,1,0; -1,0,0; 0,0,1) gefunden werden. Durch diesen Zwilling kann die vorgespielte tetragonale Symmetrie erklärt werden, da das Zwillingsgesetz eine vierzählige Achse entlang der kristallographischen *c*-Richtung simuliert. Die vielen röntgenographisch untersuchten Kristalle weisen variable Zwillingsanteile auf, welche sich immer signifikant von 50% unterscheiden. Dies zeigt, dass keine wirkliche vierzählige Symmetrie vorhanden ist.

Im Nachfolgenden können die kristallographischen Daten der ternären Verbindungen in Tabelle 52 eingesehen werden. Die dazugehörigen Atomkoordinaten, atomaren Auslenkungsparameter und ausgewählte Abstände können im Anhang eingesehen werden.

Tabelle 52: Kristallographische Daten der Verbindungen  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ).

| Kristallographische Daten                       |                           |                            |
|---|---------------------------|----------------------------|
| Summenformel                                    | $\text{Na}_7\text{KTl}_4$ | $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$ |
| Molare Masse /(g/mol)                           | 1018.63                   | 1063.88                    |
| Kristallsystem                                  | orthorhombisch            |                            |
| Raumgruppe                                      | <i>Pbam</i>               |                            |
| Zellparameter /Å                                | $a=b=16.2860(6)$          | $a=b=16.3584(4)$           |
|   | $c=11.2771(4)$            | $c=11.3345(3)$             |
| Volumen /Å <sup>3</sup>                         | 2991.07(18)               | 3033.04(14)                |
| Z   | 8                         |                            |
| $\rho_{\text{calc}}$ /(g/cm <sup>3</sup> )      | 4.519                     | 4.660                      |
| $\mu$ /(mm <sup>-1</sup> )                      | 23.5                      | 24.713                     |
| F(000)  | 3364.0                    | 3504.0                     |
| Kristallgröße /mm <sup>3</sup>                  | 0.047x0.022x0.011         | 0.098x0.08x0.067           |
| Gerät   | SuperNova                 |                            |
| Strahlung, $\lambda$ /Å                         | Ag-K $\alpha$ , 0.56087   |                            |
| Temperatur /K                                   | 123                       |                            |
| Absorptionskorrektur                            | Gauss                     |                            |
| 2 $\Theta$ -Bereich /°                          | 4.9-51.1                  | 4.846-55.73                |
| Messbereich                                     | $-25 \leq h \leq 25$      | $-27 \leq h \leq 27$       |
|   | $-25 \leq k \leq 24$      | $-27 \leq k \leq 27$       |
|   | $-17 \leq l \leq 17$      | $-18 \leq l \leq 18$       |
| Reflexe alle/unabh.                             | 43625/5943                | 79006/7639                 |
| Data/Restr./Param.                              | 5943/0/126                | 7639/0/126                 |
| GOOF  | 1.191                     | 1.086                      |
| $R_{\text{int}}$                                | 0.0543                    | 0.0588                     |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]                | 0.0383, 0.0595            | 0.0231, 0.0393             |
| $R_1, wR_2$ [alle Daten]                        | 0.0447, 0.0608            | 0.0282, 0.0402             |
| $\Delta\rho_{\text{max,min}}$ /eÅ <sup>-3</sup> | 3.52/-2.70                | 1.73/-1.95                 |
| BASF  | 0.5355(8)                 | 0.3437(5)                  |
| Vollständigkeit                                 | 99.7%                     | 99.8%                      |

Die kristallographischen Daten der Mischkristallreihe kann in Tabelle 53 eingesehen werden.

Tabelle 53: Kristallographische Daten von Kristallen aus den Ansätzen  $\text{Na}_7\text{K}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Tl}_4$  und  $\text{Na}_7\text{KTl}_4$  mit  $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$  der Mischkristallreihe  $\text{Na}_7\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_4$ .

| Kristallographische Daten                       |   |   |
|---|---|---|
| Summenformel                                    | $\text{Na}_7\text{K}_{0.74}\text{Rb}_{0.26}\text{Tl}_4$ | $\text{Na}_7\text{K}_{0.44}\text{Rb}_{0.56}\text{Tl}_4$ |
| Molare Masse /(g/mol)                           | 1029.10   | 1043.30   |
| Kristallsystem                                  | orthorhombisch  |   |
| Raumgruppe                                      | <i>Pbam</i>   |   |
| Zellparameter /Å                                | $a=b=16.3239(2)$<br>$c=11.30790(10)$                    | $a=b=16.3490(3)$<br>$c=11.3184(2)$                      |
| Volumen /Å <sup>3</sup>                         | 3012.44(6)  | 3022.83(9)  |
| Z   | 8   |   |
| $\rho_{\text{calc}}$ /(g/cm <sup>3</sup> )      | 4.538   | 4.585   |
| $\mu$ /(mm <sup>-1</sup> )                      | 43.825  | 44.570  |
| F(000)  | 3396.0  | 3440.0  |
| Kristallgröße /mm <sup>3</sup>                  | 0.065x0.055x0.037                                       | 0.059x0.055x0.037                                       |
| Gerät   | Synergy DW  |   |
| Strahlung, $\lambda$ /Å                         | Mo-K $\alpha$ , 0.71073                                 |   |
| Temperatur /K                                   | 123   |   |
| Absorptionskorrektur                            | Gauss   |   |
| 2 $\Theta$ -Bereich /°                          | 4.382-72.636  | 4.376-77.136  |
| Messbereich                                     | -25 ≤ h ≤ 25<br>-27 ≤ k ≤ 27<br>-18 ≤ l ≤ 18            | -28 ≤ h ≤ 18<br>-25 ≤ k ≤ 28<br>-19 ≤ l ≤ 19            |
| Reflexe alle/unabh.                             | 48021/7379  | 81506/8880  |
| Data/Restr./Param.                              | 7379/0/128  | 8880/0/128  |
| GOOF  | 1.025   | 1.013   |
| $R_{\text{int}}$                                | 0.0483  | 0.0813  |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]                | 0.0244, 0.0500  | 0.0378, 0.0637  |
| $R_1, wR_2$ [alle Daten]                        | 0.0309, 0.0513  | 0.0636, 0.0692  |
| $\Delta\rho_{\text{max,min}}$ /eÅ <sup>-3</sup> | 2.35/-3.50  | 3.10/-3.72  |
| BASF  | 0.3989(6)   | 0.4589(7)   |
| Vollständigkeit                                 | 99.6%   | 99.9%   |

### 7.2.3 Strukturbeschreibung und -diskussion der Verbindungen $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ (A= K, Rb)

Ebenso wie in der von *Hansen* und *Smith* veröffentlichten Verbindung  $\text{Na}_2\text{Tl}$  sind in  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  (A= K, Rb) Tetraeder als anionische Struktureinheit vorhanden. Die asymmetrische Einheit enthält sechs Thallium-, zwei Rubidium- bzw. Kalium- und zehn Natriumatome. Die beiden symmetrieunabhängigen Tetraeder (Tl1, Tl5, Tl6) und (Tl2, Tl3, Tl4) werden durch die durch Symmetrie generierten Thalliumpositionen Tl1 und

Tl2 (Wyckoff  $8i$ ) gebildet und von Tl3-Tl6 (Wyckoff  $4g/4h$ ) ergänzt. Jedes  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Tetraeder ist von 16 Natriumatomen im Abstand von bis zu 3.6 Å und fünf Rubidium-/Kaliumatomen im Abstand von bis zu 4.3 Å umgeben (siehe Abbildung 96). Die Abstände und Koordinationssphären sind mit den aus der Literatur vergleichbar (vgl. Anhang).

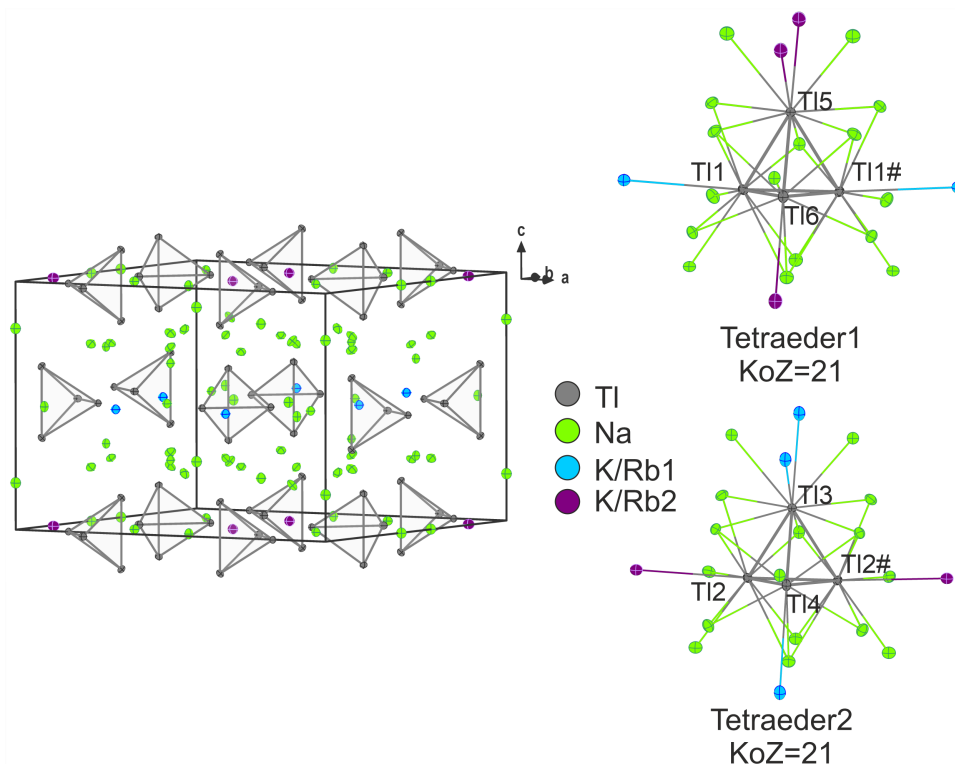


Abbildung 96: Elementarzelle und die Koordinationssphären der  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Tetraeder von  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ). Die Atome gekennzeichnet mit # sind mittels der Symmetrioperation  $(x, y, 1-z)$  generiert.

*Hansen* und *Smith* berichteten für die Tetraeder in  $\text{Na}_2\text{Tl}$  eine maximale Abweichung von  $2^\circ$  vom idealen  $60^\circ$  Winkel der Flächen. In den neuen Verbindungen  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) sind jeweils zwei unterschiedliche Tetraeder vorhanden. Das Tetraeder 2 (Tl2, Tl3, Tl4) zeigt ebenfalls nur eine Abweichung von  $2^\circ$ , wohingegen das Tetraeder 1 (Tl1, Tl5, Tl6) eine Abweichung bis zu  $6^\circ$  aufweist. Die Abstände in den  $[\text{Tl}_4]$ -Clustern aus  $\text{Na}_2\text{Tl}$  und  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  unterscheiden sich signifikant von der Idealgestalt, da immer eine stark verlängerte und daraus resultierend eine verkürzte Kante vorhanden ist (siehe Abstandstabellen Anhang).

In der ersten Koordinationssphäre sind die Cluster von vier Flächen überlappenden Natriumatomen (Tetraeder 1: Na3, Na7, Na8; Tetraeder 2: Na1, Na4, Na6) umgeben,

sodass ebenfalls wie in  $\text{Na}_2\text{Tl}$  ein Tetraederstern gebildet wird. Die übrigen 14 Natriumatome koordinieren endständig oder kantenüberspannend an den Cluster. Die Kalium- bzw. Rubidiumatome befinden sich zusätzlich noch exo-koordinierend an die Tetraederecken (siehe Abbildung 96). Die schweren Alkalimetalle stellen den größten Unterschied zwischen den Verbindungen  $\text{Na}_2\text{Tl}$  und  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) dar, da diese die Struktur aufweiten und so die Koordinationszahl der  $[\text{Tl}_4]$ -Einheiten von 23 in  $\text{Na}_2\text{Tl}$  auf 21 in den ternären Verbindungen verringern.

Während in  $\text{Na}_2\text{Tl}$  die Koordinationszahlen der Alkalimetallposition nur zwischen zwölf und 14 variieren, finden sich in  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  Koordinationszahlen von elf, zwölf, 14 und 18 (siehe Abbildung 97). Die beiden kristallographisch unterschiedlichen Positionen  $A1$  (Wyckoff  $4h$ ) und  $A2$  (Wyckoff  $4g$ ) weisen hierbei die größte Koordinationszahl mit jeweils 18 nächsten Nachbarn auf. Davon sind fünf Thalliumatome, die zu fünf unterschiedlichen Tetraedern gehören und sich in einer verzerrten quadratisch Pyramide anordnen. Die restlichen 13 Nachbarn sind Natriumatome, sodass sich insgesamt eine sphärische Umgebung ergibt. Wie bei der Beschreibung der Natriumumgebungen in  $\text{Na}_2\text{Tl}$  (Kapitel 7.1), können auch hier die Koordinationssphären der unterschiedlichen Natriumpositionen entweder nach der Anzahl der Thalliumcluster oder der Koordinationszahl eingeteilt werden.  $\text{Na}9$  (Wyckoff  $4f$ ) und  $\text{Na}10$  (Wyckoff  $4e$ ) koordinieren jeweils über eine Ecke an vier  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Einheiten und zusätzlich befinden sich noch sechs weitere Natriumatome und zwei Rubidium-/Kaliumatome in der ersten Koordination. Die Positionen  $\text{Na}5$  (Wyckoff  $4h$ ) und  $\text{Na}7$  (Wyckoff  $4g$ ) überkappen jeweils eine Tetraederfläche und eine -kante. Außerdem sind sie von einem Rubidium-/Kaliumatom und sechs oder acht Natriumatome umgeben. Die nächste Gruppe besteht aus  $\text{Na}3$  (Wyckoff  $8i$ ),  $\text{Na}6$  (Wyckoff  $4h$ ) und  $\text{Na}8$  (Wyckoff  $4g$ ). An diese koordinieren jeweils eine Tetraederfläche und eine Tetraederecke. Des Weiteren sind noch weitere fünf Natrium- und zwei Rubidium-/Kaliumatome in der ersten Koordinationssphäre vorhanden. Die letzten drei Natriumpositionen  $\text{Na}1$  (Wyckoff  $8i$ ),  $\text{Na}2$  (Wyckoff  $8i$ ) und  $\text{Na}4$  (Wyckoff  $8i$ ) haben eine Koordinationszahl von zwölf. Davon sind zwei Rubidium-/Kaliumatome und jeweils zwei Thalliumcluster, jedoch unterscheidet sich die Anzahl und Art der koordinierenden Thalliumatome, was sich auf die Anzahl der Natriumatome auswirkt. Alle drei Positionen befinden sich  $\mu_2$ -verbrückend über einer  $[\text{Tl}_4]^{8-}$ -Kante. Die Koordination zum zweiten Tetraeder ist entweder an eine Ecke für Position  $\text{Na}4$ ,  $\mu_2$  an eine Kante für  $\text{Na}2$  oder  $\mu_3$  an eine Fläche für  $\text{Na}1$ . Generell können aber die Koordinationspolyeder der Natriumpositionen  $\text{Na}1$ - $\text{Na}4$ ,  $\text{Na}9$  und  $\text{Na}10$  als verzerrte Ikosaeder beschrieben werden. Dies ist eine Ähnlichkeit zu den Natriumumgebungen in  $\text{Na}_2\text{Tl}$ . Grundsätzlich können die Alkalimetallkoordinationen in den beiden Strukturtypen nicht direkt miteinander verglichen werden, aber die Koordinationszahl und die Art der Koordination an die  $[\text{Tl}_4]$  Cluster kann auf Parallelen überprüft werden. Wie bereits erwähnt, ist eine ikosaedrische Umgebung der Natriumatome in beiden Strukturtypen zu finden. Die größten Abweichungen sind zum einen das Vorhandensein der schwereren Alkalimetalle Kalium und Rubidium mit der stark vergrößerten Koordinationsumgebung im Vergleich zu Natrium und zum anderen ist für die Atomposition  $\text{Na}2$  in  $\text{Na}_2\text{Tl}$  eine

$\mu_3$ -Koordination an zwei anionische  $[\text{Tl}_4]$  Einheiten zu beobachten. Eine solche Art der dichten Umgebung wie in einem Sandwich ist in  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) nicht zu finden.

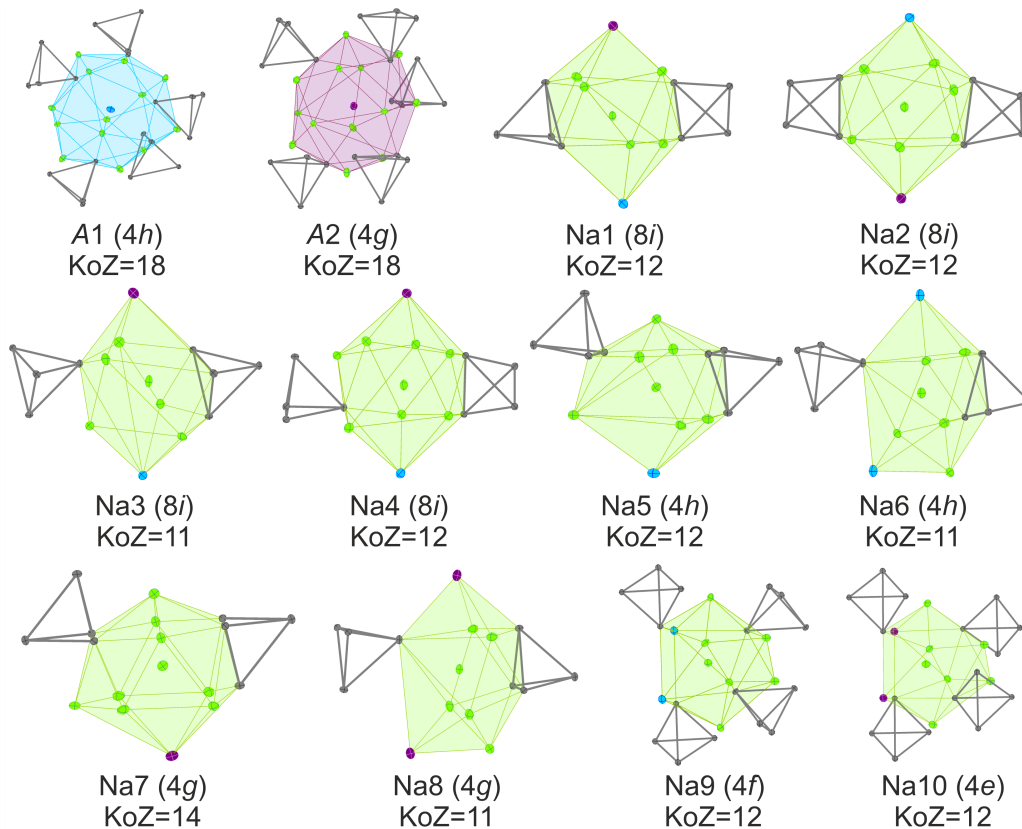


Abbildung 97: Koordinationssphären der zwölf kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ).

Bei der Betrachtung der Thalliumtetraeder in der Kristallstruktur, kann man hexagonale Schichten aus diesen erkennen, woraus sich eine ABC Stapelfolge senkrecht zur  $[011]$  Ebene ergibt. Die  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Einheiten ordnen sich also in einer verzerrten kubisch dichtesten Kugelpackung (ccp) in  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) an. Das unterscheidet sich zur bereits erwähnten AB Stapelfolge in  $\text{Na}_2\text{Tl}$ .

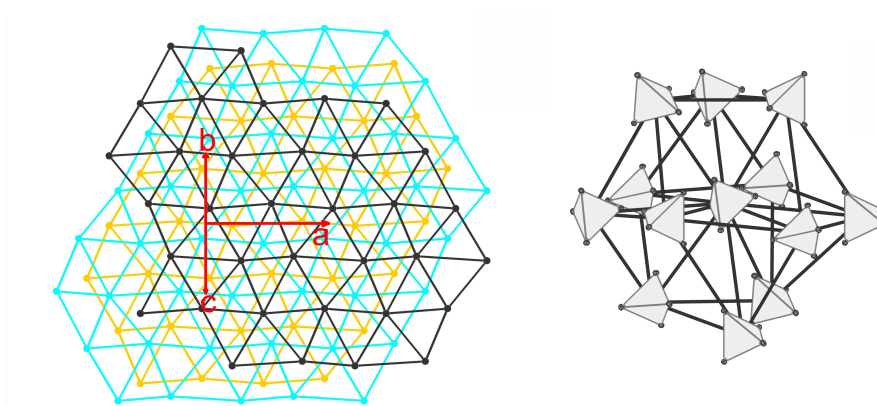


Abbildung 98: Stapelfolge der Thalliumtetraeder als Schichten und als Kuboktaeder in  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ).

Während in  $\text{Na}_2\text{Tl}$  die Tetraedersterneinheiten entlang der kristallographischen  $c$ -Achse zickzack-Ketten ausbilden, sind in  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) fünf Thalliumcluster über eine  $\mu_1$ -koordinierende Kalium- bzw. Rubidiumposition  $A1$  bzw.  $A2$  miteinander verknüpft. Das  $[\text{A}(\text{Tl}_4)_5]$ -Gebilde hat die Form einer leicht verzerrten quadratischen Pyramide.

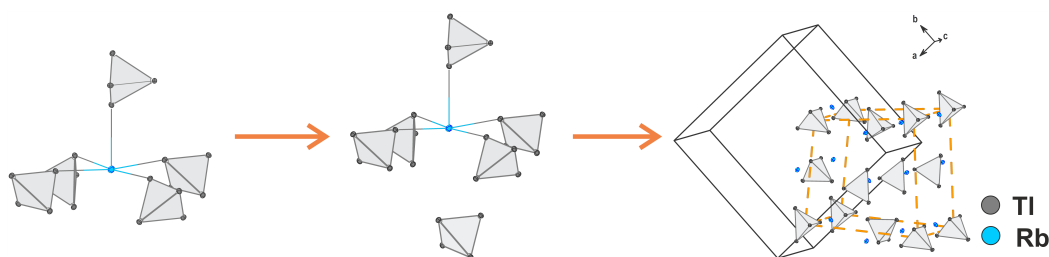


Abbildung 99: Stückweiser Aufbau der verzerrten NaCl-ähnlichen Struktur der  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  mit den Kalium- bzw. Rubidiumatome im Strukturtyp  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) angefangen bei der Kalium- bzw. Rubidiumposition mit ihren fünf  $[\text{Tl}_4]$  Cluster in der ersten Koordinationssphäre ( $d(\text{K/Rb-Tl}) < 4.6 \text{ \AA}$ ), durch Erweiterung des Abstands ( $d(\text{K/Rb-Tl}) < 6.1 \text{ \AA}$ ) ergibt eine oktaedrische Umgebung und die  $A1$  und  $A2$  Positionen ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ).

Werden die Abstände zur zweiten Koordinationssphäre erweitert ( $d(A-\text{Tl}) < 6.1 \text{ \AA}$ ), so wird ein sechstes Tetraeder erhalten, sodass es in einer stark verzerrten oktaedrischen Umgebung resultiert (siehe Abbildung 99). Aufgrund der Tatsache, dass sich die schwereren Alkalimetalle in den Oktaederlücken der verzerrten kubisch dichtesten Anordnung der Thalliumtetraeder befinden, kann  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  als eine Substruktur vom verzerrten NaCl-Typ beschrieben werden, die vermutlich die treibende Kraft für die Bildung ist.

Der übrige Platz ist mit Natriumatomen gefüllt, sodass sich eine ladungsneutrale Zusammensetzung  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) ergibt.

Die Mischbarkeit der beiden Randphasen wurde auf zwei Wege überprüft. Zum einen wurden Ansätze aus den Elementen präpariert, aber auch aus den beiden Randphasen. Beide Wege lieferten als Ergebnis eine vollständige Mischbarkeit von Kalium und Rubidium im Strukturtyp  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ . Dabei sind die beiden Alkalimetallpositionen nicht gleich stark mit Kalium und Rubidium besetzt. Die Position K/Rb1 hat einen höheren Rubidiumanteil als K/Rb2. Obwohl die beiden Positionen eine sehr ähnliche Umgebung besitzen (siehe Abbildung 97), unterscheiden sich die Volumina geringfügig in der gesamten Reihe ( $V_{\text{KoPol}}(\text{K1})=41.71 \text{ \AA}^3$ ;  $V_{\text{KoPol}}(\text{K2})=40.89 \text{ \AA}^3$ ;  $V_{\text{KoPol}}(\text{Rb1})=42.7556 \text{ \AA}^3$ ;  $V_{\text{KoPol}}(\text{Rb2})=41.5843 \text{ \AA}^3$ ). Des Weiteren verhält sich der Rubidiumanteil von K/Rb1 ähnlich einer Logarithmusfunktion statt der erwarteten Gerade bei vollständiger Mischbarkeit nach *Vegard*.<sup>[120]</sup> Dies ist für den Rubidiumanteil von K/Rb2 erkennbar. Ein logarithmischer Verlauf spiegelt sich auch im Trend der Zellparameter bei steigendem Rubidiumanteil wider (siehe Abbildung 100).

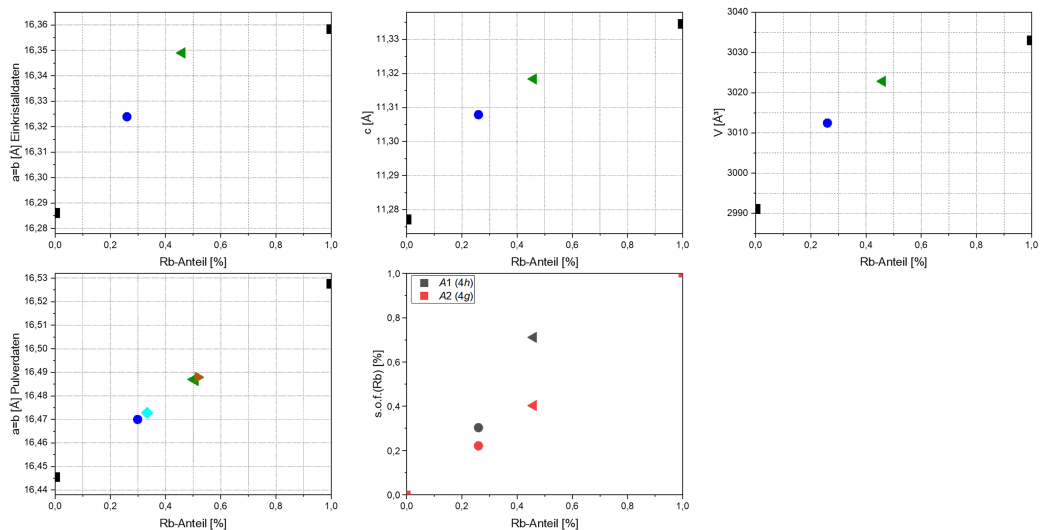


Abbildung 100: Auftragung der Zellparameter, Volumen und Besetzungsfaktoren aus den Einkristalldaten und dem theoretischen Rubidiumanteil aus den Pulverdiffraktogrammen der verschiedenen Ansätze ( $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) schwarz,  $\text{Na}_7\text{K}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}$  dunkelblau,  $\text{Na}_7\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Tl}_4$  aus den Elementen hellblau,  $\text{Na}_7\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Tl}_4$  aus den Festkörpern grün,  $\text{Na}_7\text{K}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Tl}_4$  braun) nach *Vegard*.<sup>[120]</sup>

### 7.2.4 Elektronische Situation in $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ ( $A=\text{K},\text{Rb}$ )

Für die Berechnung der Bandstrukturen von  $\text{Na}_2\text{Tl}$  und  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  wurde das Programm *FPLO21* mit den Einstellungen aus Kapitel 2.2.5 verwendet.

Die Bandstruktur und die Zustandsdichte von  $\text{Na}_2\text{Tl}$  zeigt im Bereich von -9 bis -4 eV lokalisierte Zustände, die überwiegend den Thallium 6s Orbitalen zuzuordnen sind (vgl. Abbildung 101). Diese sind die Cluster-bildenden Elektronen. Um das Fermi-Niveau dominieren die Thallium 6p und Alkalimetall-Zustände.

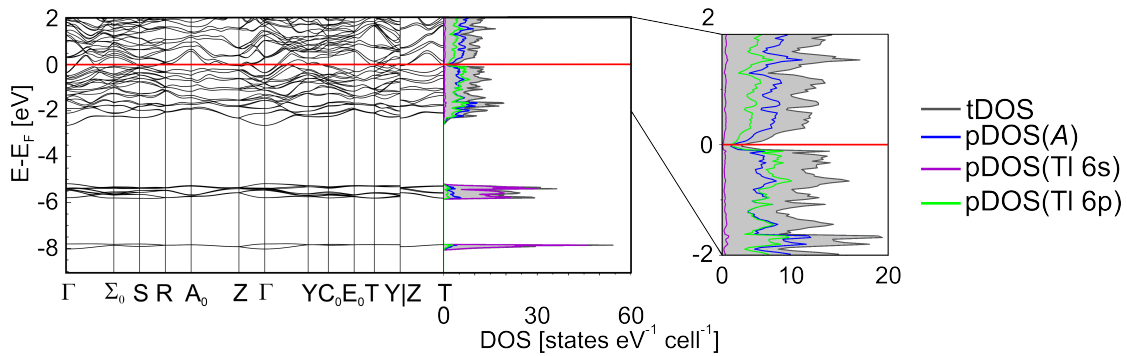


Abbildung 101: Bandstruktur und DOS mit den partiellen Zustandsdichten von Natrium, Thallium 6s und 6p von  $\text{Na}_2\text{Tl}$  im Bereich von -9 bis 2 eV und -2 bis 2 eV.

Die Bandstruktur und die Zustandsdichte von  $\text{Na}_7\text{KTl}_4$  zeigt im Bereich von -9 bis -4 eV lokalisierte Zustände, die überwiegende den Thallium 6s Orbitalen zuzuordnen sind (vgl. Abbildung 102). Diese sind die Cluster-bildenden Elektronen. Um das Fermi-Niveau dominieren die Thallium 6p und Alkalimetall-Zustände.

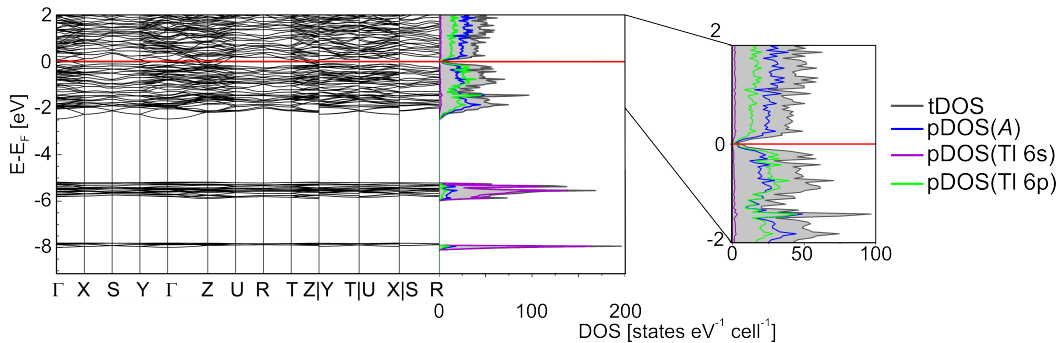


Abbildung 102: Bandstruktur und DOS mit den partiellen Zustandsdichten der Alkalimetalle, Thallium 6s und 6p von  $\text{Na}_7\text{KTl}_4$  im Bereich von -9 bis 2 eV und -2 bis 2 eV.

Die Bandstruktur und die Zustandsdichte von  $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$  zeigt im Bereich von -9 bis -4 eV lokalisierte Zustände, die überwiegend den Thallium 6s Zuständen zuzuordnen sind (vgl. Abbildung 103). Diese sind die Cluster-bildenden Elektronen. Um das Fermi Niveau dominieren die Thallium 6p und Alkalimetall-Zustände.

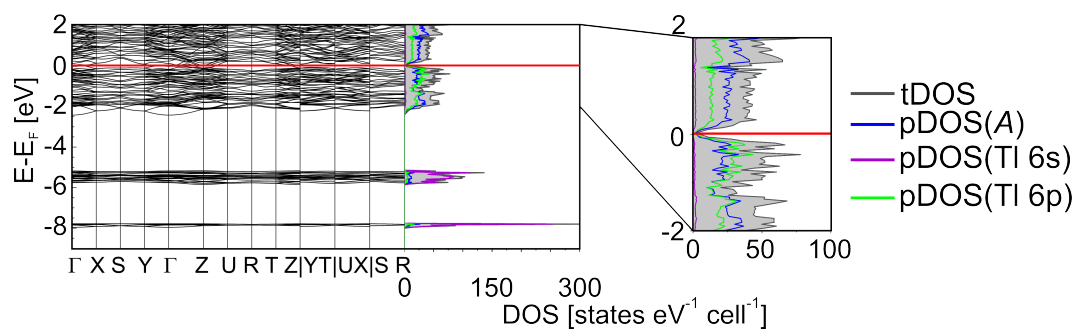


Abbildung 103: Bandstruktur und DOS mit den partiellen Zustandsdichten der Alkalimetalle, Thallium 6s und 6p von  $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$  im Bereich von -9 bis 2 eV und -2 bis 2 eV.

### 7.2.5 Löslichkeitsversuche in flüssigen $\text{NH}_3$

Einige der Ansätze im 2:1 Verhältnis von Alkalimetall zu Thallium wurden für Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak ausgewählt und wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben präpariert. Die verwendeten Proben und die dazugehörigen Beobachtungen können in Tabelle 54 eingesehen werden.

Tabelle 54: Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak der Ansätze im 2:1 Verhältnis von Alkalimetall zu Thallium.

| Verwendete Probe   | 1. Beobachtung      | Zeit zw. 1.-<br>2. Beobachtung | 2. Beobachtung      | 3. Beobachtung/<br>Analyse         |
|--|---------------------|--------------------------------|---------------------|------------------------------------|
| Na <sub>2</sub> Tl   | dunkelblaue Färbung | 1 Monate                       | farblos, Bodensatz  | PXRD (Thallium+NaNH <sub>2</sub> ) |
| Na <sub>4</sub> KTl <sub>2.5</sub>                                   | dunkelblaue Färbung | 1 Monat                        | hellblau, Bodensatz | PXRD (Thallium+NaNH <sub>2</sub> ) |
| Na <sub>4</sub> RbTl <sub>2.5</sub>                                  | dunkelblaue Färbung | 1 Monat                        | hellblau, Bodensatz | PXRD (Thallium+NaNH <sub>2</sub> ) |
| Na <sub>4</sub> CsTl <sub>2.5</sub>                                  | dunkelblaue Färbung | 1 Monate                       | farblos, Bodensatz  | PXRD (Thallium+NaNH <sub>2</sub> ) |
| Na <sub>7</sub> KTl <sub>4</sub>                                     | farblos, Bodensatz  | 5 d                            | hellblaue Färbung   | klar, PXRD (?)                     |
| Na <sub>7</sub> K <sub>0.75</sub> Rb <sub>0.25</sub> Tl <sub>4</sub> | farblos, Bodensatz  | 2 d                            | dunkelblaue Färbung | farblos, PXRD (?)                  |
| Na <sub>7</sub> K <sub>0.5</sub> Rb <sub>0.5</sub> Tl <sub>4</sub>   | farblos, Bodensatz  | 2 d                            | hellblau, Bodensatz | hellblau (lagernd)                 |
| Na <sub>7</sub> K <sub>0.75</sub> Rb <sub>0.25</sub> Tl <sub>4</sub> | dunkelblaue Färbung | 3 Monate                       | farblos, Bodensatz  | (langzeit Lagerung)                |

Bei Kontakt der Festkörperproben mit NH<sub>3</sub> veränderte sich die Farbe der Lösung spätestens fünf Tage nach dem Kondensieren von klar zu dunkelblau. Nach ungefähr einem Monat Lagerungszeit bei 233 K haben die dunkelblaue Färbung der Ammoniaklösungen nachgelassen und waren nach weiteren zwei bis drei Wochen vollständig entfärbt. Als Ausnahme ist der Löslichkeitsversuch mit dem Festkörper Na<sub>7</sub>K<sub>0.5</sub>Rb<sub>0.5</sub>Tl<sub>4</sub> zu nennen, bei welchem die Lösung nach sechs Monaten noch immer eine hellblau war. Aufgrund der anhaltenden Färbung wurde die Lagerung des Schlenk-Gefäßes fortgesetzt. Nach dem Entfärben der Ammoniaklösungen wurden selbige abgedampft, um den Bodensatz mittels PXRD zu untersuchen. In Abbildung 104 (a) ist das Pulverdiffraktogramm aus dem Löslichkeitsversuch des Ansatzes Na<sub>4</sub>KTl<sub>2.5</sub> als Beispiel für die Bodensatzanalysen von Na<sub>2</sub>Tl, Na<sub>4</sub>RbTl<sub>2.5</sub> und Na<sub>4</sub>CsTl<sub>2.5</sub> aufgezeigt, welche sich nur in der Intensität der Na(NH<sub>2</sub>) Reflexe unterscheiden. In dem Pulverdiffraktogramm ist zu erkennen, dass der ursprüngliche Festkörper nicht mehr vorliegt und eine Oxidation der Thallide zu elementarem Thallium stattgefunden hat. Auf der rechten Seite in Abbildung 104 sind die gemessenen Pulverdiffraktogramme von Na<sub>7</sub>KTl<sub>4</sub> (schwarz) und Na<sub>7</sub>K<sub>0.75</sub>Rb<sub>0.25</sub>Tl<sub>4</sub> (blau) dargestellt. Diese weisen ein Reflexprofil auf, das zu keiner bisher bekannten Phase passen. Die beiden Diffraktogramme zeigen ähnliche Reflexe auf, wobei aber im blauen zusätzliche Reflexe vorhanden sind. Dies deutet daraufhin, dass mindestens zwei neue Verbindungen entstanden sind, die noch nicht identifiziert werden konnten. Aus diesem Grund wurde ein Langzeitlöslichkeitsversuch von diesen Festkörpern angesetzt, um möglicherweise röntgenografisch untersuchbare Kristalle aus Lösung zu erhalten.

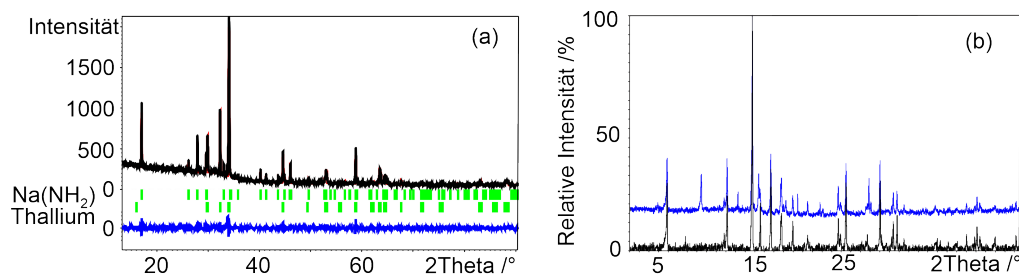


Abbildung 104: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) des Bodensatzes aus dem Löslichkeitsversuch des nominellen Ansatzes  $\text{Na}_4\text{KTL}_{2.5}$  (a). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. In (b) sind die gemessenen Pulverdiffraktogramme von  $\text{Na}_7\text{KTL}_4$  (schwarz) und  $\text{Na}_7\text{K}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Tl}_4$  (blau) vergleichend aufgetragen. (a):  $\text{GOF}=0.82$ ,  $R_p=3.95$ ,  $R_{wp}=5.21$ . Gemessene Pulverdiffraktogramme der Bodensätze aus den Löslichkeitsversuch der nominellen Ansätze  $\text{Na}_7\text{KTL}_4$  (schwarz) und  $\text{Na}_7\text{K}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Tl}_4$  (blau). x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität (a)/ relative Intensität in % (b).

### 7.3 Zusammenfassung und Ausblick

Bislang war  $\text{Na}_2\text{Tl}$  das einzige Alkalimetallthallid, das als alleinige Substruktur  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Tetraeder enthält. Durch die partielle Substitution von Natrium durch Kalium und/oder Rubidium konnten die Verbindungen  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) dargestellt werden. Hierfür war die richtige Wahl des Temperaturprogramms ausschlaggebend. Die Struktur dieser Verbindungen kann von einer verzerrten  $\text{NaCl}$ -Stuktur abgeleitet werden. Kalium und Rubidium können innerhalb dieses Strukturtyps gemischt werden. Dies funktioniert auch durch das Tempern der beiden Randphasen. Ein solches Vorgehen könnte durch das Pressen von Tabletten aus der Festkörpermischung verbessert werden. So könnten homogenere Ergebnisse erzielt werden. Die Bandstrukturberechnungen von  $\text{Na}_2\text{Tl}$  und  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  weisen eine Pseudobandlücke um das Fermi-Niveau auf. Die Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak zeigen einerseits eine Oxidation der Thalliumtetraeder zu elementarem Thallium und Alkalimetallamid, andererseits haben sich bei den Experimenten mit den Kalium-reichen Verbindungen mindestens zwei Phasen gebildet, die zu keiner bisher bekannten Phase passen. Aus diesem Grund wurden bereits Langzeitversuche präpariert und bei 233 K gelagert. Das Ziel dabei ist einen röntgenographisch untersuchbaren Kristall aus Lösung zu erhalten, um diese Verbindungen zu charakterisieren.



## 8 Untersuchungen am Strukturtyp $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}$

Aus der Literatur sind schon einige Verbindungen mit gemischten Alkalimetallen bekannt, welche vor allem Natrium und Kalium enthalten.<sup>[48]</sup> In den kubischen Verbindungen  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Tl}_{13}$  sind alle Kombinationen mit den höheren Homologen von Natrium bekannt.<sup>[109]</sup> Während durch die Mischung von Alkalimetallen der Einfluss auf die Packungen untersucht werden kann, wird zusätzlich eine neue Vielfalt an Strukturtypen erhalten und es werden weitere Clustertypen realisiert. Meistens kommen diese Cluster als alleinige Thalliumsubstruktur oder gemeinsam mit nur einem weiteren Clustertyp vor. Dies ist z.B. der Fall für die Strukturtypen  $\text{Na}_3\text{K}_8\text{Tl}_{13}$ ,  $\text{NaK}_9\text{Tl}_{13}$ ,  $\text{Na}_4\text{A}_6\text{Tl}_{13}$  ( $A=\text{K-Cs}$ ),  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ ,  $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{25.25}$ ,  $\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Tl}_{48}\text{Au}_2$ ,  $\text{Na}_{15-x}\text{K}_6\text{Tl}_{18}\text{M}$  ( $x=0$ ,  $M=\text{H}$ ;  $x=1$ ,  $M=\text{Mg, Zn-Hg}$ ), sowie auch die bereits in Kapitel 3 vorgestellte Verbindung  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$ .<sup>[54,55,103,107-109,132,187]</sup> In diesen genannten Verbindungen treten zum einen  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  und  $[\text{Tl}_9]^{9-}$ , aber auch  $[\text{Tl}_{12}\text{M}]^{12-}$  ( $M=\text{Na, Mg, Zn-Hg}$ ) mit  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  oder  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  mit  $[\text{Tl}_9]^{9-}$  gemeinsam auf, zum anderen kommen die  $[\text{Tl}@\text{Tl}_{13}]$  Cluster alleine vor. Das kombinierte Auftreten von mehr als zwei verschiedenen Clustertypen ist seltener. In Kapitel 6 wurde bereits die ternäre Verbindung  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  mit dreierlei Thalliumcluster vorgestellt. Auch intermetallische Phasen mit dreierlei anionischen Einheiten, die nicht aus Thallium bestehen, stellen eine sehr geringe Spalte dar. Beispiele hierfür sind die Verbindungen  $\text{Ca}_{31}\text{Sn}_{20}$ ,  $\text{Sr}_{31}\text{Pb}_{20}$ ,  $\text{Yb}_{31}\text{Pb}_{20}$  und  $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}$ , die im  $\text{Pu}_{31}\text{Pt}_{20}$  Strukturtyp kristallisieren.<sup>[188,189]</sup> Darin sind Dreierketten, Fünferketten und einzelne Anionen vorhanden. In  $\text{Yb}_{36}\text{Sn}_{23}$  liegen die  $\text{Sn}_5$ -Ketten um ein Zinnatom verlängert vor.<sup>[190]</sup> Die  $\text{Ae}_{14}\text{MPn}_{11}$  ( $\text{Ae}=\text{Ca, Sr, Ba, Eu, Yb}$ ;  $M=\text{Al, Ga, Mn, Zn, Cd}$ ;  $\text{Pn}=\text{P, As, Sb, Bi}$ ) Phasen kristallisieren im  $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$  Strukturtyp und enthalten als anionische Baueinheiten  $[\text{MPn}_4]^{10-}$  Tetraeder, eine  $[\text{Pn}_3]^{7-}$  Dreierkette und  $[\text{Pn}]^{3-}$ -Ionen.<sup>[191-203]</sup> Eine ähnliche Verbindungsklasse  $\text{Ae}_{13}\text{NbAs}_{11}$  ( $\text{Ae}=\text{Sr, Eu}$ ) enthält ebenfalls  $[\text{NbAs}_4]^{7-}$  Tetraeder, lineare  $[\text{As}_3]^{7-}$ - und einzelne  $[\text{As}]^{3-}$ -Anionen.<sup>[204]</sup> Ein weiteres Beispiel mit mehr als zwei Clustersorten findet sich in der Verbindung  $\text{K}_{70}\text{Sn}_{103}$ , in welcher die Zinncluster  $[\text{Sn}_9]^{4-}$ ,  $[\text{Sn}_5]^{2-}$  und  $[\text{Sn}_4]^{4-}$  gemeinsam vorliegen.<sup>[144]</sup> Die Gruppe um *J. D. Corbett* berichtete 1996 von dem ternären Alkalimetallthallid  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}$  mit sogar vier Arten an Thalliumsubstrukturen ( $[\text{Tl}]$ ,  $[\text{Tl}_3]$ ,  $[\text{Tl}_4]$ ,  $[\text{Tl}_5]$ ).<sup>[57]</sup> *Corbett et. al.* beschreiben, dass in den stöchiometrischen Mischungen im Verhältnis 23:9:15.3 mit Natrium, Rubidium/Cäsium und Thallium der gewünschte Strukturtyp nicht gefunden wurde.<sup>[57]</sup> Aufgrund der kristallographischen interessanten und partiell-vorhandenen  $[\text{Tl}_3]$ -Kette, wurde die bekannte Verbindung nachpräpariert und Kalium durch seine höheren Homologen ausgetauscht. Im Folgenden werden die Ergebnisse zu diesen Untersuchungen vorgestellt.

### 8.1 Probenpräparation

Die verschiedenen Mischungen  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15.3+x}$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ;  $x=0, 0.7$ ) wurden wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben in Tantalampullen mit den in Tabelle 55 gegebenen Einwaagen präpariert und bei dem entsprechenden Temperaturprogramm aus Tabelle 56

im Ofen zur Reaktion gebracht. Dieses Temperaturprogramm ist angelehnt an das von *Corbett et. al.* beschriebene.<sup>[57]</sup> Dabei unterscheidet es sich nur durch die Haltedauer bei 423 K, welche hier von drei Monaten auf fünf Tage reduziert wurde (vgl. Tabelle 56).

Tabelle 55: Einwaagen der Ansätze  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15.3+x}$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ;  $x=0, 0.7$ ).

| Nomineller Ansatz                           | Element  | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|---|----------|----------|------------------|
| $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}$  | Thallium | 0.7066   | 3.457            |
|   | Natrium  | 0.1195   | 5.198            |
|   | Kalium   | 0.0795   | 2.033            |
| $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.3}$ | Thallium | 0.8219   | 4.021            |
|   | Natrium  | 0.1390   | 6.046            |
|   | Rubidium | 0.2022   | 2.366            |
| $\text{Na}_{23}\text{Cs}_9\text{Tl}_{15.3}$ | Thallium | 0.7293   | 3.568            |
|   | Natrium  | 0.1233   | 5.363            |
|   | Cäsium   | 0.2790   | 2.099            |
| $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{16}$   | Thallium | 0.6136   | 3.002            |
|   | Natrium  | 0.0992   | 4.315            |
|   | Rubidium | 0.1443   | 1.688            |
| $\text{Na}_{23}\text{Cs}_9\text{Tl}_{16}$   | Thallium | 0.7024   | 3.437            |
|   | Natrium  | 0.0923   | 4.015            |
|   | Cäsium   | 0.2569   | 1.933            |

Tabelle 56: Temperaturprogramm der Ansätze  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15.3+x}$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ;  $x=0, 0.7$ ) angelehnt an das original Temperaturprogramm von *Dong* und *Corbett*.<sup>[57]</sup>

|    |         |       |       |       |                                  |       |   |       |   |    |
|----|---------|-------|-------|-------|----------------------------------|-------|---|-------|---|----|
|    | 100 K/h | 48 h  | 5 K/h | 5 d   | Abschrecken $\text{H}_2\text{O}$ |       |   |       |   |    |
| RT | →       | 673 K | →     | 673 K | →                                | 423 K | → | 423 K | → | RT |

Die Untersuchung des Schmelzkuchens der Ansätze zeigt, dass die  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$  ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ;  $x \geq 0.3$ ) Phasen als Hauptprodukt erhalten wurden (siehe Abbildung 105). Bei den Pulverdiffraktogrammen der Ansätze  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{16}$  ( $A=\text{Rb, Cs}$ ) ist ein relativ hoher Untergrund erkennbar, weshalb eine Zuordnung der Reflexe erschwert ist.

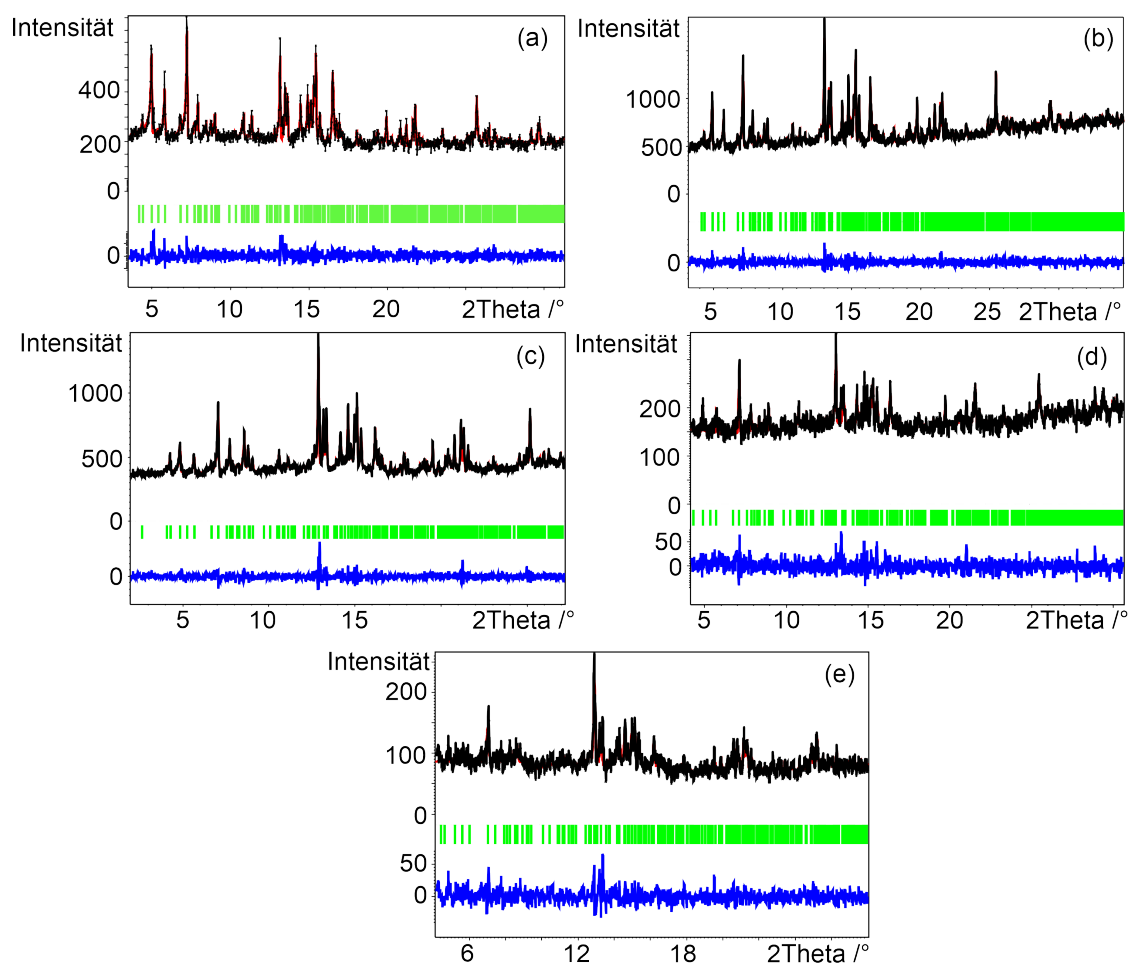


Abbildung 105: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15.3}$  ( $A=\text{K}$  (a),  $\text{Rb}$  (b),  $\text{Cs}$  (c)) und  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{16}$  ( $A=\text{Rb}$  (d),  $\text{Cs}$  (e)). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a):  $\text{GOF}=0.82$ ,  $R_p=3.95$ ,  $R_{wp}=5.21$ , (b):  $\text{GOF}=0.82$ ,  $R_p=2.13$ ,  $R_{wp}=2.81$ , (c):  $\text{GOF}=1.05$ ,  $R_p=3.68$ ,  $R_{wp}=4.96$ , (d)  $\text{GOF}=0.84$ ,  $R_p=4.60$ ,  $R_{wp}=6.15$ , (e)  $\text{GOF}=0.92$ ,  $R_p=7.20$ ,  $R_{wp}=9.31$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

## 8.2 Kristallographische Daten

Kleine Anteile der Proben wurden in Mineralöl unter einem Lichtmikroskop betrachtet und optisch passende Kristalle wurden, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, am Einkristalldiffraktometer untersucht. Für jede Probe wurde ein geeigneter Kristall für eine röntgenographische Messung verwendet. Die Ergebnisse dazu können in Tabelle 57 ein-

gesehen werden.

Tabelle 57: Kristallographische Daten der Verbindungen  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $x=0.3, 0.38, 0.54, 0.62$ ).

| Kristallographische Daten                       |  |  |  |   |
|---|--|--|--|---|
| Summenformel                                    | $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.38}$  | $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.54}$ | $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.62}$ | $\text{Na}_{23}\text{Cs}_9\text{Tl}_{15.3}$ |
| Molare Masse /(g/mol)                           | 4022.86                                      | 4475.112                                     | 4489.24                                      | 4852.94                                     |
| Kristallsystem                                  | hexagonal                                    |  |  |   |
| Raumgruppe                                      | $P6_3/mmc$                                   |  |  |   |
| Zellparameter /Å                                | $a=b=11.1571(4)$<br>$c=29.8927(12)$          | $a=b=11.2631(1)$<br>$c=30.1609(3)$           | $a=b=11.2770(3)$<br>$c=30.1691(7)$           | $a=b=11.3742(3)$<br>$c=30.5445(9)$          |
| Volumen /Å <sup>3</sup>                         | 3222.5(3)                                    | 3313.53(5)                                   | 3322.61(19)                                  | 3422.2(2)                                   |
| Z   | 2  |  |  |   |
| $\rho_{\text{calc}}$ /(g/cm <sup>3</sup> )      | 4.146  | 4.485  | 4.487  | 4.709                                       |
| $\mu$ /(mm <sup>-1</sup> )                      | 21.083                                       | 44.374                                       | 23.990                                       | 21.958                                      |
| F(000)  | 3339.0                                       | 3613.0                                       | 3702.0                                       | 3975.0                                      |
| Kristallgröße /mm <sup>3</sup>                  | 0.07x0.07x0.04                               | 0.05x0.048x0.027                             | 0.07x0.06x0.05                               | 0.07x0.05x0.043                             |
| Gerät   | SuperNova                                    | SynergyDW                                    | SuperNova                                    | SuperNova                                   |
| Strahlung, $\lambda$ /Å                         | Ag-K $\alpha$ , 0.56087                      | Mo-K $\alpha$ , 0.71073                      | Ag-K $\alpha$ , 0.56087                      | Ag-K $\alpha$ , 0.56087                     |
| Temperatur /K                                   | 123  |  |  |   |
| Absorptionskorrektur                            | sphärisch                                    |  | Gauss  |   |
| 2 $\Theta$ -Bereich /°                          | 4.634-58.938                                 | 4.18-72.62                                   | 4.588-61.302                                 | 4.54-58.932                                 |
| Messbereich                                     | -19 ≤ h ≤ 12<br>-17 ≤ k ≤ 17<br>-52 ≤ l ≤ 52 | -18 ≤ h ≤ 17<br>-18 ≤ k ≤ 18<br>-50 ≤ l ≤ 50 | -16 ≤ h ≤ 20<br>-18 ≤ k ≤ 20<br>-51 ≤ l ≤ 54 | -9 ≤ h ≤ 19<br>-19 ≤ k ≤ 19<br>-50 ≤ l ≤ 53 |
| Reflexe alle/unabh.                             | 44230/3433                                   | 257524/3053                                  | 34946/3931                                   | 38760/3639                                  |
| Data/Restr./Param.                              | 3433/0/58                                    | 3053/0/58                                    | 3931/0/58                                    | 3639/0/58                                   |
| GOOF  | 1.334  | 1.045  | 1.218  | 1.273                                       |
| $R_{\text{int}}$                                | 0.0646                                       | 0.0378                                       | 0.0409                                       | 0.0623                                      |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]                | 0.0663, 0.0997                               | 0.0128, 0.0225                               | 0.0314, 0.0463                               | 0.0536, 0.0703                              |
| $R_1, wR_2$ [alle Daten]                        | 0.0761, 0.1021                               | 0.0160, 0.0231                               | 0.0382, 0.0480                               | 0.0677, 0.0731                              |
| $\Delta\rho_{\text{max,min}}$ /eÅ <sup>-3</sup> | 4.14/-7.04                                   | 1.31/-1.79                                   | 1.96/-3.11                                   | 2.66/-3.14                                  |

### 8.3 Strukturbeschreibung und -diskussion von $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ; $x \geq 0.3$ )

Im Strukturtyp  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}$  und deren strukturverwandte Verbindungen mit den höheren Homologen Rubidium und Cäsium gibt es sechs kristallographisch unterschiedliche Thalliumpositionen, fünf Natriumpositionen und zwei A-Positionen, wobei A für Kalium, Rubidium oder Cäsium steht. Die verschiedenen Thalliumatome bilden vier unterschiedliche Thalliumsubstrukturen,  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Tetraeder, trigonal bipyramidale  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  Cluster,  $[\text{Tl}_3]^{7-}$  Ketten und isolierte  $[\text{Tl}]^{5-}$  (siehe Abbildung 106). Dabei sind die Dreierkette und die isolierten Thalliumatome im Verhältnis 0.7-x zu 0.3+x ( $x=0, 0.08, 0.24, 0.32$ ) vorhanden. In der Veröffentlichung von *Corbett et. al.* ist ein Verhältnis von 0.69(2):0.31(2) beschrieben, welches durch die Unterbesetzung des Tl6-Atoms (Wyckoff 2d), das die Mitte der Dreierkette bildet, zustande kommt.<sup>[57]</sup> In dieser Arbeit

### 8.3 Strukturbeschreibung und -diskussion von $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; x \geq 0.3$ )<sup>153</sup>

konnten mittels SCXRD untersuchte Kristalle mit unterschiedlichen Besetzungsfaktoren für Tl6 gemessen werden, was auf eine Phasenbreite hindeutet. Die verschiedenen s.o.f.(Tl6) zusammen mit der Summenformel aus dem SCXRD können in Tabelle 58 eingesehen werden. Die bereits bekannte Zusammensetzung  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}$  von *Dong* und *Corbett* wurde elektronenpräzise beschrieben. Durch die variable Besetzung der Tl6 Position ist dies nicht mehr möglich, da dazu mehr Alkalimetalle benötigt werden würden.

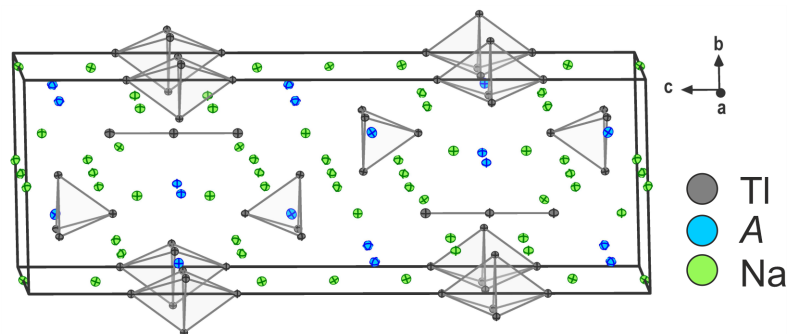


Abbildung 106: Elementarzelle von  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; x=0.3, 0.38, 0.54, 0.62$ ).

Tabelle 58: Besetzungsfaktoren der Tl6-Position in  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; x=0.3, 0.38, 0.54, 0.62$ ).

| Zusammensetzung                              | s.o.f.(Tl6) | Zusammensetzung                              | s.o.f.(Tl6) |
|--|-------------|--|-------------|
| $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.38}$  | 0.375(7)    | $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.54}$ | 0.546(2)    |
| $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.62}$ | 0.616(3)    | $\text{Na}_{23}\text{Cs}_9\text{Tl}_{15.3}$  | 0.305(5)    |

Die trigonale Bipyramide  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  hat 24 Alkalimetallatome in der ersten Koordinationssphäre. Dabei überspannen sechs Natriumatome  $\mu_3$  die Dreiecksflächen aufgespannt zwischen den äquatorialen und apikalen Thalliumatomen. Zusätzlich sind  $\mu_2$ -koordinierende Natriumatome über den  $\text{Tl}_{eq}\text{-Tl}_{ap}$ -Kanten vorhanden und an jede Ecke der trigonalen Bipyramide koordinieren A-Atome ( $A=\text{K-Cs}$ ) endständig, wobei sich jeweils zwei an die äquatorialen Thalliumatome und jeweils drei A-Atome an die Spitzen anlagern. Mit einer KoZ=22 kann das  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Tetraeder gefunden werden. Dabei entsteht gemeinsam mit den vier  $\mu_3$ -koordinierenden Natriumatomen ein  $[\text{Tl}_4\text{Na}_4]^{4-}$  Tetraederstern. Ergänzend dazu werden ebenfalls alle Tetraederkanten  $\mu_2$  von Natriumatomen überspannt und an jede Ecke koordinieren endständig jeweils drei A-Atome. Bei der partiellen Dreierkette aus Thalliumatomen sind nur exo- und  $\mu_2$ -koordinierende Alkalimetallatome zu finden. Dabei verlängern zwei Natriumatome die Thalliumkette

und weitere drei Natrium- und drei *A*-Atome sind endständig an den Tl5 Enden vorhanden. Die Tl5-Tl6-Abstände sind von jeweils drei Natriumatomen überspannt, sodass ein trigonales Prisma um Tl6 entsteht. Zusätzlich sind noch drei *A*-Atome an Tl6 exokoordinierend.

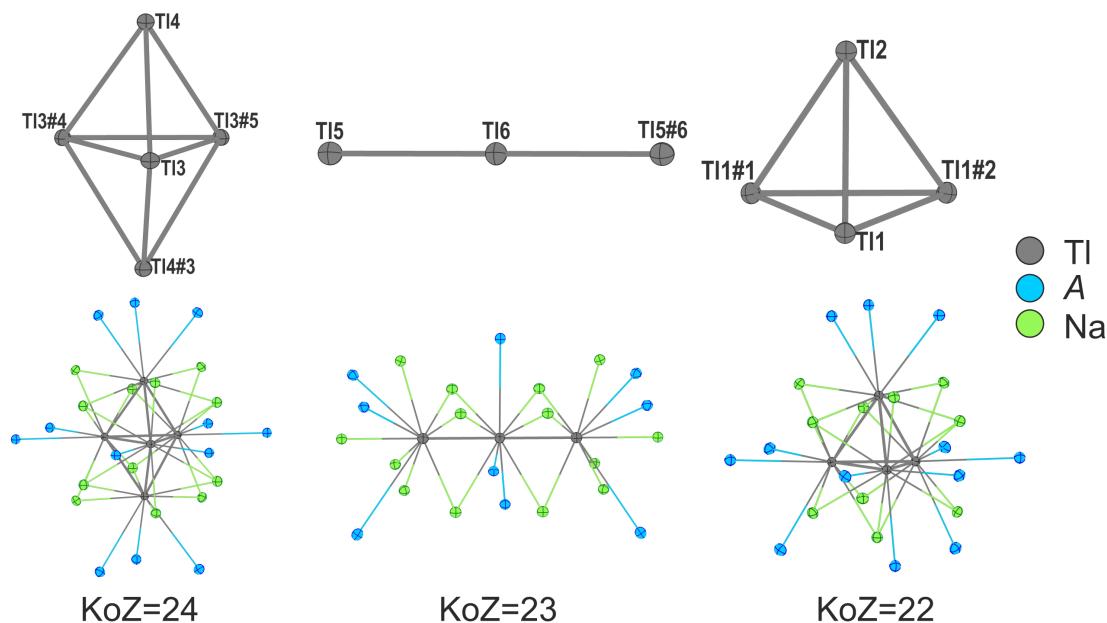


Abbildung 107: Thalliumsubstrukturen und deren ersten Koordinationssphäre von  $Na_{23}A_9Tl_{15+x}$  ( $A=K, Rb, Cs$ ;  $x=0.3, 0.38, 0.54, 0.62$ ). Symmetriegenerierte Positionen markiert mit #1  $(-x+y, 1-x, z)$ , #2  $(1-y, 1+x-y, z)$ , #3  $(-y, -x, 1/2-z)$ , #4  $(-y, x-y, z)$ , #5  $(-x+y, -x, z)$  und #6  $(1-y, 1-x, 3/2-z)$ .

Die fünf kristallographisch unterschiedlichen Natriumpositionen haben in ihrer ersten Koordinationssphäre jeweils zwei Thalliumeinheiten, an welche im Falle der  $[Tl_3]$ -Kette zwei Mal endständig und ansonsten über eine Kante oder Fläche koordiniert wird. Die Form der Koordinationssphäre sind von einem Ikosaeder ableitbar ( $KoZ=12$ ), wobei die ikosaedrische Struktur bei  $Na_2, Na_3$  und  $Na_5$  durch ein zusätzliches Atom aufgeweitet wird (vgl. Abbildung 108). Die Positionen *A1* und *A2*, welche von Kalium, Rubidium oder Cäsium besetzt sind, enthalten jeweils 17 Atome in der Koordinationssphäre. Davon sind fünf Thalliumatome, die zu fünf Thalliumeinheiten gehören.

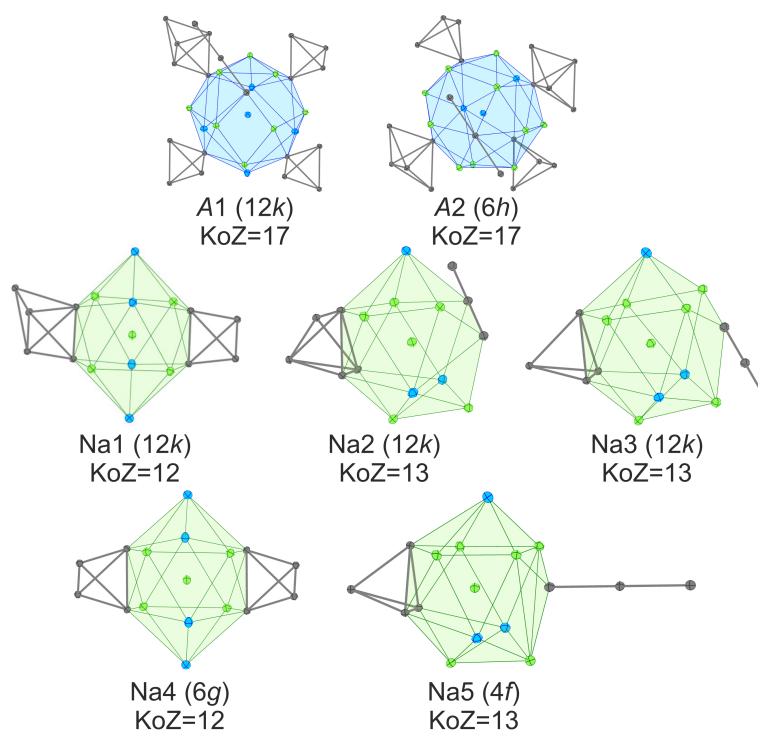


Abbildung 108: Umgebungen der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $x=0.3, 0.38, 0.54, 0.62$ ).

## 8.4 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak

Einige der Ansätze aus Tabelle 55 wurden für Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak verwendet und dazu wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben präpariert. Die verwendeten Proben und die dazugehörigen Beobachtungen können in Tabelle 59 eingesehen werden.

Tabelle 59: Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak der Proben mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15.3}$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ).

| Verwendete Probe                            | 1. Beobachtung      | Zeit zw. 1.-2. Beobachtung | 2. Beobachtung     | 3. Beobachtung/<br>Analyse |
|---|---------------------|----------------------------|--------------------|----------------------------|
| $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}$  | dunkelblaue Färbung | 3 Monate                   | farblos, Bodensatz | PXRD (Thallium)            |
| $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.3}$ | dunkelblaue Färbung | 6 Monate                   | farblos, Bodensatz | PXRD (Thallium)            |
| $\text{Na}_{23}\text{Cs}_9\text{Tl}_{15.3}$ | dunkelblaue Färbung | 6 Monate                   | farblos, Bodensatz | PXRD (Thallium)            |

Bei Kontakt aller verwendeten Festkörper mit Ammoniak wurde eine Farbänderung von

durchsichtig, klar zu dunkelblau beobachtet, was auf solvatisierte Elektronen hindeutet.<sup>[30]</sup> Nach drei bzw. sechs Monaten Lagerung bei 233 K entfärbte sich die Lösung und es war Bodensatz vorhanden. Dieser konnte nach Abdampfen des Ammoniaks mittels PXRD untersucht werden. Das Diffraktogramm zeigt das Reflexprofil von elementarem Thallium. Das bedeutet die im Festkörper vorhandenen Thalliumcluster wurden in Ammoniak oxidiert. Möglicherweise entstandenes Alkalimetallamid, konnte im Pulverdiffraktogramm nicht indiziert werden.

## 8.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Verbindung  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.31}$  wurde in der Veröffentlichung von *Dong* und *Corbett* aus dem Jahre 1996 ausführlich diskutiert.<sup>[57]</sup> Dabei beschrieben die beiden, dass Versuche diese Struktur mit Natrium zusammen mit Rubidium oder Cäsium nicht zum gewünschten Ergebnis führten. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass dies aus den Elementen im stöchiometrischen Verhältnis und dem verkürzten Originaltemperaturprogramm möglich ist. Dabei wurde ein variabler Besetzungsfaktor der Tl6-Position festgestellt, welche die Mitte der  $[\text{Tl}_3]$ -Kette bildet.

Die Tl6-Position und deren variabler Besetzungsfaktor sollte noch weiter untersucht werden, sodass das Thallium-Minimum und das Maximum herausgefunden wird, das zur Bildung dieser Phase nötig ist. Erste Versuche in Richtung Thallium-Maximum wurden durch Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{16}$  ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}$ ) bereits präpariert und lieferten im Falle von Rubidium einen s.o.f.(Tl6)=0.616(3). Dieser Besetzungsfaktor ist bereits doppelt so groß, wie in der Veröffentlichung von 1996.<sup>[57]</sup> Die Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak zeigten, dass eine Oxidation des Thallides zum elementarem Thallium und vermutlich Alkalimetallamid stattgefunden hat.

**Teil IV**

**Untersuchungen an (Gemischten)**

**Alkalimetallthallid-Phasen mit Weiteren Elementen**



## 9 Alkalimetalle, Thallium und Sauerstoff

Verbindungen, die zusätzlich zu Alkalimetallen und Thallium ebenfalls noch Sauerstoff enthalten, bilden eine große Vielfalt. Dies geht nicht zuletzt auf die Möglichkeit zurück, dass Thallium sowohl in formal positiver als auch negativer Oxidationsstufe vorkommen kann.

Im Fall der positiven Oxidationsstufe handelt es sich um die Oxothallate, in denen Sauerstoff-Thallium Einheiten vorkommen. Diese Stoffklasse ist vor allem durch die Arbeiten von *R. Hoppe* geprägt. Die Sauerstoff-Thallium Einheiten können als  $[\text{TlO}_4]^{5-}$  oder  $[\text{Tl}_2\text{O}_6]^{6-}$  Einheiten auftauchen, wie z.B. in  $A_5[\text{TlO}_4]$  ( $A=\text{Li, K}$ ),<sup>[205,206]</sup>  $\text{Rb}_6[\text{Tl}_2\text{O}_6]$ ,<sup>[207]</sup>  $\text{Na}_2\text{K}_4[\text{Tl}_2\text{O}_6]$ ,<sup>[208]</sup>  $\text{Na}_3\text{K}_2[\text{TlO}_4]$ ,<sup>[209]</sup>  $\text{Na}_3\text{Cs}_2[\text{TlO}_4]$ <sup>[210]</sup> oder  $\text{K}_4\text{Cs}[\text{TlO}_4]$ .<sup>[211]</sup> Des Weiteren sind auch Stränge ( $\text{Na}_3\text{TlO}_2$ ,<sup>[212]</sup>  $\text{ATlO}$ <sup>[212,213]</sup>), Schichten ( $\text{ATlO}_2$  ( $A=\text{Na-Rb}$ ),<sup>[214,215]</sup>  $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ <sup>[216]</sup>) und drei-dimensionale Netzwerke ( $A_2[\text{Tl}_6\text{O}_{10}]$  ( $A=\text{Rb, Cs}$ ),<sup>[217]</sup>  $\text{SrTl}_2\text{O}_4$ ,<sup>[218]</sup>  $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ ,<sup>[219]</sup>  $\text{Sr}_{0,2}\text{Ca}_{2,8}\text{Tl}_2\text{O}_6$ <sup>[220]</sup>) aus Thallium und Sauerstoff bekannt. Die Herstellung der Oxothallate erfolgte in den meisten Fällen aus den binären Oxiden  $A_2\text{O}$  bzw.  $A_2\text{O}_2$  ( $A=\text{Li-Cs}$ ) und  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ , die bei Temperaturen zwischen 793 und 1273 K in Tiegeln unter Inertgasatmosphäre zur Reaktion gebracht wurden. Alternativ können auch Alkalimetallthallide und  $A_2\text{O}$  bzw.  $A_2\text{O}_2$  als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Oxothallate verwendet werden.<sup>[215,221]</sup>

Für die jeweiligen negativen Oxidationsstufen sind bislang fünf Verbindungen aus der Arbeitsgruppe um Prof. *M. Jansen* bekannt. Hierbei formen die Thalliumatome Clustereinheiten, die von bekannten  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Oktaedern ( $\text{Cs}_4\text{Tl}_2\text{O}$ ;<sup>[222]</sup>  $A_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2$   $A=\text{K, Rb}$ <sup>[223]</sup>) über  $[\text{Tl}_8]$  Tetraedersternen ( $\text{Cs}_{18}\text{Tl}_8\text{O}_6$ <sup>[224]</sup>) bis hin zu verzerrten  $[\text{Tl}_8]^{8-}$  Würfeln ( $\text{Cs}_8\text{Tl}_8\text{O}$ <sup>[225]</sup>) reichen. Der Sauerstoff in diesen Verbindungen bildet gemeinsam mit dem entsprechenden Alkalimetall ebenfalls Einheiten, die in fast allen Verbindungen aus  $[A_6\text{O}]$  Oktaedern bestehen.

Diese leiten sich aus den reinen Alkalimetallsuboxiden ab, welche hauptsächlich für Rubidium und Cäsium bekannt sind. Die ersten Beispiele für die Suboxide des Cäsiums waren  $\text{Cs}_7\text{O}$ ,  $\text{Cs}_4\text{O}$ ,  $\text{Cs}_7\text{O}_2$  und  $\text{Cs}_3\text{O}$  und wurden 1910 von *Rengade* nach thermischen Analysen des Cäsium-Sauerstoffsystems postuliert.<sup>[226]</sup> Danach wurde erst 1956 die erste Kristallstruktur dieses Systems von  $\text{Cs}_3\text{O}$  veröffentlicht.<sup>[227]</sup> Von da an war es möglich die strukturellen Gegebenheiten in den Suboxiden der Alkalimetalle aufzuklären. Im Falle der  $\text{Rb}_x\text{O}_y$  bilden die  $[\text{Rb}_6\text{O}]$  Oktaeder über eine Flächenverknüpfung  $[\text{Rb}_9\text{O}_2]$  Cluster, die einzeln vorkommen ( $\text{Rb}_9\text{O}_2$ ) oder durch weitere Rubidiumatome voneinander getrennt werden können (z.B.  $\text{Rb}_6\text{O}$ ).<sup>[228,229]</sup> Im Gegensatz dazu bilden sich im Falle von Cäsium  $[\text{Cs}_{11}\text{O}_3]$  Cluster aus, die durch jeweilige zweifache Flächenverknüpfung von drei  $[\text{Cs}_6\text{O}]$  Oktaeder entstehen. Weitere Möglichkeiten, wie die Oktaeder verknüpft werden können, sind zu Strängen (z.B.  $\text{Cs}_3\text{O}$ ) oder Schichten (z.B.  $\text{Cs}_2\text{O}$ ).<sup>[229]</sup> Die gemischten Suboxide mit Rubidium und Cäsium verhalten sich im Allgemeinen so, dass Cäsium gemeinsam mit Sauerstoff die Cluster ausbildet und Rubidium sich in die Zwischenräume einlagert.<sup>[230,231]</sup> In bestimmten Verhältnissen der beiden Alkalimetalle zueinander konnten aber auch Mischbesetzungen bei den Clustern festgestellt werden.<sup>[229]</sup> Für Suboxide der Mischungen von Kalium mit Rubidium

oder Cäsium gibt es erste Hinweise, aber noch keine klaren Charakterisierungen<sup>[231]</sup> Die Klasse der Suboxide weist bisher noch keine isolierten  $[A_6O]$  Einheiten auf, was im Gegensatz zur Verbindung  $A_{10}Tl_6O_2$  ( $A=K, Rb$ ) steht. In dieser sind neben Strängen auch isolierte  $[A_6O]$  Einheiten vorhanden.<sup>[223]</sup> Eine weitere Verbindung, die zur Klasse der Suboxidometallate gehört, enthält  $[Cs_6O]$  Oktaeder. In  $Cs_{10}MO_5$  ( $M=Al, Fe, Ga$ ) sind Stränge aus flächenverknüpften  $[Cs_{12}MO_4]$  Kuboktaeder enthalten, an die sich die  $[Cs_6O]$  Oktaeder über zwei Flächen anlagern.<sup>[232]</sup>

In nachfolgendem Kapitel wird die Verbindung  $K_{17.9}Cs_{11.1}Tl_{31}O_3$  vorgestellt, welche aus einem  $2+2=3$  Ansatz mit  $KTl$  und  $CsTl$  im 1:1 Verhältnis erhalten wurde (vgl. Kapitel 3). Die Einlagerung von Sauerstoff könnte von Atmosphärenverunreinigungen im Handschuhkasten kommen, da dieser Ansatz kurz vor einem Scheibenwechsel präpariert wurde.

### 9.1 Kristallographische Daten

Die Kristallqualität der  $2+2=3$  Temperansätze ist mangelhaft, was sich in den Gütefaktoren ( $R_1, wR_2, R_{int}$ ) widerspiegelt. Dennoch konnte ein angemessener Kristall ausgewählt werden und mittels Einkristallröntgendiffraktometrie charakterisiert werden. Die Messung ergab die Verbindung  $Cs_{11.1}K_{17.9}Tl_{31}O_3$ , welche hexagonal in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  kristallisiert. Die dazugehörigen kristallographischen Daten können in Tabelle 60 eingesehen werden.

Tabelle 60: Kristallographische Daten der Verbindung  $K_{11.39}Cs_{2.61}[K_{6.03}Cs_{2.97}O_2][K_{0.48}Cs_{5.52}O][Tl_{11}]_2[Tl_{10}]$ .

| Kristallographische Daten           |                               |  |                      |
|-------------------------------------|-------------------------------|--|----------------------|
| Summenformel                        | $Cs_{11.1}K_{17.9}Tl_{31}O_3$ | Molare Masse /(g/mol)                    | 8565.23              |
| Kristallsystem                      | hexagonal                     | Raumgruppe                               | $P6_3/mmc$           |
| Zellparameter /Å                    | $a=11.1456(2)$                | Messbereich                              | $-13 \leq h \leq 13$ |
|                                     | $b=11.1456(2)$                |  | $-14 \leq k \leq 14$ |
|                                     | $c=44.0411(11)$               |  | $-57 \leq l \leq 57$ |
| Volumen /Å <sup>3</sup>             | 4738.0(2)                     | Z  | 2                    |
| $\rho_{calc}$ /(g/cm <sup>3</sup> ) | 6.004                         | $\mu$ /(mm <sup>-1</sup> )               | 57.502               |
| F(000)                              | 6976.0                        | Kristallgröße /mm <sup>3</sup>           | 0.09x0.07x0.05       |
| Gerät                               | Synergy DW                    | Temperatur /K                            | 123                  |
| Strahlung, $\lambda$ /Å             | Mo-K $\alpha$ , 0.71073       | 2 $\Theta$ -Bereich /°                   | 4.22-55.75           |
| Reflexe alle/ unabh.                | 123002/2208                   | Absorptionskorrektur                     | Sphärisch            |
| Daten/Restr./Para.                  | 2208/0/80                     | $R_{int}$                                | 0.1298               |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]    | 0.0824, 0.1712                | $R_1, wR_2$ [alle Daten]                 | 0.0945, 0.1780       |
| GOOF                                | 1.363                         | $\Delta\rho_{max,min}$ /eÅ <sup>-3</sup> | 3.51/-3.27           |
| Vollständigkeit                     | 99.8 %                        |  |                      |

## 9.2 Strukturbeschreibung und -diskussion

Die asymmetrische Einheit der Verbindung  $\text{Cs}_{11.1}\text{K}_{17.9}\text{Tl}_{31}\text{O}_3$  enthält sieben Thallium-, zwei Sauerstoff- und acht Alkalimetallatome (ein Cäsium, drei Kalium, vier gemischt besetzte), welche sich durch Symmetrie generierte Atome zu zwei unterschiedlichen Thalliumeinheiten ( $[\text{Tl}_{11}]$ : Tl2 (Wyckoff  $12k$ ), Tl5 (Wyckoff  $6h$ ), Tl6 (Wyckoff  $4f$ );  $[\text{Tl}_{10}]$ : Tl1 (Wyckoff  $12k$ ), Tl3 (Wyckoff  $12k$ ), Tl4 (Wyckoff  $12k$ ), Tl7 (Wyckoff  $4f$ )) und zwei Alkalimetall-Sauerstoff-Cluster ergänzen (siehe Abbildung 109).

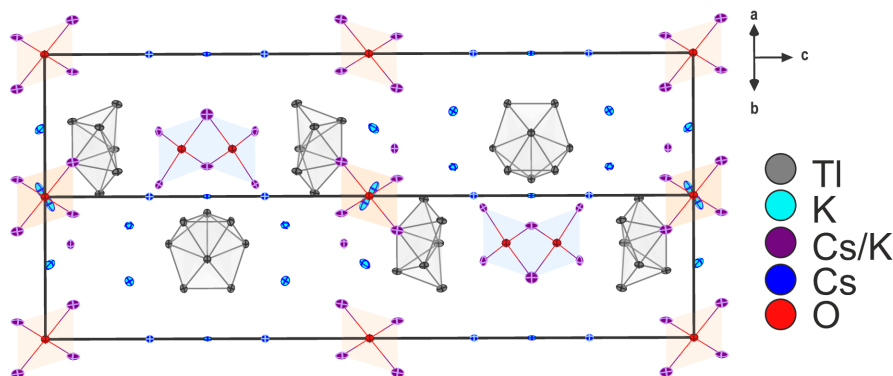


Abbildung 109: Elementarzelle von  $\text{K}_{11.39}\text{Cs}_{2.61}[\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{2.97}\text{O}_2][\text{K}_{0.48}\text{Cs}_{5.52}\text{O}][\text{Tl}_{11}]_2[\text{Tl}_{10}]$ .

Der  $[\text{Tl}_{11}]$ -Cluster ist bereits aus den Alkalimethallhaliden  $A_8\text{Tl}_{11}$  oder  $A_{15}\text{Tl}_{27}$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) bekannt und kann beschrieben werden als Doppeltetraederstern oder ein allseits überkapptes trigonales Prisma.<sup>[51,99–101,110,185]</sup> Im Folgenden wird auf letztere Beschreibung zurückgegriffen. Die  $[\text{Tl}_{11}]$  Einheit ist von insgesamt 29 Alkalimetallatomen im Abstand bis zu  $4.13 \text{ \AA}$  umgeben, dabei befinden sich sechs Alkalimetallatome  $\mu_4$ -überkappend über den konkaven Flächen zwischen den Ecken des trigonalen Prismas (Tl2) und deren Überkappungen des Clusters (Tl5, Tl6) (siehe Abbildung 110). Des Weiteren sind in der ersten Koordinationssphäre sechs  $\mu_3$ -überkappende Alkalimetallatome zu finden, die an das trigonale Prisma aus Tl2-Atomen und deren Überkappung (Tl5) koordinieren. Über den Tl2-Tl2- und Tl2-Tl6-Kanten befinden sich jeweils  $\mu_2$ -koordinierende Alkalimetallatome, die von sechs endständigen an das trigonale Prisma koordinierende Alkalimetalle ergänzt werden.

Das Aussehen des zweiten Thalliumcluster könnte als Fragment eines endohedralen Ikosaeders beschrieben werden. Werden jedoch die Clusterelektronen nach den Wade-Regeln gezählt, werden  $18e^- = 2n - 2$  ( $n=10$ ) erhalten, was einem superhypocloso Cluster entspricht. Aus diesem Grund kann das hier vorliegende  $[\text{Tl}_{10}]$ -Polyeder nicht von einem endohedralen Ikosaeder abgeleitet werden. Eine bessere Beschreibung des Clusters wäre, dass dieser eine stark verzerrte Version eines zweifach überkappten quadratischen Antiprismas darstellt. Diese Form ist von den Verbindungen  $A_8\text{Tl}_{10}M$  ( $A=\text{K}, M=\text{Zn}; A=\text{K-Cs}, M=\text{Ga}$ ) als gefüllte Version bereits bekannt.<sup>[124,125]</sup> Jedoch ist in dieser Ver-

bindung kein endohedrales Atom vorhanden, was ein möglicher Grund für die starke Verzerrung sein könnte.

In der ersten Koordinationssphäre der  $[\text{Tl}_{10}]$ -Einheit befinden sich insgesamt 27 Alkalimetallatome im Abstand bis 4.35 Å (siehe Abbildung 110, genaue Abstandstabelle im Anhang 12.7.1). Davon sind drei Alkalimetalle  $\mu_4$ -koordinierend und komplettieren den Thalliumcluster zu einem gefüllten Ikosaeder. Auf der entgegengesetzten Seite des Clusters werden alle zehn Dreiecksflächen von Alkalimetallatomen überspannt. Zusätzlich werden die sechs Tl1-Tl4-Kanten überkappt und an alle Thalliumatome außer Tl7 koordinieren weitere Alkalimetalle endständig.

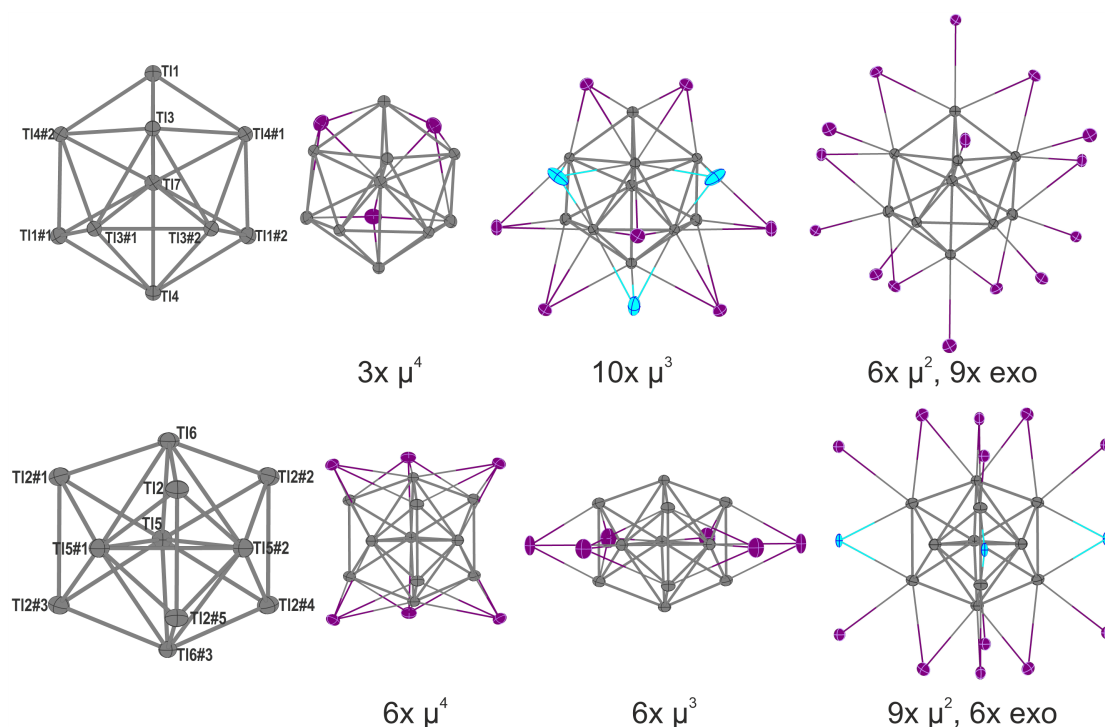


Abbildung 110: Cluster und deren Umgebungen in  $\text{K}_{11.39}\text{Cs}_{2.61}[\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{2.97}\text{O}_2][\text{K}_{0.48}\text{Cs}_{5.52}\text{O}][\text{Tl}_{11}]_2[\text{Tl}_{10}]$ . Symmetriegenerierte Atome markiert mit #1  $(-x+y, 1-x, z)$ , #2  $(1-y, 1+x-y, z)$ , #3  $(1-y, 1-x, 1/2-z)$ , #4  $(x, 1+x-y, 1/2-z)$  und #5  $(-x-y, y, 1/2-z)$ .

Die Alkalimetallatome können unterteilt werden in rein mit Kalium oder Cäsium besetzt und gemischt besetzt von Kalium und Cäsium. Deren Koordinationszahl der ersten Koordinationssphäre variiert zwischen zehn, elf, zwölf, 15 und 16 (siehe Abbildung 111). Eine weitere Einteilung kann getroffen werden, indem die Anzahl der koordinierenden Thalliumcluster in Betracht gezogen wird.

Die Alkalimetallpositionen Cs2/K4 (Wyckoff 12*k*) und Cs3/K5 (Wyckoff 6*h*) haben

jeweils eine Koordinationszahl von 15 und zwei Thalliumeinheiten in ihrer nächsten Umgebung, an die die Alkalimetallpositionen  $\mu_3$  koordinieren. Die Position K3 liegt als 50:50 Splitposition generiert durch eine Spiegelebene vor und hat ebenfalls nur zwei Thalliumcluster in der näheren Umgebung, welche mit einer Koordinationszahl von zwölf eine ikosaedrische Form aufweist. Die drei Positionen Cs1/K1 (Wyckoff  $12k$ ), K2 (Wyckoff  $12k$ ) und K7 (Wyckoff  $2b$ ) koordinieren jeweils an drei Thalliumeinheiten. Während Cs1/K1 von sechs Alkalimetallen trigonal prismatisch umgeben ist und endständig bzw.  $\mu_3$  an  $[\text{Tl}_{10}]$  Cluster koordinieren, bilden bei den anderen beiden Positionen die  $\mu_2$ -überkappten Thalliumatome der  $[\text{Tl}_{10}]$  bzw.  $[\text{Tl}_{11}]$  ein trigonales Prisma. Bei K2 wird die Umgebung durch sieben weitere Alkalimetallatome zu einem aufgeweiterten Ikosaeder ergänzt. Die übrigen Alkalimetallatome in der ersten Koordinationssphäre von K7 bilden eine trigonale Bipyramide und vervollständigen die Umgebung zu der Form eines Doppeltetraedersterns.

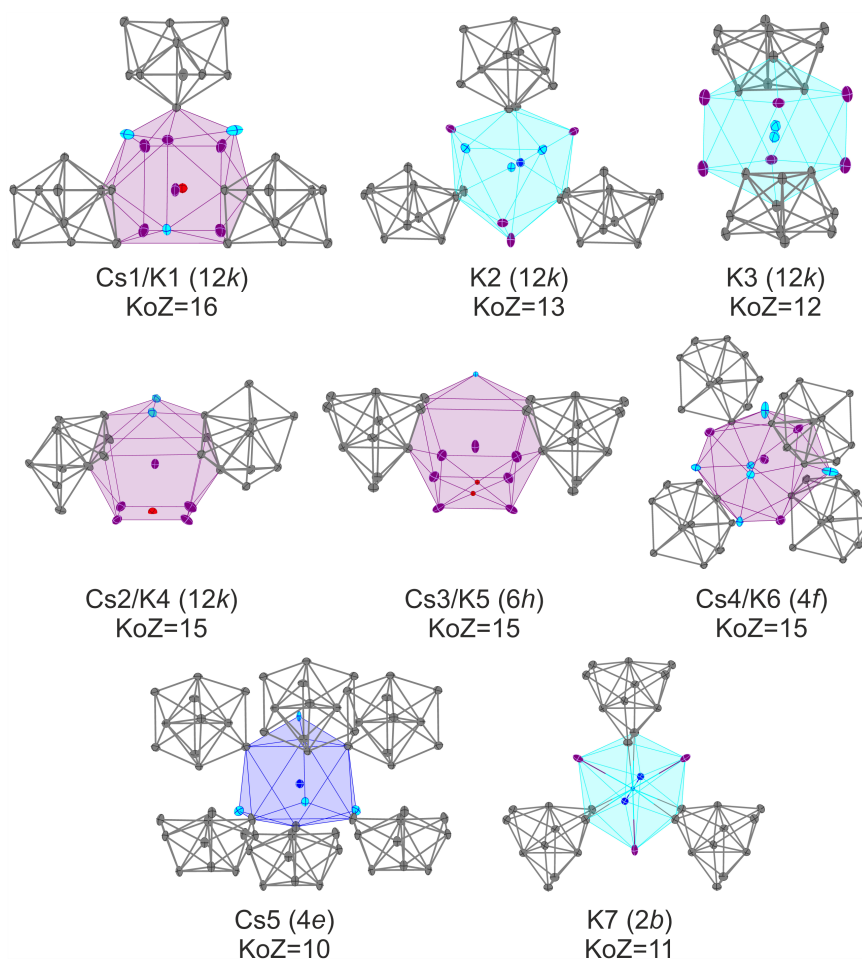


Abbildung 111: Umgebungen der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $K_{11.39}Cs_{2.61}[K_{6.03}Cs_{2.97}O_2][K_{0.48}Cs_{5.52}O][Tl_{11}]_2[Tl_{10}]$ .

Die letzten beiden Alkalimetallpositionen Cs4/K6 (Wyckoff 4f) und Cs5 (Wyckoff 4e) enthalten vier bzw. sechs Thalliumeinheiten in ihrer nächsten Umgebung. Dabei ist erstere Position annähernd tetraedrisch über drei endständige (Cs4/K6)-Tl-Kontakte und einem  $\mu_3$ -Kontakt umgeben. Die übrigen neun Alkalimetallatome dieser Koordinationssphäre bilden ein dreifach-überkapptes trigonales Antiprisma. Die sechs Thalliumcluster ( $3 \times [Tl_{10}]$ ,  $3 \times [Tl_{11}]$ ) in der Umgebung von Cs5 spannen ein trigonales Prisma auf, welches durch vier tetraedrisch angeordnete Alkalimetalle ergänzt wird.

Im Normalfall kann anhand der Koordinationszahl eine Besetzungstendenz abgeleitet werden (siehe vorherige Kapitel), da meistens die Positionen mit geringer KoZ auch von den leichteren Alkalimetallen besetzt werden und umgekehrt. Hier besitzt die Lage, die als einzige vollständig mit Cäsium besetzt ist, die mit zehnte geringste KoZ. Dies könnte Folge der besonderen Position zwischen den sechs großen Thalliumclustern sein, die

generell nur wenig Platz für weitere Alkalimetalle in der dichten Packung lassen. Des Weiteren sollte zusätzlich zur KoZ das Volumen des Koordinationspolyeders betrachtet werden, welches für Cs5 ( $V_{KoPol} = 55.3451 \text{ \AA}^3$ ) deutlich größer ist als von Cs1/K1 ( $V_{KoPol} = 43.9442 \text{ \AA}^3$ ), obwohl letztere Position annähernd vollständig mit Cäsium besetzt ist (siehe Tabelle 61).

Tabelle 61: Besetzungsfaktoren der acht kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $K_{11.39}Cs_{2.61}[K_{6.03}Cs_{2.97}O_2][K_{0.48}Cs_{5.52}O][Tl_{11}]_2[Tl_{10}]$ .

|                | Cs      | K       |                | Cs      | K       |
|----------------|---------|---------|----------------|---------|---------|
| s.o.f.(Cs1/K1) | 0.92(2) | 0.08(2) | s.o.f.(Cs3/K5) | 0.27(3) | 0.73(3) |
| s.o.f.(K2)     | 0       | 1       | s.o.f.(Cs4/K6) | 0.29(4) | 0.71(4) |
| s.o.f.(K3)     | 0       | 1       | s.o.f.(Cs5)    | 1       | 0       |
| s.o.f.(Cs2/K4) | 0.37(2) | 0.63(2) | s.o.f.(K7)     | 0       | 1       |

Ein weiteres Strukturmotiv in der Verbindung  $K_{11.39}Cs_{2.61}[K_{6.03}Cs_{2.97}O_2][K_{0.48}Cs_{5.52}O][Tl_{11}]_2[Tl_{10}]$  sind die zwei verschiedenen Alkalimetall-Sauerstoff-Cluster (siehe Abbildung 112). Beide Cluster werden durch Sauerstoffatome und gemischt besetzte Alkalimetallatome aufgespannt, was diese, neben ternären Alkalimetall-Suboxiden mit Kalium und Cäsium oder Rubidium, zum ersten Beispiel ihrer Art macht.

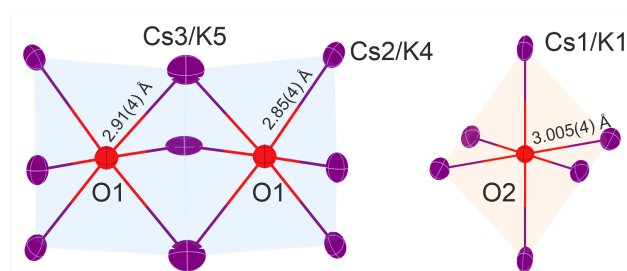


Abbildung 112: Umgebungen der Sauerstoffatome in  $K_{11.39}Cs_{2.61}[K_{6.03}Cs_{2.97}O_2][K_{0.48}Cs_{5.52}O][Tl_{11}]_2[Tl_{10}]$ .

Das  $[K_{0.48}Cs_{5.52}O]$  Oktaeder ist aus der Alkalimetallposition Cs1/K1 und O2 (Wyck-off  $2a$ ) aufgebaut. Durch die vorliegende hohe Symmetrie stellt dies ein ideales Oktaeder mit gleichlangen Cs1/K1-O2-Abständen dar. Diese sind gut vergleichbar mit den Abständen in  $Cs_4O$  und  $Rb_{10}Tl_6O_2$  (siehe Tabelle 62).

Der Cluster  $[K_{6.03}Cs_{2.97}O_2]$  ähnelt in seinem Aussehen  $Rb_9O_2$ . Er ist aufgebaut aus den zwei Alkalimetallpositionen Cs2/K4 und Cs3/K5, sowie Sauerstoff O1. Durch das Vorhandensein zweier Alkalimetallpositionen werden auch zwei leicht unterschiedliche Abstände zum Sauerstoff erhalten, welche sehr gut zu den Abständen, der literaturbe-

kannten Verbindungen passen (siehe Tabelle 62).

Tabelle 62: Abstandstabelle ausgewählter Alkalimetall-Sauerstoff-Abstände.

| Verbindung                                    | $d(A-O)/\text{Å}$  | $A_6O$ Verknüpfung  |
|---|--------------------|---------------------|
| $K_{17.9}Cs_{11.1}Tl_{31}O_3$                 | 2.85(4)-3.005(4)   | $A_6O$ , $A_9O_2$   |
| $Cs_2O$ <sup>[232]</sup>                      | 2.9194             | Schichten           |
| $Cs_3O$ <sup>[227]</sup>                      | 2.8901             | Stränge             |
| $Cs_4O$ <sup>[233]</sup>                      | 2.6704-3.0469      | $Cs_{11}O_3$        |
| $Cs_{18}Tl_8O_6$ <sup>[224]</sup>             | 2.8621-2.9394      | 3D-Netzwerk         |
| $Cs_4Tl_2O$ <sup>[222]</sup>                  | 2.7743-2.8782      | $Cs_{12}O_3$        |
| $Rb_9O_2$ <sup>[228]</sup>                    | 2.6414-2.8533      | $Rb_9O_2$           |
| $Rb_{10}Tl_6O_2$ <sup>[223]</sup>             | 2.6323-3.0279      | $Rb_6O$ , Schichten |
| $K_{10}Tl_6O_2$ <sup>[223]</sup>              | 2.5166-2.9507      | $K_6O$ , Schichten  |
| $Cs_{10}AlO_5$ ( <i>oP</i> ) <sup>[232]</sup> | 2.602(11)-3.144(8) | $Cs_6O$             |

### 9.3 Nachpräparation und Ausblick

Aufgrund der unklaren Entstehung der Verbindung wurde versucht diese gezielt herzustellen. Es könnten an einer Probe mit  $Cs_{11.1}K_{17.9}Tl_{31}O_3$  als Hauptbestandteil ebenfalls weitere Methoden zur Charakterisierung, wie REM/EDX, Pulverdiffraktometrie und EPR angewandt werden.

Bisher wurden zwei unterschiedliche Ansätze zur absichtlichen Präparation von  $K_{17.9}Cs_{11.1}Tl_{31}O_3$  unternommen.

Für den ersten wurden folgende binäre Verbindungen  $Cs_2O$  (6 Äq., 0.0493 g, 0.1749 mmol),  $Cs_8Tl_{11}$  (1 Äq., 0.0965 g, 0.0291 mmol),  $CsTl$  (2.56 Äq., 0.0252 g, 0.0747 mmol),  $K_8Tl_{11}$  (4.33 Äq., 0.3233 g, 0.1262 mmol) und  $KTl$  (0.77 Äq., 0.0055 g, 0.0226 mmol) in einem Mörser vermischt und bei 523 K für 14 Tage getempert. Das Ergebnis der Analyse durch Pulverdiffraktometrie kann im Nachfolgenden eingesehen werden.

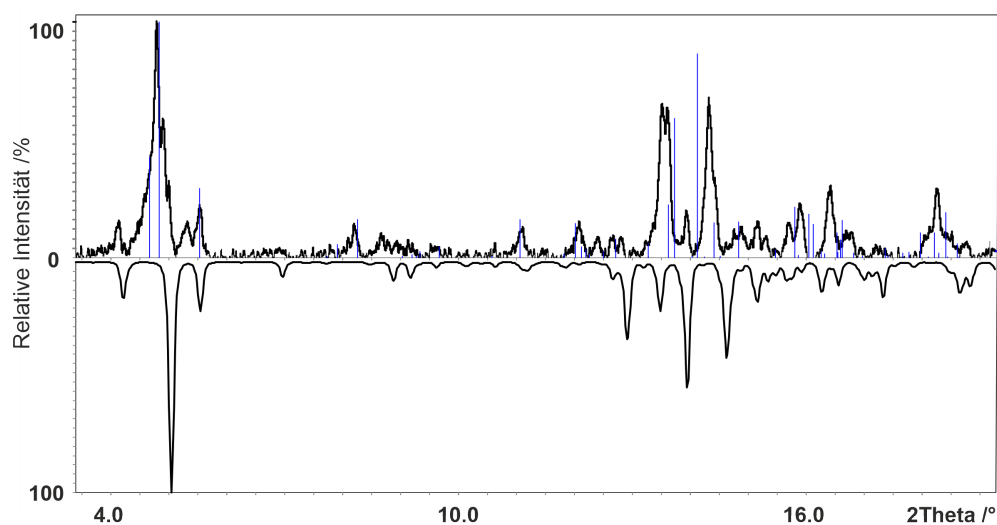


Abbildung 113: Pulver der Nachpräparation von  $\text{K}_{11.39}\text{Cs}_{2.61}[\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{2.97}\text{O}_2][\text{K}_{0.48}\text{Cs}_{5.52}\text{O}[\text{Tl}_{11}]_2[\text{Tl}_{10}]]$  aus binären Festkörpern. Nach oben aufgetragen das gemessene Diffraktogramm (schwarz) und die Reflexe von  $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}^{[99,100,110]}$  (blau) als Mittelung einer gemischten 8:11 Phase mit Kalium und Cäsium. Nach unten aufgetragen das generierte Diffraktogramm der gewünschten Verbindung. x-Achse:  $2\Theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %.

Es können Reflexe einer gemischten  $\text{Cs}_{8-x}\text{K}_x\text{Tl}_{11}$  Phase zugeordnet werden. Dies wurde beim Screening mehrerer Kristalle am Einkristall-Röntgendiffraktometer ebenfalls bestätigt. Die übrigen Reflexe können keiner bekannten Alkalimetallthallid oder auch keiner  $A_x\text{Tl}_y\text{O}_z$  Phase zugeordnet werden. Spätere Versuche einen geeigneten Kristall, der nicht der 8:11 Phase zugeordnet werden kann, während eines Screenings zu finden, soll Aufschluss über die Summenformel und die Baueinheiten geben.

Der zweite Ansatz wurden aus den Elementen Cäsium (0.0706 g, 0.5312 mmol), Kalium (0.0697 g, 1.7827 mmol) und Thallium (0.6376 g, 3.2665 mmol), sowie auch  $\text{Cs}_2\text{O}$  (0.0851 g, 0.3020 mmol) wie in Kapitel 2.1.2 hergestellt. Die so präparierte Tantalam-pulle wurde auf 773 K aufgeheizt, zwei Tage bei dieser Temperatur gehalten und anschließend in einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgeschreckt. Das Ergebnis der Untersuchung des Schmelzkuchens mittels Pulverdiffraktometrie kann im Nachfolgenden eingesehen werden.

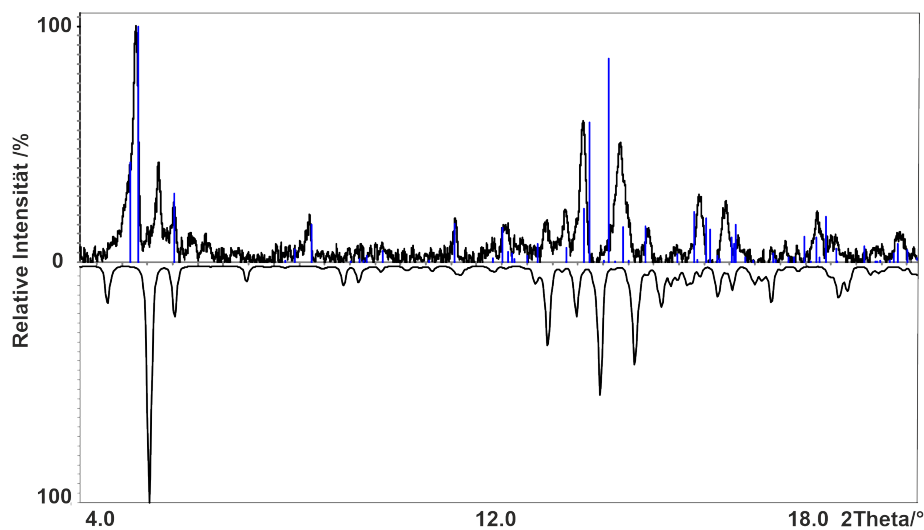


Abbildung 114: Pulver der Nachpräparation von  $\text{K}_{11.39}\text{Cs}_{2.61}[\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{2.97}\text{O}_2][\text{K}_{0.48}\text{Cs}_{5.52}\text{O}][\text{Tl}_{11}]_2[\text{Tl}_{10}]$  aus den Elementen. Nach oben aufgetragen das gemessene Diffraktogramm (schwarz) und die Reflexe von  $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}$  (blau)<sup>[99,100,110]</sup> als Mittelung einer gemischten 8:11 Phase mit Kalium und Cäsium. Nach unten aufgetragen das generierte Diffraktogramm der gewünschten Verbindung. x-Achse:  $2\Theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %.

Beide Versuche waren bislang erfolglos. Jedoch zeigte die Nachpräparation aus den binären Phasen zusätzlich zu der  $\text{Cs}_{8-x}\text{K}_x\text{Tl}_{11}$  Phase vielversprechende nicht zuordenbare Reflexe, die bereits ähnlich zu der gewünschten Verbindung angeordnet sind. Deshalb könnte dieser Ansatz favorisiert weiterverfolgt werden. Das Pressen einer Tablette der gemischten Phasen und ein passendes Temperaturprogramm könnten zum gewünschten Ergebnis führen. Des Weiteren könnten noch weiter neue Verbindungen mit Sauerstoff auf dem Weg dorthin gefunden werden.

## 10 Alkalimetallthallide und Übergangsmetalle

Die Arbeitsgruppe um *J. D. Corbett* lieferte zwischen den frühen 90er Jahre bis in die 2010er Jahre einen enormen Beitrag zur Chemie der Alkalimetallthallide.<sup>[48]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch andere Elemente, wie zum Beispiel die leichteren Trielide Indium und Gallium in Kombination mit Alkalimetallen betrachtet. Hierbei konnten ebenfalls Verbindungen mit isolierten Triel-Clustereinheiten erhalten werden.<sup>[129]</sup> Besonders prominent sind hier die  $A_8 Tr_{11}$  ( $A=K-Cs$ ;  $Tr=Ga, In, Tl$ ).<sup>[99,100,110,234]</sup> Diese Phase hat die Besonderheit eines nicht gebundenen Elektrons, welches durch die Beimischung von Halogenen partiell lokalisiert werden kann.<sup>[123,235,236]</sup>

Mischt man anstelle der Halogenen Übergangsmetallen zu den Alkalimetall-Triel-Ansätzen, können weitere Verbindungen und auch teilweise neue Clusterarten erhalten werden, die das Übergangsmetall als endohedrales Atom enthalten.

Ein Beispiel hierfür ist ein endohedraler Trielcluster mit zehn Ecken, welcher in zwei verschiedenen Formen vorkommt. Zum einen kann  $[MTr_{10}]$  als zweifach-überkapptes quadratisches Antiprisma für die Kombinationen  $Tr=Tl, M=Zn, Ga$  und  $Tr=In, M=Zn$  vorliegen.<sup>[124-126]</sup> Auch für die Gruppe 14 Elemente Zinn und Blei ist dieser Clustertyp mit endohedralem Nickel, Palladium, Platin oder Eisen aber auch ohne Füllung zu finden.<sup>[237-240]</sup> Zum anderen ist auch eine sphenocorona Form (Johnson  $J_{86}$  Körper) möglich, welche als dreifach überkappte Nortricyclan Struktur oder als vierfach überkapptes trigonales Prisma beschrieben werden kann. Dieser Clustertyp ist in den Verbindungen  $K_{10}In_{10}M$  ( $M=Ni, Pd, Pt$ ) und  $Na_{10}Ga_{10}Ni$  enthalten.<sup>[127,128]</sup> Für Thallium sind die Phasen  $K_{10}Tl_{10}M$  ( $M=Ni, Pd, Pt$ ) mehrmals erwähnt worden, aber es sind keine kristallographischen Daten oder eine Publikation hierzu bekannt.<sup>[129,130]</sup> Mit dem Tetrel Germanium und Eisen oder Cobalt ist noch ein gefülltes pentagonales Prisma als zehn-atomiger Cluster realisierbar.<sup>[241,242]</sup> Die Übergangsmetalle können aber nicht nur als endohedrales Atom in Verbindungen vorkommen, sondern auch Teil des Clustergerüsts sein. Hierfür gibt es drei Beispiele, bei denen der  $[Tl_{11}]^{7-}$  bzw.  $[In_{11}]^{7-}$  Cluster partiell mit Quecksilber ( $[In_{10}Hg]$ ), Cadmium ( $[Tl_8Cd_3]$ ) oder Gold ( $[Tl_9Au_2]$ ) substituiert wurde.<sup>[130,131]</sup> Gold ist dabei sehr spannend, da es als endohedrales Atom, als Clusterecke oder auch als isoliertes Auridion vorkommen kann, wie z.B. in  $K_{18}Tl_{20}Au_3$  und  $Na_{12}K_{38}Tl_{48}Au_2$ . Im Alkalimetall-Thallium-Gold-System sind noch weitere Verbindungen bekannt. Während in  $Na_4TlAu$  voneinander getrennte Goldketten und  $[Tl_2]$ -Hanteln vorliegen, enthalten  $K_3Au_5Tr$  ( $Tr=In, Tl$ ) und  $Rb_2Au_3Tl$   $Tr$ -Zickzack-Ketten, die in der Kaliumverbindung verzerrte Schichten und im Fall von Rubidium Ketten aus eckenverknüpften Gold-Tetraeder miteinander verbinden.<sup>[243,244]</sup> In nachfolgendem Kapitel werden zwei Phasen aus dem System Alkalimetall-Thallium-Gold vorgestellt, die bei Versuchen einer gezielten Präparation einer Verbindung mit dem  $[M@Tl_{10}]$  Cluster ( $M=Au$ ) entstanden. Auch wurden Ansätze mit  $M=Cu$  oder  $Ni$  präpariert. Die Ergebnisse dazu werden ebenfalls vorgestellt.

### 10.1 Probenpräparation

Es wurden verschiedene (gemischte) Alkalimetallthallide mit Kupfer, Nickel oder Gold präpariert. Dazu wurden die Elemente wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben in Tantalampullen vorgelegt und verschlossen. Die Ansätze können in den Tabellen 63 und 65 eingesehen werden.

Tabelle 63: Einwaagen der Ansätze mit Gold.

| Nomineller Ansatz   | Element  | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|---|----------|----------|------------------|
| K <sub>9</sub> Tl <sub>10</sub> Au (TP1, Tabelle 64)                                    | Thallium | 0.7573   | 3.7054           |
|   | Kalium   | 0.1304   | 3.3352           |
|   | Gold     | 0.0730   | 0.3706           |
| K <sub>9</sub> Rb <sub>9</sub> Tl <sub>20</sub> Au <sub>2</sub> (TP1, Tabelle 64)       | Thallium | 0.8205   | 4.0146           |
|   | Kalium   | 0.7063   | 1.8066           |
|   | Rubidium | 0.1544   | 1.8065           |
|   | Gold     | 0.0791   | 0.4016           |
| K <sub>9</sub> Cs <sub>9</sub> Tl <sub>20</sub> Au <sub>2</sub> (TP1, Tabelle 64)       | Thallium | 0.6917   | 3.3844           |
|   | Kalium   | 0.0595   | 1.5218           |
|   | Cäsium   | 0.2024   | 1.5229           |
|   | Gold     | 0.0667   | 0.3386           |
| K <sub>18</sub> Tl <sub>20</sub> Au <sub>3</sub> (TP2, Tabelle 64)                      | Thallium | 0.6265   | 3.0654           |
|   | Kalium   | 0.1079   | 2.7597           |
|   | Gold     | 0.0910   | 0.4620           |
| Na <sub>3</sub> Rb <sub>6</sub> Tl <sub>10</sub> Au (TP2, Tabelle 64)                   | Thallium | 0.6891   | 3.3717           |
|   | Natrium  | 0.0233   | 1.0135           |
|   | Rubidium | 0.1729   | 2.0230           |
|   | Gold     | 0.0664   | 0.3371           |
| Na <sub>3</sub> Cs <sub>6</sub> Tl <sub>10</sub> Au (TP2, Tabelle 64)                   | Thallium | 0.6715   | 3.2855           |
|   | Natrium  | 0.0227   | 0.9874           |
|   | Cäsium   | 0.2620   | 1.9713           |
|   | Gold     | 0.0647   | 0.3285           |
| K <sub>9</sub> Cs <sub>7</sub> Tl <sub>14</sub> Au <sub>2</sub> (TP1, Tabelle 64)       | Thallium | 0.6804   | 3.3291           |
|   | Kalium   | 0.0837   | 2.1408           |
|   | Cäsium   | 0.2212   | 1.6643           |
|   | Gold     | 0.0937   | 0.4757           |
| K <sub>9.13</sub> Cs <sub>6.87</sub> Tl <sub>14</sub> Au <sub>2</sub> (TP2, Tabelle 64) | Thallium | 0.6768   | 3.3115           |
|   | Kalium   | 0.0844   | 2.1587           |
|   | Cäsium   | 0.2161   | 1.6260           |
|   | Gold     | 0.0932   | 0.4732           |

Tabelle 64: Temperaturprogramme für die Darstellung der Alkalimetallothallide mit den Übergangsmetallen Nickel, Kupfer und Gold.

| Temperaturprogramm 1 |         |       |      |       |                              |    |
|----------------------|---------|-------|------|-------|------------------------------|----|
|                      | 100 K/h |       | 48 h |       | 5 K/h                        |    |
| RT                   | →       | 773 K | →    | 773 K | →                            | RT |
| Temperaturprogramm 2 |         |       |      |       |                              |    |
|                      | 100 K/h |       | 92 h |       | abschrecken H <sub>2</sub> O |    |
| RT                   | →       | 773 K | →    | 773 K | →                            | RT |

Tabelle 65: Einwaagen der Ansätze mit Nickel und Kupfer.

| Nomineller Ansatz  | Element  | Masse /g | Stoffmenge /mmol |
|--|----------|----------|------------------|
| Rb <sub>10</sub> Tl <sub>10</sub> Ni (TP1, Tabelle 64)               | Thallium | 0.7674   | 3.7548           |
|  | Rubidium | 0.3209   | 3.7546           |
|  | Nickel   | 0.0220   | 0.3748           |
| K <sub>5</sub> Rb <sub>5</sub> Tl <sub>10</sub> Ni (TP2, Tabelle 64) | Thallium | 0.6229   | 3.0478           |
|  | Kalium   | 0.0596   | 1.5244           |
|  | Rubidium | 0.1307   | 1.5292           |
|  | Nickel   | 0.0179   | 0.3050           |
| K <sub>5</sub> Cs <sub>5</sub> Tl <sub>10</sub> Ni (TP2, Tabelle 64) | Thallium | 0.7502   | 3.6706           |
|  | Kalium   | 0.0718   | 1.8364           |
|  | Cäsium   | 0.2481   | 1.8667           |
|  | Nickel   | 0.0215   | 0.3663           |
| K <sub>10</sub> Tl <sub>10</sub> Cu (TP2, Tabelle 64)                | Thallium | 0.6118   | 2.9934           |
|  | Kalium   | 0.1170   | 2.9925           |
|  | Kupfer   | 0.0190   | 0.2990           |
| K <sub>5</sub> Rb <sub>5</sub> Tl <sub>10</sub> Cu (TP2, Tabelle 64) | Thallium | 0.6082   | 2.9758           |
|  | Kalium   | 0.0582   | 1.4886           |
|  | Rubidium | 0.1271   | 1.4871           |
|  | Kupfer   | 0.0189   | 0.2974           |
| K <sub>5</sub> Cs <sub>5</sub> Tl <sub>10</sub> Cu (TP2, Tabelle 64) | Thallium | 0.7075   | 3.4617           |
|  | Kalium   | 0.0677   | 1.7315           |
|  | Cäsium   | 0.2300   | 1.7306           |
|  | Kupfer   | 0.0220   | 0.3462           |

Die Wahl eines passenden Temperaturprogramms für die ternären bzw. quaternären Systeme gestaltet sich nicht einfach, da sogar für manche binäre Übergangsmetall-Thallium bzw. Übergangsmetall-Alkalimetall-Systeme keine Phasendiagramme vorhan-

den sind.

## 10.2 Kupfer und Nickel

Für die Kupfer- bzw. Nickel-Alkalimetall-Thallium-Systeme konnten bisher keine Verbindungen mit diesen Elementen erhalten werden. Stattdessen kristallisierten als Hauptprodukte  $K_{1-x}Rb_xTl$ ,  $Cs_{3.45}K_{3.55}Tl_7$ , und  $A_8Tl_{11}$  ( $A=K, Rb, Cs$ ). Exemplarisch sind die Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung  $Rb_{10}Tl_{10}Ni$ ,  $K_5Rb_5Tl_{10}Cu$  und  $K_5Cs_5Tl_{10}Cu$  in Abbildung 115 dargestellt.

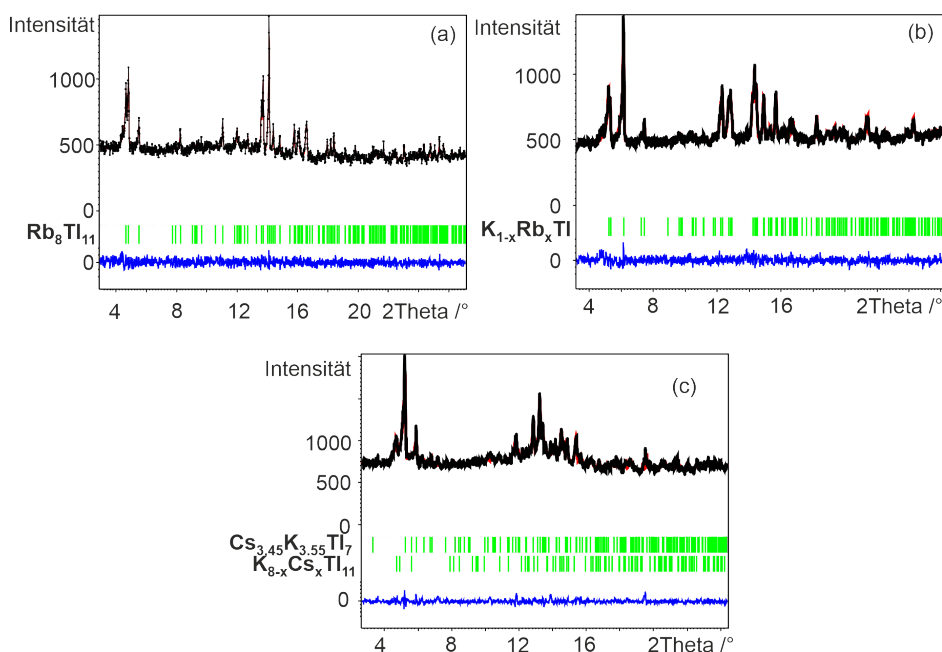


Abbildung 115: Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $Rb_{10}Tl_{10}Ni$  (a),  $K_5Rb_5Tl_{10}Cu$  (b) und  $K_5Cs_5Tl_{10}Cu$  (c). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentieren die Differenzkurve. (a)  $GOF=0.82$ ,  $R_p=2.77$ ,  $R_{wp}=3.56$ , (b)  $GOF=0.82$ ,  $R_p=2.57$ ,  $R_{wp}=3.31$ , (c)  $GOF=0.94$ ,  $R_p=2.35$ ,  $R_{wp}=3.17$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

## 10.3 Die Verbindung $Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$

### 10.3.1 Kristallographische Daten

Die röntgenographische Untersuchung des Ansatzes mit der nominellen Zusammensetzung  $Cs_9K_9Tl_{20}Au_2$  zeigte mehrere Kristalle mit der Zusammensetzung

$Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$ . Diese Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$ . Die kristallographischen Daten können in Tabelle 66 eingesehen.

Tabelle 66: Kristallographische Daten von  $Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$ .

| Kristallographische Daten            |   |   |  |
|--------------------------------------|---|---|--|
| Summenformel                         | $Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$                      | Molare Masse / (g/mol)                    | 4524.95  |
| Kristallsystem                       | orthorhombisch                                      | Raumgruppe                                | $Pnma$   |
| Zellparameter / Å                    | $a=39.6898(12)$<br>$b=12.0407(4)$<br>$c=10.9334(3)$ | Messbereich                               | $-55 \leq h \leq 55$<br>$-16 \leq k \leq 16$<br>$-15 \leq l \leq 15$ |
| Volumen / Å <sup>3</sup>             | 5225.0(3)   | Z   | 4  |
| $\rho_{calc}$ / (g/cm <sup>3</sup> ) | 5.752   | $\mu$ / (mm <sup>-1</sup> )               | 54.022   |
| F(000)                               | 7373.0  | Kristallgröße / mm <sup>3</sup>           | 0.05x0.037x0.034   |
| Gerät                                | Synergy DW  | Temperatur / K                            | 123  |
| Strahlung, $\lambda$ / Å             | Mo-K $\alpha$ , 0.71073                             | 2 $\theta$ -Bereich / °                   | 4.254-59.148   |
| Reflexe alle/ unabh.                 | 50338/7650  | Absorptionskorrektur                      | Gauss  |
| Daten/Restr./Para.                   | 7650/0/174  | $R_{int}$                                 | 0.0544   |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]     | 0.0477, 0.0915                                      | $R_1, wR_2$ [alle Daten]                  | 0.0556, 0.0935   |
| GOOF                                 | 1.371   | $\Delta\rho_{max,min}$ / eÅ <sup>-3</sup> | 3.49/-3.42   |
| Vollständigkeit                      | 99.6 %  |   |  |

Die Analyse des Schmelzkuchens mittels PXRD zeigte neben der Verbindung  $Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$  auch  $K_{14.11}Cs_{3.89}Tl_{20}Au_{2.66}$  und  $Cs_{8-x}K_xTl_{11}$  (siehe Abbildung 116).

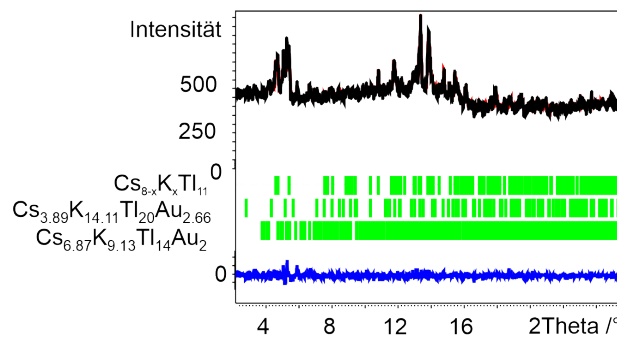


Abbildung 116: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) des nominellen Ansatzes  $Cs_9K_9Tl_{18}Au_2$ . Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentieren die Differenzkurve.  $GOF=0.73$ ,  $R_p=2.25$ ,  $R_{wp}=3.44$ . x-Achse:  $2\theta$  in °, y-Achse: absolute Intensität.

### 10.3.2 Strukturbeschreibung und -diskussion

Die asymmetrische Einheit der Verbindung  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$  enthält zwölf Thallium-, elf Alkalimetallatome und ein Goldatom (siehe Abbildung 117). Dabei bilden die Thalliumatome zwei kristallographisch unterschiedliche pentagonale Bipyramiden aus. Diese sind vergleichbar mit denen aus  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ ,  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$  (Kapitel 3),  $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{25.25}$  und  $\text{K}_{10}\text{Tl}_7$  (siehe Anhang).<sup>[53,103,107]</sup>

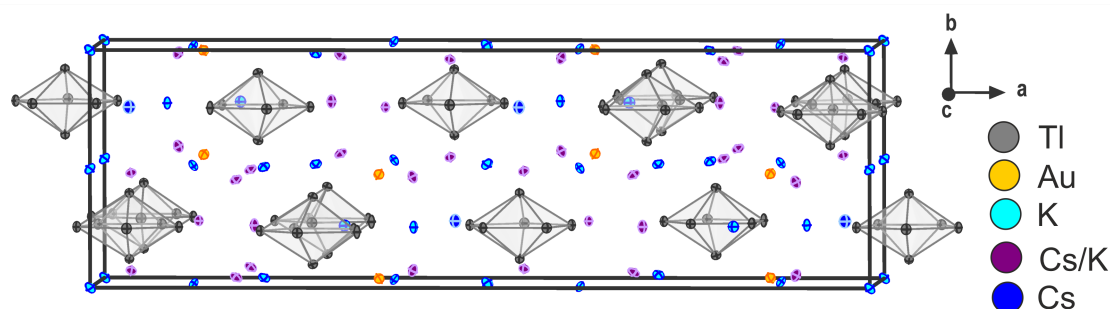


Abbildung 117: Elementarzelle von  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ .

Die  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  Thalliumeinheiten ordnen sich in verzerrten hexagonalen Schichten an, die eine ABAB-Stapelfolge entlang der kristallographischen  $b$ -Achse ergibt, was einer verzerrten hexagonal dichtesten Kugelpackung entspricht (vgl. Abbildung 118).

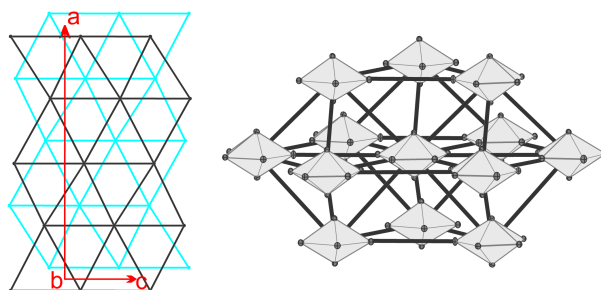


Abbildung 118: Hexagonale Schichten der  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  Cluster in  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ , die eine AB Stapelfolge entlang der kristallographischen  $b$ -Achse ergeben, zusätzlich das Koordinationspolyeder des  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  Clusters.

Die  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  Cluster sind von 24 bzw. 21 Alkalimetallatome umgeben (vgl. Abbildung 119). Dabei sind in beiden Fällen die dreieckigen Flächen zwischen den äquatorialen und apikalen Thalliumatomen von jeweils einem Alkalimetall  $\mu_3$  überspannt.

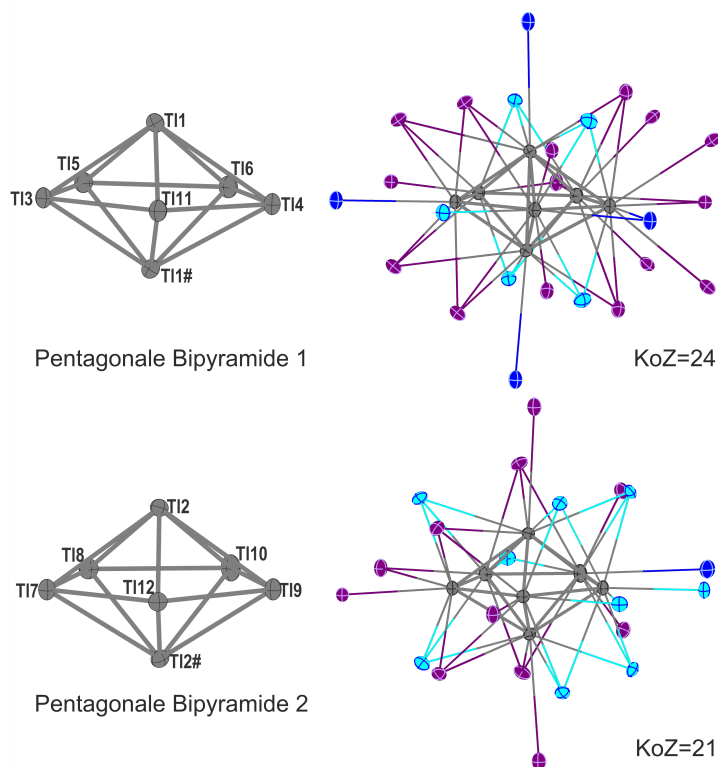


Abbildung 119: Die zwei kristallographisch unterschiedlichen  $[Tl_7]^{7-}$  Cluster und deren erste Koordinationssphären in  $Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$ . Die Atome gekennzeichnet mit # sind mittels der Symmetrieoperation  $(x, 1/2-y, z)$  generiert.

Im Falle der pentagonalen Bipyramide 1, welche aus den Thalliumatomen Tl1 (Wyckoff  $8d$ ), Tl3 (Wyckoff  $4c$ ), Tl4 (Wyckoff  $4c$ ), Tl5 (Wyckoff  $4c$ ), Tl6 (Wyckoff  $4c$ ) und Tl11 (Wyckoff  $4c$ ) besteht, sind die äquatorialen Kanten Tl3-Tl11, Tl11-Tl4 und Tl4-Tl6 jeweils von einem Alkalimetall  $\mu_2$  koordiniert. Außerdem sind die übrigen elf Alkalimetalle endständig an die Thalliumatome koordiniert, dabei sind an Tl11 und Tl4 jeweils zwei und an Tl6 drei Alkalimetalle.

Im Falle der pentagonalen Bipyramide 2 sind die äquatorialen Kanten Tl8-Tl10 und Tl9-Tl12  $\mu_2$  überkappt und acht Alkalimetalle koordinieren an die Thalliumecken, wobei an Tl8 kein Alkalimetall koordiniert und an Tl10 drei Stück.

Die elf kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen können unterteilt werden in fünf Kaliumpositionen, eine Cäsiumposition und fünf von Kalium und Cäsium gemischt besetzte Positionen. Des Weiteren lassen sich die Alkalimetalle an Hand der Koordinationszahl ihrer ersten Koordinationssphäre und der Anzahl der umgebenden Thalliumcluster untergliedern (vgl. Abbildung 120). Die Alkalimetallpositionen K4, K5 und K8-K10 haben Koordinationszahlen 12-15 und sind von jeweils zwei  $[Tl_7]^{7-}$  Clus-

tern koordiniert. Die weiteren Alkalimetallatome ergänzen die Koordinationssphäre zu sphärischen Umgebungen, die teilweise von einem Ikosaeder abgeleitet werden können. Die nächsthöheren Koordinationszahlen 15 und 16 gehören zu den gemischt besetzten Alkalimetallpositionen. In den Umgebungen der Positionen Cs1/K1 (Wyckoff  $8d$ ), Cs2/K2 (Wyckoff  $8d$ ), Cs3/K3 (Wyckoff  $8d$ ) und Cs4/K6 (Wyckoff  $4c$ ) befinden sich jeweils drei Thalliumeinheiten und an die Position Cs5/K7 (Wyckoff  $4c$ ) koordinieren fünf Cluster. Dabei sind die Thalliumeinheiten trigonal bipyramidal um Cs5/K7 angeordnet. Eine ähnliche Umgebung findet sich auch bei Position Cs6 wieder. Hierbei ist nur die Anzahl der Alkalimetallatome um zwei höher, sodass die Sphäre aufgeweitet wird und so eine vollständige Besetzung durch Cäsium ermöglicht. Wie auch schon in den bisher vorgestellten Verbindung mit gemischt-besetzten Alkalimetallpositionen lässt sich der Trend fortführen, je höher die Koordinationszahl desto höher der Anteil des schwereren Alkalimetalls. Die Besetzungsfaktoren der einzelnen Alkalimetallpositionen sind in Tabelle 120 aufgeführt.

Tabelle 67: Besetzungsfaktoren der elf kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $K_{6.87}Cs_{9.13}Tl_{14}Au_2$ .

|               | Cs        | K         |               | Cs       | K        |
|---------------|-----------|-----------|---------------|----------|----------|
| s.o.f(Cs1/K1) | 0.905(7)  | 0.095(7)  | s.o.f(Cs2/K2) | 0.536(7) | 0.454(7) |
| s.o.f(Cs3/K3) | 0.724(7)  | 0.276(7)  | s.o.f(K4)     | 0        | 1        |
| s.o.f(K5)     | 0         | 1         | s.o.f(Cs4/K6) | 0.584(9) | 0.416(9) |
| s.o.f(Cs5/K7) | 0.956(10) | 0.044(10) | s.o.f(Cs6)    | 1        | 0        |
| s.o.f(K8)     | 0         | 1         | s.o.f(K9)     | 0        | 1        |
| s.o.f(K10)    | 0         | 1         |               |          |          |

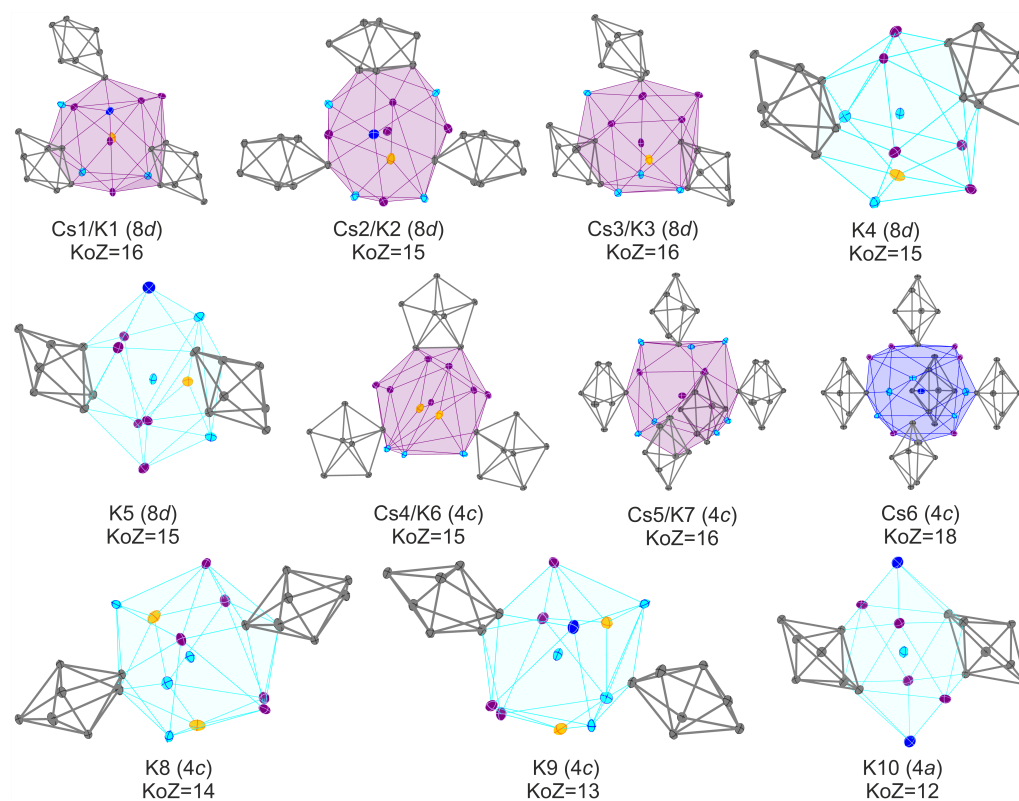


Abbildung 120: Koordinationssphären der kristallographisch unterschiedlichen Alkali-metallpositionen in  $Cs_{6,87}K_{9,13}Tl_{14}Au_2$ .

Somit verbleibt noch eine Atomposition (Wyckoff  $8d$ ), die von vier gemischt-besetzten Alkalimetallatomen und vier Kaliumatomen in einem quadratischen Antiprisma umgeben ist (vgl. Abbildung 121). Die Abstände belaufen sich auf  $d(K\text{-Atom})=3.270(3) - 3.664(3) \text{ \AA}$  und  $d(Cs/K\text{-Atom})=3.4424(8) - 3.9613(14) \text{ \AA}$ . Zwei dieser *Atomumgebungen* verknüpfen sich über die K8-K9-Kante zu einer Art Dimer, welche sich wiederum über eine Cs4/K6-Eckenverknüpfung zu einem Strang entlang der kristallographischen  $b$ -Achse erweitern. Dieses Strukturmotiv ist bisher nicht aus der Literatur bekannt.

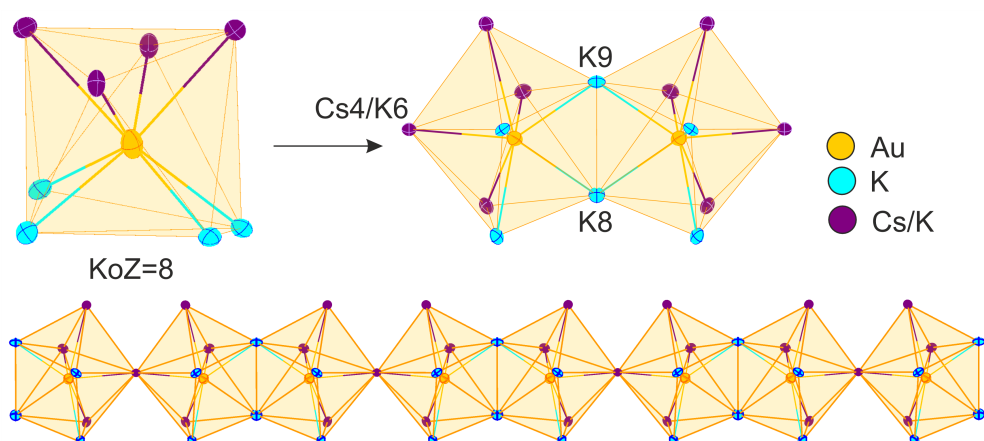


Abbildung 121: Koordinationssphäre des  $[\text{Au}]^-$ -Ions in  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$  und dessen Verknüpfung zu Dimeren und wiederum zu Strängen.

Die Elektronendichte, sowie auch die Alkalimetall-*Atom* Abstände sprechen für Thallium oder Gold, wenn nur die zur Probenpräparation verwendeten Elemente in Betracht gezogen werden. Da diese beiden Elemente durch die Methode der Röntgenbeugung sehr schlecht bis gar nicht unterscheidbar sind, müssen die ersten Koordinationssphären betrachtet werden. Im Falle der Cluster-bildenden Thalliumatome Tl1-Tl12 erhält man eine verzerrte ikosaedrische ( $\text{KoZ}=12$ ) bzw. zweifach überkappte quadratisch antiprismatische Umgebung ( $\text{KoZ}=10$ ) (vgl. Anhang). Dies lässt vermuten, dass es sich nicht um ein isoliertes Thalliumatom handelt.

Vergleicht man nun die Koordinationssphäre aus Abbildung 121 mit den einfachsten Alkalimetall-Auriden, findet man eine würfelförmige Umgebung mit Abständen von  $d(\text{Cs-Au})=3.69 \text{ \AA}$  in  $\text{CsAu}$ .<sup>[245,246]</sup> In  $\text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$  ist das Goldatom trigonal prismatisch von sechs Cäsiumatomen ( $d(\text{Cs-Au})=3.59(2)-3.717(8) \text{ \AA}$ ) und zusätzlich noch zwei weiteren Goldatomen umgeben.<sup>[247,248]</sup> Im Falle der Kalium-Auride  $\text{K}_x\text{Au}_y$  sind hauptsächlich Schichten oder dreidimensionale Netzwerke aus Gold und Kalium in den Lücken (z.B.  $\text{KAu}_2$ <sup>[249]</sup> und  $\text{K}_2\text{Au}_3$ <sup>[250]</sup>) bekannt, da bisher die Struktur von  $\text{KAu}$  noch nicht aufgeklärt wurde. Dadurch erhöht sich die Koordinationszahl auf insgesamt zehn bzw. zwölf mit Abständen von  $d(\text{K-Au})=3.301(2)-3.890(6) \text{ \AA}$ .<sup>[249,250]</sup>

In den Alkalimetallthalliden mit Gold aus dem Arbeitskreis um *Corbett* ( $\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Tl}_{48}\text{Au}_2$ ,<sup>[132]</sup>  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$ <sup>[130]</sup>) sind von neun bzw. zehn Atomen umgeben, die sich in einem drei- bzw. vierfach-überkappten trigonalen Prisma anordnen.

Durch die kleinere  $\text{KoZ}$  von Goldatomen bzw.  $[\text{Au}]^-$ -Ionen und der zur vorliegenden Umgebung sehr ähnlichen Alkalimetall-Gold-Abständen wäre es angemessen die letzte Atomposition mit Gold zu beschreiben ( $\text{Atom} \hat{=} \text{Au}$ ). Des Weiteren kann nun die Summenformel umgeschrieben werden, indem die Elektronenbilanz miteinbezogen wird. So kann  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$  auch als  $[\text{Cs}^+]_{6.87}[\text{K}^+]_{9.13}[\text{Tl}_7^-]_2[\text{Au}^-]_2$  formuliert werden. Daraus geht hervor, dass das Gold als Aurid vorliegt.

### 10.3.3 Bandstruktur

Für die Bandstrukturberechnungen wurde das Programm *FPLO21*<sup>[72–75]</sup> verwendet mit den Parametern wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben. Hierzu können keine gemischt-besetzten Positionen betrachtet werden, weshalb die entsprechenden Positionen aus der Kristallstruktur für die Rechnungen mit dem Element besetzt wurden, das einen s.o.f.>50% besitzt (vgl. Tabelle 67). Die Bandstruktur und die dazugehörige DOS zeigen eine kleine Bandlücke am Fermi-Niveau von 0.10139 eV (siehe Abbildung 122). Die Zustände vor  $E_F$  (<0 eV) werden von Thallium 6p und kleinen Anteilen der Alkalimetalle dominiert, während nach  $E_F$  sich das Verhältnis der beiden tauscht. Zwischen -9 und -3 eV sind lokalisierte Zustände zu finden, die zu Gold (ca. -5 eV und zw. -4 und -3 eV) und hauptsächlich den Thallium 6s Zuständen zuzuordnen sind. Letztere können weiter spezifiziert werden in die apikalen (Tl1, Tl2: ca. -6.5 und -4.5 eV) und äquatorialen Positionen (ca. -5.2 eV) der kristallographisch unterschiedlichen [Tl<sub>7</sub>] Cluster.

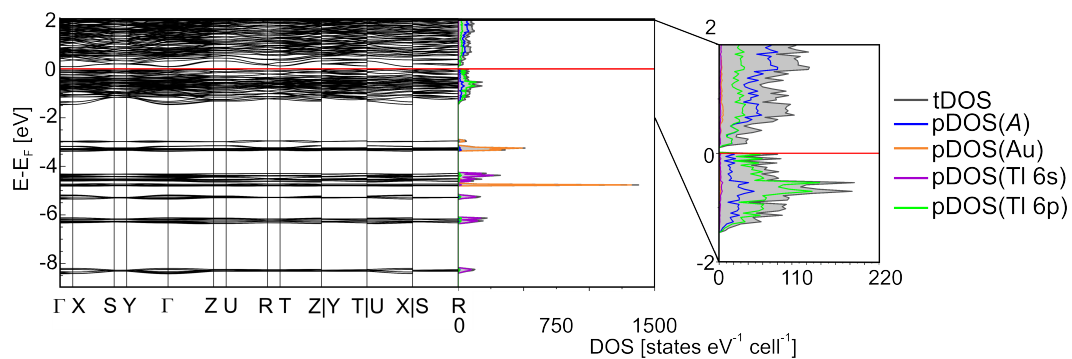


Abbildung 122: Bandstruktur und DOS mit den partiellen Zustandsdichten der Alkalimetalle, Gold, Thallium 6s und 6p Orbitale von  $Cs_7K_9Tl_{14}Au_2$  im Bereich von -9 bis 2 eV und -2 bis 2 eV.

### 10.3.4 Nachpräparation

Die stöchiometrische Präparation gemäß der Verbindung  $Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$  lieferte eine Mischung aus  $Cs_{8-x}K_xTl_{11}$  und dem gewünschten Produkt (vgl. Abbildung 123).

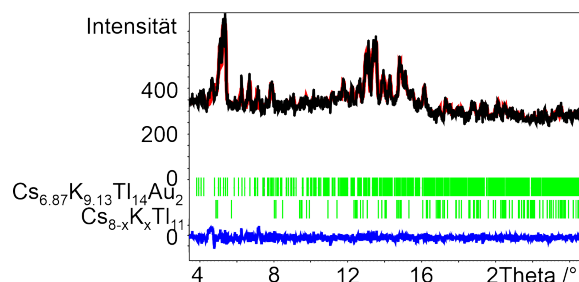


Abbildung 123: Gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) des nominellen Ansatzes  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ . Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentieren die Differenzkurve.  $\text{GOF}=0.79$ ,  $R_p=3.32$ ,  $R_{wp}=4.39$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität.

## 10.4 Untersuchung am Strukturtyp $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$

### 10.4.1 Kristallographische Daten

Der Strukturtyp  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$  kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P\bar{6}m2$ . In der Originalpublikation von *Corbett et. al.* wird eine Splitposition des Au2 Atoms generiert durch die zur kristallographischen  $c$ -Achse senkrechten Spiegelebene beschrieben, wobei in dem dazugehörigem CIF die Position auf die besagte Spiegelebene gesetzt wurde. Zur Überprüfung, ob eine Au2-Splitlage vorliegt und der gleichmäßigen Verteilung des Besetzungsfaktors dieser wurden alle Zusammensetzungen ebenfalls in den Raumgruppen  $P3m1$  ( $t2$ ) und  $P3$  ( $2xt2$ ) gelöst und überprüft. Durch den Symmetriestieg in die Raumgruppe  $P3m1$  wurde die Spiegelebene entfernt, die die Au2-Position beeinflusst. Die weitere Symmetriereduktion wurde verwendet, um auch die Au1 Position ohne Symmetrieeinfluss zu betrachten.

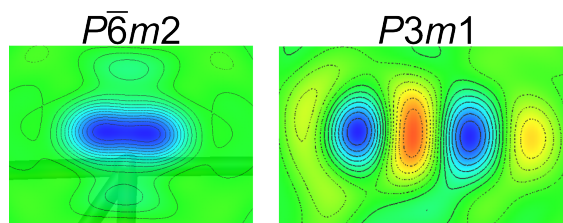


Abbildung 124: Elektronendichtekarte aus *Olex<sup>2</sup>* von der Au2 Position in den Raumgruppen  $P\bar{6}m2$  und  $P3m1$  im Beispiel  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_{2.67}$ .

Abbildung 124 zeigt die Elektronendichtekarte an der Position von Au2. Es können deutlich eine Einschnürungen auf der Höhe der Spiegelebene erkannt werden, was darauf hindeutet, dass es sich hierbei um eine Splitlage handelt. Die Besetzungsfaktoren

von Au2A und Au2B in den Raumgruppen  $P3m1$  und  $P3$  unterscheiden sich nur minimal und unter Betrachtung des Fehlers sind sie gleich. Die Au1-Position zeigt keinen Unterschied in den drei betrachteten Raumgruppen. All dies deutet daraufhin, dass eine Strukturlösung in  $P\bar{6}m2$  angemessen ist.

Tabelle 68: Kristallographische Daten von  $K_{18-x}A_xTl_{20}Au_{3-x}$  ( $A=Rb, Cs$ ) mit variablen  $x$  und  $y$  Anteilen.

| Kristallographische Daten                 |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|
| Summenformel                              | $K_{9.41}Rb_{8.59}Tl_{20}Au_{2.81}$  | $K_{14.11}Cs_{3.89}Tl_{20}Au_{2.66}$                                       | $K_{18}Tl_{20}Au_{2.67}$   | $K_{18}Tl_{20}Au_{2.95}$   |
| Molare Masse / (g/mol)                    | 5742.99  | 5680.05  | 5321.04  | 5372.25  |
| Kristallsystem                            | hexagonal  |  |  |  |
| Raumgruppe                                | $P\bar{6}m2$   |  |  |  |
| Zellparameter / Å                         | $a=b=10.9257(3)$<br>$c=14.6895(6)$   | $a=b=10.9441(2)$<br>$c=14.7517(3)$   | $a=b=10.7976(4)$<br>$c=14.5022(6)$   | $a=b=10.8031(2)$<br>$c=14.4362(3)$   |
| Volumen / Å <sup>3</sup>                  | 1518.57(10)  | 1530.15(6)   | 1464.26(12)  | 1459.08(6)   |
| Z   | 1  |  |  |  |
| $\rho_{calc}$ / (g/cm <sup>3</sup> )      | 6.280  | 6.164  | 6.034  | 6.114  |
| $\mu$ / (mm <sup>-1</sup> )               | 36.253   | 62.010   | 33.939   | 34.676   |
| F(000)                                    | 2339.0   | 2312.0   | 2175.0   | 2195.0   |
| Kristallgröße / mm <sup>3</sup>           | 0.08x0.04x0.04   | 0.066x0.059x0.028  | 0.05x0.05x0.04   | 0.08x0.05x0.05   |
| Gerät                                     | SuperNova  | SynergyDW  | SuperNova  |  |
| Strahlung, $\lambda$ / Å                  | Ag-K $\alpha$ , 0.56087  | Mo-K $\alpha$ , 0.71073  | Ag-K $\alpha$ , 0.56087  |  |
| Temperatur / K                            | 123  |  |  |  |
| Absorptionskorrektur                      | Gauss  |  |  |  |
| 2 $\theta$ -Bereich / °                   | 4.376-71.914   | 4.298-61.012   | 4.09-55.728  | 4.454-61.292   |
| Messbereich                               | -22 $\leq$ h $\leq$ 22<br>-22 $\leq$ k $\leq$ 22<br>-30 $\leq$ l $\leq$ 30 | -15 $\leq$ h $\leq$ 15<br>-15 $\leq$ k $\leq$ 15<br>-21 $\leq$ l $\leq$ 18 | -16 $\leq$ h $\leq$ 17<br>-17 $\leq$ k $\leq$ 17<br>-24 $\leq$ l $\leq$ 24 | -18 $\leq$ h $\leq$ 19<br>-17 $\leq$ k $\leq$ 18<br>-26 $\leq$ l $\leq$ 26 |
| Reflexe alle/unabh.                       | 43138/5318   | 16252/1851   | 19084/2738   | 32431/3506   |
| Data/Restr./Param.                        | 5318/0/56  | 1851/0/56  | 2738/0/52  | 3506/0/52  |
| GOOF                                      | 1.017  | 1.082  | 1.063  | 1.093  |
| $R_{int}$                                 | 0.0753   | 0.0528   | 0.0603   | 0.0422   |
| $R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]          | 0.0353, 0.0512   | 0.0202, 0.0502   | 0.0259, 0.0481   | 0.0163, 0.0359   |
| $R_1, wR_2$ [alle Daten]                  | 0.0505, 0.0541   | 0.0214, 0.0505   | 0.0280, 0.0488   | 0.0172, 0.0361   |
| $\Delta\rho_{max,min}$ / eÅ <sup>-3</sup> | 3.19/-3.33   | 2.98/-1.17   | 2.18/-1.50   | 1.87/-1.62   |
| Flack                                     | -0.016(16)   | -0.008(8)  | -0.001(19)   | -0.006(7)  |
| Vollständigkeit                           | 99.5%  | 99.7%  | 99.5%  | 99.5%  |

#### 10.4.2 Strukturbeschreibung und -diskussion

In den asymmetrischen Einheiten der Zusammensetzungen  $K_{18-x}A_xTl_{20}Au_{3-y}$  ( $A=Rb, Cs$ ;  $y=0.05, 0.33, 0.34, 0.19$ ), die im Strukturtyp  $K_{18}Tl_{20}Au_3$ <sup>[130]</sup> kristallisieren, sind fünf kristallographisch unterschiedlichen Thallium-, fünf Alkalimetall- und zwei Goldpositionen enthalten. Die Thalliumpositionen Tl3-Tl5 bilden einen  $[Tl_{11}]^{7-}$  Doppeltraederstern, wie aus den Alkalimetallthalliden  $A_8Tl_{11}X_{1-n}$ <sup>[99,100,110,123]</sup> und  $A_{15}Tl_{27}$  ( $A=K-Cs, X=Cl, Br, n=0.1-1$ )<sup>[51,101]</sup> bekannt ist. Eine weitere anionische Struktureinheit in diesem Strukturtyp ist angelehnt an den  $[Tl_{11}]$  Cluster. Dabei sind zwei Thalliumatome des allseits-überkappten trigonalen Prismas durch Goldatome in  $[Tl_9Au_2]^{9-}$

ersetzt. Durch die auridophilen Wechselwirkungen der zwei Goldatome wird der Cluster gestaucht, sodass ein Gold-Gold-Abstand von 2.9526(12)-2.9577(13) Å statt  $d(\text{Tl5-Tl5})=5.2637(6)-5.3445(13)$  Å vorliegt.<sup>[130,247,251]</sup> Insgesamt ergibt sich somit für die Verbindung  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$  aus der Literatur eine Ladungsverteilung wie folgt,  $[\text{K}^+]_{18}[\text{Tl}_{11}]^{7-}[\text{Tl}_9\text{Au}_2]^{9-}[\text{Au}^-]$ .

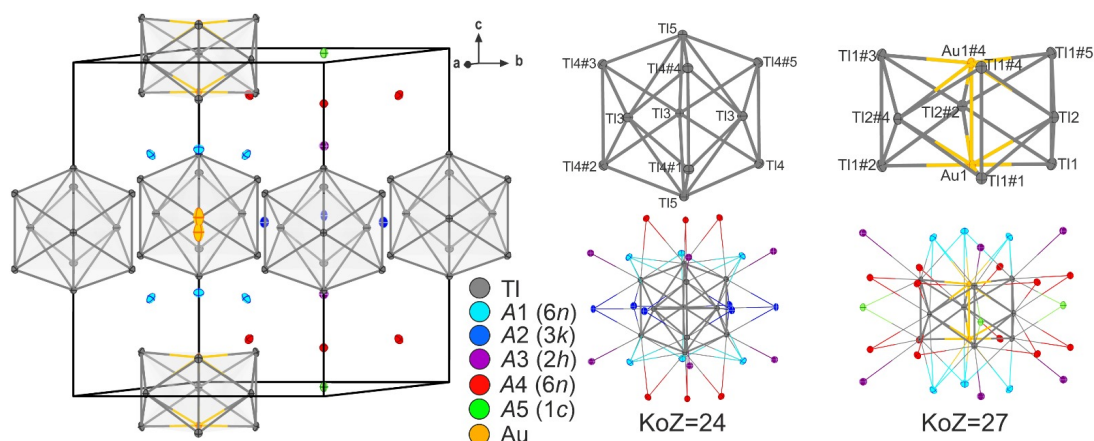


Abbildung 125: Elementarzelle und die isolierten Cluster  $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$  und  $[\text{Tl}_9\text{Au}_2]^{9-}$  mit deren erster Koordinationssphäre im  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$  Strukturtyp. Symmetriegenerierte Atome gekennzeichnet mit #1 ( $1-x+y, 1-x, z$ ), #2 ( $1-y, x-y, z$ ), #3 ( $1-y, x-y, 2-z$ ), #4 ( $1-x+y, 1-x, 2-z$ ) und #5 ( $x, y, 2-z$ ).

Die erste Koordinationssphäre der beiden Cluster bestehen aus 24 bzw. 27 Alkalimetallen. Die konkaven Flächen aus Tl3, 2xTl4 und Tl5 bzw. Tl2, 2xTl1 und Au1 sind jeweils von A4 (Wyckoff 6n) überkappt ( $\mu_4$ ) ( $[\text{Tl}_{11}]$ :  $3.6 \text{ \AA} < d(\text{Tl-A4}) < 3.95 \text{ \AA}$ ;  $[\text{Tl}_9\text{Au}_2]$ :  $3.6 \text{ \AA} < d(\text{Tl-A4}) < 4.21 \text{ \AA}$ ). Im Falle von  $[\text{Tl}_{11}]$  sind zwischen den Tl4-Tl4-Kanten des trigonalen Prismas und den Überkappungen (Tl3) sechs  $\mu_3$ -überspannende Atome im Abstand bis 3.8 Å und zu den Tl5-Überkappungen sind ebenfalls sechs  $\mu_2$ -überspannende Alkalimetallatome im Abstand bis 3.8 Å vorhanden. Abschließend koordinieren endständig an jedes Atom des trigonalen Prismas (Tl4) jeweils ein A5-Atom (Wyckoff 2g) im Abstand bis 3.8 Å. Im Fall von  $[\text{Tl}_9\text{Au}_2]$  befinden sich über den Tl1-Tl1 und den Tl1-Tl2-Kanten jeweils  $\mu_2$ -koordinierend Alkalimetallatome ( $d < 3.9 \text{ \AA}$ ). Zusätzlich sind wie im Thallium-Doppeltetraederstern endständig A5-Atome an den Ecken des trigonalen Prismas im Abstand bis zu 4.25 Å zu erkennen.

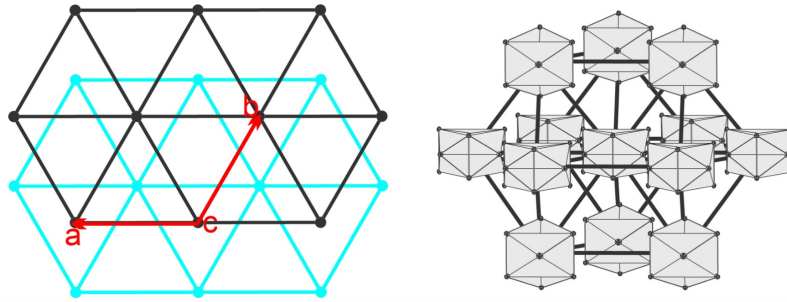


Abbildung 126: Hexagonale Schichten der  $[Tl_{11}]^{7-}$  und  $[Tl_9Au_2]^{9-}$  Cluster senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse in einer AB-Stapelfolge im  $K_{18}Tl_{20}Au_3$  Strukturtyp.

Die beiden Clusterarten liegen in hexagonalen Schichten senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse in einer ABAB-Stapelfolge vor, wobei die Schichten aus jeweils einer Clustersorte besteht (vgl. Abbildung 126). Also bilden die Cluster eine hexagonal dichteste Kugelpackung.

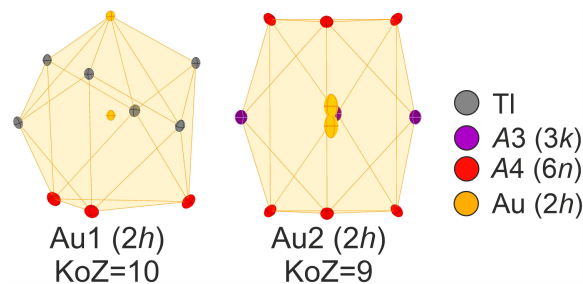


Abbildung 127: Erste Koordinationssphären der kristallographisch unterschiedlichen Goldpositionen im  $K_{18}Tl_{20}Au_3$  Strukturtyp.

Zusätzlich zu den Thallium- bzw. Thallium-Gold-Clustern befindet sich ebenfalls ein einzelnes Auridion  $[Au]^-$  in einer dreifach-überkappten trigonal prismatischen Alkalimetallumgebung, welches durch die Spiegelebene senkrecht zur kristallographischen  $c$ -Achse als Splitlage vorliegt. Die ersten Koordinationssphären der beiden Goldpositionen sind jeweils wie dreifach- bzw. vierfach-überkappte trigonale Prismen geformt ( $d(Au1-A4)=3.546(2)-3.629(3)$  Å), wobei im Fall von Au2 die Abstände zu den A4 (Wyckoff  $6n$ ) Atomen zwischen  $3.641(5)$  und  $4.334(5)$  Å variieren. Dies ist vermutlich der Grund für die Aufspaltung der Au2-Position.

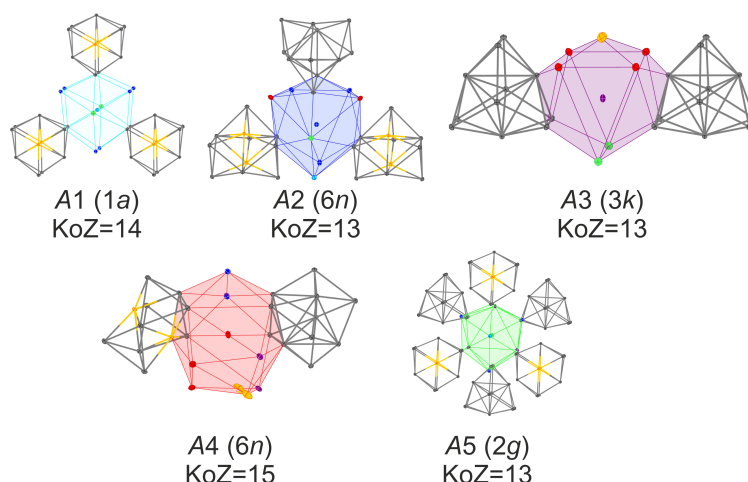


Abbildung 128: Erste Koordinationssphären der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen im  $K_{18}Tl_{20}Au_3$  Strukturtyp.

Die fünf kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen im  $K_{18}Tl_{20}Au_3$  Strukturtyp haben Koordinationszahlen von 13, 14 und 15, wobei diese zwischen zwei, drei und sechs Thallium- bzw. Thallium-Gold-Cluster in der ersten Koordinationssphäre enthalten (vgl. Abbildung 128). In der Umgebung der Alkalimetallposition *A4* (Wyckoff  $6n$ ) befinden sich 15 nächste Nachbarn, von denen je vier zu einem der beiden  $[Tl_{11}]$  und  $[Tl_9Au_2]$  Cluster gehören. Alkalimetallposition *A3* (Wyckoff  $3k$ ) enthält ebenfalls sandwich-artig zwei  $[Tl_{11}]$  Cluster über eine  $\mu_3$ -Koordination in der Koordinationssphäre. Zusätzlich sind trigonal prismatisch sechs Alkalimetallatome und ein Goldatom vorhanden. Drei Cluster sind in der Umgebung von *A2* ( $6n$ ) und *A1* (Wyckoff  $1c$ ) zu finden, die (verzerrt) trigonal prismatisch angeordnet sind. Die übrigen Alkalimetalle können auch als (verzerrt) trigonal prismatisch mit ein bis zwei zusätzlichen Überkappungen beschrieben werden. Dabei ergänzen die Alkalimetallatome im Fall von *A1* die Umgebung zu einem zweifach überkappten hexagonalen Prisma. Die letzte Alkalimetallposition *A5* (Wyckoff  $2g$ ) ist von sechs Clustern ( $3x[Tl_{11}]$ ,  $3x[Tl_9Au_2]$ ) trigonal prismatisch umgeben, die alle über eine Ecke an *A5* koordinieren. Die Alkalimetalle sind in gleicher Form aber gespiegelt mit einer zusätzlichen Überkappung angeordnet. Neben der Kaliumverbindung mit variablem Goldanteil konnten ebenfalls Mischungen aus Kalium und Rubidium bzw. Cäsium erhalten werden. Die Besetzungsfaktoren der einzelnen Alkalimetallpositionen hängt hierbei ähnlich wie in all den bereits vorgestellten gemischten Alkalimetallthalliden stark von der Umgebung dieser ab (vgl. Tabelle 69). So findet man den höchsten Rubidium- bzw. Cäsiumgehalt auf der Position *A5*, welche von sechs Clustern über endständige Koordinationen umgeben ist und somit eine hohe Abschirmung von weiteren Alkalimetall- oder Thalliumatomen erfährt. Ähnlich hierzu sind die Positionen *A2*, *A1* und *A4*, die jeweils drei anionische Einheiten und die nächst höchsten Gehalte an schwererem Alkalimetall aufweisen. Durch die sandwichartige  $\mu_3$ -Koordination der  $[Tl_{11}]$  Cluster verkleinert sich automatisch die Ko-

ordinationssphäre, weshalb  $A3$  nur noch mit wenig Rubidium oder Cäsium besetzt ist.

Tabelle 69: Besetzungsfaktoren der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen und der Au2 Splitposition in den Zusammensetzungen  $K_{18-x}A_xTl_{20}Au_{3-y}$  ( $A=Rb, Cs$ ;  $y=0.34, 0.33, 0.19, 0.05$ ).

|             | $K_{9.41}Rb_{8.59}Tl_{20}Au_{2.81}$ |           | $K_{14.11}Cs_{3.89}Tl_{20}Au_{2.66}$ |           | $K_{18}Tl_{20}Au_{2.69}$ |          | $K_{18}Tl_{20}Au_{2.95}$ |          |
|-------------|-------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|
| s.o.f.(A1)  | K                                   | 0.574(18) | K                                    | 0.896(14) | K                        | 1        | K                        | 1        |
|             | Rb                                  | 0.426(18) | Cs                                   | 0.104(14) |                          |          |                          |          |
| s.o.f.(A2)  | K                                   | 0.505(8)  | K                                    | 0.825(6)  | K                        | 1        | K                        | 1        |
|             | Rb                                  | 0.495(8)  | Cs                                   | 0.175(6)  |                          |          |                          |          |
| s.o.f.(A3)  | K                                   | 0.786(12) | K                                    | 1         | K                        | 1        | K                        | 1        |
|             | Rb                                  | 0.214(12) | Cs                                   | 0         |                          |          |                          |          |
| s.o.f.(A4)  | K                                   | 0.575(8)  | K                                    | 0.867(7)  | K                        | 1        | K                        | 1        |
|             | Rb                                  | 0.425(8)  | Cs                                   | 0.133(7)  |                          |          |                          |          |
| s.o.f.(A5)  | K                                   | 0         | K                                    | 0.030(10) | K                        | 1        | K                        | 1        |
|             | Rb                                  | 1         | Cs                                   | 0.970(10) |                          |          |                          |          |
| s.o.f.(Au2) | Au                                  | 0.406(3)  | Au                                   | 0.328(5)  | Au                       | 0.335(4) | Au                       | 0.475(3) |

### 10.4.3 Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak

Einige Festkörperansätze aus Tabelle 63 wurden für Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak verwendet und dazu wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben präpariert. Die verwendeten Proben und die dazugehörigen Beobachtungen können in Tabelle 63 eingesehen werden.

Tabelle 70: Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak ausgewählter Gold Ansätze aus Tabelle 63.

| Verwendete Probe     | 1. Beobachtung         | Zeit zw. 1.-<br>2. Beobachtung | 2. Beobachtung                    | 3. Beobachtung/<br>Analyse    |
|----------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| $K_9Tl_{10}Au$       | keine<br>Färbung       | 1 Monat                        | farblos, Bodensatz<br>Goldspiegel | PXRD<br>(Thallium+?)          |
| $K_9Rb_9Tl_{20}Au_2$ | dunkelblaue<br>Färbung | 2 Wochen                       | farblos,<br>Bodensatz             | PXRD<br>(?)                   |
| $K_9Cs_9Tl_{20}Au_2$ | keine<br>Färbung       | 1 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz             | PXRD<br>(?)                   |
| $Na_3Rb_6Tl_{10}Au$  | keine<br>Färbung       | 7 Monate                       | farblos,<br>Bodensatz             | PXRD<br>( $Na_4Rb_6Tl_{13}$ ) |
| $Na_3Cs_6Tl_{10}Au$  | keine<br>Färbung       | 15 d                           | farblos, Goldspiegel<br>Bodensatz | PXRD<br>(?)                   |

Bis auf den Löslichkeitsversuch mit dem nominellen Ansatz  $\text{K}_9\text{Rb}_9\text{Tl}_{20}\text{Au}_2$  wurde keine Farbveränderung des Ammoniaks bei Kontakt mit dem Festkörper beobachtet. Die Experimente mit den Proben der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_9\text{Tl}_{10}\text{Au}$  und  $\text{Na}_3\text{Cs}_6\text{Tl}_{10}\text{Au}$  zeigten eine Bildung eines Goldspiegels an der Glaswand nach zwei bis vier Wochen Lagerung bei 233 K.

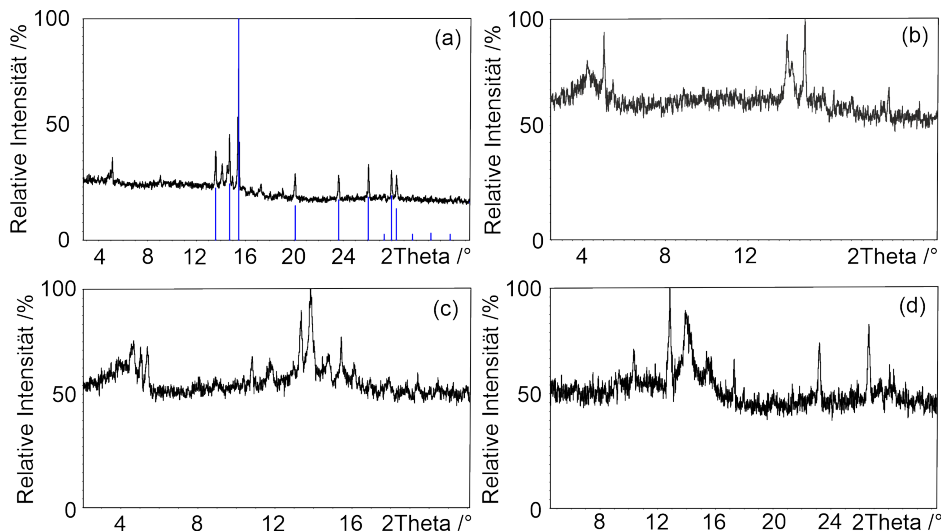


Abbildung 129: Die Pulverdiffraktogramme des Rückstands aus den Löslichkeitsversuchen mit den nominellen Ansätzen  $\text{K}_9\text{Tl}_{10}\text{Au}$  (a),  $\text{K}_9\text{Rb}_9\text{Tl}_{20}\text{Au}_2$  (b),  $\text{K}_9\text{Cs}_9\text{Tl}_{20}\text{Au}_2$  (c) und  $\text{Na}_3\text{Cs}_6\text{Tl}_{10}\text{Au}$  (d). Bei (a) sind generierte Thalliumreflexe in blau eingefügt.<sup>[106]</sup> x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %.

Der Rückstand des Löslichkeitsversuchs vom nominellen Ansatz  $\text{K}_9\text{Tl}_{10}\text{Au}$  zeigte elementares Thallium und weitere kleine Reflexe, die möglicherweise zu einer unbekanntem Kaliumamidphase gehört. Beim Experiment mit der nominellen Phase  $\text{Na}_3\text{Rb}_6\text{Tl}_{10}\text{Au}$  entsteht  $\text{Na}_4\text{Rb}_6\text{Tl}_{13}$ . Die Rückstände der anderen Löslichkeitsversuche zeigten Reflexmuster, die zu keiner bekannten  $A_x\text{Tl}_y\text{Au}_z$  Phase oder Amiden passen (vgl. Abbildung 129). Diese Experimente werden mit einer längeren Lagerdauer wiederholt, sodass es zu einer möglichen Kristallisation aus flüssigem Ammoniak kommt.

## 10.5 Zusammenfassung und Ausblick

Die verschiedenen Ansätze im System Alkalimetall-Thallium-Gold lieferten mit  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$  eine neue Verbindung, in der zwei unterschiedliche anionische Einheiten in Form von  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  Clustern und  $[\text{Au}]^-$ -Ionen. Die Bandstrukturberechnungen zeigen eine kleine Bandlücke am Fermi-Niveau auf, was die Beschreibung als  $[\text{Cs}^+]_{6.87}[\text{K}^+]_{9.13}[\text{Tl}_7^{7-}]_2[\text{Au}^-]_2$  bekräftigt. Als zweite Phase wurde  $\text{K}_{18-x}\text{A}_x\text{Tl}_{20}\text{Au}_{3-y}$  ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $y=0.05, 0.33, 0.34, 0.19$ ) erhalten, die verwandt zu  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$  von *Corbett et. al.* ist.<sup>[130]</sup> Dabei unterscheiden sich die gefundenen Zusammensetzung hauptsächlich

lich in der variablen Besetzung des isolierten Auridions und der partiellen Substitution von Kalium durch Rubidium oder Cäsium. In beiden Fällen  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$  und  $\text{K}_{18-x}\text{A}_x\text{Tl}_{20}\text{Au}_{3-y}$  ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $y=0.05, 0.33, 0.34, 0.19$ ) konnten die Goldpositionen allein aufgrund ihrer Umgebung in der Struktur bestimmt werden, da eine röntgenographische Unterscheidung von Gold und Thallium nicht möglich ist. Da das System Alkalimetall-Gold-Thallium noch sehr ergiebig zu sein scheint, sollte eine weitere Charakterisierungsmethode, wie z.B. Mössbauer Spektroskopie, mit der auch die Oxidationsstufe des Goldes festgestellt werden kann, zur Hilfe genommen werden. Die Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak weisen zum einen eine Oxidation der Thalliumeinheiten zu elementarem Thallium auf, aber zum anderen können im Pulverdiffraktogramm auch neu entstandene Reflexe beobachtet werden. Aus diesem Grund sollten diese Experimente wiederholt werden und zu einer möglichen Kristallisation länger gelagert werden. Die Versuche mit Kupfer und Nickel waren bislang erfolglos, jedoch sollten weitere Untersuchungen mit diesen Elementen und Alkalimetallthallide angestellt werden. Ein großes Problem hierbei stellen die teilweise fehlenden binären Phasendiagramme dar, die bisher immer als Anhaltspunkt zur Temperaturprogrammplanung verwendet wurden. Für die ternären und quaternären Systeme können eventuell DSC Untersuchungen Aufschluss darüber bringen, bei welcher Temperatur eine Reaktion stattfindet. Außerdem könnten 2+2=3 Ansätze aus zwei binären Festkörpern möglicherweise zielführend sein.



## Teil V

### Zusammenfassung und Ausblick

## 11 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchungen an den Alkalimethallhaliden mit mindestens 50% Alkalimtallanteil lieferten viele neue ternäre Verbindungen, aber auch eine binäre Verbindung (vgl. Abbildung 130).

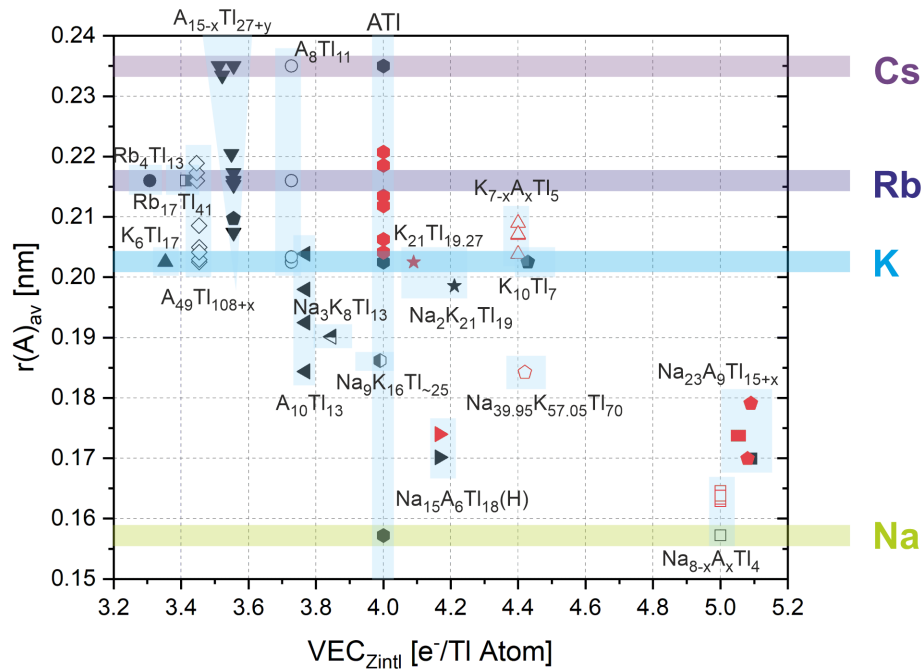


Abbildung 130: Auftragung aus der Literatur bekannter Alkalimethallhalide mit Natrium bis Cäsium ergänzt durch die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen im Ausschnitt bis  $VEC_{Zintl}=5.2$ .<sup>[48,79,101,103,157,158,252]</sup> x-Achse:  $VEC_{Zintl}$ , y-Achse: gemittelter Atomradius der Alkalimetalle.<sup>[52]</sup>

Im Konkreten konnte in Kapitel 3 gezeigt werden, dass eine Herstellung von binärem RbTl bisher immer noch nicht möglich ist. Ansätze mit Mischungen an Alkalimetallen  $A_{1-x}Rb_xTl$  zeigten, dass Kalium durch Rubidium im KTl Strukturtyp bis zu  $x=0.69$  substituierbar ist, während der CsTl-Typ in ternären Ansätzen nicht realisiert werden konnte. Darüber hinaus erfolgte in diesen Fällen die Bildung der niedersymmetrischen monoklinen Verbindungen  $Cs_{1-x}Rb_xTl$  ( $x=0.18, 0.48$ ). Mittels DFT Berechnungen wurde der Trend der Grundzustandsenergie zwischen den zwei Phasen  $K_{1-x}Rb_xTl$  und  $Cs_{1-x}Rb_xTl$  mit steigendem Rubidiumanteil und die Bevorzugung von Rubidium auf der Alkalimetallposition A1 aufgezeigt. Letzteres kann auch aus den experimentellen Ergebnissen beobachtet werden. Bei der Kalium-Cäsium-Mischung konnten die zwei

unterschiedlichen Verbindungen  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  und  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$  charakterisiert werden, die in den diversen Ansätzen meist nebeneinander vorliegen. Eine Untersuchung des Verhaltens dieser Proben bei zwei verschiedenen Temperaturprogrammen, die langsam oder schnell abgekühlt wurden, brachte hervor, dass Abschrecken die Bildung von  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$  unterdrückt. Das langsame Abkühlen lieferte immer eine Mischung aus den beiden Verbindungen mit einem unterschiedlich hohen Anteil an  $\text{K}_{8-x}\text{Cs}_x\text{Tl}_{11}$  als Nebenprodukt. Die 2+2=3 Ansätze aus  $\text{KTl}$  und  $\text{CsTl}$  lieferten bei allen Verhältnissen eine Mischung aus  $\text{K}_{8-x}\text{Cs}_x\text{Tl}_{11}$  und  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ . Mischungen aus Natrium und den höheren Homologen bzw. auch aus  $\text{NaTl}$  und  $\text{KTl}$  bzw.  $\text{CsTl}$  brachten bisher keine neuen Verbindungen hervor. Es entstanden bei allen Proben Mischungen aus bereits bekannten Verbindungen.

Die Untersuchungen am Strukturtyp  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$  zeigten, dass eine Substitution von Natrium durch Rubidium oder Cäsium bislang nicht möglich war. Weitere Ansätze zu einem späteren Zeitpunkt, bei denen Kalium (teilweise) durch die höheren Homologen ersetzt wird, sollen Aufschluss darüber geben, ob der Strukturtyp auf die Alkalimetalle Natrium und Kalium beschränkt ist. Zudem konnte die neue binäre Verbindung  $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19.27}$  vorgestellt werden. Diese kristallisiert ähnlich zu  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ . EDX-Messungen von Kristallen aus den nominellen, binären Ansätzen  $\text{K}_{22}\text{Tl}_{19}$  und  $\text{K}_{23}\text{Tl}_{19}$  lieferten keinen Hinweis auf mögliche Verunreinigungen.

Um das Alkalimetall zu Thallium Verhältnis 10:7 konnte zum einen die neue Phase  $\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$  ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}$ ) mit Kalium und den schwereren Homologen (Kapitel 5) und zum anderen die Verbindung  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  (Kapitel 6) charakterisiert werden.

$\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$  ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}$ ) enthält als erstes Alkalimetallthallid trigonale Bipyramiden  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  als alleinige Thalliumsubstruktur. Es konnte gezeigt werden, dass zur Bildung zusätzlich zu Kalium auch kleine Mengen an Rubidium bzw. Cäsium benötigt werden. Der höchste Anteil an schwerem Alkalimetall stellen bislang 2.35 Äquivalente Rubidium und 1.43 Äquivalente Cäsium dar. Bei der Untersuchung der Ansätze mit hohem Rubidium- oder Cäsiumanteil bilden sich bevorzugt die Nebenprodukte wie  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$  oder auch  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$ . Zusätzlich ist noch unreaktiertes Alkalimetall als kaugummiartige Masse bei den Proben vorhanden. Alle Bandstrukturberechnungen zeigen eine Pseudobandlücke um das Fermi-Niveau. Im Bereich von -9 bis -4 eV dominieren die Thallium 6s Zustände, welche in die apikalen und äquatorialen Thalliumpositionen des  $[\text{Tl}_5]^{7-}$  Clusters aufgeteilt sind.

Die Verbindung  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$  enthält eine bisher unbekannte Kombination der Thalliumcluster in Form von  $[\text{Tl}_9]$ ,  $[\text{Tl}_5]$  und  $[\text{Tl}_4]$  Cluster. Diese anionischen Einheiten zeigen einen Schichtaufbau ähnlich zu Nickelarsenid auf. Die nominellen Ansätze  $\text{Na}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  und  $\text{Na}_{40}\text{Rb}_{57}\text{Tl}_{70}$  zeigen in ihren Pulverdiffraktogrammen ein sehr ähnliches Reflexprofil wie  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$ , weshalb dass die darin enthaltene Struktur ähnlich aufgebaut sein könnte. Durch die Zwischenreflexe im Na-Rb-Fall, die leicht von  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  abweichen, war eine Strukturlösung bisher nicht erfolgreich. Diese und die Verbindung im Na-Cs-Tl-System können hoffentlich zu einem späteren Zeitpunkt aufgeklärt werden.

Bislang war  $\text{Na}_2\text{Tl}$  das einzige Alkalimetallthallid, das als alleinige Substruktur  $[\text{Tl}_4]^{8-}$

Tetraeder enthält. Durch die partielle Substitution von Natrium durch Kalium und/oder Rubidium konnten die Verbindungen  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  dargestellt werden. Hierfür war die richtige Wahl des Temperaturprogramms ausschlaggebend. Die Struktur dieser Verbindungen kann von einer verzerrten NaCl-Struktur abgeleitet werden. Kalium und Rubidium können innerhalb dieses Strukturtyps gemischt werden. Dies funktioniert auch durch das Tempern der beiden Randphasen. Die Bandstrukturberechnungen von  $\text{Na}_2\text{Tl}$  und  $\text{Na}_7\text{ATl}_4$  weisen eine Pseudobandlücke um das Fermi-Niveau auf.

Die Untersuchungen am  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15,31}$  Strukturtyp von *Dong* und *Corbett* zeigten, dass Kalium durch Rubidium und Cäsium substituiert werden kann. Des Weiteren wurde ein variabler Besetzungsfaktor der Tl6-Position festgestellt, welche die Mitte der  $[\text{Tl}_3]$ -Kette bildet.

Die Tl6-Position und deren variabler Besetzungsfaktor sollte noch weiter untersucht werden, sodass das Thallium-Minimum und das Maximum herausgefunden wird, das zur Bildung dieser Phase nötig ist. Erste Versuche in Richtung Thallium-Maximum wurden durch Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{16}$  ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}$ ) bereits präpariert und lieferten im Falle von Rubidium einen s.o.f.(Tl6)=0.616(3). Dieser Besetzungsfaktor ist bereits doppelt so groß, wie in der Veröffentlichung von 1996.<sup>[57]</sup>

Auch die Untersuchungen von Alkalimetallthalliden mit weiteren Elementen, sei es nun Sauerstoff oder ein Übergangsmetall lieferten neue Verbindungen und Erkenntnisse.

Aufgrund der unklaren Entstehung der Verbindung wurde versucht diese gezielt herzustellen. Es könnten an einer Probe mit  $\text{Cs}_{11,1}\text{K}_{17,9}\text{Tl}_{31}\text{O}_3$  als Hauptbestandteil ebenfalls weitere Methoden zur Charakterisierung, wie REM/EDX, Pulverdiffraktometrie und EPR angewandt werden.

Bisher wurden zwei unterschiedliche Ansätze zur absichtlichen Präparation von  $\text{K}_{17,9}\text{Cs}_{11,1}\text{Tl}_{31}\text{O}_3$  unternommen.

Beide Versuche die Verbindung beabsichtigt herzustellen waren bislang erfolglos. Jedoch zeigte die Nachpräparation aus den binären Phasen zusätzlich zu der  $\text{Cs}_{8-x}\text{K}_x\text{Tl}_{11}$  Phase vielversprechende unzuordnenbare Reflexe, die bereits ähnlich zu der gewünschten Verbindung angeordnet sind. Deshalb könnte dieser Ansatz favorisiert weiterverfolgt werden. Das Pressen einer Tablette der gemischten Phasen und ein passendes Temperaturprogramm könnten zum gewünschten Ergebnis führen. Des Weiteren könnten noch weiter neue Verbindungen mit Sauerstoff auf dem Weg dorthin gefunden werden.

Die verschiedenen Ansätze im System Alkalimetall-Thallium-Gold lieferten mit  $\text{Cs}_{6,87}\text{K}_{9,13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$  eine neue Verbindung, in der zwei unterschiedliche anionische Einheiten in Form von  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  Clustern und  $[\text{Au}]^-$ -Ionen. Die Bandstrukturberechnungen zeigen eine kleine Bandlücke am Fermi-Niveau auf, was die Beschreibung als  $[\text{Cs}^+]_{6,87}[\text{K}^+]_{9,13}[\text{Tl}_7^{7-}]_2[\text{Au}^-]_2$  bekräftigt. Als zweite Phase wurde  $\text{K}_{18-x}\text{A}_x\text{Tl}_{20}\text{Au}_{3-y}$  ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}; y=0.05, 0.33, 0.34, 0.19$ ) erhalten, die verwandt zu  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$  von *Corbett et al.* ist.<sup>[130]</sup> Dabei unterscheiden sich die gefundenen Zusammensetzung hauptsächlich in der variablen Besetzung des isolierten Auridions und der partiellen Substitution von Kalium durch Rubidium oder Cäsium. In beiden Fällen  $\text{Cs}_{6,87}\text{K}_{9,13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$  und  $\text{K}_{18-x}\text{A}_x\text{Tl}_{20}\text{Au}_{3-y}$  ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}; y=0.05, 0.33, 0.34, 0.19$ ) konnten die Goldpositionen allein aufgrund ihrer Umgebung in der Struktur bestimmt werden, da eine röntgenographische Unterscheidung von Gold

und Thallium nicht möglich ist. Da das System Alkalimetall-Gold-Thallium noch sehr ergiebig zu sein scheint, sollte eine weitere Charakterisierungsmethode, wie z.B. Mössbauer Spektroskopie, mit der auch die Oxidationsstufe des Goldes festgestellt werden kann, zur Hilfe genommen werden. Die Versuche mit Kupfer und Nickel waren bislang erfolglos, jedoch sollten diese Elemente auch weiterhin in die Alkalimetallthallide gemischt werden. Ein großes Problem hierbei stellen die teilweise fehlenden binären Phasendiagramme dar, die bisher immer als Anhaltspunkt zur Temperaturprogrammplanung verwendet wurden. Für die ternären und quaternären Systeme können eventuell DSC Untersuchungen Aufschluss darüber bringen, bei welcher Temperatur eine Reaktion stattfindet. Außerdem könnten 2+2=3 Ansätze aus zwei binären Festkörpern möglicherweise zielführend sein.

Da die Qualität der Kristalle aus den 2+2=3 Ansätzen in allen untersuchten Systemen bisher eher schlechter war, könnte diese durch eine längere Haltezeit eventuell verbessert werden. Außerdem könnte die Bildung des Nebenprodukts dieser Ansätze möglicherweise durch das Pressen von Tabletten aus den Edukten oder die Verwendung von Kugelmöhlen zur besseren Reaktion unterdrückt oder zumindest verringert werden.

All diese Ergebnisse in den (ternären) Alkalimetallthalliden können nicht nur wie in dem Diagramm aus Abbildung 130 zusammengefasst und in die bereits bekannten Verbindungen eingeordnet werden, sondern ebenfalls als ternäre Phasendiagramme, wobei zur Übersichtlichkeit nur die Alkalimetallthallide aufgetragen wurden (vgl. Abbildung 131).

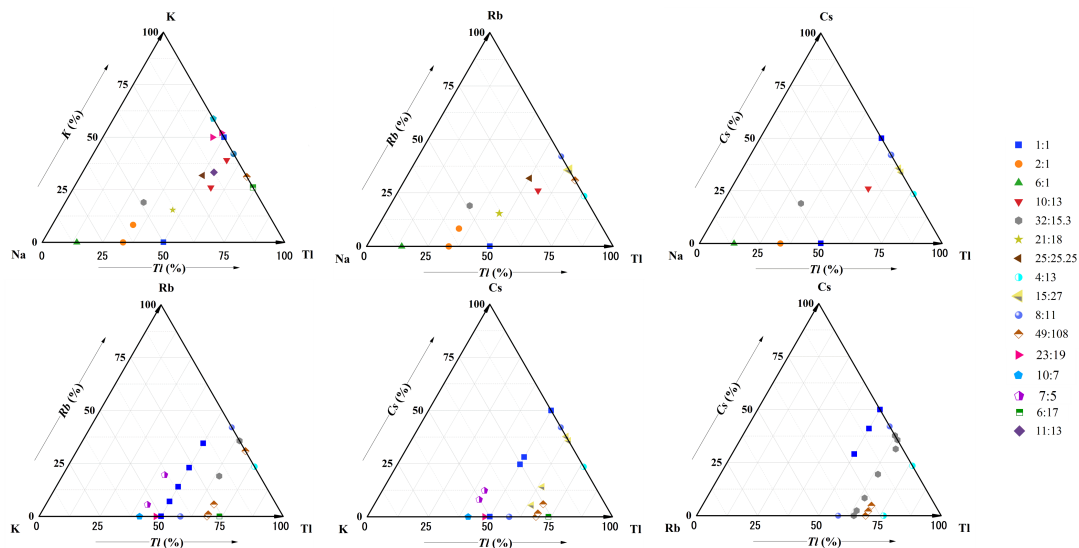


Abbildung 131: Auftragung der aus der Literatur bekannten und der in dieser Arbeit vorgestellten Alkalimetallthallide in ternären Phasendiagramme. Die Beschriftung erfolgte gemäß des Alkalimetall zu Thallium Verhältnisses.

Die Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak zeigten für alle Systeme drei mögliche Szenarien auf. Zum eine kann der eingesetzte Festkörper nach einiger Zeit des Lagerns bei 233 K unverändert vorliegen, die zuerst vorhandenen Thalliumcluster können zu elementarem Thallium oxidiert werden oder es passiert etwas in dem Lösungsmittel. Dies kann durch ein verändertes und nicht zuordnenbares Reflexprofil im Pulverdiffraktogramm oder durch farbige Lösungen, aus denen Ablagerungen am Glasrand entstehen, die auf Kristallisation hindeuten, beobachtet werden.

Zusammenfassend gesagt, bieten die Alkalimetallthallide noch reichlich Felder, die untersucht werden können. Außerdem können diese durch Hinzufügen von weiteren Elementen, wie Übergangsmetalle oder Sauerstoff beliebig erweitert werden.

## Literatur

- [1] H. Davy, *Phil. Trans. R. Soc.* **1807**, *97*, 1–56.
- [2] H. Davy, *Phil. Trans. R. Soc.* **1808**, *98*, 333–370.
- [3] G. Kirchhoff, R. Bunsen, *The London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1861**, *22*, 329–349.
- [4] C. Setterberg, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1882**, *211*, 100–116.
- [5] J. H. de Boer, J. Broos, H. Emmens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *191*, 113–121.
- [6] L. Hackspill, *Cr. Hebd. Acad. Sci.* **1905**, *141*, 106.
- [7] K. Börger, *ZfV-Zeitschrift für Geodäsie Geoinformation und Landmanagement* **2005**, *130*, 21–29.
- [8] K. Hass, *Chem-Ing-Tech* **1955**, *27*, 233–247.
- [9] K. Menke, *Chemie in unserer Zeit* **1978**, *12*, 12–22.
- [10] W. Crookes, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **1863**, *153*, 173–192.
- [11] W. Crookes, *Proc. Roy. Soc. London* **1863**, *12*, 150–159.
- [12] A. Lamy, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1862**, *124*, 215–220.
- [13] W. Dixon, *P. Roy. Soc. Med.* **1927**, *20*, 1197–1200.
- [14] G. Genchi, A. Carocci, G. Lauria, M. S. Sinicropi, A. Catalano, *Appl. Sci. (Basel)* **2021**, *11*, 15.
- [15] R. Pöttgen, D. Johrendt, *Intermetallics*, 2nd, deGruyter, Berlin/Boston, **2019**.
- [16] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1958**, *11*, 184–190.
- [17] F. C. Frank, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 483–499.
- [18] B. Boren, *Ark. Kemi. Mineral. Geol.* **1934**, *11A*, 1–28.
- [19] C. Carniglia, B. Cunningham, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1502–1504.
- [20] L. Tarschisch, A. Titow, F. Garjanow, *Phys. Z. Sowjetunion* **1934**, *5*, 503–510.
- [21] J. Friauf, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 3107–3114.
- [22] K. Lieser, H. Witte, *Z. Metallk.* **1852**, *43*, 396–401.
- [23] W. Hume-Rothery, *J. Inst. Met.* **1926**, *35*, 295.
- [24] W. Hume-Rothery, *Nature* **1936**, *138*, 7–8.
- [25] S. Shimizu, Y. Murakami, S. Kachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1976**, *41*, 79–84.
- [26] O. Von Heidenstamm, A. Johansson, S. Westman, *Acta. Chem. Scand.* **1968**, *22*, 653–661.
- [27] P. Michel, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1953**, *236*, 820–822.
- [28] F. Laves, *Naturwissenschaften* **1941**, *29*, 244–255.
- [29] A. C. Joannis, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci* **1891**, *113*, 795–798.

- [30] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, *29*, 1557–1571.
- [31] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, *44*, 1216–1239.
- [32] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem.* **1931**, *154A*.
- [33] E. Zintl, H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1933**, *211*, 113–131.
- [34] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. A* **1931**, *154*, 1–46.
- [35] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.* **1932**, *16B*, 195–205.
- [36] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, *52*, 1–6.
- [37] R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2639–2648.
- [38] A. M. Guloy in Inorganic Chemistry in Focus III, Wiley-VCH Verlag GmbH und Co, Weinheim, Germany, **2006**.
- [39] A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1964**, *18*, 2379–2384.
- [40] S. M. Kauzlarich, Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions, Bd. 1, Wiley-VCH, **1996**.
- [41] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 694–712.
- [42] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, Anorganische Chemie - Band 1, Bd. 103, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2017**.
- [43] H. P. Cady, *J. Phys. Chem.* **1897**, *1*, 707–713.
- [44] C. Liu, Z.-M. Sun, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *382*, 32–56.
- [45] C. Lorenz, S. Gärtner, N. Korber, *Crystals* **2018**, *8*, 276.
- [46] F. Pan, L. Guggolz, S. Dehnen, *CCS Chem.* **2022**, *4*, 809–824.
- [47] S. Gärtner, M. Witzmann, C. Lorenz-Fuchs, R. M. Gschwind, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 20240–20249.
- [48] S. Gärtner, *Crystals* **2020**, *10*, 1013.
- [49] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1035–1040.
- [50] G. Cordier, V. Müller, R. Fröhlich, *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **1993**, *203*, 148–149.
- [51] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1444–1450.
- [52] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 542–553.
- [53] S. Kaskel, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 778–782.
- [54] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3429–3435.
- [55] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5709–5710.
- [56] D. A. Hansen, J. F. Smith, *Acta Crystallogr.* **1967**, *22*, 836–845.
- [57] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3107–3112.

- [58] J. D. Corbett, A. Simon, *Inorg. Synth.* **1983**, *22*, 15–22.
- [59] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Anorganische Chemie: Band 2, Bd. 103*, Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, **2017**.
- [60] R. Pöttgen, T. Gulden, A. Simon, *GIT* **1999**, *43*, 133–136.
- [61] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 615–619.
- [62] M. Schneider, I. Oppel, A. Griffin, M. Masalerz, CrysAlisPRO, Computer Program, Version 171.43.105a, **2020**.
- [63] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [64] L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 59–75.
- [65] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [66] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2013**, *69*, 74.
- [67] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [68] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [69] K. Brandenburg, Diamond, Computer Program, **2021**.
- [70] A. Toombs, WinXPOW, Computer Program, **2016**.
- [71] V. Petříček, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Krist. -Cryst. Mater.* **2014**, *229*, 345–352.
- [72] K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Bjorkman, P. Blaha, S. Blugel, V. Blum, D. Caliste, I. E. Castelli, S. J. Clark, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, T. Deutsch, J. K. Dewhurst, I. Di Marco, C. Draxl, M. Dulak, O. Eriksson, J. A. Flores-Livas, K. F. Garrity, L. Genovese, P. Giannozzi, M. Giantomassi, S. Goedecker, X. Gonze, O. Granas, E. K. U. Gross, A. Gulans, F. Gygi, D. R. Hamann, P. J. Hasnip, N. A. W. Holzwarth, D. Iusan, D. B. Jochym, F. Jollet, D. Jones, G. Kresse, K. Koepnik, E. Kucukbenli, Y. O. Kvashnin, I. L. M. Locht, S. Lubeck, M. Marsman, N. Marzari, U. Nitzsche, L. Nordstrom, T. Ozaki, L. Paulatto, C. J. Pickard, W. Poelmans, M. I. J. Probert, K. Refson, M. Richter, G. M. Rignanese, S. Saha, M. Scheffler, M. Schlipf, K. Schwarz, S. Sharma, F. Tavazza, P. Thunstrom, A. Tkatchenko, M. Torrent, D. Vanderbilt, M. J. van Setten, V. Van Speybroeck, J. M. Wills, J. R. Yates, G. X. Zhang, S. Cottenier, *Science* **2016**, *351*, 7.
- [73] H. Eschrig, K. Koepnik, I. Chaplygin, *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*, 482–495.
- [74] I. Opahle, K. Koepnik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14035–14041.
- [75] K. Koepnik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1743–1757.
- [76] F. Wang, U. Wedig, D. Prasad, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19884–19894.

- [77] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [78] Origin(Pro), Computer Program, Version 9.9.0.225, **2022**.
- [79] V. Schwinghammer, S. Khan, S. Tiefenthaler, T. Kovářík, J. Minár, S. Gärtner, *Inorg. Chem.* **2025**, *64*, 6879–6887.
- [80] H. Ebert, D. Ködderitzsch, J. Minár, *Rep. Prog. Phys.* **2011**, *74*, 096501.
- [81] H. Ebert, The Munich SPR-KKR package, Computer Program, Version 8.6, **2022**.
- [82] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [83] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [84] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [85] I. Abrikosov, B. Johansson, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 14164–14173.
- [86] R. Pöttgen, D. Johrendt in *Intermetallics*, deGruyter, Berlin/Boston, **2019**, Kap. 3.8.5 Thallides, S. 117–122.
- [87] R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 2639–2648.
- [88] R. Thümmel, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *376*, 44–63.
- [89] J. Schneider, *Mater. Sci. Forum* **1988**, *27/28*, 63–68.
- [90] S. Tiefenthaler, N. Korber, S. Gärtner, *Materials* **2019**, *12*, 1356.
- [91] S. M. Tiefenthaler, M. Schlosser, F. Pielnhöfer, I. G. Shenderovich, A. Pfitzner, S. Gärtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 82–87.
- [92] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11299–11303.
- [93] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2301–2306.
- [94] K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [95] K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 559–562.
- [96] K. Wade, *Electron Deficient Compounds*, Thomas Nelson und Sons /Springer, Berlin/Boston, **1971**.
- [97] W. Baden, P. Schmidt, A. Weiss, *Phys. State Sol. A* **1979**, *51*, 183–190.
- [98] J. Evers in *Zintl Phases - Principles and Recent Developments*, (Hrsg.: T. F. Fässler), Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2011**, Kap. 2 High Pressure Investigations of AIBIII Zintl Compounds (AI = Li to Cs; BIII = Al to Tl) up to 30 GPa, S. 57–96.
- [99] W. Blase, G. Cordier, V. Müller, U. Häussermann, R. Nesper, M. Somer, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 754–760.
- [100] Z.-C. Dong, J. D. Corbett, *J. Cluster Sci.* **1995**, *6*, 187–201.
- [101] V. F. Schwinghammer, S. M. Tiefenthaler, S. Gärtner, *Materials* **2021**, *14*, 7512.
- [102] V. Bushmanov, S. Yatsenko, *Russ. Metall.* **1981**, *5*, 157–160.

- [103] V. Schwinghammer, S. Gärtner, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 20078–20082.
- [104] A. Justl, G. Cerretti, S. Bux, S. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 1342–1355.
- [105] S. M. Tiefenthaler, Thesis, **2018**.
- [106] J. Olsen, L. Gerward, S. Steenstrup, E. Johnson, *Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 1002–1005.
- [107] B. Li, J. D. Corbett, *J. Clust. Sci.* **2008**, *19*, 331–340.
- [108] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 935–938.
- [109] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6447–6455.
- [110] G. Cordier, V. Müller, *Z. Kristallogr.-Cryst. Mater.* **1992**, *198*, 281–282.
- [111] B. Warren, C. Jacob, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 2588–2591.
- [112] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. de la Flor, A. Kirov, *Bulg. Chem. Commun.* **2011**, *43*, 183–197.
- [113] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, H. Wondratschek, *Z. Kristallogr.* **2006**, *221*, 15–27.
- [114] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, H. Wondratschek, *Acta Crystallogr. A* **2006**, *62*, 115–128.
- [115] E. Kroumova, J. Perez-Mato, M. Aroyo, *J. Appl. Cryst* **1998**, *31*, 646.
- [116] G. de la Flor, D. Orobengoa, E. Tasci, J. Perez-Mato, M. Aroyo, *J. Appl. Cryst* **2016**, *49*, 653–664.
- [117] E. Tasci, G. de la Flor, D. Orobengoa, C. Capillas, J. Perez-Mato, M. Aroyo, *EPJ Web Conference* **2012**, *22*, 00009.
- [118] W. Zachariasen, F. Ellinger, *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 431–433.
- [119] S. Khan, J. Minár, H. Ebert, P. Blaha, O. Sipr, *Phys. Rev. B.* **2017**, *95*, 014408.
- [120] L. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17–26.
- [121] R. Herbst-Irmer, J. Henn, J. J. Holstein, C. B. Hübschle, B. Dittrich, D. Stern, D. Kratzert, D. Stalke, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 633–641.
- [122] W. F. Kuhs, *Aus. J. Phys.* **1988**, *41*, 369–382.
- [123] S. Gärtner, S. Tiefenthaler, N. Korber, S. Stempfhuber, B. Hischa, *Crystals* **2018**, *8*, 319.
- [124] Z. C. Dong, R. W. Henning, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3559–3561.
- [125] B. Lehmann, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, *648*, e202200204.
- [126] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1059–1061.
- [127] S. Sevov, J. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9089–9094.
- [128] R. Henning, J. Corbett, *Inorg. Chem.* **1999**, *39*, 3883–3888.
- [129] J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 670–690.

- [130] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5042–5048.
- [131] D. P. Huang, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 316–320.
- [132] D. P. Huang, Z. C. Dong, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5881–5886.
- [133] F. Zürcher, R. Nesper, S. Hoffmann, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2211–2219.
- [134] M. T. Klem, J. Vaughey, J. G. Harp, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 7020–7026.
- [135] M.-H. Ge, J. D. Corbett, *Z. Krist. - New Cryst. St.* **2011**, *226*, 445–446.
- [136] S.-J. Kim, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1925–1932.
- [137] O. Yañez, V. Garcia, J. Garza, W. Orellana, A. Vásquez-Espinal, W. Tiznado, *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 2467–2471.
- [138] R. Nesper, H. G. von Schnering, J. Curda, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3576–3590.
- [139] S. Ulvenlund, K. Stahl, L. Bengtsson-Kloo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 223–230.
- [140] B. Krebs, M. Mummert, C. Brendel, *J. Less-Common. Met.* **1986**, *116*, 159–168.
- [141] J. Corbett, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 198–208.
- [142] E. Ahmed, D. Koehler, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 297–300.
- [143] M. Ruck, F. Steden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1556–1562.
- [144] S.-J. Kim, Thesis, **2007**.
- [145] S. Joseph, Thesis, **2011**.
- [146] J. Goicochea, S. C. a. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6860–6861.
- [147] M. Somer, W. Carillo-Cabrera, E.-M. Peters, M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 37–42.
- [148] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4078–4081.
- [149] C. Lorenz, Thesis, **2019**.
- [150] C. Suchentrunk, N. Korber, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1737–1739.
- [151] S. Joseph, C. Suchentrunk, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2010**, *65*, 1059–1065.
- [152] M. Kaas, Thesis, **2019**.
- [153] P. Y. Zavalij, A.-M. Li, B. W. Eichhorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2020**, *646*, 1030–1033.
- [154] C. Liu, L. Li, Q. J. Pan, Z. M. Sun, *Chem. Comm.* **2017**, *53*, 6315–6318.
- [155] J. Greiner, D. Hansen, J. Smith, *J. Less-Common. Met.* **1969**, *19*, 23–31.
- [156] G. Aminoff, *Z. Krist. - Cryst. Mater.* **1923**, *58*, 203–219.
- [157] V. F. Schwinghammer, M. Janesch, N. Korber, S. Gärtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, *648*, e202200332.

- [158] M. Janesch, V. F. Schwinghammer, I. G. Shenderovich, S. Gärtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2023**, *649*, e202300112.
- [159] H. G. von Schnering, M. Schwarz, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr.- New Cryst. St.* **2005**, *220*, 525–527.
- [160] T. Goebel, Y. Prots, F. Haarmann, *Z. Kristallogr.- New Cryst. St.* **2008**, *223*, 187–188.
- [161] J. Witte, H. G. von Schnering, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *327*, 260–273.
- [162] M. Baitinger, Y. Grin, H. von Schnering, R. Kniep, *Z. Kristallogr.- New Cryst. St.* **1999**, *214*, 457–458.
- [163] Y. Grin, M. Baitinger, R. Kniep, H. von Schnering, *Z. Kristallogr.- New Cryst. St.* **1999**, 453–454.
- [164] M. Baitinger, K. Peters, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, Y. Grin, R. Kniep, H. von Schnering, *Z. Krist.-New Cryst. St.* **1999**, *214*, 455–456.
- [165] R. Schäfer, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *312*, 214–220.
- [166] E. Hohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, *257*, 113–126.
- [167] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloys Compd.* **2003**, *361*, 206–221.
- [168] E. Busman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 90–106.
- [169] T. Goebel, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 1437–1445.
- [170] T. Goebel, Y. Prots, A. Ormeci, O. Pecher, F. Haarmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1982–1991.
- [171] H. G. von Schnering, J. Llanos, Y. Grin, W. Carrillo-Cabrera, E.-M. Peters, K. Peters, R. Nesper, *Z. Krist. - New Cryst. St.* **1998**, *213*, 661–662.
- [172] L. M. Scherf, M. Zeilinger, T. F. Fässler, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2096–2101.
- [173] L. M. Scherf, O. Pecher, K. J. Griffith, F. Haarmann, C. P. Grey, T. F. Fässler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4674–4682.
- [174] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 508–512.
- [175] C. B. Benda, T. Henneberger, W. Klein, T. F. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 146–148.
- [176] W. Klein, C. Benda, T. Henneberg, B. Witzel, T. Fässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2021**, *647*, 2047–2054.
- [177] C. Lorenz, S. Gärtner, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 141–145.
- [178] F. Wang, G. J. Miller, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7625–7636.
- [179] M. Fornasini, *Acta Crystallogr. C* **1983**, *39*, 943–946.

- [180] M. Fornasini, F. Merlo, *Z. Kristallogr.* **1989**, *187*, 111–115.
- [181] M. Wendorff, C. Röhr, *J. Alloy Compd* **2008**, *448*, 128–140.
- [182] M. Wendorff, C. Röhr, *Z. Naturforsch. B* **2007**, *62*, 1227–1234.
- [183] B. Li, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2960–2964.
- [184] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1993**, *103*, 114–130.
- [185] U. Häussermann, C. Svensson, S. Lidin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3867–3880.
- [186] F. Zürcher, S. Wengert, R. Nesper, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4567–4569.
- [187] Z. C. Dong, J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1006–1009.
- [188] A. Ganguli, A. Guloy, E. Leon-Escamilla, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4349–4353.
- [189] D. Cromer, A. Larson, *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 2620–2627.
- [190] E. Leon-Escamilla, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 738–743.
- [191] A. Holm, T. Ozawa, S. Kauzlarich, S. Morton, G. Waddill, J. Tobin, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 262–269.
- [192] H. Kim, S. Kauzlarich, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1935–1939.
- [193] A. Rehr, T. Kuromoto, S. Kauzlarich, J. Del Castillo, D. Webb, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 93–99.
- [194] T. Kuromoto, S. J. Kauzlarich, D. Webb, *Mo. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlinear Opt.* **2006**, *181*, 349–357.
- [195] T. Kuromoto, S. Kauzlarich, D. Webb, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 435–440.
- [196] A. Payne, M. Omstead, S. Kauzlarich, D. Webb, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1398–1406.
- [197] A. Rehr, S. Kauzlarich, *J. Alloy. Compd.* **1994**, *207-208*, 424–426.
- [198] S. Brown, S. Kauzlarich, F. Gascoin, G. Snyder, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1873–1877.
- [199] D. Young, C. Torardi, M. Olmstead, S. Kauzlarich, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 93–101.
- [200] J. Chan, M. Olmstead, S. Kauzlarich, D. Webb, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3583–3588.
- [201] J. Makongo, G. Darone, S.-Q. Xia, S. Bobev, *J. Mater. Chem. C.* **2015**, *3*, 10388–10400.
- [202] G. Cordier, H. Schäfer, M. Stelter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *519*, 183–188.
- [203] J. Vaughey, J. Corbett, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 671–675.
- [204] K. Vidyasagar, W. Hönl, H. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 518–524.

- [205] R. Hoppe, P. Panek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *381*, 129–240.
- [206] J. Köhler, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *517*, 67–74.
- [207] R. Hoppe, G. Wagner, H. Glaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *547*, 188.
- [208] M. Lulei, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 781–785.
- [209] J. Köhler, R. Hoppe, *J. Less-Common Met.* **1985**, *108*, 269.
- [210] R. Glaum, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *595*, 95–114.
- [211] M. Lulei, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 777–780.
- [212] H. Sabrowsky, P. Mertens, F. Dönhoff, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 122–123.
- [213] H. Sabrowsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *438*, 213.
- [214] R. Hoppe, G. Werding, *Naturwissenschaften* **1960**, *47*, 203.
- [215] R. Hoppe, G. Werding, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *307*, 174–186.
- [216] R. von Schenck, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, *396*, 113–122.
- [217] D. Fink, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 430.
- [218] C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, S. Li, M. Graney, S. Fine, J. Potenza, M. Greenblatt, *Mat. Res. Bull.* **1991**, *26*, 123.
- [219] R. von Schenck, H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *405*, 197–201.
- [220] K. Ruck, H. Borrmann, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 635–636.
- [221] G. Wagner, R. Hoppe, *J. Less-Common Met.* **1986**, *120*, 225–237.
- [222] V. Saltykov, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 357–361.
- [223] A. Karpov, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2006**, 1706–1708.
- [224] U. Wedig, V. Saltykov, J. Nuss, M. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12456–12463.
- [225] A. Karpov, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7813–7816.
- [226] E. Rengade, *Bull. Soc. Chim.* **1909**, *5*, 994.
- [227] K. Tsai, P. Harris, E. Lasettre, *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 345–347.
- [228] A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *431*, 5–16.
- [229] A. Simon, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 253–270.
- [230] A. Simon, W. Brämer, H.-J. Deiseroth, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 875–879.
- [231] A. Simon in *Materials and Structure of Solids*, (Hrsg.: R. Dronskowski, S. Kikkawa, A. Stein), Handbook of Solid State Chemistry, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2017**, Kap. 4, S. 139–160.
- [232] M. Wörsching, C. Hoch, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7058–7064.

- [233] A. Simon, H. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillenkotter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *423*, 203–211.
- [234] R. W. Henning, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6045–6049.
- [235] M. Falk, A. El Addad, C. Röhr, Crystal and electronic structure of alkali trihalide halogenides of the K8In11-type structure, Conference Paper, **2017**.
- [236] S. Gärtner, S. Tiefenthaler, *Proceedings* **2018**, *2*, 1124.
- [237] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. Eichhorn, *Chem. Comm.* **2005**, 247–249.
- [238] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9178–9186.
- [239] A. Spiekermann, S. Hoffmann, T. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3459.
- [240] T. Kraemer, J. C. A. Duckworth, M. D. Ingram, B. Zhou, J. E. McGrady, J. M. Goicochea, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12120–12120.
- [241] B. Zhou, M. Denning, D. Kays, J. Goicochea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2802.
- [242] J. Wang, S. Stegmeier, T. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1998.
- [243] U. Zachwieja, J. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1621–1624.
- [244] B. Li, S.-J. Kim, G. Miller, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6573–6583.
- [245] U. Zachwieja, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1095–1097.
- [246] A. Sommer, *Nature* **1943**, *152*, 215.
- [247] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3573–3578.
- [248] A. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehring, J. Ramalho, A. Romero, M. Parrinello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 120–124.
- [249] K. Range, F. Rau, U. Klement, *Acta Crystallogr. C* **1988**, *44*, 1485–1486.
- [250] P. Krieger-Beck, A. Brodbeck, J. Strähle, *Z. Naturforsch B* **1989**, *44*, 237–239.
- [251] H. Schmidbaur, W. Graf, G. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 417–419.
- [252] V. F. Schwinghammer, M. Janesch, F. Kleemiss, S. Gärtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2022**, *648*, e202200117.
- [253] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- [254] V. Saltykov, J. Nuss, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1163–1168.

## Abbildungsverzeichnis

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | Auftragung aus der Literatur bekannter Alkalimetallthallide mit Natrium bis Cäsium im Ausschnitt bis $VEC_{Zintl}=5.2$ . x-Achse: $VEC_{Zintl}$ , y-Achse: gemittelter Atomradius der Alkalimetalle. <sup>[48,52]</sup> . . . . .  | 5  |
| 2  | Schematische Darstellung einer Schutzgasanlage. . . . .  | 8  |
| 3  | Schematische Darstellung einer Tantalschweißanlage. . . . .  | 9  |
| 4  | Schematische Darstellung der Tantalampullen in den verschiedenen Quarzglaschutzampullen. . . . .   | 10 |
| 5  | Schematische Darstellung der Ammoniakanlage . . . . .  | 11 |
| 6  | Schematische Darstellung der Apparatur zur Einkristallsuche unter Stickstoffstrom und -kühlung. . . . .  | 12 |
| 7  | Gemessenes Pulverdiffraktogramm des nominellen Ansatzes NaTl (schwarz). Die Verfeinerung wurde mit dem <i>LeBail</i> -Algorithmus in <i>Jana2006</i> durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. GOF=0.94, $R_p=3.60$ , $R_{wp}=4.65$ , Auftragung x-Achse: $2\theta$ in $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . .  | 24 |
| 8  | Gemessene Pulverdiffraktogramme der nominellen Ansätze KTl und CsTl, die jeweils in einer 60x16 mm ((a)/(f)), 30x16 mm ((b)/(g)) und 60x8 mm ((c)/(h)) Tantalampulle mit TP1 aus Tabelle 5 bzw. in einer 6 cm Tantalampulle als größere Menge (ca. 3 g) und TP2 ((d)/(i)) präpariert wurden. Zusätzlich dazu sind die generierten Diffraktogramme von $A_8Tl_{11}^{[100]}$ (blau) und ATl (schwarz) in (e) für $A=K^{[92]}$ und (j) für $A=Cs^{[93]}$ abgebildet. x-Achse: $2\theta$ in $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %. . . . .  | 25 |
| 9  | Elementarzelle, erste Koordinationspolyeder des $[Tl_6]^{6-}$ Oktaeders und der drei kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in CsTl. . . . .  | 27 |
| 10 | Gemessene Pulverdiffraktogramme des Produkts der nominellen Ansätze RbTl (links) und $Rb_{1.1}Tl$ (rechts) (schwarz), die in Quarzglas präpariert wurden. Die Verfeinerung wurde mit dem <i>LeBail</i> -Algorithmus in <i>Jana2006</i> durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. RbTl: GOF=0.93, $R_p=2.10$ , $R_{wp}=2.77$ , $Rb_{1.1}Tl$ : GOF=0.86, $R_p=2.12$ , $R_{wp}=2.81$ , x-Achse: $2\theta$ in $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . | 28 |
| 11 | Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) von den Rückständen der Löslichkeitsversuche nach dem Abdampfen von CsTl (a) nach sieben Tagen, KTl (b) nach einem Tag und KTl (c) nach sieben Tagen und die aus dem cif berechneten Reflexe von $Cs_8Tl_{11}$ ((a), pink), $K_8Tl_{11}^{[99]}$ ((b), blau) und elementarem Thallium <sup>[106]</sup> ((c), grün). x-Achse: $2\theta$ in $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %. . . . .   | 30 |

- 12 Schlenkgefäß mit dem Löslichkeitsversuch des Festkörpers mit der nominellen Zusammensetzung CsTl aus der großen Ampulle mit schwarzen Streifen an der Glaswand über dem Flüssigkeitsspiegel nach ca. einem Jahr Lagerung bei 233 K. . . . . 30
- 13 Die gemessenen Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{ATl}_4$  ( $A=\text{K}$  (a), Rb (b), Cs (c)) in schwarz. Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a): GOF=0.84,  $R_p=3.14$ ,  $R_{wp}=4.09$ ; (b): GOF=0.87,  $R_p=6.23$ ,  $R_{wp}=7.88$ ; (c): GOF=0.82,  $R_p=6.37$ ,  $R_{wp}=8.06$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 32
- 14 Die gemessenen Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{KRbTl}_2$  in schwarz, die durch langsames Abkühlen (a) bzw. Abschrecken in Wasser (b) erhalten wurden. Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a): GOF=0.86,  $R_p=1.94$ ,  $R_{wp}=2.56$ ; (b): GOF=0.83,  $R_p=2.14$ ,  $R_{wp}=2.77$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 35
- 15 Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $\text{K}_5\text{RbTl}_6$  (a),  $\text{KRbTl}_2$  (b) und  $\text{KRb}_5\text{Tl}_6$  (c). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a): GOF=1.15,  $R_p=1.64$ ,  $R_{wp}=2.32$ , (b): GOF=0.83,  $R_p=2.14$ ,  $R_{wp}=2.77$ , (c): GOF=1.39,  $R_p=1.80$ ,  $R_{wp}=2.72$ , x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 36
- 16 Die gemessenen Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit den nominellen Zusammensetzungen  $\text{KRb}_2\text{Tl}_3$  (langsames Abkühlen (a), Abschrecken in Wasser (b)) und  $\text{K}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  (c). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a): GOF=0.98,  $R_p=2.17$ ,  $R_{wp}=3.06$ ; (b): GOF=1.03,  $R_p=2.26$ ,  $R_{wp}=3.19$ , (c) GOF=0.93,  $R_p=1.50$ ,  $R_{wp}=2.02$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 37

|    |   |    |
|----|---|----|
| 17 | Die gemessenen Pulverdiffraktogramme der Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung Cs <sub>5</sub> RbTl <sub>6</sub> (a), CsRb <sub>5</sub> Tl <sub>6</sub> (b), Cs <sub>0.58</sub> Rb <sub>0.42</sub> Tl (c) und Cs <sub>0.6</sub> Rb <sub>0.4</sub> Tl (d) in schwarz. Die Verfeinerung wurde mit dem <i>Le-Bail</i> -Algorithmus in <i>Jana2006</i> durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a): GOF=1.19, R <sub>p</sub> =1.87, R <sub>wp</sub> =2.66, (b): GOF=0.88, R <sub>p</sub> =2.35, R <sub>wp</sub> =3.09, (c): GOF=0.82, R <sub>p</sub> =2.46, R <sub>wp</sub> =3.41; (d): GOF=0.84, R <sub>p</sub> =1.82, R <sub>wp</sub> =2.48. x-Achse: 2θ in °, y-Achse: absolute Intensität. . . . . | 40 |
| 18 | Elementarzelle, erste Koordinationssphäre der [Tl <sub>6</sub> ] <sup>6-</sup> Oktaeder und der drei Alkalimetallpositionen im KTI-Strukturtyp. . . . .   | 42 |
| 19 | Hexagonale Schichten der [Tl <sub>6</sub> ] <sup>6-</sup> Oktaeder mit einer AD-Stapelfolge und der Koordinationspolyeder der Thalliumcluster im KTI Strukturtyp. . . . .   | 42 |
| 20 | Trends der Zellparameter, des Volumens und der Besetzungsfaktoren in der Mischkristallreihe K <sub>1-x</sub> Rb <sub>x</sub> Tl (x≤0.69). . . . .   | 44 |
| 21 | REM/EDX Spektrum eines Brocken der Probe mit der nominellen Zusammensetzung K <sub>5</sub> RbTl <sub>6</sub> . . . . .  | 45 |
| 22 | Elementarzelle, [Tl <sub>6</sub> ] <sup>6-</sup> Oktaeder und dessen erste Koordinationssphäre von Cs <sub>0.58</sub> Rb <sub>0.42</sub> Tl. . . . .  | 47 |
| 23 | Elementarzelle, das fehlgeordnete [Tl <sub>6</sub> ] <sup>6-</sup> Oktaeder und die ersten Koordinationssphären der beiden Oktaeder von Cs <sub>0.82</sub> Rb <sub>0.18</sub> Tl. . . . .   | 48 |
| 24 | Die Cluster Packung von (a) Cs <sub>0.58</sub> Rb <sub>0.42</sub> Tl (I), (b) Cs <sub>0.82</sub> Rb <sub>0.18</sub> Tl (II) und (c) CsTl. . . . .   | 48 |
| 25 | Die erste Koordinationssphären der sechs kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in Cs <sub>0.58</sub> Rb <sub>0.42</sub> Tl. . . . .   | 49 |
| 26 | Die erste Koordinationssphären der neun kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in Cs <sub>0.82</sub> Rb <sub>0.18</sub> Tl. . . . .  | 50 |
| 27 | Erstes REM/EDX-Spektrum der Probe mit der nominellen Zusammensetzung Cs <sub>5</sub> RbTl <sub>6</sub> . . . . .  | 51 |
| 28 | Zweites REM/EDX-Spektrum der Probe mit der nominellen Zusammensetzung Cs <sub>5</sub> RbTl <sub>6</sub> . . . . .   | 52 |
| 29 | Die zwei Zyklen der DSC-Messung der Probe mit der nominellen Zusammensetzung Cs <sub>0.6</sub> Rb <sub>0.4</sub> Tl in einem geschlossenen System. Bild erstellt von <i>T. Kovářík</i> . . . . .  | 53 |
| 30 | Vergrößerung der Region 1 (490-520 K) der zwei Zyklen der DSC-Messung der Probe mit der nominellen Zusammensetzung Cs <sub>0.6</sub> Rb <sub>0.4</sub> Tl. Bild erstellt von <i>T. Kovářík</i> . . . . .  | 53 |
| 31 | Vergrößerung der Region 2 (565-590 K) der zwei Zyklen der DSC-Messung der Probe mit der nominellen Zusammensetzung Cs <sub>0.7</sub> Rb <sub>0.4</sub> Tl. Bild erstellt von <i>T. Kovářík</i> . . . . .  | 54 |

- 32 Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{Cs}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Tl}$  (links). Dazu drei ausgewählte Pulverdiffraktogramme bei 298 K, 423 K und 298 K mit den berechneten Reflexen von  $\text{Cs}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Tl}$  (pink) und  $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}$  (blau).<sup>[100]</sup> x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: Temperatur in K (links) bzw. relative Intensität in % (rechts). . . . . 55
- 33 Auftragung der berechneten Bildungsenergie gegen die Rubidiumkonzentration im KTI (schwarz) und CsTI Strukturtyp (rot). Bild erstellt von *S.A. Khan*. . . . . 56
- 34 Berechnete DOS mit dem Programm VASP von verschiedenen Rubidiumkonzentrationen im KTI Strukturtyp. Bild erstellt von *S.A. Khan*. . . . . 57
- 35 Berechnete TDOS von  $\text{K}_{0.542}\text{Rb}_{0.458}\text{Tl}$  mit dem VASP (schwarz) und SPRKKR Code (rot). Bild erstellt von *S.A. Khan*. . . . . 58
- 36 Grundzustandsberechnungen für  $\text{K}_{0.67}\text{Rb}_{0.33}\text{Tl}$  im KTI Strukturtyp, wobei jeweils eine der drei kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen A1-A3 mit Rubidium besetzt sind. . . . . 58
- 37 Gelb-orange Lösung und braune Streifen an der Flüssigkeitsgrenze des Löslichkeitsversuches des Ansatzes mit der nominellen Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{RbTl}_3$  nach einem Jahr bei 233 K. . . . . 60
- 38 Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $\text{K}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$  (a),  $\text{Cs}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Tl}$  (b) und  $\text{Cs}_2\text{RbTl}_3$  (c). Zusätzlich die berechneten Reflexe von elementarem Thallium (pink).<sup>[106]</sup> x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %. . . . . 61
- 39 Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $\text{CsK}_2\text{Tl}_3$  (a) und  $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$  (b). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a): GOF=0.76,  $R_p=2.81$ ,  $R_{wp}=3.70$ , (b): GOF=0.79,  $R_p=2.21$ ,  $R_{wp}=3.18$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 63
- 40 Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $\text{Cs}_{3.44}\text{K}_{3.56}\text{Tl}_7$  (a),  $\text{Cs}_{3.44}\text{K}_{3.56}\text{Tl}_7$  (b) und  $\text{Cs}_{5.71}\text{K}_{7.29}\text{Tl}_{13}$  (c). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a): GOF=0.95,  $R_p=1.72$ ,  $R_{wp}=2.42$ , (b): GOF=0.95,  $R_p=3.54$ ,  $R_{wp}=4.80$ , (c): GOF=0.91,  $R_p=3.41$ ,  $R_{wp}=4.47$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 64
- 41 Verfeinerungsprozess der pentagonalen Bipyramide  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  in  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$  im Programm *Olex<sup>2</sup>*, bei dem erst eine Split-Position in Betracht gezogen wurde (a), aber dann eine Drehbewegung in der Ebene der äquatorialen Thalliumpositionen bemerkt wurde (b) und bei der Verfeinerung angewandt wurde (c). . . . . 65

|    |  |    |
|----|--|----|
| 42 | Elementarzelle, die beiden Thalliumsubstrukturen $[\text{Tl}_7]^{7-}$ und $[\text{Tl}_6]^{6-}$ und deren erste Koordinationssphären $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$ . Die Atome gekennzeichnet mit #1 sind mittels der Symmetrieoperation $(1/2-x, 1/2-y, 1-x)$ generiert und #2 mittels $(1-x, y, 1/2-z)$ . . . . .   | 67 |
| 43 | Koordinationssphären der sieben kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$ . . . . .   | 68 |
| 44 | Elementarzelle, die pentagonale Bipyramide $[\text{Tl}_7]^{7-}$ und deren erste Koordinationssphäre von $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ . Die Atome gekennzeichnet mit # sind mittels der Symmetrieoperation $(1-x, 1/2-y, z)$ generiert. . . . .   | 69 |
| 45 | Hexagonale Schichten der pentagonalen Bipyramide $[\text{Tl}_7]^{7-}$ und dessen Koordinationspolyeder aus Thalliumcluster in $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ . . . . .   | 70 |
| 46 | Die ersten Koordinationssphären der vier kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ . . . . .   | 70 |
| 47 | Die Elementarzelle, der $[\text{Cs}@\text{Tl}_{10}]$ Cluster und dessen erste Koordinationssphäre in $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$ . Die Atome markiert mit # sind mittels der Symmetrieoperation $(x, y, 1-z)$ generiert. . . . .   | 71 |
| 48 | Die unterschiedlichen Beschreibungen der $[\text{Tl}_{10}]^{10-}$ Cluster in $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$ abgeleitet von einer Nortricyclan Käfig (blau) und von einem trigonalen Prisma (grün). . . . .  | 72 |
| 49 | Die hexagonalen Schichten der $[\text{Cs}@\text{Tl}_{10}]$ Cluster in $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$ . . . . .  | 72 |
| 50 | Die erste Koordinationssphäre der acht kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$ . . . . .  | 73 |
| 51 | Das erste REM/EDX Spektrum eines Kristallits aus der Probe mit der nominellen Zusammensetzung $\text{K}_2\text{CsTl}_3$ . . . . .  | 74 |
| 52 | Das zweite REM/EDX Spektrum eines Kristallits aus der Probe mit der nominellen Zusammensetzung $\text{K}_2\text{CsTl}_3$ . . . . .   | 75 |
| 53 | Das REM/EDX-Spektrum eines Kristallits aus der Probe mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$ . . . . .   | 76 |
| 54 | Das REM/EDX Spektrum des ersten Kristallites der Probe mit der nominellen Zusammensetzung $\text{CsKTl}_2$ . . . . .   | 77 |
| 55 | Das REM/EDX Spektrum des zweiten Kristallites der Probe mit der nominellen Zusammensetzung $\text{CsKTl}_2$ . . . . .  | 78 |
| 56 | Die Bandstruktur und DOS von $\text{Cs}_8\text{K}_5\text{Tl}_{13}$ im Bereich zwischen -9 und 2 eV und ein vergrößerter Ausschnitt zwischen -2 und 2 eV. . . . .   | 79 |
| 57 | Die Bandstruktur und DOS von $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$ im Bereich zwischen -9 und 2 eV und ein vergrößerter Ausschnitt zwischen -2 und 2 eV. . . . .  | 79 |
| 58 | Pulverdiffraktogramme der Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak der nominellen Festkörperansätze $\text{Cs}_2\text{KTl}_3$ (a), $\text{KCsTl}_2$ (TP1, Tabelle 5) (b), $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$ (c) und $\text{K}_5\text{CsTl}_6$ (d) (schwarz). Dazu die theoretisch berechneten Reflexe von elementarem Thallium (blau). <sup>[106]</sup> x-Achse: $2\theta$ in $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %. . . . . | 81 |

|    |   |    |
|----|---|----|
| 59 | Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der Mischung NaTl und K <sub>2</sub> Tl im 1:1 Verhältnis (links). Dazu drei ausgewählte Pulverdiffraktogramme bei 298 K, 498 K und 298 K. x-Achse: $2\theta$ in $^\circ$ , y-Achse: Temperatur in K (links) bzw. relative Intensität in % (rechts). . . . .  | 84 |
| 60 | Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der Mischung NaTl und CsTl im 1:2 Verhältnis (links). Dazu drei ausgewählte Pulverdiffraktogramme bei 298 K, 448 K und 323 K. x-Achse: $2\theta$ in $^\circ$ , y-Achse: Temperatur in K (links) bzw. relative Intensität in % (rechts). . . . .   | 84 |
| 61 | Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme der Mischung K <sub>2</sub> Tl und CsTl im 1:1 Verhältnis (links). Dazu drei ausgewählte Pulverdiffraktogramme bei 298 K, 448 K und 298 K. x-Achse: $2\theta$ in $^\circ$ , y-Achse: Temperatur in K (links) bzw. relative Intensität in % (rechts). . . . .  | 85 |
| 62 | Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) des nominellen Ansatzes Na <sub>2</sub> K <sub>21</sub> Tl <sub>19</sub> . Die Verfeinerung wurde mit dem <i>LeBail</i> -Algorithmus in <i>Jana2006</i> durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. GOF=0.76, $R_p=2.23$ , $R_{wp}=3.19$ . x-Achse: $2\theta$ in $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . .   | 89 |
| 63 | Die Elementarzelle von Na <sub>2</sub> K <sub>21</sub> Tl <sub>19</sub> . . . . .   | 90 |
| 64 | Hexagonale Schichten der Thalliumcluster senkrecht zur kristallographischen <i>c</i> -Achse in Na <sub>2</sub> K <sub>21</sub> Tl <sub>19</sub> . . . . .   | 91 |
| 65 | Die beiden verschiedenen Thalliumcluster [Tl <sub>9</sub> ] und [Tl <sub>5</sub> ] mit deren ersten Koordinationssphären in Na <sub>2</sub> K <sub>21</sub> Tl <sub>19</sub> . Symmetriegenerierte Atome markiert mit #1 (-x, y, 3/2-z), #2 (1/2-x, 1/2-y, 1/2+z), #3 (1/2-x, 1/2-y, 1-z), #4 (-1/2+x, 1/2-y, 1/2+z) und #5 (-x, y, z). . . . .   | 92 |
| 66 | Die ersten Koordinationssphären der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in Na <sub>2</sub> K <sub>21</sub> Tl <sub>19</sub> . . . . .   | 92 |
| 67 | Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze K <sub>22</sub> Tl <sub>19</sub> (TP1 (a) und TP2 (b) Tabelle 34) und K <sub>23</sub> Tl <sub>19</sub> (c). Die Verfeinerung wurde mit dem <i>LeBail</i> -Algorithmus in <i>Jana2006</i> durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a) GOF=0.73, $R_p=2.47$ , $R_{wp}=3.39$ ; (b) GOF=0.80, $R_p=2.06$ , $R_{wp}=2.86$ ; (c) GOF=0.85, $R_p=2.05$ , $R_{wp}=2.80$ . x-Achse: $2\theta$ in $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . | 94 |
| 68 | Die Elementarzellen der zentrosymmetrischen und nicht-zentrosymmetrischen Lösung von K <sub>21</sub> Tl <sub>19.27</sub> entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse. . . . .  | 96 |
| 69 | Die Gegenüberstellung der Elektronendichtekarte aus <i>Olex2</i> , wobei blau die Restelektronendichte repräsentiert, und die Koordinationssphäre des Kaliumatoms mit möglicher Aufspaltung (K14A/B bzw. K8) und Koordinationssphäre(n) der unterbesetzten Thalliumposition (Tl15 bzw. Tl9) in K <sub>21</sub> Tl <sub>19.27</sub> . . . . .  | 96 |

70 Die gemessenen Pulverdiffraktogramme (schwarz) der Proben mit der nominellen Zusammensetzung  $A_2K_{21}Tl_{19}$  ( $A=Rb(a), Cs(b)$ ). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a)  $GOF=1.01, R_p=1.91, R_{wp}=2.65$ , (b)  $GOF=0.95, R_p=2.38, R_{wp}=3.25$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . 97

71 Das REM/EDX Spektrum des ersten (a) und zweiten (b) Kristallites der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $Na_2K_{21}Tl_{19}$ . . . . . 98

72 Das REM/EDX Spektrum des ersten (a) und zweiten (b) Kristallites der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $K_{22}Tl_{19}$ , sowie auch das des nominellen Ansatzes  $K_{23}Tl_{19}$  (c). . . . . 99

73 Die REM/EDX Spektren jeweils eines Kristallites der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $Rb_2K_{21}Tl_{19}$  (a) und  $Cs_2K_{21}Tl_{19}$  (b). . . . 99

74 Die Pulverdiffraktogramme des Bodensatzes aus den Löslichkeitsversuchen in Ammoniak der Proben mit der nominellen Zusammensetzung  $Na_2K_{21}Tl_{19}$  (a),  $K_{23}Tl_{19}$  (b) und das Ausgangspulver vom nominellen Ansatz  $K_{23}Tl_{19}$  zum Vergleich. Zusätzlich sind die Reflexe von elementarem Thallium in blau eingefügt.<sup>[106]</sup> . . . . . 100

75 Gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) des Ansatzes mit der nominellen Zusammensetzung von  $K_7Tl_5$ . Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve.  $GOF=1.04, R_p=2.27, R_{wp}=3.19$ , x-Achse:  $2\Theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 106

76 Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz und blau) der Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung von  $Rb_2K_8Tl_5$  (a),  $K_6RbTl_5$  (TP2, Table 38, (b) schwarz) und  $K_6RbTl_5$  (TP3, Tabelle 38, (b) blau). Die Verfeinerung für (a) wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a)  $GOF=0.77, R_p=2.10, R_{wp}=2.73$ . x-Achse:  $2\Theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: (a) absolute Intensität, (b) relative Intensität. . 107

77 Elementarzelle und Koordinationssphäre von  $[Tl_5]^{7-}$  in  $K_{7-x}A_xTl_5$  ( $A=Rb, Cs; 0 < x < 2.7$ ). Die Atome gekennzeichnet mit # sind mittels der Symmetrieoperation  $(1/2-x, y, z)$  generiert. . . . . 109

78 Schichten der  $[Tl_5]^{7-}$  Cluster in  $K_{7-x}A_xTl_5$  ( $A=Rb, Cs; 0 < x < 2.7$ ). . . 109

79 Umgebungen der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $K_{7-x}A_xTl_5$  ( $A=Rb, Cs; 0 < x < 2.7$ ). . . . . 110

- 80 Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der Ansätze mit der nominellen Zusammensetzungen von  $K_{6.8}A_{0.2}Tl_5$  ( $A=Rb$  (a),  $Cs$  (b)) und  $K_4A_3Tl_5$  ( $A=Rb$  (c),  $Cs$  (d)). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a)  $GOF=0.79$ ,  $R_p=3.25$ ,  $R_{wp}=4.34$ , (b)  $GOF=0.78$ ,  $R_p=5.36$ ,  $R_{wp}=7.02$ , (c)  $GOF=0.99$ ,  $R_p=1.58$ ,  $R_{wp}=2.17$ , (d)  $GOF=0.87$ ,  $R_p=2.51$ ,  $R_{wp}=3.31$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 111
- 81 Das REM/EDX Spektrum eines Kristallits aus der Probe mit der nominellen Zusammensetzung  $K_6CsTl_5$ . . . . . 112
- 82 Zustandsdichten von  $K_7Tl_5$  (a),  $K_6CsTl_5$  (b),  $K_6RbTl_5$  (c),  $K_4Rb_3Tl_5$  (d) und  $Rb_7Tl_5$  (e) im Bereich von -2 bis 2 eV. . . . . 113
- 83 Bandstruktur und DOS (schwarz) mit den partiellen Zustandsdichten der Alkalimetalle (blau), der Thallium 6s (lila) und 6p Orbitale (grün) von  $K_6RbTl_5$  im Bereich von -9 bis 2 eV und -2 bis 2 eV. . . . . 113
- 84 Gemessenes Pulverdiffraktogramm des Löslichkeitsversuches in flüssigem Ammoniak des nominellen Festkörperansatzes  $K_6CsTl_5$  (schwarz). Dazu die theoretisch berechneten Reflexe von elementarem Thallium (blau). x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %. . . . . 114
- 85 Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der Ansätze mit der nominellen Zusammensetzung von  $Na_5K_5Tl_7$  (a),  $Na_5Rb_5Tl_7$  (b),  $Na_{40}K_{57}Tl_{70}$  (c) und  $Na_{40}Rb_{57}Tl_{70}$  (d). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a)  $GOF=0.76$ ,  $R_p=1.87$ ,  $R_{wp}=2.77$ , (b)  $GOF=0.80$ ,  $R_p=2.39$ ,  $R_{wp}=3.25$ , (c)  $GOF=0.82$ ,  $R_p=2.38$ ,  $R_{wp}=3.27$ , (d)  $GOF=0.97$ ,  $R_p=1.82$ ,  $R_{wp}=2.52$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 120
- 86 Die Elementarzelle von  $Na_{40}K_{57}Tl_{70}$  entlang der kristallographischen a-Achse. . . . . 120
- 87 Der Vergleich der Clusterpackung in  $Na_{39.95}K_{57.05}Tl_{70}$  mit dem Strukturtyp  $NiAs^{[156]}$  in der Schichtanordnung und der Atom- bzw. Clusterumgebung. Die vier kristallographisch unterschiedlichen Thalliumcluster sind in folgenden Farben gekennzeichnet: schwarz  $\hat{=}$  TBP2, rot  $\hat{=}$  [Tl<sub>9</sub>], blau  $\hat{=}$  TBP1, grün  $\hat{=}$  [Tl<sub>4</sub>]. Entsprechend dazu sind die Nickelatome in schwarz und je nach Schicht die Arsenatome in rot oder blau dargestellt. 121
- 88 Die vier kristallographisch unterschiedlichen Thalliumcluster und deren erste Koordinationssphären in  $Na_{40}K_{57}Tl_{70}$ . Symmetriegenerierte Atome markiert mit #1 (1+x-y, 2-y, 1-z), #2 (1-x, 1-x+y, 1-z), #3 (-x+y, 1-y, z), #4 (1-y, 1+x-y, z) und #5 (2/3+x-y, 4/3-y, 4/3-z). . . . . 122
- 89 Die erste Koordinationssphären der 19 kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $Na_{40}K_{57}Tl_{70}$ . . . . . 124

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 90  | Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) des Bodensatzes der Löslichkeitsversuche der Proben mit der nominellen Zusammensetzung $\text{Na}_{40}\text{K}_{57}\text{Tl}_{70}$ (a), $\text{Na}_5\text{Rb}_5\text{Tl}_7$ (b), $\text{Na}_{40}\text{Rb}_{57}\text{Tl}_{70}$ (c) und $\text{Na}_5\text{Cs}_5\text{Tl}_7$ (d). In blau sind die theoretisch berechneten Reflexe von elementarem Thallium eingefügt. <sup>[106]</sup>   | 126 |
| 91  | Elementarzelle und die Koordinationssphäre des $[\text{Tl}_4]^{8-}$ Tetraeder von $\text{Na}_2\text{Tl}$ . Die Atome gekennzeichnet mit # sind mittels der Symmetrieeoperation $(1-x, y, 1/2-z)$ generiert. . . . .  | 131 |
| 92  | Koordinationssphären der fünf kristallographisch unterschiedlichen Natriumpositionen in $\text{Na}_2\text{Tl}$ . . . . .   | 132 |
| 93  | Stapelfolge der Thalliumtetraeder als Schichten senkrecht zur kristallographischen $c$ -Achse und als Antikuboktaeder und die zickzack-Ketten-Verknüpfung der $[\text{Na}_4\text{Tl}_4]^{4-}$ Tetraedersterne in $\text{Na}_2\text{Tl}$ . . . . .  | 132 |
| 94  | Gemessene Pulverdiffraktogramme der nominellen Ansätze $\text{Na}_7\text{KTl}_4$ mit Temperaturprogramm 47 (oben blau) und 51 (oben schwarz) und nach unten das aus dem cif generierte Diffraktogramm von $\text{Na}_7\text{KTl}_4$ . Auftragung $x$ -Achse: $2\Theta$ in $^\circ$ , $y$ -Achse: relative Intensität in %. . . . .   | 135 |
| 95  | Gemessenes Pulverdiffraktogramm des nominellen Ansatzes $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$ (schwarz). Die Verfeinerung wurde mit dem <i>LeBail</i> -Algorithmus in <i>Jan2006</i> durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. $\text{GOF}=0.92$ , $\text{R}_p=3.62$ , $\text{R}_{wp}=5.00$ , Auftragung $x$ -Achse: $2\Theta$ in $^\circ$ , $y$ -Achse: absolute Intensität. . . . .   | 136 |
| 96  | Elementarzelle und die Koordinationssphären der $[\text{Tl}_4]^{8-}$ Tetraeder von $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ). Die Atome gekennzeichnet mit # sind mittels der Symmetrieeoperation $(x, y, 1-z)$ generiert. . . . .   | 139 |
| 97  | Koordinationssphären der zwölf kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ). . . . .   | 141 |
| 98  | Stapelfolge der Thalliumtetraeder als Schichten und als Kuboktaeder in $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ). . . . .  | 142 |
| 99  | Stückweiser Aufbau der verzerrten $\text{NaCl}$ -ähnlichen Struktur der $[\text{Tl}_4]^{8-}$ mit den Kalium- bzw. Rubidiumatome im Strukturtyp $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) angefangen bei der Kalium- bzw. Rubidiumposition mit ihren fünf $[\text{Tl}_4]$ Cluster in der ersten Koordinationssphäre ( $d(\text{K/Rb-Tl}) < 4.6 \text{ \AA}$ ), durch Erweiterung des Abstands ( $d(\text{K/Rb-Tl}) < 6.1 \text{ \AA}$ ) ergibt eine oktaedrische Umgebung und die $A1$ und $A2$ Positionen ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ). . . . .                                     | 142 |
| 100 | Auftragung der Zellparameter, Volumen und Besetzungsfaktoren aus den Einkristalldaten und dem theoretischen Rubidiumanteil aus den Pulverdiffraktogrammen der verschiedenen Ansätze ( $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}$ ) schwarz, $\text{Na}_7\text{K}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}$ dunkelblau, $\text{Na}_7\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Tl}_4$ aus den Elementen hellblau, $\text{Na}_7\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Tl}_4$ aus den Festkörpern grün, $\text{Na}_7\text{K}_{0.25}\text{Rb}_{0.75}\text{Tl}_4$ braun) nach <i>Vegard</i> . <sup>[120]</sup> . . . . . | 143 |
| 101 | Bandstruktur und DOS mit den partiellen Zustandsdichten von Natrium, Thallium 6s und 6p von $\text{Na}_2\text{Tl}$ im Bereich von -9 bis 2 eV und -2 bis 2 eV.   | 144 |

- 102 Bandstruktur und DOS mit den partiellen Zustandsdichten der Alkalimetalle, Thallium 6s und 6p von  $\text{Na}_7\text{KTl}_4$  im Bereich von -9 bis 2 eV und -2 bis 2 eV. . . . . 144
- 103 Bandstruktur und DOS mit den partiellen Zustandsdichten der Alkalimetalle, Thallium 6s und 6p von  $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$  im Bereich von -9 bis 2 eV und -2 bis 2 eV. . . . . 145
- 104 Gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) des Bodensatzes aus dem Löslichkeitsversuch des nominellen Ansatzes  $\text{Na}_4\text{KTl}_{2.5}$  (a). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. In (b) sind die gemessenen Pulverdiffraktogramme von  $\text{Na}_7\text{KTl}_4$  (schwarz) und  $\text{Na}_7\text{K}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Tl}_4$  (blau) vergleichend aufgetragen. (a):  $\text{GOF}=0.82$ ,  $R_p=3.95$ ,  $R_{wp}=5.21$ . Gemessene Pulverdiffraktogramme der Bodensätze aus den Löslichkeitsversuch der nominellen Ansätze  $\text{Na}_7\text{KTl}_4$  (schwarz) und  $\text{Na}_7\text{K}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Tl}_4$  (blau). x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität (a)/ relative Intensität in % (b). . . . 147
- 105 Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15.3}$  ( $A=\text{K}$  (a),  $\text{Rb}$  (b),  $\text{Cs}$  (c)) und  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{16}$  ( $A=\text{Rb}$  (d),  $\text{Cs}$  (e)). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. (a):  $\text{GOF}=0.82$ ,  $R_p=3.95$ ,  $R_{wp}=5.21$ , (b):  $\text{GOF}=0.82$ ,  $R_p=2.13$ ,  $R_{wp}=2.81$ , (c):  $\text{GOF}=1.05$ ,  $R_p=3.68$ ,  $R_{wp}=4.96$ , (d)  $\text{GOF}=0.84$ ,  $R_p=4.60$ ,  $R_{wp}=6.15$ , (e)  $\text{GOF}=0.92$ ,  $R_p=7.20$ ,  $R_{wp}=9.31$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 151
- 106 Elementarzelle von  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$  ( $A=\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ;  $x=0.3, 0.38, 0.54, 0.62$ ). 153
- 107 Thalliumsubstrukturen und deren ersten Koordinationssphäre von  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$  ( $A=\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ;  $x=0.3, 0.38, 0.54, 0.62$ ). Symmetriegenerierte Positionen markiert mit #1 ( $-x+y, 1-x, z$ ), #2 ( $1-y, 1+x-y, z$ ), #3 ( $-y, -x, 1/2-z$ ), #4 ( $-y, x-y, z$ ), #5 ( $-x+y, -x, z$ ) und #6 ( $1-y, 1-x, 3/2-z$ ). . . . . 154
- 108 Umgebungen der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$  ( $A=\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$ ;  $x=0.3, 0.38, 0.54, 0.62$ ). . . . . 155
- 109 Elementarzelle von  $\text{K}_{11.39}\text{Cs}_{2.61}[\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{2.97}\text{O}_2][\text{K}_{0.48}\text{Cs}_{5.52}\text{O}][\text{Tl}_{11}]_2[\text{Tl}_{10}]$ . 161
- 110 Cluster und deren Umgebungen in  $\text{K}_{11.39}\text{Cs}_{2.61}[\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{2.97}\text{O}_2][\text{K}_{0.48}\text{Cs}_{5.52}\text{O}][\text{Tl}_{11}]_2[\text{Tl}_{10}]$ . Symmetriegenerierte Atome markiert mit #1 ( $-x+y, 1-x, z$ ), #2 ( $1-y, 1+x-y, z$ ), #3 ( $1-y, 1-x, 1/2-z$ ), #4 ( $x, 1+x-y, 1/2-z$ ) und #5 ( $-x-y, y, 1/2-z$ ). . . . . 162
- 111 Umgebungen der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $\text{K}_{11.39}\text{Cs}_{2.61}[\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{2.97}\text{O}_2][\text{K}_{0.48}\text{Cs}_{5.52}\text{O}][\text{Tl}_{11}]_2[\text{Tl}_{10}]$ . . . . . 164
- 112 Umgebungen der Sauerstoffatome in  $\text{K}_{11.39}\text{Cs}_{2.61}[\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{2.97}\text{O}_2][\text{K}_{0.48}\text{Cs}_{5.52}\text{O}][\text{Tl}_{11}]_2[\text{Tl}_{10}]$ . 165

113 Pulver der Nachpräparation von  $K_{11.39}Cs_{2.61}[K_{6.03}Cs_{2.97}O_2][K_{0.48}Cs_{5.52}O-[Tl_{11}]_2[Tl_{10}]$  aus binären Festkörpern. Nach oben aufgetragen das gemessene Diffraktogramm (schwarz) und die Reflexe von  $Rb_8Tl_{11}^{[99,100,110]}$  (blau) als Mittelung einer gemischten 8:11 Phase mit Kalium und Cäsium. Nach unten aufgetragen das generierte Diffraktogramm der gewünschten Verbindung. x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %. . . . . 167

114 Pulver der Nachpräparation von  $K_{11.39}Cs_{2.61}[K_{6.03}Cs_{2.97}O_2][K_{0.48}Cs_{5.52}O-[Tl_{11}]_2[Tl_{10}]$  aus den Elementen. Nach oben aufgetragen das gemessene Diffraktogramm (schwarz) und die Reflexe von  $Rb_8Tl_{11}^{[99,100,110]}$  (blau) als Mittelung einer gemischten 8:11 Phase mit Kalium und Cäsium. Nach unten aufgetragen das generierte Diffraktogramm der gewünschten Verbindung. x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %. . . . . 168

115 Gemessene Pulverdiffraktogramme (schwarz) der nominellen Ansätze  $Rb_{10}Tl_{10}Ni$  (a),  $K_5Rb_5Tl_{10}Cu$  (b) und  $K_5Cs_5Tl_{10}Cu$  (c). Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentieren die Differenzkurve. (a)  $GOF=0.82$ ,  $R_p=2.77$ ,  $R_{wp}=3.56$ , (b)  $GOF=0.82$ ,  $R_p=2.57$ ,  $R_{wp}=3.31$ , (c)  $GOF=0.94$ ,  $R_p=2.35$ ,  $R_{wp}=3.17$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 172

116 Gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) des nominellen Ansatzes  $Cs_9K_9Tl_{18}Au_2$ . Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentieren die Differenzkurve.  $GOF=0.73$ ,  $R_p=2.25$ ,  $R_{wp}=3.44$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 173

117 Elementarzelle von  $Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$ . . . . . 174

118 Hexagonale Schichten der  $[Tl_7]^{7-}$  Cluster in  $Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$ , die eine AB Stapelfolge entlang der kristallographischen *b*-Achse ergeben, zusätzlich das Koordinationspolyeder des  $[Tl_7]^{7-}$  Clusters. . . . . 174

119 Die zwei kristallographisch unterschiedlichen  $[Tl_7]^{7-}$  Cluster und deren erste Koordinationssphären in  $Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$ . Die Atome gekennzeichnet mit # sind mittels der Symmetrieoperation (x, 1/2-y, z) generiert. 175

120 Koordinationssphären der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in  $Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$ . . . . . 177

121 Koordinationssphäre des  $[Au]^-$ -Ions in  $Cs_{6.87}K_{9.13}Tl_{14}Au_2$  und dessen Verknüpfung zu Dimeren und wiederum zu Strängen. . . . . 178

122 Bandstruktur und DOS mit den partiellen Zustandsdichten der Alkalimetalle, Gold, Thallium 6s und 6p Orbitale von  $Cs_7K_9Tl_{14}Au_2$  im Bereich von -9 bis 2 eV und -2 bis 2 eV. . . . . 179

- 123 Gemessenes Pulverdiffraktogramm (schwarz) des nominellen Ansatzes  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ . Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentieren die Differenzkurve.  $\text{GOF}=0.79$ ,  $R_p=3.32$ ,  $R_{wp}=4.39$ . x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . . . 180
- 124 Elektronendichtekarte aus *Olex<sup>2</sup>* von der Au2 Position in den Raumgruppen  $P\bar{6}m2$  und  $P3m1$  im Beispiel  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_{2.67}$ . . . . . 180
- 125 Elementarzelle und die isolierten Cluster  $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$  und  $[\text{Tl}_9\text{Au}_2]^{9-}$  mit deren erster Koordinationssphäre im  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$  Strukturtyp. Symmetriegenerierte Atome gekennzeichnet mit #1 (1-x+y, 1-x, z), #2 (1-y, x-y, z), #3 (1-y, x-y, 2-z), #4 (1-x+y, 1-x, 2-z) und #5 (x, y, 2-z). . . . 182
- 126 Hexagonale Schichten der  $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$  und  $[\text{Tl}_9\text{Au}_2]^{9-}$  Cluster senkrecht zur kristallographischen c-Achse in einer AB-Stapelfolge im  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$  Strukturtyp. . . . . 183
- 127 Erste Koordinationssphären der kristallographisch unterschiedlichen Goldpositionen im  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$  Strukturtyp. . . . . 183
- 128 Erste Koordinationssphären der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen im  $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3$  Strukturtyp. . . . . 184
- 129 Die Pulverdiffraktogramme des Rückstands aus den Löslichkeitsversuchen mit den nominellen Ansätzen  $\text{K}_9\text{Tl}_{10}\text{Au}$  (a),  $\text{K}_9\text{Rb}_9\text{Tl}_{20}\text{Au}_2$  (b),  $\text{K}_9\text{Cs}_9\text{Tl}_{20}\text{Au}_2$  (c) und  $\text{Na}_3\text{Cs}_6\text{Tl}_{10}\text{Au}$  (d). Bei (a) sind generierte Thalliumreflexe in blau eingefügt.<sup>[106]</sup> x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: relative Intensität in %. . . . . 186
- 130 Auftragung aus der Literatur bekannter Alkalimetallthallide mit Natrium bis Cäsium ergänzt durch die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen im Ausschnitt bis  $\text{VEC}_{Zintl}=5.2$ .<sup>[48,79,101,103,157,158,252]</sup> x-Achse:  $\text{VEC}_{Zintl}$ , y-Achse: gemittelter Atomradius der Alkalimetalle.<sup>[52]</sup> . . . . 190
- 131 Auftragung der aus der Literatur bekannten und der in dieser Arbeit vorgestellten Alkalimetallthallide in ternären Phasendiagramme. Die Beschriftung erfolgte gemäß des Alkalimetall zu Thallium Verhältnisses. . . 193
- 132 Gemessenes Pulverdiffraktogramm der  $\text{Cs}_2\text{O}$  Probe vom Arbeitskreis Prof. Dr. C. Hoch (schwarz) Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Diffraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve.  $\text{RbTl}$ :  $\text{GOF}=1.84$ ,  $R_p=7.89$ ,  $R_{wp}=12.68$ , x-Achse:  $2\theta$  in  $^\circ$ , y-Achse: absolute Intensität. . . lvi
- 133 Koordinationssphäre der zwölf kristallographisch unterschiedlichen Thalliumatome in  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ . . . . . lviii
- 134 Exemplarischer  $[\text{Tl}_9]^{9-}$  mit farbig eingefärbten Tl-Tl-Abständen. . . . lxv
- 135 Exemplarischer  $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$  mit farbig eingefärbten Tl-Tl-Abständen. . . . lxvi

## Tabellenverzeichnis

|    |  |    |
|----|--|----|
| 1  | Gerätedaten der verwendeten Diffraktometer. . . . .  | 13 |
| 2  | Einwaagen der binären Ansätze $ATl$ ( $A=Na, K, Rb, Cs$ ) mit den verwendeten Temperaturprogrammen (TP). . . . .   | 23 |
| 3  | Temperaturprogramm für die Darstellung von $NaTl$ . . . . .  | 23 |
| 4  | Temperaturprogramme für die versuchte Darstellung von $RbTl$ . . . . .   | 24 |
| 5  | Temperaturprogramme für die Darstellung von $KTl$ und $CsTl$ . . . . .   | 25 |
| 6  | Kristallographische Daten der Neubestimmungen bei 123 K der binären Verbindungen $ATl$ ( $A=Na, K, Cs$ ). . . . .  | 26 |
| 7  | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak in den Systemen $K-Rb-Tl$ und $Cs-Rb-Tl$ . . . . .  | 29 |
| 8  | Einwaagen der ternären Ansätze $Na_{1-x}A_xTl$ ( $A=K, Rb, Cs$ ). . . . .  | 31 |
| 9  | Temperaturprogramme der ternären Ansätze $A_{1-x}Rb_xTl$ ( $0 < x < 1$ ). . . . .  | 33 |
| 10 | Einwaagen der ternären Ansätze $K_{1-x}Rb_xTl$ ( $0 < x < 1$ ) mit den dazugehörigen Temperaturprogrammen (TP). . . . .  | 34 |
| 11 | Einwaagen der ternären Ansätze $Cs_{1-x}Rb_xTl$ . . . . .  | 39 |
| 12 | Kristallographische Daten der Mischkristallreihe $K_{1-x}Rb_xTl$ . . . . .   | 41 |
| 13 | Besetzungsfaktoren (s.o.f.) der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in der Mischkristallreihe $K_{1-x}Rb_xTl$ ( $x \leq 0.69$ ). . . . . | 43 |
| 14 | Analyse des EDX-Spektrums aus der Probe $K_5RbTl_6$ . . . . .  | 45 |
| 15 | Kristallographische Daten der beiden neuen Verbindungen $Cs_{1-x}Rb_xTl$ ( $x=0.18, 0.42$ ). . . . .   | 46 |
| 16 | Besetzungsfaktoren der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in den ternären Verbindungen $Cs_{1-x}Rb_xTl$ ( $x=0.18, 0.42$ ). . . . .     | 50 |
| 17 | Analyse des ersten EDX-Spektrums aus der Probe $Cs_5RbTl_6$ . . . . .  | 51 |
| 18 | Analyse des 2. EDX-Spektrums aus der Probe $Cs_5RbTl_6$ . . . . .  | 52 |
| 19 | Bildungsenergie und die Besetzungsfaktoren der drei verschiedenen Alkalimetallpositionen im $KTl$ Strukturtyp. . . . .   | 59 |
| 20 | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak in den Systemen $K-Rb-Tl$ und $Cs-Rb-Tl$ . . . . .  | 59 |
| 21 | Einwaagen der ternären Ansätze $K_{1-x}Cs_xTl$ ( $0 < x < 1$ ). . . . .  | 62 |
| 22 | Kristallographische Daten der beiden neuen Verbindungen $Cs_{7.29}K_{5.71}Tl_{13}$ und $Cs_{3.45}K_{3.55}Tl_7$ . . . . .   | 66 |
| 23 | Besetzungsfaktoren der sieben kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in $Cs_{7.29}K_{5.71}Tl_{13}$ . . . . .                                | 68 |
| 24 | Besetzungsfaktoren der vier kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in $Cs_{3.55}K_{3.45}Tl_7$ . . . . .                                     | 70 |
| 25 | Besetzungsfaktoren der acht kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in $Cs_{3.37}K_{6.63}Tl_{10}$ . . . . .                                  | 74 |
| 26 | Analyse des ersten EDX-Spektrums aus der Probe $K_2CsTl_3$ . . . . .   | 75 |
| 27 | Analyse des zweiten EDX-Spektrums aus der Probe $K_2CsTl_3$ . . . . .  | 75 |
| 28 | Analyse des EDX-Spektrums aus der Probe $Cs_4K_3Tl_7$ . . . . .  | 76 |

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 29 | Analyse des ersten EDX-Spektrums aus der Probe $\text{KCsTl}_2$ . . . . .   | 77  |
| 30 | Analyse des ersten EDX-Spektrums aus der Probe $\text{KCsTl}_2$ . . . . .   | 78  |
| 31 | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak im Systemen K-Cs-Tl. . . . .   | 80  |
| 32 | Einwaagen der binären Ansätze $\text{ATl}$ ( $A=\text{Na, K, Rb, Cs}$ ). . . . .  | 83  |
| 33 | Einwaagen der Ansätze $\text{A}_{2-x}\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ ( $A=\text{Na, K, Rb, Cs}$ ; $x=0, 1$ ) verwandt zum Strukturtyp $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ . . . . .   | 88  |
| 34 | Temperaturprogramm der Ansätze $\text{A}_{2-x}\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ ( $A=\text{Na-Cs}$ ; $x=0, 1$ ). . . . .   | 88  |
| 35 | Kristallographische Daten der Neubestimmung von $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{20}$ . . . . .  | 90  |
| 36 | Kristallographische Daten von $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19.27}$ . . . . .  | 95  |
| 37 | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak im Systemen $\text{A}_{2-x}\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ ( $A=\text{Na-Cs}$ ; $x=0, 1$ ). . . . .   | 100 |
| 38 | Temperaturprogramm der Ansätze $\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$ ( $A=\text{Rb, Cs}$ ; $0 < x < 7$ ). . . . .   | 104 |
| 39 | Einwaagen der Ansätze $\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$ ( $A=\text{Rb, Cs}$ ; $0 \leq x \leq 7$ ). . . . .  | 105 |
| 40 | Kristallographische Daten von $\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$ ( $A=\text{Rb, Cs}$ ) mit variablen x Anteilen. . . . .   | 108 |
| 41 | Besetzungsfaktoren der fünf kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in $\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$ ( $A=\text{Rb, Cs}$ ) mit variablen x Anteilen. . . . .  | 110 |
| 42 | Analyse des EDX-Spektrums aus der Probe $\text{K}_6\text{CsTl}_5$ . . . . .   | 112 |
| 43 | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak aus den $\text{K}_{7-x}\text{A}_x\text{Tl}_5$ Ansätzen. . . . .  | 114 |
| 44 | Einwaagen der Ansätze $\text{A}_{10-x}\text{A}'_x\text{Tl}_7$ ( $A, A'=\text{Na, K, Rb, Cs}$ ). . . . .   | 118 |
| 45 | Kristallographische Daten von $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$ . . . . .   | 119 |
| 46 | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak ausgewählter Proben im ungefähren Alkalimetall zu Thallium Verhältnis 10:7. . . . .  | 125 |
| 47 | Temperaturprogramm $\text{Na}_2\text{Tl}$ nach <i>Hansen</i> und <i>Smith</i> . <sup>[56]</sup> . . . . .   | 130 |
| 48 | Kristallographische Daten der Neubestimmung von $\text{Na}_2\text{Tl}$ . . . . .  | 130 |
| 49 | Temperaturprogramm der Ansätze präpariert aus den ternären Verbindungen $\text{Na}_7\text{KTl}_4$ und $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$ . . . . .  | 133 |
| 50 | Einwaagen der Ansätze zur Natrium-Kalium, Natrium-Rubidium und Natrium-Kalium-Rubidium Mischung im 2:1 Verhältnis von Alkalimetall zu Thallium. . . . .   | 134 |
| 51 | Angepasstes Temperaturprogramm von $\text{Na}_7\text{KTl}_4$ . . . . .  | 135 |
| 52 | Kristallographische Daten der Verbindungen $\text{Na}_7\text{ATl}_4$ ( $A=\text{K, Rb}$ ). . . . .  | 137 |
| 53 | Kristallographische Daten von Kristallen aus den Ansätzen $\text{Na}_7\text{K}_{0.75}\text{Rb}_{0.25}\text{Tl}_4$ und $\text{Na}_7\text{KTl}_4$ mit $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$ der Mischkristallreihe $\text{Na}_7\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_4$ . . . . . | 138 |
| 54 | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak der Ansätze im 2:1 Verhältnis von Alkalimetall zu Thallium. . . . .  | 146 |
| 55 | Einwaagen der Ansätze $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15.3+x}$ ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ; $x=0, 0.7$ ). . . . .   | 150 |
| 56 | Temperaturprogramm der Ansätze $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15.3+x}$ ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ; $x=0, 0.7$ ) angelehnt an das original Temperaturprogramm von <i>Dong</i> und <i>Corbett</i> . <sup>[57]</sup> . . . . .                                     | 150 |
| 57 | Kristallographische Daten der Verbindungen $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$ ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ; $x=0.3, 0.38, 0.54, 0.62$ ). . . . .   | 152 |
| 58 | Besetzungsfaktoren der Tl6-Position in $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$ ( $A=\text{K, Rb, Cs}$ ; $x=0.3, 0.38, 0.54, 0.62$ ). . . . .   | 153 |

|    |  |        |
|----|--|--------|
| 59 | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak der Proben mit der nominalen Zusammensetzung $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15.3}$ ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ). . . . .   | 155    |
| 60 | Kristallographische Daten der Verbindung $\text{K}_{11.39}\text{Cs}_{2.61}[\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{2.97}\text{O}_2][\text{K}_{0.48}\text{Cs}_{5.52}\text{O}][\text{Tl}_{11}]_2[\text{Tl}_{10}]$ . . . . .  | 165    |
| 61 | Besetzungsfaktoren der acht kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in $\text{K}_{11.39}\text{Cs}_{2.61}[\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{2.97}\text{O}_2][\text{K}_{0.48}\text{Cs}_{5.52}\text{O}][\text{Tl}_{11}]_2[\text{Tl}_{10}]$ . . . . .  | 165    |
| 62 | Abstandstabelle ausgewählter Alkalimetall-Sauerstoff-Abstände. . . . .   | 166    |
| 63 | Einwaagen der Ansätze mit Gold. . . . .  | 170    |
| 64 | Temperaturprogramme für die Darstellung der Alkalimetallthallide mit den Übergangsmetallen Nickel, Kupfer und Gold. . . . .  | 171    |
| 65 | Einwaagen der Ansätze mit Nickel und Kupfer. . . . .   | 171    |
| 66 | Kristallographische Daten von $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ . . . . .   | 173    |
| 67 | Besetzungsfaktoren der elf kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen in $\text{K}_{6.87}\text{Cs}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ . . . . .   | 176    |
| 68 | Kristallographische Daten von $\text{K}_{18-x}\text{A}_x\text{Tl}_{20}\text{Au}_{3-x}$ ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}$ ) mit variablen $x$ und $y$ Anteilen. . . . .  | 181    |
| 69 | Besetzungsfaktoren der kristallographisch unterschiedlichen Alkalimetallpositionen und der $\text{Au}_2$ Splitposition in den Zusammensetzungen $\text{K}_{18-x}\text{A}_x\text{Tl}_{20}\text{Au}_{3-y}$ ( $A=\text{Rb}, \text{Cs}$ ; $y=0.34, 0.33, 0.19, 0.05$ ). . . . .  | 185    |
| 70 | Löslichkeitsversuche in flüssigem Ammoniak ausgewählter Gold Ansätze aus Tabelle 63. . . . .   | 185    |
| 71 | Ansatzauswertung im System $\text{A}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$ ( $A=\text{K}, \text{Cs}$ ) . . . . .  | xxvii  |
| 72 | Ausgewählte Abstände in der Verbindung $\text{Cs}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Tl}$ . . . . .   | xxviii |
| 73 | Ausgewählte Abstände in $\text{Cs}_{0.82}\text{Rb}_{0.18}\text{Tl}$ . . . . .  | xxix   |
| 74 | Atomkoordinaten für das geordnete System von $\text{K}_{0.542}\text{Rb}_{0.458}\text{Tl}$ für die Bandstrukturberechnungen mit dem Programm <i>VASP</i> . <sup>[253]</sup> . . . . .   | xxxix  |
| 75 | Ausgewählte Atomabstände in $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ . . . . .   | xxxiii |
| 76 | Ausgewählte Atomabstände in $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$ . . . . .  | xxxv   |
| 77 | Ausgewählte Atomabstände in $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$ . . . . .  | xxxvi  |
| 78 | Reflexindizierung im Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus dem Löslichkeitsansatz mit der nominellen Probe $\text{Cs}_4\text{K}_3\text{Tl}_7$ . . . . .  | xxxvii |
| 79 | Ausgewählte Atomabstände in der Neubestimmung von $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ . <sup>[54]</sup> . . . . .   | xli    |
| 80 | Ausgewählte Atomabstände in $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19.27}$ . . . . .   | xlii   |
| 81 | Reflexindizierung im Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus dem Löslichkeitsansatz mit der nominellen Probe $\text{K}_{23}\text{Tl}_{19}$ . . . . .   | xliii  |
| 82 | Ausgewählte Atomabstände in $\text{K}_{6.33}\text{Rb}_{0.67}\text{Tl}_5$ , $\text{K}_{4.65}\text{Rb}_{2.35}\text{Tl}_5$ , $\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{0.97}\text{Tl}_5$ und $\text{K}_{5.58}\text{Cs}_{1.42}\text{Tl}_5$ . Dabei steht $A$ für die jeweilige Alkalimetallposition, die mit Kalium und/oder Rubidium bzw. Cäsium besetzt sind. . . . . | xlvi   |
| 83 | Ausgewählte Atomabstände in $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$ . . . . .  | xlviii |
| 84 | Ausgewählte Abstände in $\text{Na}_2\text{Tl}$ aus der Nachbestimmung bei 123 K. . . . .   | li     |
| 85 | Ausgewählte Abstände in $\text{Na}_7\text{RbTl}_4$ . . . . .   | li     |
| 86 | Ausgewählte Abstände in $\text{Na}_7\text{KTl}_4$ . . . . .  | lii    |

|    |  |       |
|----|--|-------|
| 87 | Ausgewählte Atomabstände in $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.38}$ , $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.54}$ , $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.62}$ und $\text{Na}_{23}\text{Cs}_9\text{Tl}_{15.3}$ . Dabei steht $A$ für die jeweilige Alkalimetallposition, die mit Kalium, Rubidium oder Cäsium besetzt sind. . . . .   | liv   |
| 88 | Ausgewählte Abstände in $\text{Cs}_{11.1}\text{K}_{17.9}\text{Tl}_{31}\text{O}_3$ . . . . .  | lvii  |
| 89 | Ausgewählte Atomabstände in $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ . . . . .   | lix   |
| 90 | Ausgewählte Atomabstände in $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_{2.95}$ , $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_{2.67}$ , $\text{K}_{9.41}\text{Rb}_{8.59}\text{Tl}_{20}\text{Au}_{2.81}$ und $\text{K}_{14.11}\text{Cs}_{3.89}\text{Tl}_{20}\text{Au}_{2.66}$ . $A$ steht dabei für die jeweilige Alkalimetallposition, die mit Kalium und/oder Rubidium bzw. Cäsium besetzt ist. . . . . | lxi   |
| 91 | Abstände bekannter $[\text{Tl}_4]^{8-}$ Tetraeder. . . . .   | lxiii |
| 92 | Abstände bekannter trigonaler Bipyramiden $[\text{Tl}_5]^{7-}$ . . . . .   | lxiii |
| 93 | Abstände und Verzerrungsgrad bisher bekannter gestauchter $[\text{Tl}_6]^{6-}$ Oktaeder. . . . .   | lxiv  |
| 94 | Abstände und Verzerrungsgrad bisher bekannter $[\text{Tl}_7]^{7-}$ pentagonaler Bipyramiden. . . . .   | lxiv  |
| 95 | Ausgewählte Abstände bisher bekannter $[\text{Tl}_9]^{9-}$ Cluster. Die Abstände sind gemäß der Abbildung 134 benannt. . . . .   | lxv   |
| 96 | Ausgewählte Abstände bekannter $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$ Cluster und dazu verwandte mit Übergangsmetallen. Die Abstände sind gemäß der Nummerierungen in Abbildung 135 aufgetragen. . . . .  | lxvi  |

## A Anhang

### A.1 Ergänzungen zu Kapitel 3

#### A.1.1 $A_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$ Ansatzauswertung

Tabelle 71: Ansatzauswertung im System  $A_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$  ( $A=\text{K}, \text{Cs}$ )

| Ansatz   | Temperaturprogramm  |          | $A_{1-x}\text{Rb}_x\text{Tl}$<br>( $A=\text{K}, \text{Cs}$ ) | Ergebnis  |                                   | Methode     |
|--|---------------------|----------|--|---|-----------------------------------|-------------|
|  | Langsam<br>Abkühlen | Quenchen |  | $A_{8-x}\text{Rb}_x\text{Tl}_{11}$<br>( $A=\text{K}, \text{Cs}$ ) | Weitere<br>Produkte               |             |
| RbTl   | 4                   | X        |  | X   | Rb <sub>15</sub> Tl <sub>27</sub> | PXRD, SCXRD |
| Rb <sub>1,1</sub> Tl                               | 4                   | X        |  | X   | Rb <sub>15</sub> Tl <sub>27</sub> | PXRD, SCXRD |
| KTl  | 2                   | X        | X ( $x=0$ )  | X   |                                   | PXRD, SCXRD |
| K <sub>5</sub> RbTl <sub>6</sub>                   | 2                   | X        | X ( $x>0$ )  | X   |                                   | PXRD, SCXRD |
| K <sub>2</sub> RbTl <sub>3</sub>                   | 2                   | X        | X ( $x>0$ )  | X   |                                   | PXRD, SCXRD |
| KRbTl <sub>2</sub>                                 | 2                   | X        | X ( $x>0$ )  | X   |                                   | PXRD        |
| KRbTl <sub>2</sub>                                 | 3                   |          | X ( $x>0$ )  |   |                                   | PXRD, SCXRD |
| KRb <sub>2</sub> Tl <sub>3</sub>                   | 2                   | X        |  | X   |                                   | SCXRD       |
| KRb <sub>2</sub> Tl <sub>3</sub>                   | 3                   |          | X ( $x>0$ )  | X   |                                   | PXRD, SCXRD |
| KRb <sub>5</sub> Tl <sub>6</sub>                   | 2                   | X        |  | X   |                                   | SCXRD       |
| KRb <sub>5</sub> Tl <sub>6</sub>                   | 5                   |          | X  | X   |                                   | PXRD, SCXRD |
| KRb <sub>5</sub> Tl <sub>6</sub>                   | 3                   |          | X  | X   |                                   | SCXRD       |
| K <sub>5</sub> Rb <sub>5</sub> Tl <sub>7</sub>     | 1                   |          | X ( $x>0$ )  |   | Rb                                | PXRD, SCXRD |
| K <sub>3</sub> Rb <sub>7</sub> Tl <sub>7</sub>     | 1                   |          | X ( $x>0$ )  |   | Rb                                | PXRD, SCXRD |
| K <sub>1,1</sub> Rb <sub>2,1</sub> Tl <sub>3</sub> | 6                   |          | X  | X   |                                   | SCXRD       |
| CsTl   | 2                   | X        | X ( $x=0$ )  | X   |                                   | PXRD, SCXRD |
| Cs <sub>5</sub> RbTl <sub>6</sub>                  | 3                   |          | X ( $x\approx 0$ )*  | X   |                                   | PXRD, SCXRD |
| Cs <sub>2</sub> RbTl <sub>3</sub>                  | 6                   |          | X ( $x=0.42$ )   | X   |                                   | PXRD, SCXRD |
| Cs <sub>2</sub> RbTl <sub>3</sub>                  | 2                   | X        |  | X   |                                   | SCXRD       |
| CsRbTl <sub>2</sub>                                | 6                   |          | X ( $x=0.42$ )   | X   |                                   | PXRD, SCXRD |
| Cs <sub>6</sub> Rb <sub>4</sub> Tl <sub>10</sub>   | 4                   |          | X ( $x=0.42$ )   | X   |                                   | PXRD, SCXRD |
| Cs <sub>0.58</sub> Rb <sub>0.42</sub> Tl           | 3                   |          | X ( $x=0.42$ )   | X   |                                   | PXRD        |
| CsRb <sub>2</sub> Tl <sub>3</sub>                  | 3                   |          | X  | X   |                                   | SCXRD       |
| CsRb <sub>5</sub> Tl <sub>6</sub>                  | 2                   |          |  | X   |                                   | SCXRD       |
| CsRb <sub>5</sub> Tl <sub>6</sub>                  | 6                   |          | X ( $x\approx 0$ )*  | X   |                                   | SCXRD, PXRD |
| Cs <sub>7</sub> Rb <sub>3</sub> Tl <sub>7</sub>    | 1                   |          | X ( $x=0.18$ )   |   | Cs, Rb                            | SCXRD       |

A.1.2 Abstandstabelle von Cs<sub>0.58</sub>Rb<sub>0.42</sub>TlTabelle 72: Ausgewählte Abstände in der Verbindung Cs<sub>0.58</sub>Rb<sub>0.42</sub>Tl.

| Tl1 (8f)     |            | Tl2 (8f)     |            | Tl3 (8f)     |            |
|--------------|------------|--------------|------------|--------------|------------|
| Tl2          | 3.0350(4)  | Tl3          | 3.7680(4)  | Tl4          | 3.0251(4)  |
| Tl3          | 3.0448(4)  | Tl4          | 3.1045(4)  | Tl5          | 3.0366(4)  |
| Tl4          | 3.4238(4)  | Tl5          | 3.0712(6)  | Tl6          | 3.1014(8)  |
| Tl5          | 3.4262(4)  | Tl6          | 3.0219(4)  | Cs1/Rb1      | 3.6546(9)  |
|              |            |              |            |              | 3.8927(8)  |
| Cs1/Rb1      | 3.6351(7)  | Cs2/Rb2      | 3.9902(7)  | Cs3/Rb3      | 4.4022(8)  |
|              |            |              | 4.0268(6)  |              | 4.5116(6)  |
| Cs2/Rb2      | 4.0219(6)  | Cs4/Rb4      | 4.3279(6)  | Cs5/Rb5      | 4.0519(7)  |
|              |            |              | 4.3438(8)  |              | 4.3926(7)  |
|              |            |              |            |              | 4.6813(6)  |
| Cs3/Rb3      | 3.9263(7)  | Cs6/Rb6      | 3.7218(7)  |              |            |
|              | 4.1307(7)  |              | 4.4502(6)  |              |            |
|              |            |              | 4.5916(6)  |              |            |
| Cs5/Rb5      | 3.8046(6)  |              |            |              |            |
| Cs6/Rb6      | 3.7688(7)  |              |            |              |            |
| Tl4 (8f)     |            | Tl5 (8f)     |            | Tl6 (8f)     |            |
| Tl6          | 3.3767(4)  | Tl6          | 3.3799(4)  | Cs1/Rb1      | 3.6304(7)  |
| Cs2/Rb2      | 3.7573(7)  | Cs1/Rb1      | 3.7528(9)  | Cs2/Rb2      | 3.8286(6)  |
|              | 3.9293(7)  |              |            |              |            |
| Cs3/Rb3      | 3.0308(6)  | Cs3/Rb3      | 4.0120(6)  | Cs4/Rb4      | 3.8958(6)  |
|              |            |              |            |              | 4.2132(7)  |
| Cs4/Rb4      | 3.1759(6)  | Cs4/Rb4      | 4.0205(6)  | Cs5/Rb5      | 4.2369(6)  |
| Cs5/Rb5      | 3.8706(7)  | Cs5/Rb5      | 3.9520(7)  | Cs6/Rb6      | 3.6912(7)  |
|              |            |              | 4.0950(6)  |              |            |
| Cs6/Rb6      | 3.8129(7)  | Cs6/Rb6      | 3.7356(7)  |              |            |
| Cs1/Rb1 (8f) |            | Cs2/Rb2 (8f) |            | Cs3/Rb3 (8f) |            |
| Cs1/Rb1      | 4.397(2)   | Cs2/Rb2      | 4.736(1)   | Cs3/Rb3      | 4.5176(11) |
| Cs2/Rb2      | 4.4376(9)  | Cs3/Rb3      | 4.8192(8)  | Cs4/Rb4      | 4.5513(7)  |
| Cs3/Rb3      | 4.3565(9)  | Cs4/Rb4      | 4.4734(8)  | Cs5/Rb5      | 4.1529(8)  |
|              | 4.4139(9)  |              | 4.5785(8)  |              | 4.6344(8)  |
|              | 4.5919(9)  |              | 4.7095(8)  |              |            |
| Cs4/Rb4      | 4.426(1)   | Cs6/Rb6      | 4.0930(9)  | Cs6/Rb6      | 5.0002(9)  |
|              |            |              | 4.1414(9)  |              |            |
| Cs5/Rb5      | 4.1590(9)  |              |            |              |            |
| Cs4/Rb4 (8f) |            | Cs5/Rb5 (8f) |            | Cs6/Rb6 (8f) |            |
| Cs4/Rb4      | 4.6206(10) | Cs5/Rb5      | 3.9227(12) |              |            |
| Cs6/Rb6      | 4.3013(9)  | Cs6/Rb6      | 4.0653(7)  |              |            |
|              | 4.3053(9)  |              |            |              |            |

A.1.3 Abstände in  $\text{Cs}_{0.82}\text{Rb}_{0.18}\text{Tl}$ Tabelle 73: Ausgewählte Abstände in  $\text{Cs}_{0.82}\text{Rb}_{0.18}\text{Tl}$ .

|         | Tl1 (8f)   |         | Tl2 (8f)    |         | Tl3 (8f)   |
|---------|------------|---------|-------------|---------|------------|
| Tl3     | 3.435(1)   | Tl4     | 3.049(1)    | Tl5     | 3.0696(9)  |
|         |            |         | 3.0596(9)   |         |            |
| Tl5     | 3.025(1)   | Tl9     | 3.0453(9)   | Tl7     | 3.3775(9)  |
|         |            |         | 3.0672(9)   |         |            |
| Tl6     | 3.428(1)   | Cs1/Rb1 | 4.3463(13)  | Tl8     | 3.036(10)  |
| Tl8     | 3.041(1)   | Cs2/Rb2 | 3.7739(13)  | Tl1B    | 3.78(2)    |
| Tl1B    | 0.60(2)    | Cs4/Rb4 | 4.1117(14)  | Tl3B    | 1.755(17)  |
| Tl3B    | 3.12(2)    | Cs5/Rb5 | 4.2786(14)  | Tl8B    | 2.10(3)    |
| Tl5B    | 3.37(2)    | Cs6/Rb6 | 4.5217(14)  | Cs2/Rb  | 3.7697(14) |
|         |            |         | 4.5956(14)  |         |            |
| Tl8B    | 3.06(3)    | Cs9/Rb9 | 4.0480(13)  | Cs3/Rb3 | 3.9882(14) |
|         |            |         |             |         | 4.1352(15) |
| Cs2/Rb2 | 3.8237(15) |         |             | Cs5/Rb5 | 4.0921(14) |
| Cs3/Rb3 | 3.8215(15) |         |             | Cs7/Rb7 | 4.0527(13) |
| Cs7/Rb7 | 3.940(2)   |         |             | Cs8/Rb8 | 3.7907(16) |
|         | 4.185(1)   |         |             |         |            |
| Cs8/Rb8 | 3.6724(16) |         |             |         |            |
| Cs9/Rb9 | 4.0968(15) |         |             |         |            |
|         | Tl4 (8f)   |         | Tl5 (8f)    |         | Tl6 (8f)   |
| Tl9     | 3.3753(9)  | Tl6     | 3.380(1)(4) | Tl7     | 3.380(1)   |
|         | 3.4088(9)  |         |             |         |            |
| Cs1/Rb1 | 4.1988(14) | Tl7     | 3.0243(9)   | Tl8     | 3.0243(9)  |
| Cs4/Rb4 | 3.8092(13) | Tl1B    | 3.14(2)(6)  | Tl1B    | 2.99(2)    |
|         | 3.9973(14) |         |             |         |            |
| Cs5/Rb5 | 4.0010(13) | Tl3B    | 1.639(17)   | Tl5B    | 1.925(17)  |
| Cs6/Rb6 | 3.8083(13) | Tl5B    | 1.475(17)   | Tl6B    | 1.421(17)  |
|         | 3.9082(14) |         |             |         |            |
|         |            | Tl8B    | 3.48(3)     | Tl8B    | 3.61(3)    |
|         |            | Cs1/Rb1 | 4.4582(14)  | Cs2/Rb2 | 3.8517(14) |
|         |            | Cs2/Rb2 | 4.4623(14)  | Cs3/Rb3 | 3.9035(14) |
|         |            |         | 4.6559(14)  |         |            |
|         |            | Cs4/Rb4 | 4.0990(14)  | Cs4/Rb4 | 4.0425(15) |
|         |            | Cs5/Rb5 | 4.374(1)    | Cs5/Rb5 | 4.2105(13) |
|         |            | Cs6/Rb6 | 3.686(1)    | Cs7/Rb7 | 4.0681(14) |
|         |            | Cs9/Rb9 | 4.078(1)    | Cs9/Rb9 | 3.7826(14) |

|         |  |         |  |         |                                  |
|---------|--|---------|--|---------|----------------------------------|
|         | Tl7 (8f)                               |         | Tl8 (8f)                               |         | Tl9 (8f)                         |
| Tl8     | 3.1077(10)                             | Tl1B    | 2.88(2)                                | Cs1/Rb1 | 4.0194(13)<br>4.2232(13)         |
| Tl3B    | 3.357(18)                              | Tl3B    | 3.743(17)                              | Cs4/Rb4 | 3.8048(14)                       |
| Tl5B    | 3.004(18)                              | Tl5B    | 3.748(17)                              | Cs6/Rb6 | 3.7991(14)<br>3.9197(14)         |
| Tl6B    | 3.358(17)                              | Tl6B    | 2.291(17)                              | Cs9/Rb9 | 3.9415(13)                       |
| Tl8B    | 2.92(3)                                | Tl8B    | 0.99(3)                                |         |                                  |
| Cs1/Rb1 | 3.9586(14)                             | Cs3/Rb3 | 4.0988(15)<br>4.4332(14)<br>4.7239(15) |         |                                  |
| Cs2/Rb2 | 3.7259(13)                             | Cs7/Rb7 | 4.4610(14)<br>4.5296(13)               |         |                                  |
| Cs3/Rb3 | 4.3129(15)                             | Cs8/Rb8 | 3.7090(14)<br>3.9373(16)               |         |                                  |
| Cs5/Rb5 | 4.2864(14)                             |         |  |         |                                  |
| Cs8/Rb8 | 3.6935(15)                             |         |  |         |                                  |
| Cs9/Rb9 | 3.8391(13)                             |         |  |         |                                  |
|         | Cs1/Rb1 (8f)                           |         | Cs2/Rb2 (8f)                           |         | Cs3/Rb3 (8f)                     |
| Cs1/Rb1 | 4.640(2)                               | Tl1B    | 3.54(2)                                | Tl1B    | 3.30(2)                          |
| Cs2/Rb2 | 4.3754(17)                             | Tl3B    | 3.869(18)                              | Tl6B    | 3.740(18)                        |
| Cs4/Rb4 | 4.5536(17)<br>4.5878(17)<br>4.7626(17) | Tl5B    | 3.816(19)                              | Tl8B    | 3.60(3)<br>4.11(3)               |
| Cs5/Rb5 | 4.672(2)                               | Cs3/Rb3 | 4.1240(16)                             | Cs3/Rb3 | 3.944(2)                         |
| Cs6/Rb6 | 4.3042(18)<br>5.1531(16)<br>5.1693(17) | Cs4/Rb4 | 4.1241(17)                             | Cs5/Rb5 | 5.441(2)                         |
| Cs9/Rb9 | 4.778(2)                               | Cs5/Rb5 | 4.3537(18)<br>5.1428(17)               | Cs7/Rb7 | 4.203(2)<br>4.668(2)<br>5.133(2) |
|         |  | Cs7/Rb7 | 5.0387(16)                             | Cs8/Rb8 | 4.161(2)<br>5.355(2)             |
|         |  | Cs9/Rb9 | 4.1552(16)                             |         |                                  |
|         | Cs4/Rb4 (8f)                           |         | Cs5/Rb5 (8f)                           |         | Cs6/Rb6 (8f)                     |
| Tl5B    | 3.097(17)                              | Tl3B    | 3.24(2)                                | Tl3B    | 4.31(2)                          |
| Cs4/Rb4 | 4.9411(18)                             | Cs6/Rb6 | 4.269(2)                               | Tl5B    | 4.260(17)                        |
| Cs5/Rb5 | 4.7448(16)                             | Cs7/Rb7 | 4.629(2)                               | Cs6/Rb6 | 3.870(2)                         |
| Cs6/Rb6 | 4.1287(16)                             | Cs8/Rb8 | 4.467(2)                               | Cs9/Rb9 | 4.107(2)                         |
| Cs9/Rb9 | 4.8584(18)                             | Cs9/Rb9 | 4.500(2)<br>4.635(2)                   |         |                                  |

|         |              |         |              |             |              |
|---------|--------------|---------|--------------|-------------|--------------|
|         | Cs7/Rb7 (8f) |         | Cs8/Rb8 (8f) |             | Cs9/Rb9 (8f) |
| Tl1B    | 4.034(19)    | Tl1B    | 4.25(2)      | Tl1B        | 4.42(2)      |
|         | 4.34(2)      |         |              |             |              |
| Tl6B    | 2.979(17)    | Tl3B    | 3.960(18)    | Tl1B (8(f)) |              |
| Tl8B    | 4.53(2)      | Tl6B    | 4.045(18)    | Tl3B        | 3.46(3)      |
|         |              |         | 4.66(2)      |             |              |
| Cs7/Rb7 | 4.564(2)     | Tl8B    | 4.24(3)      | Tl5B        | 3.21(3)      |
| Cs8/Rb8 | 4.413(2)     | Cs8/Rb8 | 4.4751(18)   | Tl6B        | 3.37(3)      |
|         | 4.579(2)     |         |              |             |              |
|         | 4.617(2)     |         |              |             |              |
| Cs9/Rb9 | 4.8439(17)   | Cs9/Rb9 | 4.4832(18)   | Tl8B        | 3.09(4)      |
|         | Tl3B (8f)    |         | Tl5B (8f)    |             | Tl6B (8f)    |
| Tl5B    | 3.04(2)      | Tl6B    | 3.11(2)      | Tl8B        | 3.13(3)      |
| Tl8B    | 3.09(3)      | Tl8B    | 3.85(3)      |             |              |

#### A.1.4 Atomkoordinaten für die DFT-Rechnungen des geordneten Systems

##### $\text{K}_{0.542}\text{Rb}_{0.458}\text{Tl}$

In der folgenden Tabelle 74 sind die Atomkoordinaten für das geordnete System gegeben. Die Zellparameter sind  $a=16.222128 \text{ \AA}$ ,  $b=16.125015 \text{ \AA}$ ,  $c=8.246807 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=89.986755^\circ$ ,  $\beta=90.000000^\circ$  und  $\gamma=90.000000^\circ$ . Die Raumgruppe wurde reduziert auf  $P1$ .

Tabelle 74: Atomkoordinaten für das geordnete System von  $\text{K}_{0.542}\text{Rb}_{0.458}\text{Tl}$  für die Bandstrukturberechnungen mit dem Programm *VASP*.<sup>[253]</sup>

| Atomposition | s.o.f. | $x$      | $y$      | $z$      |
|--------------|--------|----------|----------|----------|
| K1           | 1.0    | 0.248312 | 0.229889 | 0.248286 |
| K2           | 1.0    | 0.750528 | 0.767795 | 0.749416 |
| K3           | 1.0    | 0.752163 | 0.268338 | 0.750099 |
| K4           | 1.0    | 0.250215 | 0.729231 | 0.250415 |
| K5           | 1.0    | 0.752163 | 0.731662 | 0.249901 |
| K6           | 1.0    | 0.250215 | 0.270769 | 0.749585 |
| K7           | 1.0    | 0.248312 | 0.770111 | 0.751714 |
| K8           | 1.0    | 0.750528 | 0.232205 | 0.250584 |
| K9           | 1.0    | 0.818054 | 0.000000 | 0.000000 |
| K10          | 1.0    | 0.182607 | 0.000000 | 0.000000 |
| K11          | 1.0    | 0.183149 | 0.500000 | 0.500000 |
| K12          | 1.0    | 0.817868 | 0.500000 | 0.500000 |
| K13          | 1.0    | 0.316452 | 0.500000 | 0.000000 |
| Rb1          | 1.0    | 0.681661 | 0.500000 | 0.000000 |
| Rb2          | 1.0    | 0.683540 | 0.000000 | 0.500000 |
| Rb3          | 1.0    | 0.316962 | 0.000000 | 0.500000 |
| Rb4          | 1.0    | 0.001294 | 0.195835 | 0.935610 |

|      |     |          |          |          |
|------|-----|----------|----------|----------|
| Rb5  | 1.0 | 0.001294 | 0.804165 | 0.064390 |
| Rb6  | 1.0 | 0.001044 | 0.304890 | 0.435462 |
| Rb7  | 1.0 | 0.001044 | 0.695110 | 0.564538 |
| Rb8  | 1.0 | 0.498925 | 0.697146 | 0.932332 |
| Rb9  | 1.0 | 0.498925 | 0.302854 | 0.067668 |
| Rb10 | 1.0 | 0.499859 | 0.802680 | 0.432013 |
| Rb11 | 1.0 | 0.499859 | 0.197320 | 0.567987 |
| Tl1  | 1.0 | 0.115209 | 0.394018 | 0.055611 |
| Tl2  | 1.0 | 0.889062 | 0.607084 | 0.943532 |
| Tl3  | 1.0 | 0.888657 | 0.107200 | 0.554699 |
| Tl4  | 1.0 | 0.112651 | 0.892683 | 0.444324 |
| Tl5  | 1.0 | 0.888657 | 0.892800 | 0.445301 |
| Tl6  | 1.0 | 0.112651 | 0.107317 | 0.555676 |
| Tl7  | 1.0 | 0.115209 | 0.605982 | 0.944389 |
| Tl8  | 1.0 | 0.889062 | 0.392916 | 0.056468 |
| Tl9  | 1.0 | 0.614052 | 0.893671 | 0.055255 |
| Tl10 | 1.0 | 0.385659 | 0.105899 | 0.944228 |
| Tl11 | 1.0 | 0.383794 | 0.607489 | 0.560157 |
| Tl12 | 1.0 | 0.611999 | 0.395413 | 0.446693 |
| Tl13 | 1.0 | 0.383794 | 0.392511 | 0.439843 |
| Tl14 | 1.0 | 0.611999 | 0.604587 | 0.553307 |
| Tl15 | 1.0 | 0.614052 | 0.106329 | 0.944745 |
| Tl16 | 1.0 | 0.385659 | 0.894101 | 0.055772 |
| Tl17 | 1.0 | 0.001001 | 0.531729 | 0.217199 |
| Tl18 | 1.0 | 0.001001 | 0.468271 | 0.782801 |
| Tl19 | 1.0 | 0.000781 | 0.968711 | 0.717857 |
| Tl20 | 1.0 | 0.000781 | 0.031289 | 0.282143 |
| Tl21 | 1.0 | 0.500021 | 0.032021 | 0.214849 |
| Tl22 | 1.0 | 0.500021 | 0.967979 | 0.785151 |
| Tl23 | 1.0 | 0.494627 | 0.467469 | 0.715663 |
| Tl24 | 1.0 | 0.494627 | 0.532531 | 0.284337 |

A.1.5 Abstände in  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ Tabelle 75: Ausgewählte Atomabstände in  $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7$ .

|                  | <b>Tl1 (16f)</b> |        | <b>Tl2 (16f)</b>       |        | <b>Tl3 (16f)</b>    |
|------------------|------------------|--------|------------------------|--------|---------------------|
| Tl1              | 3.1981(17)       | Tl3    | 3.1899(5)<br>3.2164(5) | Tl3    | 3.3635(3)           |
| Tl2              | 3.2041(10)       | Tl4    | 3.1526(6)              | Tl4    | 3.2136(6)           |
| Tl3              | 3.1485(6)        | Cs1/K1 | 3.6697(11)             | Cs1/K1 | 3.9138(12)          |
|                  | 3.1679(6)        |        | 4.0234(11)             |        |                     |
| Cs1/K1           | 3.6116(12)       | Cs2/K2 | 3.7586(7)              | Cs2/K2 | 4.0172(5)           |
|                  | 3.6406(13)       |        | 4.4445(9)              |        | 4.0340(7)           |
| Cs2/K2           | 3.8025(10)       | Cs3    | 3.8338(8)              | Cs3    | 4.0386(6)           |
|                  |                  |        | 4.7015(9)              |        | 4.0988(6)           |
| Cs3              | 3.9981(9)        | K3     | 3.408(12)              | K3     | 3.873(10)           |
|                  | 4.0139(10)       |        |                        |        | 4.129(10)           |
|                  | 4.4842(10)       |        |                        |        |                     |
| K3               | 3.571(16)        | K4     | 3.6389(5)              | K4     | 3.5491(2)           |
|                  | 4.050(19)        |        |                        |        |                     |
|                  | <b>Tl4 (8e)</b>  |        | <b>Cs1/K1 (16f)</b>    |        | <b>Cs2/K2 (16f)</b> |
| Cs2/K2           | 3.8914(7)        | Cs1/K1 | 4.314(2)               | Cs2/K2 | 4.3256(11)          |
|                  | 4.9328(8)        |        | 5.094(2)               |        |                     |
|                  |                  |        | 5.189(2)               |        |                     |
| Cs3              | 4.2599(6)        | Cs3    | 3.9819(16)             | Cs3    | 4.4985(10)          |
|                  |                  |        | 4.2667(13)             |        | 4.4944(10)          |
|                  |                  |        | 4.4598(14)             |        | 4.6835(10)          |
|                  |                  |        | 4.8158(14)             |        |                     |
| K3               | 3.959(13)        | K3     | 4.376(12)              | K3     | 3.938(17)           |
|                  |                  |        | 4.415(17)              |        | 4.654(13)           |
|                  |                  |        | 4.419(17)              |        | 5.028(11)           |
|                  |                  |        | 4.745(18)              |        |                     |
| K4               | 3.40595(5)       |        |                        | K4     | 3.8769(17)          |
|                  |                  |        |                        |        | 4.3454(7)           |
| <b>Cs3 (16f)</b> |                  |        |                        |        |                     |
| K3               | 0.64(2)          |        |                        |        |                     |
| K4               | 4.2920(6)        |        |                        |        |                     |



A.1.6 Abstände in  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$ Tabelle 76: Ausgewählte Atomabstände in  $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}$ .

|        | <b>Tl1 (8f)</b> |        | <b>Tl2 (8f)</b>    |        | <b>Tl3 (8f)</b>    |
|--------|-----------------|--------|--------------------|--------|--------------------|
| Tl1    | 3.8819(4)       | Tl3    | 3.3418(3)          | Tl3    | 4.7513(4)          |
|        |                 |        | 3.3687(3)          |        |                    |
| Tl2    | 3.0477(3)       | Cs2/K1 | 3.8431(5)          | Cs3    | 3.8637(4)          |
|        | 3.0780(3)       |        |                    |        | 4.2553(4)          |
| Tl3    | 3.0143(3)       | Cs3    | 4.1501(5)          | Cs4/K4 | 3.8547(5)          |
|        | 3.1203(3)       |        |                    |        |                    |
| Cs1    | 4.0663(4)       | Cs4/K4 | 3.8543(4)          | K2     | 3.4294(14)         |
|        |                 |        | 3.9689(5)          |        |                    |
| Cs2/K1 | 4.1254(5)       | K3     | 3.5735(11)         | K3     | 3.6595(12)         |
|        |                 |        | 3.6204(11)         |        | 3.8804(12)         |
| Cs3    | 4.3915(4)       |        |                    |        |                    |
| Cs4/K4 | 3.9038(5)       |        |                    |        |                    |
|        | 4.5854(5)       |        |                    |        |                    |
| K2     | 3.6165(13)      |        |                    |        |                    |
| K3     | 4.2280(12)      |        |                    |        |                    |
|        | <b>Tl4 (8f)</b> |        | <b>Tl5 (8f)</b>    |        | <b>Tl6 (8f)</b>    |
| Tl5    | 3.1194(3)       | Tl5    | 3.2406(4)          | Tl6    | 3.3692(4)          |
| Tl6    | 3.2230(3)       | Tl6    | 3.1323(3)          | Tl7    | 3.2161(3)          |
|        | 3.2421(3)       |        | 3.1535(3)          |        |                    |
| Tl7    | 3.2320(2)       | Cs1    | 3.8303(4)          | Cs1    | 4.3469(4)          |
|        |                 |        | 3.8635(4)          |        | 4.3778(8)          |
|        |                 |        | 3.687(4)           |        |                    |
| Cs1    | 4.0837(4)       | Cs2/K1 | 3.8718(4)          | Cs2/K1 | 4.1100(5)          |
| Cs2/K1 | 4.4816(4)       | Cs3    | 4.4601(5)          | Cs3    | 4.0493(4)          |
| Cs3    | 4.2813(5)       | Cs4/K4 | 3.9087(5)          | K2     | 3.7368(13)         |
| Cs4/K4 | 4.1313(4)       |        |                    | K5     | 3.50129(18)        |
| K2     | 3.5714(15)      |        |                    |        |                    |
| K3     | 3.6565(12)      |        |                    |        |                    |
| K5     | 3.5162(2)       |        |                    |        |                    |
|        | <b>Tl7 (4e)</b> |        | <b>Cs1 (8f)</b>    |        | <b>Cs2/K1 (8f)</b> |
| Cs1    | 4.9175(5)       | Cs1    | 4.7293(7)          | Cs3    | 4.5142(9)          |
| Cs2/K1 | 4.0011(4)       | Cs2/K1 | 4.3139(6)          | K2     | 3.9596(16)         |
|        |                 |        | 4.4822(6)          |        | 4.9815(16)         |
| K2     | 3.4808(13)      | Cs3    | 4.8977(7)          | K3     | 4.5333(12)         |
| K5     | 3.50861(10)     | Cs4/K4 | 4.2749(6)          | K5     | 4.0211(4)          |
|        |                 | K2     | 4.3370(15)         |        |                    |
|        |                 | K5     | 4.5832(5)          |        |                    |
|        | <b>Cs3 (8f)</b> |        | <b>Cs4/K4 (8f)</b> |        | <b>K2 (8f)</b>     |
| Cs3    | 4.9405(8)       | K3     | 4.0893(12)         | K3     | 3.9154(19)         |
|        |                 |        | 4.1253(12)         |        | 4.5443(22)         |
| Cs4/K4 | 3.9648(7)       |        |                    | K5     | 3.9363(15)         |
|        | 4.3785(6)       |        |                    |        |                    |
| K2     | 4.0589(14)      |        |                    |        |                    |
| K3     | 4.6158(11)      |        |                    |        |                    |
|        | 4.9127(14)      |        |                    |        |                    |
|        | 5.0564(12)      |        |                    |        |                    |

A.1.7 Abstände in  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$ Tabelle 77: Ausgewählte Atomabstände in  $\text{Cs}_{3.37}\text{K}_{6.63}\text{Tl}_{10}$ .

|        | <b>Tl1 (8h)</b> |        | <b>Tl2 (8h)</b>    |        | <b>Tl3 (8h)</b>    |
|--------|-----------------|--------|--------------------|--------|--------------------|
| Tl1    | 3.3389(7)       | Tl3    | 3.1509(6)          | Tl5    | 3.2282(5)          |
| Tl2    | 3.3730(5)       | Tl4    | 3.1454(6)          | Tl7    | 3.2629(5)          |
| Tl3    | 3.1577(5)       | Tl6    | 3.1483(6)          | K1     | 3.588(3)           |
| Tl4    | 3.3307(7)       | K1     | 3.545(3)           | K2     | 3.702(2)           |
| Tl5    | 3.3379(6)       | K2     | 3.839(3)           | K3     | 3.463(3)           |
| K2     | 3.742(2)        | K3     | 3.892(3)           | Cs1/K4 | 3.8632(10)         |
|        | 3.758(2)        |        | 3.923(3)           | Cs2/K5 | 4.7366(10)         |
| K3     | 3.419(3)        | Cs2/K5 | 3.9154(7)          | Cs3    | 3.0318(9)          |
| Cs2/K5 | 4.1288(11)      | Cs3    | 2.9884(11)         | Cs4    | 4.1369(9)          |
| K6     | 3.1549(4)       | Cs4    | 4.2118(8)          |        |                    |
| Cs3    | 2.9260(14)      |        |                    |        |                    |
| Cs4    | 4.2189(4)       |        |                    |        |                    |
|        | <b>Tl4 (4g)</b> |        | <b>Tl5 (4g)</b>    |        | <b>Tl6 (4g)</b>    |
| Tl6    | 3.8687(9)       | Tl7    | 3.3454(7)          | Tl7    | 3.5042(9)          |
| K3     | 3.634(3)        | K1     | 3.637(3)           | K2     | 3.622(2)           |
| Cs1/K4 | 3.817(2)        | K2     | 3.679(2)           | K3     | 3.651(3)           |
|        | 4.940(3)        | Cs2/K5 | 3.9968(13)         | Cs1    | 4.586(3)           |
| Cs2/K5 | 4.0776(13)      | Cs3    | 2.9128(18)         | Cs3    | 2.8211(18)         |
| Cs3    | 2.9508(18)      | K6     | 3.2295(5)          | Cs4    | 4.1803(13)         |
|        | <b>Tl7 (4g)</b> |        | <b>K1 (8h)</b>     |        | <b>K2 (8h)</b>     |
| K1     | 3.715(3)        | K1     | 3.856(7)           | K2     | 4.284(5)           |
|        | 3.881(3)        |        | 3.988(6)           | K3     | 4.192(4)           |
| K3     | 3.437(3)        | K2     | 4.224(4)           | Cs1/K4 | 4.492(3)           |
| Cs3    | 2.8725(18)      | K3     | 3.730(4)           | Cs2/K5 | 4.154(3)           |
| Cs4    | 5.024(1)        | Cs1/K4 | 4.112(3)           | Cs4    | 4.721(3)           |
|        |                 | Cs2/K5 | 4.738(3)           | K6     | 3.841(2)           |
|        |                 | Cs3    | 5.364(4)           |        |                    |
|        |                 | Cs4    | 5.188(3)           |        |                    |
|        | <b>K3 (8h)</b>  |        | <b>K4/Cs1 (4g)</b> |        | <b>K5/Cs2 (4g)</b> |
| Cs1/K4 | 5.134(4)        | Cs1/K4 | 4.450(5)           | Cs4    | 4.2071(16)         |
| Cs2/K5 | 3.800(3)        | Cs4    | 4.647(2)           | K6     | 4.3079(12)         |
| Cs3    | 4.549(3)        |        |                    |        | <b>Cs3 (4g)</b>    |
| Cs4    | 4.120(3)        |        |                    | K6     | 4.725(2)           |

### A.1.8 Reflexindizierung im Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus dem Löslichkeitsansatz mit der nominellen Probe Cs<sub>4</sub>K<sub>3</sub>Tl<sub>7</sub>

Tabelle 78: Reflexindizierung im Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus dem Löslichkeitsansatz mit der nominellen Probe Cs<sub>4</sub>K<sub>3</sub>Tl<sub>7</sub>

| Symmetrie                               |           | orthorhombisch P |   |   |           |          |        |        |         |        |        |
|---|-----------|------------------|---|---|-----------|----------|--------|--------|---------|--------|--------|
| Verfeinerte Zellparameter:              |           |                  |   |   |           |          |        |        |         |        |        |
| <i>a</i>                                | 14.914(9) |                  |   |   |           |          |        |        |         |        |        |
| <i>b</i>                                | 8.726(8)  |                  |   |   |           |          |        |        |         |        |        |
| <i>c</i>                                | 5.283(7)  |                  |   |   |           |          |        |        |         |        |        |
| Anzahl der einzeln indizierten Reflexe: |           |                  |   |   |           |          | 8      |        |         |        |        |
| Anzahl der unindizierten Reflexe:       |           |                  |   |   |           |          | 1      |        |         |        |        |
| Final 2Theta window:                    |           |                  |   |   |           |          | 0.0500 |        |         |        |        |
| N                                       | 2Th[obs]  | H                | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.   | d[obs] | d[calc] |        |        |
| 1                                       | 9.410     | 1                | 1 | 1 | 9.407     | 0.0029   | 34.1   | 4.3237 | 4.3251  |        |        |
|   |           | 3                | 1 | 0 | 9.419     | -0.0093  |        |        | 4.3194  |        |        |
|   |           | 2                | 0 | 1 | 9.438     | -0.0281  |        |        | 4.3108  |        |        |
| 2                                       | 9.715     | 1                | 2 | 0 | 9.717     | -0.0016  | 33.8   | 4.1880 | 4.1873  |        |        |
| 3                                       | 12.410    | 1                | 2 | 1 | 12.409    | 0.0016   | 30.9   | 3.2812 | 3.2816  |        |        |
|   |           | 3                | 2 | 0 | 12.418    | -0.0077  |        |        | 3.2791  |        |        |
| 4                                       | 13.352    | 4                | 0 | 1 | 13.371    | -0.0191  | 100.0  | 3.0506 | 3.0463  |        |        |
| 5                                       | 15.433    | 0                | 0 | 2 | 15.432    | 0.0016   | 48.8   | 2.6413 | 2.6415  |        |        |
|   |           | 6                | 2 | 1 | 16.326    | 0.0368   |        |        | 22.2    | 2.4921 | 2.4977 |
|   |           | 1                | 1 | 2 | 16.359    | 0.0039   |        |        | 2.4927  |        |        |
|   |           | 2                | 0 | 2 | 16.377    | -0.0142  |        |        | 2.4899  |        |        |
|   |           | 5                | 1 | 1 | 16.381    | -0.0174  |        |        | 2.4894  |        |        |
|   |           | 6                | 0 | 0 | 16.406    | -0.0426  |        |        | 2.4857  |        |        |
| 7                                       | 18.095    | 0                | 2 | 2 | 18.060    | 0.0351   | 18.9   | 2.2553 | 2.2596  |        |        |
|   |           | 3                | 1 | 2 | 18.109    | -0.0141  |        |        | 2.2535  |        |        |
|   |           | 6                | 0 | 1 | 18.145    | -0.0497  |        |        | 2.2492  |        |        |
| 8                                       | 18.911    | 2                | 2 | 2 | 18.878    | 0.0331   | 17.9   | 2.1588 | 2.1625  |        |        |
|   |           | 6                | 2 | 0 | 18.903    | 0.0084   |        |        | 2.1597  |        |        |
|   |           | 1                | 4 | 0 | 18.914    | -0.0030  |        |        | 2.1584  |        |        |
|   |           | 4                | 0 | 2 | 18.941    | -0.0297  |        |        | 2.1554  |        |        |
| 9                                       | 19.714    | 7                | 1 | 0 | 19.732    | -0.0182  | 21.0   | 2.0716 | 2.0698  |        |        |
| 10                                      | 21.242    | 5                | 1 | 2 | 21.192    | 0.0493   | 18.4   | 1.9242 | 1.9286  |        |        |
|   |           | 7                | 1 | 1 | 21.209    | 0.0327   |        |        | 1.9271  |        |        |
| 11                                      | 21.910    | 3                | 4 | 1 | 21.883    | 0.0271   | 43.5   | 1.8662 | 1.8685  |        |        |
|   |           | 8                | 0 | 0 | 21.933    | -0.0230  |        |        | 1.8642  |        |        |
| 12                                      | 22.606    | 6                | 0 | 2 | 22.596    | 0.0099   | 17.3   | 1.8094 | 1.8102  |        |        |
| 13                                      | 23.903    | 1                | 1 | 3 | 23.872    | 0.0304   | 17.8   | 1.7126 | 1.7148  |        |        |
|   |           | 8                | 2 | 0 | 23.879    | 0.0237   |        |        | 1.7143  |        |        |
|   |           | 2                | 0 | 3 | 23.885    | 0.0179   |        |        | 1.7139  |        |        |

|    |        |    |   |   |             |         |      |        |        |
|----|--------|----|---|---|-------------|---------|------|--------|--------|
| 14 | 24.586 |    |   |   | not indexed |         | 16.6 | 1.6657 |        |
| 15 | 25.168 | 3  | 1 | 3 | 25.122      | 0.0453  | 19.3 | 1.6278 | 1.6307 |
|    |        | 8  | 2 | 1 | 25.124      | 0.0436  |      |        | 1.6306 |
|    |        | 7  | 1 | 2 | 25.146      | 0.0218  |      |        | 1.6292 |
|    |        | 9  | 1 | 0 | 25.165      | 0.0029  |      |        | 1.6280 |
| 16 | 25.758 | 3  | 4 | 2 | 25.723      | 0.0355  | 39.5 | 1.5911 | 1.5933 |
|    |        | 4  | 0 | 3 | 25.738      | 0.0202  |      |        | 1.5923 |
| 17 | 26.335 | 9  | 1 | 1 | 26.353      | -0.0183 | 18.1 | 1.5569 | 1.5558 |
| 18 | 26.925 | 7  | 4 | 0 | 26.910      | 0.0150  | 20.9 | 1.5234 | 1.5242 |
|    |        | 8  | 0 | 2 | 26.929      | -0.0041 |      |        | 1.5231 |
| 19 | 27.502 | 5  | 1 | 3 | 27.463      | 0.0391  | 16.8 | 1.4920 | 1.4941 |
|    |        | 10 | 0 | 0 | 27.513      | -0.0110 |      |        | 1.4914 |
| 20 | 28.035 | 5  | 4 | 2 | 28.017      | 0.0184  | 16.2 | 1.4642 | 1.4651 |
|    |        | 7  | 4 | 1 | 28.029      | 0.0056  |      |        | 1.4645 |
| 21 | 28.614 | 6  | 0 | 3 | 28.577      | 0.0370  | 16.6 | 1.4351 | 1.4369 |
|    |        | 10 | 0 | 1 | 28.611      | 0.0035  |      |        | 1.4353 |
| 22 | 29.142 | 10 | 2 | 0 | 29.110      | 0.0322  | 16.4 | 1.4097 | 1.4112 |
| 23 | 30.683 | 7  | 1 | 3 | 30.665      | 0.0178  | 15.4 | 1.3405 | 1.3412 |
|    |        | 11 | 1 | 0 | 30.700      | -0.0175 |      |        | 1.3397 |
| 24 | 31.191 | 3  | 4 | 3 | 31.147      | 0.0441  | 16.8 | 1.3192 | 1.3210 |
|    |        | 0  | 0 | 4 | 31.152      | 0.0390  |      |        | 1.3208 |
|    |        | 7  | 4 | 2 | 31.166      | 0.0247  |      |        | 1.3202 |
|    |        | 9  | 4 | 0 | 31.182      | 0.0093  |      |        | 1.3195 |
| 25 | 31.686 | 1  | 1 | 4 | 31.640      | 0.0458  | 16.2 | 1.2991 | 1.3009 |
|    |        | 2  | 0 | 4 | 31.650      | 0.0361  |      |        | 1.3005 |
|    |        | 10 | 0 | 2 | 31.695      | -0.0097 |      |        | 1.2987 |
|    |        | 11 | 1 | 1 | 31.697      | -0.0114 |      |        | 1.2986 |
| 26 | 32.161 | 9  | 4 | 1 | 32.165      | -0.0046 | 15.4 | 1.2804 | 1.2802 |
|    |        | 8  | 0 | 3 | 32.167      | -0.0058 |      |        | 1.2802 |
| 27 | 32.729 | 1  | 2 | 4 | 32.706      | 0.0222  | 15.3 | 1.2588 | 1.2596 |
|    |        | 11 | 2 | 1 | 32.762      | -0.0333 |      |        | 1.2575 |
| 28 | 33.608 | 8  | 2 | 3 | 33.562      | 0.0463  | 15.3 | 1.2267 | 1.2284 |
|    |        | 3  | 2 | 4 | 33.654      | -0.0455 |      |        | 1.2251 |
| 29 | 34.077 | 12 | 0 | 1 | 34.093      | -0.0154 | 18.5 | 1.2103 | 1.2098 |
|    |        | 1  | 7 | 1 | 34.110      | -0.0327 |      |        | 1.2092 |
|    |        | 3  | 7 | 0 | 34.114      | -0.0363 |      |        | 1.2091 |
| 30 | 34.999 | 9  | 4 | 2 | 34.967      | 0.0320  | 17.0 | 1.1794 | 1.1805 |
|    |        | 3  | 7 | 1 | 35.024      | -0.0245 |      |        | 1.1786 |
| 31 | 36.344 | 10 | 0 | 3 | 36.313      | 0.0307  | 13.6 | 1.1372 | 1.1381 |
|    |        | 13 | 1 | 0 | 36.335      | 0.0089  |      |        | 1.1374 |
| 32 | 37.188 | 7  | 1 | 4 | 37.148      | 0.0396  | 13.8 | 1.1122 | 1.1134 |
|    |        | 13 | 1 | 1 | 37.198      | -0.0101 |      |        | 1.1120 |
| 33 | 38.463 | 8  | 0 | 4 | 38.426      | 0.0369  | 14.4 | 1.0767 | 1.0777 |

|    |        |    |   |   |        |         |      |        |        |
|----|--------|----|---|---|--------|---------|------|--------|--------|
|    |        | 7  | 7 | 0 | 38.493 | -0.0302 |      |        | 1.0759 |
| 34 | 38.832 | 0  | 8 | 1 | 38.782 | 0.0498  | 12.6 | 1.0669 | 1.0682 |
|    |        | 13 | 3 | 0 | 38.819 | 0.0133  |      |        | 1.0672 |
|    |        | 11 | 1 | 3 | 38.855 | -0.0229 |      |        | 1.0663 |
| 35 | 40.116 | 14 | 2 | 0 | 40.083 | 0.0334  | 13.4 | 1.0341 | 1.0349 |
|    |        | 3  | 0 | 5 | 40.137 | -0.0211 |      |        | 1.0335 |
|    |        | 9  | 0 | 4 | 40.165 | -0.0491 |      |        | 1.0328 |
| 36 | 40.893 | 14 | 2 | 1 | 40.878 | 0.0153  | 13.1 | 1.0152 | 1.0156 |
|    |        | 12 | 0 | 3 | 40.885 | 0.0087  |      |        | 1.0154 |
|    |        | 13 | 4 | 0 | 40.887 | 0.0066  |      |        | 1.0154 |
|    |        | 1  | 7 | 3 | 40.900 | -0.0062 |      |        | 1.0151 |
| 37 | 41.315 | 1  | 8 | 2 | 41.292 | 0.0233  | 12.1 | 1.0053 | 1.0058 |
|    |        | 3  | 2 | 5 | 41.298 | 0.0169  |      |        | 1.0057 |
|    |        | 5  | 8 | 1 | 41.301 | 0.0142  |      |        | 1.0056 |
|    |        | 9  | 2 | 4 | 41.325 | -0.0104 |      |        | 1.0051 |
| 38 | 42.037 | 5  | 1 | 5 | 42.003 | 0.0336  | 11.8 | 0.9888 | 0.9895 |
|    |        | 13 | 3 | 2 | 42.005 | 0.0316  |      |        | 0.9895 |
|    |        | 12 | 2 | 3 | 42.028 | 0.0085  |      |        | 0.9890 |
|    |        | 10 | 0 | 4 | 42.038 | -0.0010 |      |        | 0.9888 |
|    |        | 3  | 8 | 2 | 42.071 | -0.0341 |      |        | 0.9880 |
|    |        | 14 | 0 | 2 | 42.074 | -0.0368 |      |        | 0.9880 |
|    |        | 15 | 1 | 0 | 42.078 | -0.0412 |      |        | 0.9879 |
| 39 | 42.481 | 9  | 7 | 1 | 42.482 | -0.0018 | 11.8 | 0.9789 | 0.9789 |
| 40 | 44.381 | 13 | 2 | 3 | 44.395 | -0.0141 | 11.2 | 0.9390 | 0.9387 |
|    |        | 4  | 9 | 0 | 44.416 | -0.0353 |      |        | 0.9383 |

Average  $\delta(2\Theta)=0.013$

Maximum  $\delta(2\Theta)=0.045$  (peak 28) = 3.5\*average

Figure of Merit  $F(30)=7.0$  (0.013, 317)

Durbin-Watson serial correlation=2.347 (not significant)

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w \cdot \delta^2)/(\text{Nobs}-\text{Nvar})]=0.00080897$



## A.2 Ergänzungen zu Kapitel 4

A.2.1 Abstände in  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ Tabelle 79: Ausgewählte Atomabstände in der Neubestimmung von  $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}$ .<sup>[54]</sup>

|     |                  |     |                  |     |                 |
|-----|------------------|-----|------------------|-----|-----------------|
|     | <b>Tl1 (8f)</b>  |     | <b>Tl2 (4c)</b>  |     | <b>Tl3 (8g)</b> |
| Tl1 | 3.4076(6)        | Tl3 | 3.2045(4)        | Tl4 | 3.2805(3)       |
| Tl2 | 3.4231(5)        | Tl4 | 3.1156(2)        | K1  | 3.475(2)        |
| Tl3 | 3.2577(3)        | K1  | 3.739(2)         |     | 3.499(2)        |
| Tl4 | 3.3010(4)        | K8  | 3.357(5)         | K5  | 3.7773(16)      |
| K1  | 3.6708(18)       |     |                  | K8  | 3.459(3)        |
| K5  | 3.5261(16)       |     |                  |     |                 |
| K6  | 3.919(3)         |     |                  |     |                 |
| K7  | 4.213(3)         |     |                  |     |                 |
|     | <b>Tl4 (16h)</b> |     | <b>Tl5 (8f)</b>  |     | <b>Tl6 (8f)</b> |
| Tl4 | 3.2165(5)        | Tl6 | 3.3867(5)        | Tl7 | 3.5299(5)       |
| K1  | 3.6558(14)       | Tl7 | 3.1500(5)        | Tl8 | 3.0607(3)       |
| K4  | 3.8924(16)       | Tl8 | 3.2326(3)        | K3  | 3.7691(15)      |
| K5  | 3.6073(17)       | K2  | 3.619(2)         |     | 3.7797(16)      |
|     | 3.8254(17)       |     | 3.932(2)         | K4  | 4.0180(16)      |
| K6  | 3.905(2)         | K3  | 3.9232(16)       | Na1 | 3.118(4)        |
| K7  | 4.0229(3)        |     | 3.7855(16)       |     |                 |
| Na1 | 3.195(3)         | K4  | 3.9625(16)       |     |                 |
|     | <b>Tl7 (8f)</b>  |     | <b>Tl8 (16h)</b> |     | <b>Na1 (8f)</b> |
| Tl8 | 3.1021(3)        | K2  | 3.7634(12)       | K4  | 3.716(3)        |
| K4  | 3.5611(16)       | K3  | 3.6947(15)       | K5  | 3.536(3)        |
| K5  | 3.5510(16)       |     | 3.8109(16)       | K6  | 3.801(5)        |
| K7  | 3.592(3)         | K4  | 3.6232(16)       |     |                 |
| Na1 | 3.086(4)         |     | 3.6487(16)       |     |                 |
|     |                  | K5  | 3.8765(16)       |     |                 |
|     |                  | K6  | 3.7669(13)       |     |                 |
|     | <b>K1 (8g)</b>   |     | <b>K2 (8f)</b>   |     | <b>K3 (16h)</b> |
| K1  | 4.386(3)         | K2  | 4.018(5)         | K3  | 3.785(3)        |
| K5  | 3.9947(19)       | K3  | 4.338(2)         |     | 3.906(3)        |
| K7  | 3.918(3)         | K3  | 4.365(3)         |     | 3.911(3)        |
| K8  | 3.924(3)         | K4  | 4.088(2)         | K4  | 3.933(2)        |
|     |                  | K6  | 3.996(3)         | K6  | 4.837(3)        |
|     | <b>K4 (16h)</b>  |     | <b>K5 (16h)</b>  |     | <b>K7 (8f)</b>  |
| K4  | 4.828(2)         | K5  | 5.167(2)         | K8  | 4.130(10)       |
| K5  | 4.309(2)         | K6  | 3.911(3)         |     | 4.524(10)       |
|     | 4.551(2)         | K7  | 4.217(3)         |     |                 |
| K6  | 4.079(2)         |     | 4.734(4)         |     | <b>K8 (8f)</b>  |
|     | 5.065(3)         | K8  | 4.038(10)        | K8  | 0.61(3)         |
| K7  | 4.180(3)         |     | 4.53(1)          |     |                 |

A.2.2 Abstände in  $K_{21}Tl_{19,27}$ Tabelle 80: Ausgewählte Atomabstände in  $K_{21}Tl_{19,27}$ .

|      |                  |      |                  |      |                  |
|------|------------------|------|------------------|------|------------------|
|      | <b>Tl1 (4a)</b>  |      | <b>Tl2 (4a)</b>  |      | <b>Tl3 (4a)</b>  |
| Tl2  | 3.40369(15)      | Tl3  | 3.4241(7)        | Tl4  | 3.2052(3)        |
| Tl3  | 3.4225(8)        | Tl4  | 3.2618(3)        | Tl5  | 3.1229(3)        |
| Tl4  | 3.2524(3)        | Tl6  | 3.2906(8)        | Tl6  | 3.1091(3)        |
| Tl5  | 3.3133(9)        | K2   | 3.924(2)         | K9   | 3.7393(13)       |
| K9   | 3.6391(14)       | K7   | 3.533(3)         | K14a | 3.418(10)        |
| K10  | 4.278(7)         | K8   | 4.163(6)         | K14b | 3.322(9)         |
| K11  | 3.526(4)         | K9   | 3.7056(15)       |      |                  |
| K13  | 3.9285(19)       |      |                  |      |                  |
|      | <b>Tl4 (8b)</b>  |      | <b>Tl5 (8b)</b>  |      | <b>Tl6 (8b)</b>  |
| Tl5  | 3.2838(4)        | Tl5  | 3.2234(12)       | Tl6  | 3.2110(12)       |
| Tl6  | 3.2771(4)        | K9   | 3.6374(16)       | Tl15 | 3.1880(14)       |
| K7   | 3.7880(18)       | K10  | 4.0235(6)        | K2   | 3.904(4)         |
| K9   | 3.4732(13)       | K11  | 3.622(4)         | K6   | 3.885(2)         |
|      | 3.5011(12)       |      | 3.792(4)         | K7   | 3.595(3)         |
| K11  | 3.758(2)         | K12  | 3.902(2)         |      | 3.859(3)         |
| K14a | 3.479(5)         | K13  | 3.906(3)         | K8   | 4.0320(6)        |
| K14b | 3.468(4)         |      |                  | K9   | 3.6768(16)       |
|      | <b>Tl7 (4a)</b>  |      | <b>Tl8 (4a)</b>  |      | <b>Tl9 (4a)</b>  |
| Tl8  | 3.1723(3)        | Tl9  | 3.5388(9)        | Tl10 | 3.0488(7)        |
| Tl9  | 3.3790(13)       | Tl10 | 3.0975(5)        | K3   | 3.721(2)         |
| Tl10 | 3.2301(7)        | K10  | 3.569(5)         | K4   | 3.783(4)         |
| K1   | 3.520(2)         | K11  | 3.585(3)         | K12  | 3.965(3)         |
| K3   | 3.722(3)         | K12  | 3.621(3)         |      |                  |
| K4   | 3.874(4)         |      |                  |      |                  |
| K5   | 3.926(5)         |      |                  |      |                  |
| K12  | 4.006(3)         |      |                  |      |                  |
|      | <b>Tl10 (8b)</b> |      | <b>Tl11 (4a)</b> |      | <b>Tl12 (4a)</b> |
| K3   | 3.7901(16)       | Tl12 | 3.1314(3)        | Tl13 | 3.5185(8)        |
| K4   | 3.681(3)         | Tl14 | 3.2399(6)        | Tl14 | 3.1093(5)        |
| K5   | 3.7380(19)       | K1   | 3.932(5)         | Tl15 | 3.100(3)         |
| K11  | 3.9302(16)       | K3   | 3.979(3)         | K6   | 3.505(4)         |
| K12  | 3.577(3)         | K4   | 3.847(3)         | K7   | 3.523(3)         |
|      | 3.675(3)         | K5   | 3.736(3)         | K8   | 3.609(4)         |
| K13  | 3.7873(17)       | K6   | 3.923(3)         |      |                  |
|      | <b>Tl13 (4a)</b> |      | <b>Tl14 (8b)</b> |      | <b>Tl15 (4a)</b> |
| Tl14 | 3.0748(7)        | K1   | 3.7923(18)       | K2   | 3.770(7)         |
| Tl15 | 3.1051(3)        | K2   | 3.750(2)         | K6   | 3.758(4)         |
| K3   | 3.779(3)         | K3   | 3.710(3)         | K7   | 3.536(4)         |
| K4   | 3.821(2)         | K4   | 3.8308(17)       |      |                  |

|      |                 |      |                 |      |                  |
|------|-----------------|------|-----------------|------|------------------|
| K6   | 4.078(3)        | K6   | 3.628(3)        |      |                  |
|      |                 |      | 3.670(3)        |      |                  |
|      |                 | K7   | 3.8327(15)      |      |                  |
|      | <b>K1 (4a)</b>  |      | <b>K2 (4a)</b>  |      | <b>K3 (8b)</b>   |
| K2   | 4.058(5)        | K3   | 4.799(3)        | K3   | 3.814(7)         |
| K3   | 4.313(5)        | K6   | 4.085(6)        | K4   | 3.785(2)         |
|      | 4.923(4)        |      | 5.079(7)        |      | 3.911(2)         |
| K4   | 4.262(4)        | K7   | 3.910(4)        | K5   | 4.434(3)         |
| K5   | 4.026(3)        |      |                 | K6   | 4.006(3)         |
| K6   | 4.151(4)        |      |                 |      |                  |
|      | <b>K4 (8b)</b>  |      | <b>K5 (4a)</b>  |      | <b>K6 (8b)</b>   |
| K4   | 4.011(8)        | K12  | 4.011(4)        | K6   | 4.730(6)         |
| K5   | 4.432(6)        | K13  | 3.920(5)        | K7   | 4.306(4)         |
|      | 4.854(5)        |      |                 |      | 4.478(4)         |
| K12  | 3.863(3)        |      |                 | K8   | 4.110(3)         |
| K13  | 4.863(3)        |      |                 |      |                  |
|      | <b>K7 (8b)</b>  |      | <b>K8 (4a)</b>  |      | <b>K9 (8b)</b>   |
| K7   | 5.167(6)        | K9   | 3.928(3)        | K9   | 4.396(2)         |
| K8   | 4.241(6)        | K14a | 4.714(9)        | K10  | 3.920(4)         |
|      | 4.722(6)        | K14b | 4.274(9)        | K11  | 3.911(3)         |
| K9   | 4.067(3)        |      |                 | K14a | 3.958(5)         |
| K14a | 4.748(3)        |      |                 | K14b | 3.904(4)         |
| K14b | 4.152(3)        |      |                 |      |                  |
|      | <b>K10 (4a)</b> |      | <b>K11 (8b)</b> |      | <b>K12 (8b)</b>  |
| K11  | 4.179(7)        | K11  | 5.163(6)        | K13  | 4.079(5)         |
| K11  | 4.767(7)        | K12  | 4.317(4)        |      | 5.055(6)         |
| K12  | 4.258(3)        |      | 4.638(4)        |      |                  |
| K14a | 3.896(11)       | K13  | 3.936(4)        |      | <b>K14a (4a)</b> |
| K14b | 4.400(9)        | K14a | 3.826(4)        | K14b | 0.736(3)         |
|      |                 | K14b | 4.395(3)        |      |                  |

### A.2.3 Reflexindizierung im Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus dem Löslichkeitsansatz mit der nominellen Probe $K_{23}Tl_{19}$

Tabelle 81: Reflexindizierung im Pulverdiffraktogramm des Rückstands aus dem Löslichkeitsansatz mit der nominellen Probe  $K_{23}Tl_{19}$

|   |                  |    |
|---|------------------|----|
| Symmetrie                               | orthorhombisch P |    |
| Verfeinerte Zellparameter:              |                  |    |
| $a$                                     | 13.340(17)       |    |
| $b$                                     | 119890(19)       |    |
| $c$                                     | 10.625(22)       |    |
| Anzahl der einzeln indizierten Reflexe: |                  | 12 |
| Anzahl der unindizierten Reflexe:       |                  | 0  |

| Final 2Theta window: |          |    |   |   | 0.0500    |          |       |        |         |
|----------------------|----------|----|---|---|-----------|----------|-------|--------|---------|
| N                    | 2Th[obs] | H  | K | L | 2Th[calc] | obs-calc | Int.  | d[obs] | d[calc] |
| 1                    | 4.617    | 1  | 1 | 0 | 4580      | 0.0376   | 91.4  | 8.8040 | 8.8762  |
| 2                    | 5.973    | 1  | 1 | 1 | 5969      | 0.0039   | 83.8  | 6.8075 | 6.8120  |
| 3                    | 6.992    | 2  | 1 | 0 | 6990      | 0.0018   | 63.2  | 5.8158 | 5.8173  |
| 4                    | 8.424    | 0  | 1 | 2 | 8386      | 0.0381   | 66.2  | 4.8285 | 4.8504  |
|                      |          | 1  | 2 | 1 | 8412      | 0.0120   |       |        | 4.8354  |
| 5                    | 10.530   | 3  | 1 | 1 | 10495     | 0.0353   | 67.3  | 3.8647 | 3.8777  |
| 6                    | 12.033   | 0  | 1 | 3 | 11995     | 0.0381   | 61.4  | 3.3836 | 3.3943  |
|                      |          | 3  | 2 | 1 | 12059     | -0.0262  |       |        | 3.3763  |
| 7                    | 12.662   | 4  | 1 | 0 | 12682     | -0.0198  | 82.1  | 3.2161 | 3.2111  |
| 8                    | 13.014   | 2  | 0 | 3 | 13020     | -0.0057  | 100.0 | 3.1294 | 3.1281  |
| 9                    | 13.681   | 0  | 4 | 0 | 13704     | -0.0234  | 76.6  | 2.9776 | 2.9726  |
| 10                   | 13.972   | 4  | 2 | 0 | 14007     | -0.0354  | 72.9  | 2.9160 | 2.9086  |
| 11                   | 14.214   | 2  | 3 | 2 | 14206     | 0.0078   | 71.1  | 2.8665 | 2.8681  |
|                      |          | 0  | 4 | 1 | 14233     | -0.0192  |       |        | 2.8627  |
| 12                   | 15.124   | 3  | 1 | 3 | 15106     | 0.0177   | 76.7  | 2.6949 | 2.6981  |
| 13                   | 15.523   | 2  | 4 | 1 | 15496     | 0.0266   | 65.6  | 2.6261 | 2.6306  |
| 14                   | 16.153   | 5  | 1 | 1 | 16126     | 0.0268   | 88.1  | 2.5243 | 2.5285  |
| 15                   | 16.492   | 3  | 4 | 0 | 16502     | -0.0101  | 81.4  | 2.4728 | 2.4713  |
|                      |          | 2  | 0 | 4 | 16525     | -0.0335  |       |        | 2.4678  |
| 16                   | 19.887   | 3  | 5 | 1 | 19853     | 0.0345   | 67.3  | 2.0538 | 2.0573  |
|                      |          | 6  | 0 | 2 | 19915     | -0.0276  |       |        | 2.0510  |
| 17                   | 21.096   | 6  | 3 | 0 | 21077     | 0.0196   | 74.1  | 1.9373 | 1.9391  |
|                      |          | 6  | 2 | 2 | 21079     | 0.0169   |       |        | 1.9389  |
|                      |          | 4  | 5 | 0 | 21108     | -0.0119  |       |        | 1.9362  |
| 18                   | 21.290   | 3  | 0 | 5 | 21319     | -0.0285  | 71.1  | 1.9199 | 1.9173  |
|                      |          | 2  | 2 | 5 | 21327     | -0.0363  |       |        | 1.9166  |
| 19                   | 21.629   | 2  | 5 | 3 | 21595     | 0.0347   | 69.7  | 1.8901 | 1.8931  |
|                      |          | 3  | 1 | 5 | 21598     | 0.0320   |       |        | 1.8929  |
| 20                   | 24.974   | 6  | 2 | 4 | 24995     | -0.0214  | 74.7  | 1.6403 | 1.6389  |
| 21                   | 25.176   | 3  | 1 | 6 | 25139     | 0.0369   | 81.1  | 1.6273 | 1.6297  |
|                      |          | 2  | 7 | 1 | 25186     | -0.0101  |       |        | 1.6267  |
| 22                   | 26.767   | 4  | 4 | 5 | 26721     | 0.0465   | 80.0  | 1.5322 | 1.5348  |
|                      |          | 5  | 3 | 5 | 26755     | 0.0125   |       |        | 1.5329  |
|                      |          | 0  | 7 | 3 | 26778     | -0.0105  |       |        | 1.5316  |
| 23                   | 28.134   | 7  | 4 | 3 | 28089     | 0.0444   | 80.3  | 1.4591 | 1.4614  |
|                      |          | 9  | 1 | 1 | 28177     | -0.0429  |       |        | 1.4570  |
| 24                   | 29.578   | 2  | 5 | 6 | 29582     | -0.0041  | 87.9  | 1.3894 | 1.3892  |
|                      |          | 9  | 3 | 0 | 29601     | -0.0223  |       |        | 1.3883  |
|                      |          | 9  | 2 | 2 | 29603     | -0.0243  |       |        | 1.3882  |
| 25                   | 34.029   | 1  | 8 | 5 | 34003     | 0.0263   | 87.1  | 1.2120 | 1.2129  |
|                      |          | 11 | 0 | 0 | 34008     | 0.0216   |       |        | 1.2127  |

|    |        |    |    |    |       |         |      |        |        |
|----|--------|----|----|----|-------|---------|------|--------|--------|
|    |        | 0  | 4  | 8  | 34012 | 0.0177  |      |        | 1.2126 |
|    |        | 3  | 3  | 8  | 34039 | -0.0096 |      |        | 1.2117 |
| 26 | 40.193 | 11 | 5  | 3  | 40144 | 0.0487  | 96.3 | 1.0322 | 1.0334 |
|    |        | 2  | 2  | 10 | 40146 | 0.0468  |      |        | 1.0333 |
|    |        | 3  | 8  | 7  | 40162 | 0.0305  |      |        | 1.0329 |
|    |        | 4  | 10 | 4  | 40199 | -0.0065 |      |        | 1.0320 |
|    |        | 7  | 7  | 6  | 40241 | -0.0481 |      |        | 1.0310 |

Average  $\delta(2\Theta)=0.019$

Maximum  $\delta(2\Theta)=0.043$  (peak 23) = 2.3\*average

Figure of Merit  $F(30)=1.4$  (0.019, 970)

Durbin-Watson serial correlation=1.621 (not significant)

$\text{Sqrt}[\text{sum}(w \cdot \delta^2)]/(\text{Nobs}-\text{Nvar})=0.0010328$

### A.3 Ergänzungen zu Kapitel 5

#### A.3.1 Abstände in $K_{7-x}A_xTl_5$ ( $A=Rb, Cs; 0 < x \leq 2.35$ )

Tabelle 82: Ausgewählte Atomabstände in  $K_{6.33}Rb_{0.67}Tl_5$ ,  $K_{4.65}Rb_{2.35}Tl_5$ ,  $K_{6.03}Cs_{0.97}Tl_5$  und  $K_{5.58}Cs_{1.42}Tl_5$ . Dabei steht  $A$  für die jeweilige Alkalimetallposition, die mit Kalium und/oder Rubidium bzw. Cäsium besetzt sind.

|     | <b>Tl1 (8c)</b>        |     | <b>Tl2 (4b)</b>        |     | <b>Tl3 (4b)</b>        |
|-----|------------------------|-----|------------------------|-----|------------------------|
| Tl1 | 3.2681(6)              | Tl3 | 3.1484(7)              | Tl4 | 3.1840(6)              |
|     | 3.2769(7)              |     | 3.1643(10)             |     | 3.1861(10)             |
|     | 3.2658(5)              |     | 3.1669(6)              |     | 3.1900(7)              |
|     | 3.2814(9)              |     | 3.1659(12)             |     | 3.1812(12)             |
| Tl2 | 3.1827(5)              | A2  | 3.8444(18), 3.9957(19) | A1  | 3.7450(18), 4.0625(18) |
|     | 3.1759(7)              |     | 3.8890(17), 4.0516(19) |     | 3.789(2), 4.092(2)     |
|     | 3.1788(5)              |     | 3.8816(18), 4.0089(19) |     | 3.785(2), 4.075(2)     |
|     | 3.1746(9)              |     | 3.929(2), 4.055(3)     |     | 3.807(4), 4.084(3)     |
| Tl3 | 3.2500(4)              | A4  | 3.717(2)               | A2  | 4.0246(19)             |
|     | 3.2556(7)              |     | 3.773(3)               |     | 4.0634(17)             |
|     | 3.2418(5)              |     | 3.745(3)               |     | 4.0557(18)             |
|     | 3.2394(9)              |     | 3.771(5)               |     | 4.084(3)               |
| Tl4 | 3.1111(4)              | A5  | 3.6527(16)             | A3  | 3.800(2)               |
|     | 3.1155(6)              |     | 3.668(3)               |     | 3.851(2)               |
|     | 3.1074(4)              |     | 3.658(2)               |     | 3.9323(12)             |
|     | 3.1056(7)              |     | 3.660(4)               |     | 3.944(2)               |
| A1  | 3.5216(17), 3.5254(18) |     |                        | A4  | 3.652(3)               |
|     | 3.552(2), 3.559(2)     |     |                        |     | 3.707(4)               |
|     | 3.537(3), 3.5441(18)   |     |                        |     | 3.630(3)               |
|     | 3.545(3), 3.557(3)     |     |                        |     | 3.634(6)               |
| A2  | 3.6834(17)             |     |                        |     |                        |
|     | 3.7488(18)             |     |                        |     |                        |
|     | 3.740(2)               |     |                        |     |                        |
|     | 3.812(3)               |     |                        |     |                        |
| A3  | 4.0283(6)              |     | <b>Tl4 (4b)</b>        |     |                        |
|     | 4.0652(7)              | A1  | 3.6194(18), 3.6261(17) |     |                        |
|     | 4.0662(5)              |     | 3.644(2), 3.649(2)     |     |                        |
|     | 4.0826(7)              |     | 3.625(2), 3.6448(19)   |     |                        |
|     |                        |     | 3.617(3), 3.660(3)     |     |                        |
| A4  | 3.704(2)               | A2  | 3.9663(19)             |     |                        |
|     | 3.732(3)               |     | 4.030(2)               |     |                        |
|     | 3.680(3)               |     | 4.0148(18)             |     |                        |
|     | 3.655(5)               |     | 4.044(3)               |     |                        |
| A5  | 3.4083(4)              | A3  | 3.7121(19)             |     |                        |
|     | 3.4405(7)              |     | 3.768(2)               |     |                        |
|     | 3.4135(5)              |     | 3.8706(13)             |     |                        |

|    |                      |    |                     |    |                |
|----|----------------------|----|---------------------|----|----------------|
|    | 3.4298(8)            |    | 3.891(2)            |    |                |
|    | <b>A1 (8c)</b>       |    | <b>A2 (8c)</b>      |    | <b>A3 (4b)</b> |
| A1 | 4.304(4), 4.4260(12) | A2 | 4.052(3), 4.479(3)  | A4 | 5.321(4)       |
|    | 4.343(5), 4.4500(15) |    | 4.097(3), 4.482(4)  |    | 5.343(5)       |
|    | 4.395(4), 4.4120(12) |    | 4.143(4), 4.422(4)  |    | 5.299(4)       |
|    |                      |    | 4.146(5), 4.434(5)  |    | 5.370(6)       |
| A2 | 4.052(4), 4.479(4)   | A3 | 4.708(2), 4.4884(2) | A5 | 4.341(2)       |
|    | 4.225(3), 4.256(3)   |    | 4.765(3), 4.903(3)  |    | 4.376(2)       |
|    | 4.189(3), 4.240(3)   |    | 4.682(3), 4.909(3)  |    | 4.276(1)       |
|    | 4.182(4), 4.291(5)   |    | 4.743(4), 4.857(4)  |    | 4.3176(16)     |
| A3 | 4.208(3), 4.248(2)   | A4 | 4.259(2), 4.946(2)  |    |                |
|    | 4.229(3), 4.291(3)   |    | 4.268(3), 4.934(4)  |    |                |
|    | 4.251(2), 4.346(2)   |    | 4.235(3), 4.952(4)  |    |                |
|    | 4.245(4), 4.356(4)   |    | 4.222(4), 4.956(6)  |    | <b>A4 (4b)</b> |
| A4 | 4.107(3)             | A5 | 4.064(3)            | A5 | 4.135(3)       |
|    | 4.291(3)             |    | 4.124(4)            |    | 4.143(4)       |
|    | 4.112(3)             |    | 4.092(4)            |    | 4.170(4)       |
|    | 4.125(6)             |    | 4.142(6)            |    | 4.189(6)       |

## A.4 Ergänzungen zu Kapitel 6

### A.4.1 Abstände in $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$

Tabelle 83: Ausgewählte Atomabstände in  $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$ .

|      | <b>Tl1 (9d)</b>  |      | <b>Tl2 (18f)</b> |      | <b>Tl3 (18f)</b> |
|------|------------------|------|------------------|------|------------------|
| Tl1  | 3.3963(14)       | Tl3  | 3.3443(8)        | Tl4  | 3.1322(8)        |
| Tl12 | 3.1721(9)        | Tl4  | 3.3393(8)        | Tl5  | 3.1413(6)        |
| K5   | 3.907(4)         | Tl5  | 3.2671(8)        | Tl7  | 3.2704(8)        |
| K7   | 3.944(4)         | Tl7  | 3.2653(8)        | K5   | 4.075(4)         |
| Na6  | 3.235(7)         |      | 3.2777(8)        | K10  | 3.689(2)         |
|      | 3.241(7)         | K2   | 3.812(4)         | K11  | 3.654(4)         |
|      |                  | K3   | 3.843(4)         |      | 3.679(4)         |
|      |                  | K5   | 3.917(4)         | K12  | 4.025(4)         |
|      |                  | K6   | 3.938(4)         | Na4  | 3.401(7)         |
|      |                  | Na2  | 3.15(9)          | Na7  | 3.364(7)         |
|      |                  | Na4  | 3.258(8)         |      |                  |
|      |                  | Na5  | 3.205(8)         |      |                  |
|      |                  | Na7  | 3.186(8)         |      |                  |
|      |                  |      |                  |      |                  |
|      | <b>Tl4 (18f)</b> |      | <b>Tl5 (9e)</b>  |      | <b>Tl6 (18f)</b> |
| Tl5  | 3.1361(6)        | Tl7  | 3.3968(10)       | Tl6  | 3.3062(11)       |
| Tl7  | 3.2661(8)        | K12  | 3.957(4)         | Tl14 | 3.2559(9)        |
| K4   | 3.673(4)         | Na4  | 3.157(6)         | K1   | 3.932(8)         |
|      | 3.680(4)         |      |                  | K3   | 3.852(4)         |
| K6   | 4.077(4)         |      |                  | K6   | 3.926(4)         |
| K10  | 3.681(2)         |      |                  | K7   | 3.879(4)         |
| K12  | 4.015(4)         |      |                  | K8   | 3.9323(9)        |
| Na4  | 3.403(7)         |      |                  | Na1  | 3.16(4)          |
| Na5  | 3.396(7)         |      |                  | Na3  | 3.208(6)         |
|      |                  |      |                  |      | 3.196(6)         |
|      |                  |      |                  | Na8  | 3.220(6)         |
|      |                  |      |                  |      | 3.225(7)         |
|      | <b>Tl7 (18f)</b> |      | <b>Tl8 (18f)</b> |      | <b>Tl9 (18f)</b> |
| Tl7  | 3.3225(12)       | Tl9  | 3.3226(8)        | Tl10 | 3.1728(8)        |
| K2   | 3.751(4)         | Tl10 | 3.1590(8)        | Tl11 | 3.1230(8)        |
| K9   | 3.7394(7)        | Tl11 | 3.1477(9)        | Tl13 | 3.3324(8)        |
| K12  | 3.987(3)         | Tl13 | 3.2929(9)        | K4   | 3.913(4)         |
| Na2  | 3.01(9)          | K3   | 4.015(4)         | K9   | 3.822(3)         |
| Na5  | 3.149(6)         | K4   | 3.983(4)         | K11  | 3.877(4)         |
| Na7  | 3.123(6)         | K6   | 3.921(4)         | K12  | 3.914(4)         |
|      |                  | K8   | 3.703(3)         |      | 3.908(4)         |
|      |                  | Na3  | 3.193(6)         | Na4  | 3.201(8)         |

|      |                   |      |                   |     |                  |
|------|-------------------|------|-------------------|-----|------------------|
|      |                   | Na5  | 3.223(6)          | Na5 | 3.249(8)         |
|      |                   | Na8  | 3.247(7)          | Na7 | 3.258(8)         |
|      |                   | Na9  | 3.610(5)          |     |                  |
|      | <b>Tl10 (18f)</b> |      | <b>Tl11 (18f)</b> |     | <b>Tl12 (6c)</b> |
| Tl13 | 3.1511(8)         | Tl13 | 3.1845(9)         | K5  | 4.056(4)         |
| K1   | 3.825(4)          | K4   | 3.984(4)          | K11 | 3.763(4)         |
| K2   | 3.769(4)          | K5   | 4.012(4)          | Na6 | 3.231(7)         |
| K3   | 4.055(4)          | K6   | 4.059(4)          |     |                  |
|      | 4.068(4)          | K7   | 3.771(4)          |     |                  |
| K9   | 4.1071(12)        | K11  | 3.941(4)          |     |                  |
| Na5  | 3.271(7)          | Na3  | 3.295(6)          |     |                  |
| Na7  | 3.284(7)          | Na4  | 3.227(6)          |     |                  |
| Na8  | 3.243(6)          | Na6  | 3.212(7)          |     |                  |
|      |                   | Na9  | 3.715(3)          |     |                  |
|      | <b>Tl13 (18f)</b> |      | <b>Tl14 (6c)</b>  |     | <b>K1 (6c)</b>   |
| K3   | 3.983(4)          | K4   | 3.656(4)          | K2  | 4.349(8)         |
| K5   | 3.870(4)          | K6   | 3.979(4)          | K3  | 3.902(4)         |
| K7   | 3.731(3)          | Na3  | 3.189(6)          | Na1 | 0.92(5)          |
| K11  | 3.963(4)          |      |                   | Na8 | 3.602(8)         |
| Na6  | 3.150(7)          |      |                   |     | <b>Na1 (6c)</b>  |
| Na7  | 3.201(6)          |      |                   | K2  | 5.13(4)          |
| Na8  | 3.253(7)          |      |                   | K3  | 3.902(4)         |
| Na9  | 3.698(3)          |      |                   | Na8 | 3.255(14)        |
|      | <b>K2 (18f)</b>   |      | <b>Na2 (18f)</b>  |     | <b>K3 (18f)</b>  |
| K2   | 3.926(8)          | K2   | 5.15(9)           | K5  | 4.324(7)         |
|      | 4.388(5)          | K3   | 4.11(8)           | K6  | 4.347(5)         |
| K3   | 3.921(5)          | K9   | 4.21(7)           | K7  | 4.202(6)         |
| K9   | 4.247(6)          |      | 4.24(9)           | K8  | 4.195(4)         |
| Na2  | 3.62(7)           | Na2  | 3.13(15)          | Na1 | 3.977(10)        |
| Na2  | 0.88(9)           | Na5  | 3.49(8)           | Na5 | 4.054(8)         |
| Na5  | 3.762(8)          | Na7  | 3.44(8)           | Na7 | 4.069(9)         |
| Na7  | 3.748(8)          |      |                   | Na8 | 3.927(9)         |
|      |                   |      |                   |     | 3.931(8)         |
|      | <b>K4 (18f)</b>   |      | <b>K5 (18f)</b>   |     | <b>K6 (18f)</b>  |
| K4   | 4.343(5)          | K6   | 4.360(5)          | K7  | 4.193(6)         |
| K6   | 3.931(6)          | K7   | 4.222(6)          | K8  | 4.210(4)         |
| K10  | 4.450(6)          |      | 4.247(6)          | Na3 | 3.900(8)         |
| K12  | 3.953(5)          | K11  | 3.976(6)          |     | 3.931(8)         |
| Na3  | 3.589(7)          |      | 3.980(5)          | Na4 | 3.975(8)         |
| Na4  | 3.723(8)          | Na4  | 3.958(8)          | Na5 | 3.974(8)         |

|     |                  |     |                  |     |                  |
|-----|------------------|-----|------------------|-----|------------------|
| Na5 | 3.687(8)         | Na6 | 3.949(8)         |     |                  |
|     |                  |     | 3.999(8)         |     |                  |
|     |                  | Na7 | 3.973(8)         |     |                  |
|     | <b>K7 (18f)</b>  |     | <b>K8 (9d)</b>   |     | <b>K9 (9e)</b>   |
| K7  | 4.563(8)         | Na3 | 4.013(7)         | K12 | 3.972(7)         |
| K8  | 4.504(5)         | Na8 | 3.965(8)         | Na5 | 4.023(7)         |
| Na3 | 3.946(8)         | Na9 | 3.762(11)        | Na7 | 4.027(7)         |
| Na6 | 4.011(8)         |     |                  |     |                  |
|     | 4.032(8)         |     |                  |     |                  |
| Na8 | 3.941(8)         |     |                  |     |                  |
| Na9 | 3.850(6)         |     |                  |     |                  |
|     | <b>K10 (6c)</b>  |     | <b>K11 (18f)</b> |     | <b>K12 (18f)</b> |
| K11 | 4.442(6)         | K11 | 4.361(8)         | K12 | 4.184(7)         |
| K12 | 3.982(4)         | K12 | 3.951(5)         | Na4 | 4.111(8)         |
|     |                  | Na4 | 3.727(8)         | Na5 | 4.092(7)         |
|     |                  | Na6 | 3.627(7)         | Na7 | 4.106(7)         |
|     |                  | Na7 | 3.689(8)         |     |                  |
|     | <b>Na3 (18f)</b> |     | <b>Na6 (18f)</b> |     | <b>Na8 (18f)</b> |
| Na8 | 3.440(9)         | Na6 | 3.434(13)        | Na9 | 3.683(8)         |
| Na9 | 3.772(8)         | Na9 | 3.750(11)        |     |                  |

**A.5 Ergänzungen zu Kapitel 7****A.5.1 Abstände in Na<sub>2</sub>Tl**Tabelle 84: Ausgewählte Abstände in Na<sub>2</sub>Tl aus der Nachbestimmung bei 123 K.

|     | <b>Tl1 (8c)</b> |     | <b>Tl2 (8c)</b> |     | <b>Na1 (4b)</b> |
|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|
| Tl1 | 3.1875(2)       | Tl2 | 3.2024(3)       | Na3 | 3.372(2)        |
| Tl2 | 3.16792(17)     | Na1 | 3.2809(11)      | Na4 | 3.5350(17)      |
|     | 3.28669(18)     | Na2 | 3.3638(5)       | Na5 | 3.502(3)        |
| Na1 | 3.3840(19)      |     | 3.5971(16)      |     | 4.0423(19)      |
| Na2 | 3.3039(3)       | Na3 | 3.6518(18)      |     |                 |
| Na3 | 3.34255(17)     |     | 3.6956(18)      |     |                 |
|     | 3.5041(17)      | Na4 | 3.1929(17)      |     |                 |
|     | 3.6036(17)      |     | 3.2567(17)      |     |                 |
| Na4 | 3.1563(16)      | Na5 | 3.2772(17)      |     |                 |
|     | 3.2642(17)      |     |                 |     |                 |
| Na5 | 3.3343(17)      |     |                 |     |                 |
|     | 3.4226(18)      |     |                 |     |                 |
|     | <b>Na2 (4a)</b> |     | <b>Na3 (8c)</b> |     | <b>Na4 (8c)</b> |
| Na3 | 3.5554(19)      | Na3 | 3.944(2)        | Na4 | 3.521(3)        |
| Na4 | 3.282(3)        | Na4 | 3.522(2)        | Na5 | 3.548(2)        |
| Na5 | 3.500(3)        |     | 3.525(2)        |     | 3.586(2)        |
|     |                 |     | 4.131(2)        |     |                 |
|     |                 | Na5 | 3.523(2)        |     | <b>Na5 (8c)</b> |
|     |                 |     | 3.623(2)        | Na5 | 4.175(4)        |
|     |                 |     | 3.762(3)        |     | 4.193(3)        |

**A.5.2 Abstände in Na<sub>7</sub>RbTl<sub>4</sub>**Tabelle 85: Ausgewählte Abstände in Na<sub>7</sub>RbTl<sub>4</sub>.

|     | <b>Tl1 (8i)</b> |     | <b>Tl2 (8i)</b> |     | <b>Tl3 (4h)</b> |
|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|
| Tl1 | 3.2677(5)       | Tl2 | 3.2803(4)       | Tl4 | 3.2143(4)       |
| Tl5 | 3.2110(3)       | Tl3 | 3.2698(3)       | Rb1 | 4.0057(9)       |
| Tl6 | 3.1366(3)       | Tl4 | 3.1500(3)       | Rb1 | 4.0046(9)       |
| Rb1 | 4.0423(2)       | Rb2 | 4.0635(3)       | Na1 | 3.256(2)        |
| Na1 | 3.485(2)        | Na1 | 3.494(2)        | Na1 | 3.256(2)        |
| Na2 | 3.296(2)        | Na2 | 3.418(2)        | Na4 | 3.256(3)        |
| Na3 | 3.413(2)        | Na3 | 3.265(2)        | Na4 | 3.256(3)        |
| Na4 | 3.199(2)        | Na4 | 3.229(2)        | Na6 | 3.512(3)        |
| Na7 | 3.475(3)        | Na5 | 3.425(3)        | Na9 | 3.497(3)        |
| Na7 | 3.490(3)        | Na5 | 3.495(3)        | Na9 | 3.497(3)        |
| Na8 | 3.320(3)        | Na6 | 3.290(3)        |     |                 |

|      |                 |      |                 |     |                 |
|------|-----------------|------|-----------------|-----|-----------------|
| Na9  | 3.250(2)        | Na10 | 3.263(3)        |     |                 |
|      | <b>Tl4 (4h)</b> |      | <b>Tl5 (4g)</b> |     | <b>Tl6 (4g)</b> |
| Rb1  | 4.2461(9)       | Tl6  | 3.4408(4)       | Rb2 | 3.9864(9)       |
| Na1  | 3.287(2)        | Rb2  | 3.8067(9)       | Na1 | 3.302(2)        |
| Na1  | 3.287(2)        | Rb21 | 4.2919(9)       | Na1 | 3.302(2)        |
| Na2  | 3.215(2)        | Na2  | 3.332(2)        | Na3 | 3.211(2)        |
| Na2  | 3.215(2)        | Na2  | 3.332(2)        | Na3 | 3.211(2)        |
| Na5  | 3.373(3)        | Na3  | 3.142(2)        | Na7 | 3.249(3)        |
| Na6  | 3.153(3)        | Na32 | 3.142(2)        | Na8 | 3.135(3)        |
|      |                 | Na8  | 3.350(3)        |     |                 |
|      |                 | Na10 | 3.468(3)        |     |                 |
|      |                 | Na10 | 3.468(3)        |     |                 |
|      | <b>Rb1 (4h)</b> |      | <b>Rb2 (4g)</b> |     | <b>Na1 (8i)</b> |
| Na1  | 4.139(2)        | Na1  | 4.150(3)        | Na2 | 3.536(3)        |
| Na1  | 4.139(2)        | Na1  | 4.150(3)        | Na3 | 3.504(3)        |
| Na2  | 4.025(2)        | Na2  | 4.083(2)        | Na4 | 3.696(4)        |
| Na2  | 4.025(2)        | Na2  | 4.083(2)        | Na7 | 3.880(3)        |
| Na3  | 4.518(3)        | Na3  | 4.081(3)        | Na9 | 3.594(2)        |
| Na3  | 4.518(3)        | Na3  | 4.081(3)        |     |                 |
| Na4  | 4.097(3)        | Na4  | 4.220(2)        |     |                 |
| Na4  | 4.097(3)        | Na4  | 4.220(2)        |     |                 |
| Na5  | 3.747(4)        | Na7  | 3.707(4)        |     |                 |
| Na6  | 4.355(3)        | Na8  | 4.332(3)        |     |                 |
| Na6  | 4.514(3)        | Na8  | 4.482(3)        |     |                 |
| Na9  | 3.690(3)        | Na10 | 3.686(3)        |     |                 |
| Na9  | 3.690(3)        | Na10 | 3.686(3)        |     |                 |
|      | <b>Na2 (8i)</b> |      | <b>Na3 (8i)</b> |     | <b>Na4 (8i)</b> |
| Na3  | 3.790(4)        | Na4  | 3.592(3)        | Na6 | 3.417(3)        |
| Na4  | 3.717(3)        | Na6  | 3.673(3)        | Na7 | 3.729(3)        |
| Na5  | 3.614(3)        | Na10 | 3.505(2)        | Na8 | 3.505(3)        |
| Na8  | 3.475(3)        |      |                 | Na9 | 3.393(2)        |
| Na10 | 3.507(3)        |      |                 |     |                 |
|      | <b>Na5 (4h)</b> |      | <b>Na7 (4g)</b> |     |                 |
| Na5  | 2.965(8)        | Na7  | 2.974(8)        |     |                 |
| Na6  | 3.890(5)        | Na8  | 3.945(4)        |     |                 |
| Na10 | 3.826(5)        | Na9  | 3.760(4)        |     |                 |
| Na10 | 3.826(5)        | Na9  | 3.760(4)        |     |                 |

### A.5.3 Abstände in Na<sub>7</sub>K<sub>2</sub>Tl<sub>4</sub>

Tabelle 86: Ausgewählte Abstände in Na<sub>7</sub>K<sub>2</sub>Tl<sub>4</sub>.

|     |                 |     |                 |     |                 |
|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|
|     | <b>Tl1 (8i)</b> |     | <b>Tl2 (8i)</b> |     | <b>Tl3 (4h)</b> |
| Tl1 | 3.2714(8)       | Tl2 | 3.2882(8)       | Tl4 | 3.2239(10)      |

|      |                 |      |                 |     |                 |
|------|-----------------|------|-----------------|-----|-----------------|
| Tl5  | 3.2034(9)       | Tl3  | 3.2702(9)       | K1  | 3.965(5)        |
| Tl6  | 3.1306(6)       | Tl4  | 3.1406(6)       |     | 3.968(4)        |
| K1   | 4.0105(5)       | K2   | 4.0369(8)       | Na1 | 3.244(5)        |
| Na1  | 3.439(5)        | Na1  | 3.475(5)        | Na4 | 3.232(5)        |
| Na2  | 3.274(5)        | Na2  | 3.390(5)        | Na6 | 3.478(7)        |
| Na3  | 3.411(5)        | Na3  | 3.254(4)        | Na9 | 3.429(5)        |
| Na4  | 3.192(5)        | Na4  | 3.217(5)        |     |                 |
| Na7  | 3.459(5)        | Na5  | 3.429(6)        |     |                 |
|      | 3.461(5)        |      | 3.517(7)        |     |                 |
| Na8  | 3.328(6)        | Na6  | 3.265(6)        |     |                 |
| Na9  | 3.265(5)        | Na10 | 3.235(5)        |     |                 |
|      | <b>Tl4 (4h)</b> |      | <b>Tl5 (4g)</b> |     | <b>Tl6 (4g)</b> |
| K1   | 4.215(4)        | Tl6  | 3.4606(9)       | K2  | 3.890(4)        |
| Na1  | 3.285(5)        | K2   | 3.725(4)        | Na1 | 3.272(4)        |
| Na2  | 3.194(4)        |      | 4.337(4)        | Na3 | 3.203(4)        |
| Na5  | 3.367(6)        | Na2  | 3.312(4)        | Na7 | 3.254(6)        |
| Na6  | 3.160(7)        | Na3  | 3.150(4)        | Na8 | 3.110(7)        |
|      |                 | Na8  | 3.375(6)        |     |                 |
|      |                 | Na10 | 3.456(6)        |     |                 |
|      | <b>K1 (4h)</b>  |      | <b>K2 (4g)</b>  |     | <b>Na1 (8i)</b> |
| Na1  | 4.110(7)        | Na1  | 4.107(6)        | Na2 | 3.533(7)        |
|      |                 |      |                 | Na3 | 3.478(7)        |
| Na2  | 4.003(6)        | Na2  | 4.024(6)        | Na4 | 3.669(8)        |
|      |                 |      |                 | Na7 | 3.875(6)        |
| Na3  | 4.531(5)        | Na3  | 4.105(6)        | Na9 | 3.579(5)        |
|      |                 |      |                 |     |                 |
| Na4  | 4.068(6)        | Na4  | 4.234(6)        |     |                 |
|      |                 |      |                 |     |                 |
| Na5  | 3.690(12)       | Na7  | 3.719(10)       |     |                 |
| Na6  | 4.365(7)        | Na8  | 4.287(8)        |     |                 |
|      | 4.498(7)        |      | 4.471(8)        |     |                 |
| Na9  | 3.620(6)        | Na10 | 3.679(6)        |     |                 |
|      |                 |      |                 |     |                 |
|      | <b>Na2 (8i)</b> |      | <b>Na3 (8i)</b> |     | <b>Na4 (8i)</b> |
| Na3  | 3.805(8)        | Na4  | 3.559(7)        | Na6 | 3.399(6)        |
| Na4  | 3.700(7)        | Na6  | 3.645(5)        | Na7 | 3.701(6)        |
| Na5  | 3.590(7)        | Na10 | 3.498(5)        | Na8 | 3.470(6)        |
| Na8  | 3.486(6)        |      |                 | Na9 | 3.374(5)        |
| Na10 | 3.505(5)        |      |                 |     |                 |
|      | <b>Na5 (4h)</b> |      | <b>Na7 (4g)</b> |     |                 |
| Na5  | 3.06(2)         | Na7  | 2.914(17)       |     |                 |
| Na6  | 3.808(10)       | Na8  | 3.880(8)        |     |                 |
| Na10 | 3.822(9)        | Na9  | 3.794(8)        |     |                 |

## A.6 Ergänzungen zu Kapitel 8

### A.6.1 Abstände in $\text{Na}_{23}\text{A}_9\text{Tl}_{15+x}$ ( $\text{A}=\text{K-Cs}$ ; $x \geq 0.3$ )

Tabelle 87: Ausgewählte Atomabstände in  $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.38}$ ,  $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.54}$ ,  $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.62}$  und  $\text{Na}_{23}\text{Cs}_9\text{Tl}_{15.3}$ . Dabei steht  $A$  für die jeweilige Alkalimetallposition, die mit Kalium, Rubidium oder Cäsium besetzt sind.

|     | <b>Tl1 (12k)</b>     |     | <b>Tl2 (4f)</b> |     | <b>Tl3 (6h)</b> |
|-----|----------------------|-----|-----------------|-----|-----------------|
| Tl1 | 3.2712(8)            | A2  | 3.951(3)        | Tl3 | 3.2713(11)      |
|     | 3.2569(2)            |     | 4.0201(3)       |     | 3.2636(2)       |
|     | 3.2609(3)            |     | 4.0261(6)       |     | 3.2648(5)       |
|     | 3.2383(6)            |     | 4.0727(7)       |     | 3.2669(9)       |
| Tl2 | 3.2679(7)            | Na2 | 3.400(6)        | Tl4 | 3.1995(7)       |
|     | 3.2538(2)            |     | 3.4072(14)      |     | 3.1906(2)       |
|     | 3.2568(3)            |     | 3.410(3)        |     | 3.1952(3)       |
|     | 3.2353(6)            |     | 3.428(5)        |     | 3.1711(5)       |
| A1  | 3.9546(5), 3.971(3)  | Na3 | 3.220(6)        | A2  | 3.9439(6)       |
|     | 4.0135(1), 4.0382(3) |     | 3.2589(13)      |     | 4.0012(1)       |
|     | 4.0184(2), 4.0411(6) |     | 3.268(3)        |     | 4.0076(2)       |
|     | 4.0750(3), 4.1122(7) |     | 3.282(5)        |     | 4.0543(4)       |
| Na1 | 3.2485(2)            |     |                 | Na3 | 3.191(6)        |
|     | 3.28425(5)           |     |                 |     | 3.2248(12)      |
|     | 3.28662(11)          |     |                 |     | 3.225(2)        |
|     | 3.3292(2)            |     |                 |     | 3.269(4)        |
| Na2 | 3.399(5)             |     |                 | Na5 | 3.452(5)        |
|     | 3.4084(11)           |     |                 |     | 3.4839(11)      |
|     | 3.411(2)             |     |                 |     | 3.483(2)        |
|     | 3.418(4)             |     |                 |     | 3.520(4)        |
| Na3 | 3.220(6)             |     |                 |     |                 |
|     | 3.2515(12)           |     |                 |     |                 |
|     | 3.257(2)             |     |                 |     |                 |
|     | 3.285(4)             |     |                 |     |                 |
| Na4 | 3.365(7)             |     |                 |     |                 |
|     | 3.381(2)             |     |                 |     |                 |
|     | 3.381(3)             |     |                 |     |                 |
|     | 3.395(6)             |     |                 |     |                 |
|     | <b>Tl4 (4e)</b>      |     | <b>Tl5 (4f)</b> |     | <b>Tl6 (2d)</b> |
| A1  | 4.015(3)             | Tl6 | 3.1107(9)       | A2  | 4.076(4)        |
|     | 4.0718(3)            |     | 3.1102(2)       |     | 4.0876(4)       |
|     | 4.0685(6)            |     | 3.0985(4)       |     | 4.0871(9)       |
|     | 4.1704(8)            |     | 3.2016(8)       |     | 4.1521(10)      |
| Na3 | 3.248(6)             | A1  | 4.673(2)        | Na5 | 3.497(6)        |
|     | 3.2754(13)           |     | 3.9905(5)       |     | 3.5158(13)      |

|     |                      |     |                  |     |                  |
|-----|----------------------|-----|------------------|-----|------------------|
|     | 3.273(3)             |     | 3.9989(9)        |     | 3.326(3)         |
|     | 3.326(5)             |     | 4.7827(9)        |     | 3.578(5)         |
| Na5 | 3.518(6)             | Na2 | 3.270(6)         |     |                  |
|     | 3.5561(13)           |     | 3.3270(13)       |     |                  |
|     | 3.564(3)             |     | 3.336(3)         |     |                  |
|     | 3.558(5)             |     | 3.359(5)         |     |                  |
|     |                      | Na4 | 3.219(8)         |     |                  |
|     |                      |     | 3.292(2)         |     |                  |
|     |                      |     | 3.305(4)         |     |                  |
|     |                      |     | 3.317(7)         |     |                  |
|     |                      | Na5 | 3.307(6)         |     |                  |
|     |                      |     | 3.3236(13)       |     |                  |
|     |                      |     | 3.326(3)         |     |                  |
|     |                      |     | 3.385(5)         |     |                  |
|     | <b>A1 (12k)</b>      |     | <b>A2 (6h)</b>   |     | <b>Na1 (6g)</b>  |
| A1  | 4.383(5), 4.406(4)   | A2  | 4.097(3)         | Na2 | 3.473(5)         |
|     | 4.4317(7), 4.4487(3) |     | 4.1833(4)        |     | 3.5061(12)       |
|     | 4.4326(7), 4.4479(5) |     | 4.1980(7)        |     | 3.506(2)         |
|     | 4.4315(8), 4.4554(7) |     | 4.1826(9)        |     | 3.541(4)         |
| Na1 | 4.024(2)             | Na2 | 4.107(6)         | Na4 | 3.418(3)         |
|     | 4.0644(2)            |     | 4.1319(12)       |     | 3.4449(7)        |
|     | 4.0708(4)            |     | 4.133(2)         |     | 3.4487(13)       |
|     | 4.1082(5)            |     | 4.196(4)         |     | 3.469(2)         |
| Na2 | 3.959(4)             | Na3 | 4.084(5)         |     |                  |
|     | 4.0010(7)            |     | 4.1282(11)       |     |                  |
|     | 4.0074(13)           |     | 4.135(2)         |     |                  |
|     | 4.065(2)             |     | 4.158(4)         |     |                  |
| Na3 | 4.063(6)             | Na5 | 4.066(4)         | Na3 | <b>Na2 (12k)</b> |
|     | 4.0956(11)           |     | 4.0796(7)        |     | 3.436(5)         |
|     | 4.095(2)             |     | 4.0763(13)       |     | 3.4616(10)       |
|     | 4.158(4)             |     | 4.151(2)         |     | 3.468(2)         |
| Na4 | 3.949(4)             |     |                  | Na4 | 3.492(4)         |
|     | 3.9906(5)            |     |                  |     | 3.915(8)         |
|     | 3.9990(9)            |     |                  |     | 3.997(2)         |
|     | 4.053(2)             |     |                  |     | 3.982(3)         |
| Na5 | 4.023(6)             |     |                  | Na5 | 4.044(7)         |
|     | 4.0677(13)           |     |                  |     | 3.812(6)         |
|     | 4.079(2)             |     |                  |     | 3.8581(13)       |
|     | 4.122(4)             |     |                  |     | 3.868(2)         |
|     | <b>Na3 (12k)</b>     |     | <b>Na5 (12k)</b> |     | 3.903(5)         |
| Na5 | 3.518(5)             | Na5 | 3.524(11)        |     |                  |
|     | 3.5564(10)           |     | 3.533(2)         |     |                  |
|     | 3.561(2)             |     | 3.515(5)         |     |                  |

3.580(4)

3.622(9)

## A.7 Ergänzungen zu Kapitel 9

### A.7.1 PXRD der Cs<sub>2</sub>O Probe

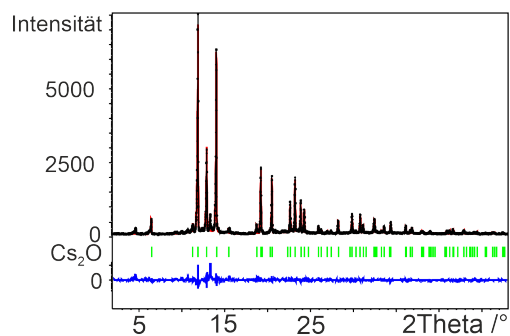


Abbildung 132: Gemessenes Pulverdiffraktogramm der Cs<sub>2</sub>O Probe vom Arbeitskreis Prof. Dr. C. Hoch (schwarz) Die Verfeinerung wurde mit dem *LeBail*-Algorithmus in *Jana2006* durchgeführt. Die senkrechten Striche (grün) unter dem Difraktogramm stellen die berechneten Reflexpositionen dar. Die untere Kurve (blau) repräsentiert die Differenzkurve. RbTl: GOF=1.84, R<sub>p</sub>=7.89, R<sub>wp</sub>=12.68, x-Achse: 2θ in °, y-Achse: absolute Intensität.

A.7.2 Abstände in  $\text{Cs}_{11.1}\text{K}_{17.9}\text{Tl}_{31}\text{O}_3$ Tabelle 88: Ausgewählte Abstände in  $\text{Cs}_{11.1}\text{K}_{17.9}\text{Tl}_{31}\text{O}_3$ .

| <b>Tl1 (12k)</b> |          | <b>Tl2 (12k)</b>    |          | <b>Tl3 (12k)</b>   |          |
|------------------|----------|---------------------|----------|--------------------|----------|
| Tl3              | 3.259(3) | Tl2                 | 3.217(3) | Tl3                | 3.284(3) |
| Tl4              | 3.260(2) | Tl5                 | 3.121(2) | Tl4                | 3.206(2) |
| Tl7              | 3.068(2) | Tl6                 | 3.180(2) | Tl7                | 3.411(3) |
| Cs1/K1           | 4.253(4) | K2                  | 3.723(9) | Cs1/K1             | 3.932(2) |
| K2               | 3.760(6) | Cs2/K4              | 3.993(4) |                    | 4.355(5) |
| Cs2/K4           | 3.978(4) | Cs3/K5              | 4.122(8) | K3                 | 3.27(2)  |
| Cs5              | 4.018(3) | Cs5                 | 4.125(3) |                    | 3.55(3)  |
|                  |          | K7                  | 3.777(2) | Cs4/K6             | 4.063(8) |
| <b>Tl4 (12k)</b> |          | <b>Tl5 (6h)</b>     |          | <b>Tl6 (4f)</b>    |          |
| Tl7              | 3.158(2) | Tl5                 | 3.598(5) | K2                 | 3.684(7) |
| Cs1/K1           | 4.223(3) | Tl6                 | 3.337(3) | Cs2/K4             | 4.086(3) |
| K2               | 3.678(6) | Cs2/K4              | 3.805(5) |                    |          |
| K3               | 3.47(3)  | Cs3/K5              | 3.777(8) |                    |          |
|                  | 4.02(3)  |                     |          |                    |          |
| Cs2/K4           | 4.083(6) |                     |          |                    |          |
| Cs4/K6           | 3.966(6) |                     |          |                    |          |
| <b>Tl7 (4f)</b>  |          | <b>Cs1/K1 (12k)</b> |          | <b>K2 (12k)</b>    |          |
| Cs2/K4           | 3.877(6) | Cs1/K1              | 4.048(7) | K2                 | 4.37(2)  |
|                  |          |                     | 4.443(5) | Cs2/K4             | 4.074(9) |
|                  |          | K2                  | 4.14(1)  | Cs4/K6             | 4.72(1)  |
|                  |          | K3                  | 3.95(1)  | Cs5                | 4.15(1)  |
|                  |          |                     | 4.48(2)  |                    |          |
|                  |          | Cs4/K6              | 4.101(4) |                    |          |
|                  |          | O2                  | 3.005(4) |                    |          |
| <b>K3 (12k)</b>  |          | <b>Cs2/K4 (12k)</b> |          | <b>Cs3/K5 (6h)</b> |          |
| K3               | 1.11(6)  | Cs2/K4              | 4.158(5) | Cs3/K5             | 4.07(2)  |
| Cs4/K6           | 3.10(3)  | Cs3/K5              | 4.037(6) | K7                 | 4.09(1)  |
|                  | 4.20(3)  | O1                  | 2.85(4)  | O1                 | 2.91(4)  |
| <b>Cs5 (4f)</b>  |          |                     |          |                    |          |
| K7               | 3.918(5) |                     |          |                    |          |

## A.8 Ergänzungen zu Kapitel 10

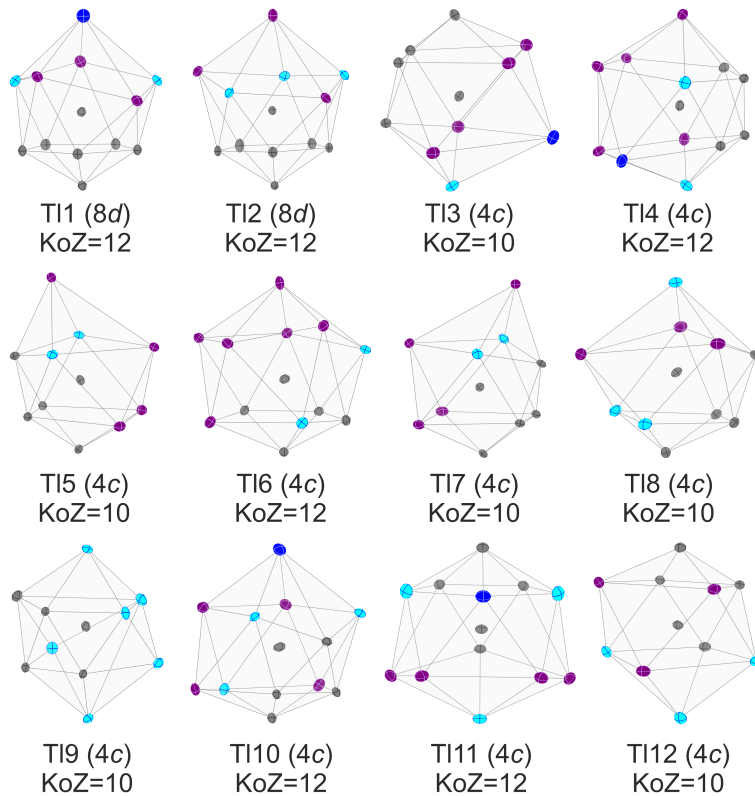
A.8.1 Koordinationssphären der Thalliumatome in  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ 

Abbildung 133: Koordinationssphäre der zwölf kristallographisch unterschiedlichen Thalliumatome in  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ .

A.8.2 Abstände in  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ Tabelle 89: Ausgewählte Atomabstände in  $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$ .

|        |                  |        |                  |        |                  |
|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|
|        | <b>Tl1 (8d)</b>  |        | <b>Tl2 (8d)</b>  |        | <b>Tl3 (4c)</b>  |
| Tl1    | 3.3307(11)       | Tl2    | 3.4172(10)       | Tl5    | 3.2525(11)       |
| Tl3    | 3.1573(8)        | Tl7    | 3.1710(8)        | Tl11   | 3.1503(11)       |
| Tl4    | 3.2871(8)        | Tl8    | 3.1545(8)        | Cs1/K1 | 3.8222(12)       |
| Tl5    | 3.1198(8)        | Tl9    | 3.2068(8)        |        | 3.9969(11)       |
| Tl6    | 3.2154(8)        | Tl10   | 3.2087(8)        | Cs6    | 4.0788(16)       |
| Tl11   | 3.2450(8)        | Tl12   | 3.1965(8)        | K9     | 3.616(5)         |
| Cs1/K1 | 4.1439(11)       | Cs3/K3 | 3.8683(13)       |        |                  |
|        | 4.6085(12)       |        | 4.6700(13)       |        |                  |
| Cs2/K2 | 3.8878(15)       | Cs5/K7 | 4.3204(5)        |        |                  |
| K5     | 3.738(3)         | K4     | 3.649(3)         |        |                  |
| Cs6    | 4.3607(6)        |        | 3.911(3)         |        |                  |
| K10    | 3.3990(5)        | K5     | 3.695(3)         |        |                  |
|        | <b>Tl4 (4c)</b>  |        | <b>Tl5 (4c)</b>  |        | <b>Tl6 (4c)</b>  |
| Tl6    | 3.1585(11)       | Tl6    | 3.2869(11)       | Cs2/K2 | 4.1067(16)       |
| Tl11   | 3.2348(11)       | Cs1/K1 | 3.8411(12)       | Cs3/K3 | 4.2588(14)       |
| Cs1/K1 | 4.3503(13)       | Cs4/K6 | 3.884(2)         | Cs4/K6 | 4.342(2)         |
| Cs2/K2 | 4.1200(16)       | K5     | 3.492(3)         | Cs5/K7 | 4.1283(16)       |
| Cs4/K6 | 3.942(2)         |        |                  | K5     | 3.902(3)         |
| Cs6    | 4.4276(18)       |        |                  |        |                  |
| K10    | 3.5590(4)        |        |                  |        |                  |
|        | <b>Tl7 (4c)</b>  |        | <b>Tl8 (4c)</b>  |        | <b>Tl9 (4c)</b>  |
| Tl8    | 3.128(1)         | Tl10   | 3.1885(11)       | Tl10   | 3.2882(11)       |
| Tl12   | 3.0916(10)       | Cs3/K3 | 3.9224(13)       | Tl12   | 3.1195(12)       |
| Cs3/K3 | 3.7188(13)       | Cs5/K7 | 3.8685(16)       | Au1    | 3.8509(9)        |
| Cs4/K6 | 3.8541(19)       | K4     | 3.763(3)         | K4     | 4.057(3)         |
| K4     | 3.430(3)         | K8     | 3.486(5)         | K5     | 3.495(3)         |
|        |                  |        |                  | K8     | 3.591(5)         |
|        |                  |        |                  | K9     | 3.489(5)         |
|        | <b>Tl10 (4c)</b> |        | <b>Tl11 (4c)</b> |        | <b>Tl12 (4c)</b> |
| Cs2/K2 | 3.8113(16)       | Cs1/K1 | 4.3201(11)       | Cs3/K3 | 3.8509(13)       |
| Cs3/K3 | 4.2726(12)       | Cs2/K2 | 4.0557(17)       | Cs5/K7 | 3.8925(16)       |
| K5     | 3.874(3)         | Cs6    | 4.4242(17)       | K4     | 3.489(3)         |
| Cs6    | 4.3008(17)       | K9     | 3.623(5)         | K8     | 3.784(5)         |
| K8     | 4.285(5)         | K10    | 3.4733(4)        |        |                  |

|        |                    |        |                    |        |                    |
|--------|--------------------|--------|--------------------|--------|--------------------|
|        | <b>Au1 (8d)</b>    |        | <b>Cs1/K1 (8d)</b> |        | <b>Cs2/K2 (8d)</b> |
| Cs1/K1 | 3.8229(12)         | Cs1/K1 | 4.6599(16)         | Cs2/K2 | 4.734(3)           |
| Cs2/K2 | 3.4669(16)         |        | 4.9597(15)         | Cs6    | 4.2520(19)         |
| Cs3/K3 | 3.9613(14)         | Cs6    | 4.3722(16)         | K5     | 4.411(4)           |
| Cs4/K6 | 3.4424(8)          | K5     | 4.589(3)           | K8     | 4.614(4)           |
| K4     | 3.383(3)           | K9     | 4.005(2)           | K9     | 4.475(5)           |
| K5     | 3.664(3)           | K10    | 4.2278(11)         | K10    | 3.8344(14)         |
| K8     | 3.340(3)           |        |                    |        |                    |
| K9     | 3.270(3)           |        |                    |        |                    |
|        | <b>Cs3/K3 (8d)</b> |        | <b>K4 (8d)</b>     |        | <b>K5 (8d)</b>     |
| Cs3/K3 | 4.9463(17)         | Cs4/K6 | 4.750(4)           | Cs4/K6 | 5.166(4)           |
| K4     | 4.213(3)           | Cs5/K7 | 4.227(4)           | Cs5/K7 | 4.395(3)           |
|        | 4.450(3)           |        | 5.152(4)           | Cs6    | 4.560(4)           |
| K5     | 4.810(3)           | K5     | 4.240(5)           | K9     | 4.493(5)           |
| K8     | 4.211(3)           | K8     | 4.053(4)           |        |                    |
|        | <b>Cs5/K7 (4c)</b> |        | <b>Cs6 (4c)</b>    |        | <b>K8 (4c)</b>     |
| K8     | 4.618(5)           | K9     | 4.524(5)           | K9     | 3.971(7)           |
|        |                    | K10    | 4.4642(12)         |        |                    |

A.8.3 Abstände in  $K_{18-x}A_xTl_{20}Au_{3-y}$ 

Tabelle 90: Ausgewählte Atomabstände in  $K_{18}Tl_{20}Au_{2.95}$ ,  $K_{18}Tl_{20}Au_{2.67}$ ,  $K_{9.41}Rb_{8.59}Tl_{20}Au_{2.81}$  und  $K_{14.11}Cs_{3.89}Tl_{20}Au_{2.66}$ .  $A$  steht dabei für die jeweilige Alkalimetallposition, die mit Kalium und/oder Rubidium bzw. Cäsium besetzt ist.

|     | <b>Tl1 (6n)</b> |     | <b>Tl2 (3j)</b> |     | <b>Tl3 (3k)</b> |
|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|
| Tl1 | 3.2163(5)       | Au1 | 3.0063(3)       | Tl3 | 3.7204(6)       |
|     | 3.2193(8)       |     | 3.0081(6)       |     | 3.7326(11)      |
|     | 3.2104(7)       |     | 3.0064(5)       |     | 3.7273(9)       |
|     | 3.2213(11)      |     | 3.0112(8)       |     | 3.7531(14)      |
| Tl2 | 3.1800(2)       | A2  | 3.7501(10)      | Tl4 | 3.0930(2)       |
|     | 3.1810(4)       |     | 3.7514(16)      |     | 3.0999(4)       |
|     | 3.1766(3)       |     | 3.8170(8)       |     | 3.0898(3)       |
|     | 3.1837(5)       |     | 3.8207(13)      |     | 3.0905(5)       |
| Au1 | 2.8563(2)       | A4  | 4.1191(18)      | Tl5 | 3.3970(4)       |
|     | 2.8559(5)       |     | 4.103(3)        |     | 3.4154(7)       |
|     | 2.8520(3)       |     | 4.1966(17)      |     | 3.4093(6)       |
|     | 2.8575(5)       |     | 4.205(3)        |     | 3.4404(8)       |
| A1  | 3.7466(3)       |     |                 | A3  | 3.7460(8)       |
|     | 3.7447(5)       |     |                 |     | 3.7436(15)      |
|     | 3.8132(4)       |     |                 |     | 3.8000(9)       |
|     | 3.8203(6)       |     |                 |     | 3.8009(16)      |
| A2  | 3.5867(9)       |     |                 | A4  | 3.5487(17)      |
|     | 3.5825(17)      |     |                 |     | 3.573(3)        |
|     | 3.6449(8)       |     |                 |     | 3.6130(15)      |
|     | 3.6544(13)      |     |                 |     | 3.629(3)        |
| A4  | 3.6429(13)      |     |                 |     |                 |
|     | 3.639(2)        |     |                 |     |                 |
|     | 3.7029(12)      |     |                 |     |                 |
|     | 3.709(2)        |     |                 |     |                 |
| A5  | 4.1524(19)      |     |                 |     |                 |
|     | 4.158(3)        |     |                 |     |                 |
|     | 4.244(1)        |     |                 |     |                 |
|     | 4.2102(9)       |     |                 |     |                 |
|     | <b>Tl4 (6n)</b> |     | <b>Tl5 (2i)</b> |     | <b>Au1 (2h)</b> |
| Tl4 | 3.2865(5)       | A2  | 3.6439(16)      | Au1 | 2.9542(8)       |
|     | 3.3018(8)       |     | 3.652(3)        |     | 2.9577(13)      |
|     | 3.2772(7)       |     | 3.7243(14)      |     | 2.9526(12)      |
|     | 3.2767(10)      |     | 3.724(2)        |     | 2.9564(17)      |
| Tl5 | 3.0824(3)       | A4  | 3.8927(16)      | A4  | 3.5462(16)      |
|     | 3.0876(5)       |     | 3.867(3)        |     | 3.552(3)        |
|     | 3.0854(4)       |     | 3.9472(14)      |     | 3.6191(15)      |

|    |                    |     |                             |    |                              |
|----|--------------------|-----|-----------------------------|----|------------------------------|
|    | 3.0906(6)          |     | 3.953(3)                    |    | 3.627(3)                     |
| A2 | 3.6595(17)         |     |                             |    |                              |
|    | 3.678(3)           |     |                             |    |                              |
|    | 3.7542(15)         |     |                             |    |                              |
|    | 3.785(2)           |     |                             |    |                              |
| A3 | 3.5606(9)          | Au2 | <b>Au2 (2h)</b><br>0.644(4) | A2 | <b>A1 (1a)</b><br>4.2068(16) |
|    | 3.5555(17)         |     | 0.605(8)                    |    | 4.204(3)                     |
|    | 3.6111(10)         |     | 0.581(8)                    |    | 4.2575(13)                   |
|    | 3.6185(18)         |     | 0.870(9)                    |    | 4.270(2)                     |
| A4 | 3.7832(12)         | A3  | 3.282(2)                    | A5 | 4.015(3)                     |
|    | 3.780(2)           |     | 3.293(5)                    |    | 4.031(5)                     |
|    | 3.8351(11)         |     | 3.310(3)                    |    | 4.065(2)                     |
|    | 3.847(2)           |     | 3.337(5)                    |    | 4.0034(14)                   |
| A5 | 3.6661(14)         | A4  | 3.659(2), 4.170(2)          |    |                              |
|    | 3.665(2)           |     | 3.727(4), 4.208(5)          |    |                              |
|    | 3.7676(9)          |     | 3.732(4), 4.195(4)          |    |                              |
|    | 3.8221(8)          |     | 3.642(5), 4.335(5)          |    |                              |
|    | <b>A2 (6n)</b>     |     | <b>A3 (3k)</b>              |    | <b>A4 (6n)</b>               |
| A2 | 3.878(3), 4.337(3) | A4  | 4.2657(18)                  | A4 | 4.111(3)                     |
|    | 3.891(5), 4.342(5) |     | 4.312(3)                    |    | 4.157(5)                     |
|    | 3.942(3), 4.390(1) |     | 4.3193(18)                  |    | 4.146(1)                     |
|    | 3.944(3), 4.384(2) |     | 4.342(3)                    |    | 4.152(3)                     |
| A4 | 4.0305(18)         | A5  | 4.369(3)                    |    |                              |
|    | 4.000(3)           |     | 4.371(5)                    |    |                              |
|    | 4.0925(16)         |     | 4.453(2)                    |    |                              |
|    | 4.101(3)           |     | 4.520(3)                    |    |                              |
| A5 | 4.272(2)           |     |                             |    |                              |
|    | 4.271(4)           |     |                             |    |                              |
|    | 4.3152(16)         |     |                             |    |                              |
|    | 4.298(2)           |     |                             |    |                              |

## A.9 Allgemeine Ergänzungen

A.9.1 Abstände bekannter  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  TetraederTabelle 91: Abstände bekannter  $[\text{Tl}_4]^{8-}$  Tetraeder.

| Struktur  | $d(\text{Tl-Tl})_1 / \text{Å}$ | $d(\text{Tl-Tl})_2 / \text{Å}$ | $d(\text{Tl-Tl})_3 / \text{Å}$ | $d(\text{Tl-Tl})_4 / \text{Å}$ | $d(\text{Tl-Tl})_5 / \text{Å}$ | $d(\text{Tl-Tl})_6 / \text{Å}$ |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $\text{Na}_2\text{Tl}^\times$                     | 3.16792(17)                    | 3.28669(18)                    | 3.2024(3)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | $=d(\text{Tl-Tl})_2$           | 3.1875(2)                      |
| $\text{Na}_7\text{KTl}_4^{[158]}$                 | 3.1366(3)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | 3.2677(5)                      | 3.2110(3)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           | 3.4408(4)                      |
|   | 3.1500(3)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | 3.2803(4)                      | 3.2698(3)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           | 3.2143(4)                      |
| $\text{Na}_7\text{RbTl}_4^{[157]}$                | 3.1306(6)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | 3.2714(8)                      | 3.2034(9)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           | 3.288(8)                       |
|   | 3.1406(6)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | 3.2882(8)                      | 3.2702(9)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           | 3.2239(10)                     |
| $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}^{[57]}$ | 3.281(2)                       | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | 3.271(3)                       | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           |
| $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.38}$       | 3.2712(8)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | 3.2679(7)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           |
| $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.54}$      | 3.2569(2)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | 3.2538(2)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           |
| $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.62}$      | 3.2609(3)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | 3.2568(3)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           |
| $\text{Na}_{23}\text{Cs}_9\text{Tl}_{15.3}$       | 3.2383(6)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | 3.2353(6)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           |
| $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$ | 3.926(4)                       | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | $=d(\text{Tl-Tl})_1$           | 3.2559(9)                      | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           | $=d(\text{Tl-Tl})_4$           |

$\times$ : Werte aus einer Neubestimmung bei 123 K.<sup>[56]</sup>

A.9.2 Abstände bekannter trigonaler Bipyramiden  $[\text{Tl}_5]^{7-}$ Tabelle 92: Abstände bekannter trigonaler Bipyramiden  $[\text{Tl}_5]^{7-}$ .

| Struktur  | $d(\text{Tl}_{eq}\text{-Tl}_{eq})$ | $d(\text{Tl}_{eq}\text{-Tl}_{ap})$ |
|---|------------------------------------|------------------------------------|
| $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{18}\text{Cd}_3^{[131]}$ | 3.320(3)                           | 3.140(3)-3.155(3)                  |
| $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}^\times$             | 3.1500(5)-3.5299(5)                | 3.0607(3)-3.2326(3)                |
| $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19.27}$                            | 3.1723(3)-3.5388(9)                | 3.0488(7)-3.2301(7)                |
|   | 3.1314(3)-3.5185(8)                | 3.0748(7)-3.2399(6)                |
| $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.3}^{[57]}$           | 3.280(4)                           | 3.214(3)                           |
| $\text{Na}_{23}\text{K}_9\text{Tl}_{15.38}$                 | 3.2713(11)                         | 3.1995(7)                          |
| $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.54}$                | 3.2636(2)                          | 3.1906(2)                          |
| $\text{Na}_{23}\text{Rb}_9\text{Tl}_{15.62}$                | 3.2648(5)                          | 3.2648(5)                          |
| $\text{Na}_{23}\text{Cs}_9\text{Tl}_{15.3}$                 | 3.2669(9)                          | 3.2669(9)                          |
| $\text{K}_{6.33}\text{Rb}_{0.67}\text{Tl}_5$                | 3.2500(4)-3.2681(6)                | 3.1484(7)-3.1840(6)                |
| $\text{K}_{4.65}\text{Rb}_{2.35}\text{Tl}_5$                | 3.2556(7)-3.2769(7)                | 3.1643(10)-3.1861(10)              |
| $\text{K}_{6.03}\text{Cs}_{0.97}\text{Tl}_5$                | 3.2418(5)-3.2658(5)                | 3.1669(6)-3.1900(7)                |
| $\text{K}_{5.58}\text{Cs}_{1.43}\text{Tl}_5$                | 3.2394(9)-3.2814(9)                | 3.1659(12)-3.1812(12)              |
| $\text{Na}_{39.95}\text{K}_{57.05}\text{Tl}_{70}$           | 3.3963(14)                         | 3.1721(9)                          |
|   | 3.2929(9)-3.3324(8)                | 3.1511(8)-3.1728(8)                |

$\times$ : Werte aus einer Neubestimmung bei 123 K.<sup>[54]</sup>

### A.9.3 Abstände bekannter $[\text{Tl}_6]^{6-}$ Oktaeder

Tabelle 93: Abstände und Verzerrungsgrad bisher bekannter gestauchter  $[\text{Tl}_6]^{6-}$  Oktaeder.

| Zusammensetzung   | $d(\text{Tl}_{eq}\text{-Tl}_{eq}) / \text{\AA}$ | $d(\text{Tl}_{eq}\text{-Tl}_{ap}) / \text{\AA}$ | $d(\text{Tl}_{ap}\text{-Tl}_{ap}) / \text{\AA}$ | $d_{ap}/d_{eq}$ |
|---|---|---|---|-----------------|
| $\text{KTl}^\times$                                     | 3.3329(6)-3.4585(6)                             | 3.0471(5)-3.0710(5)                             | 3.7898(9)                                       | 1.11606         |
| $\text{K}_{0.86}\text{Rb}_{0.14}\text{Tl}^{[79]}$       | 3.3347(7)-3.4566(7)                             | 3.0506(6)-3.0696(6)                             | 3.7934(10)                                      | 1.11714         |
| $\text{K}_{0.72}\text{Rb}_{0.28}\text{Tl}^{[79]}$       | 3.3281(4)-3.4505(4)                             | 3.0464-3.0636(3)                                | 3.7881(6)                                       | 1.11766         |
| $\text{K}_{0.54}\text{Rb}_{0.46}\text{Tl}^{[79]}$       | 3.3376(6)-3.4575(6)                             | 3.0522(4)-3.0691(4)                             | 3.7917(8)                                       | 1.11601         |
| $\text{K}_{0.31}\text{Rb}_{0.69}\text{Tl}^{[79]}$       | 3.3441(4)-3.4635(4)                             | 3.0503(3)-3.0688(3)                             | 3.7769(5)                                       | 1.10961         |
| $\text{CsTl}^\times$                                    | 3.3932(8)-3.4130(7)                             | 3.0216(5)-3.0772(5)                             | 3.7477(10)                                      | 1.10126         |
| $\text{Cs}_{0.58}\text{Rb}_{0.42}\text{Tl}^{[79]}$      | 3.3767(4)-3.4262(4)                             | 3.0219(4)-3.1044(4)                             | 3.7680(4)                                       | 1.10776         |
| $\text{Cs}_{0.82}\text{Rb}_{0.18}\text{Tl}^{[79]}$      | 3.377(1)-3.435(1)                               | 3.015(1)-3.107(1)                               | 3.750(1)  | 1.10100         |
|   | 3.35(2)-3.46(3)                                 | 2.91(3)-3.21(3)                                 | 3.85(3)   | 1.13069         |
|   | 3.3752(9)-3.4088(9)                             | 3.045(1)-3.0672(9)                              | 3.785(1)  | 1.11586         |
| $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}^{[103]}$ | 3.3418(3)-3.3687(3)                             | 3.0143(3)-3.1203(3)                             | 3.8819(4)                                       | 1.16            |
| $\text{Rb}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2^{[223]}$           | 3.415(2)-3.654(2)                               | 3.014(1)-3.090(1)                               | 3.574(2)  | 1.01            |
| $\text{K}_{10}\text{Tl}_6\text{O}_2^{[223]}$            | 3.390(1)-3.704(1)                               | 3.010(1)-3.094(1)                               | 3.578(2)  | 1.01            |
| $\text{Cs}_{10}\text{Tl}_6\text{SiO}_4^{[254]}$         | 3.388(2)-3.394(2)                               | 3.001(2)-3.116(2)                               | 3.772(7)  | 1.11            |
|   | 3.407(2)-3.414(2)                               | 3.035(2)-3.117(2)                               | 3.800(7)  | 1.11            |
| $\text{Cs}_{10}\text{Tl}_6\text{SnO}_3^{[254]}$         | 3.394(1)-3.474(1)                               | 3.033(1)-3.105(1)                               | 3.371(1)  | 0.98            |

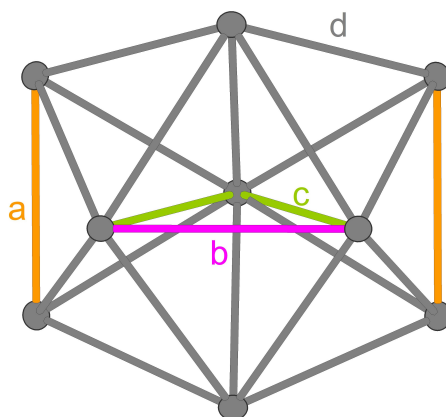
$\times$ : Werte aus einer Neubestimmung bei 123 K.<sup>[92,93]</sup>

### A.9.4 Abstände bekannter pentagonaler Bipyramiden $[\text{Tl}_7]^{7-}$

Tabelle 94: Abstände und Verzerrungsgrad bisher bekannter  $[\text{Tl}_7]^{7-}$  pentagonaler Bipyramiden.

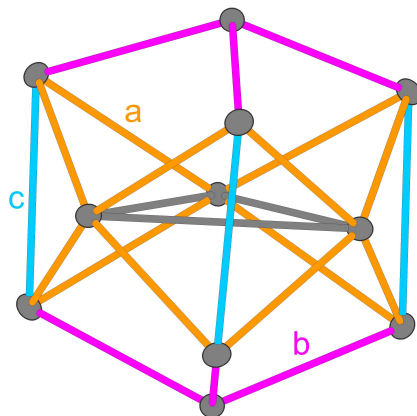
| Zusammensetzung  | $d(\text{Tl}_{eq}\text{-Tl}_{eq}) / \text{\AA}$ | $d(\text{Tl}_{eq}\text{-Tl}_{ap}) / \text{\AA}$ | $d(\text{Tl}_{ap}\text{-Tl}_{ap}) / \text{\AA}$ | $d_{ap}/d_{eq}$ |
|--|---|---|---|-----------------|
| $\text{K}_{10}\text{Tl}_7^\times$                              | 3.183(1)-3.247(1)                               | 3.185(1)-3.301(1)                               | 3.4622(9)                                       | 1.08            |
| $\text{Na}_9\text{Rb}_{16}\text{Tl}_{25.25}^{[107]}$           | 3.162(2)-3.388(1)                               | 3.180(2)-3.352(2)                               | 3.354(2)  | 1.02            |
| $\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Tl}_{48}\text{Au}_2^{[132]}$ | 3.207(4)-3.389(3)                               | 3.267(2)-3.293(3)                               | 3.394(4)  | 1.03            |
| $\text{Cs}_{7.29}\text{K}_{5.71}\text{Tl}_{13}^{[103]}$        | 3.1194(3)-3.2406(4)                             | 3.1323(3)-3.2421(3)                             | 3.3692(4)                                       | 1.06            |
| $\text{Cs}_{3.45}\text{K}_{3.55}\text{Tl}_7^{[103]}$           | 3.1526(6)-3.2041(10)                            | 3.1485(6)-3.2164(5)                             | 3.3635(3)                                       | 1.06            |
| $\text{Cs}_{6.87}\text{K}_{9.13}\text{Tl}_{14}\text{Au}_2$     | 3.1503(11)-3.2869(11)                           | 3.1198(8)-3.2871(8)                             | 3.3307(11)                                      | 1.03            |
|  | 3.0916(10)-3.2882(11)                           | 3.1545(8)-3.2087(8)                             | 3.4172(10)                                      | 1.07            |

$\times$ : Werte aus einer Neubestimmung bei 123 K.<sup>[53]</sup>

A.9.5 Abstände bekannter  $[\text{Tl}_9]^{9-}$  ClusterAbbildung 134: Exemplarischer  $[\text{Tl}_9]^{9-}$  mit farbig eingefärbten Tl-Tl-Abständen.Tabelle 95: Ausgewählte Abstände bisher bekannter  $[\text{Tl}_9]^{9-}$  Cluster. Die Abstände sind gemäß der Abbildung 134 benannt.

| Struktur   | a / Å     | b / Å      | c / Å      | d / Å                  |
|--|-----------|------------|------------|------------------------|
| $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{25.25}^{[107]}$            | 3.206(3)  | 3.280(2)   | 3.354(2)   | 3.145(2)-3.388(1)      |
| $\text{Na}_{12}\text{K}_{38}\text{Tl}_{48}\text{Au}_2^{[132]}$ | 3.114(3)  | 3.288(4)   | 3.375(3)   | 3.114(3)-3.375(3)      |
| $\text{Na}_{40}\text{K}_{57}\text{Tl}_{70}$                    | 3.1322(8) | 3.3225(12) | 3.3968(10) | 3.1477(9) - 3.3968(10) |
| $\text{Na}_2\text{K}_{21}\text{Tl}_{19}^\times$                | 3.2165(5) | 3.4076(6)  | 3.4231(5)  | 3.1021(3) - 3.5299(5)  |
| $\text{K}_{21}\text{Tl}_{19.27}$                               |           |            |            |                        |

×: Werte aus einer Neubestimmung bei 123 K.<sup>[54]</sup>

A.9.6 Abstände bekannter  $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$  und ähnliche ClusterAbbildung 135: Exemplarischer  $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$  mit farbig eingefärbten Tl-Tl-Abständen.Tabelle 96: Ausgewählte Abstände bekannter  $[\text{Tl}_{11}]^{7-}$  Cluster und dazu verwandte mit Übergangsmetallen. Die Abstände sind gemäß der Nummerierungen in Abbildung 135 aufgetragen.

| Struktur   | a / Å      |           | b / Å     | c / Å      | cdd/cd <sub>av</sub> /% |
|--|------------|-----------|-----------|------------|-------------------------|
| $\text{K}_8\text{Tl}_{11}^{[100]}$                               | 3.065(3)-  | 3.151(3)  | 3.147(3)  | 3.223(5)   | 2.767                   |
| $\text{Rb}_8\text{Tl}_{11}^{[100]}$                              | 3.06(1)-   | 3.16(1)   | 3.145(7)  | 3.225(9)   | 3.215                   |
| $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}^{\times}$                             | 3.0495(3)- | 3.4165(2) | 3.1334(2) | 3.2122(2)  | 10.854                  |
| $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}\text{Cl}_{0.8}^{[123]}$               | 3.0656(4)- | 3.0632(4) | 3.0894(4) | 3.2019(11) | 0.783                   |
| $\text{Cs}_8\text{Tl}_{11}\text{Br}_{0.9}^{[123]}$               | 3.0743(2)- | 3.0766(2) | 3.1006(2) | 3.2102(4)  | 0,748                   |
| $\text{Na}_9\text{K}_{16}\text{Tl}_{18}\text{Cd}_3^{[131]}$      | 3.115(2)   |           | 3.254(3)  | 3.136(3)   | 4.365                   |
| $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_3^{[130]}$                 | 3.110(2)   |           | 3.094(2)  | 3.310(5)   | 0                       |
|  | 3.196(2)   |           | 2.870(2)  | 3.234(5)   | 0                       |
| $\text{K}_{18}\text{Tl}_{20}\text{Au}_{2.69}$                    | 3.0999(4)  |           | 3.0876(5) | 3.3018(8)  |                         |
|  | 3.1810(4)  |           | 2.8559(5) | 3.2193(8)  | 0                       |
| $\text{K}_{9.41}\text{Rb}_{8.49}\text{Tl}_{20}\text{Au}_{2.66}$  | 3.0898(3)  |           | 3.0854(4) | 3.2727(7)  | 0                       |
|  | 3.1766(3)  |           | 2.8520(3) | 3.2104(7)  | 0                       |
| $\text{K}_{14.11}\text{Cs}_{3.89}\text{Tl}_{20}\text{Au}_{2.81}$ | 3.0.905(5) |           | 3.0906(6) | 3.2865(5)  | 0                       |
|  | 3.1837(5)  |           | 2.8575(5) | 3.2163(5)  | 0                       |
| $\text{Cs}_{11.1}\text{K}_{17.9}\text{Tl}_{31}\text{O}_3$        | 3.121(2)   |           | 3.180(2)  | 3.217(3)   | 0                       |

$\times$ : Werte aus einer Neubestimmung bei 123 K.<sup>[100]</sup>

Nachfolgende Formel wurde für die Berechnung des Verzerrungsgrades verwendet, wobei  $cdd$  für capping distance difference und  $cd_{av}$  für average capping distance steht..<sup>[101]</sup>

$$\frac{cdd}{cd_{av}} = \frac{|cd_2 - cd_1|}{\left(\frac{cd_2 + cd_1}{2}\right)} \quad (3)$$