

Inhaltsverzeichnis

I	Kenntnisstand	1
1.	Präparationsmethoden für intermetallische Phasen	1
2.	Clathratverbindungen	4
2.1.	Begriffsherkunft und kurze Übersicht zur Entwicklung intermetallischer Clathrate	4
2.2.	Die Kristallstruktur der Clathrate des Typs I und II	5
2.3.	Bindungsverhältnisse in intermetallischen Clathraten	7
2.4.	Etablierte Präparationsmethoden für intermetallische Clathrate	9
2.5.	Oxidationsreaktionen an intermetallischen Verbindungen und der Weg zu intermetallischen Clathraten	10
2.5.1.	Begriffsklärung	10
2.5.2.	Oxidation an intermetallischen Verbindungen als Präparationsmethode	11
2.6.	Kenntnisse zu den Clathratphasen in ausgewählten Elementsystemen und daraus resultierende Fragestellungen	14
2.6.1.	System Na-Si	14
2.6.2.	System K-Si	16
2.6.3.	System Na-Ge	17
2.6.4.	System K-Ge	18
2.6.5.	System Na-Ba-Si	20
2.6.6.	System Ba-Si	21
II	Charakterisierungsmethoden	23
1.	Röntgenpulverdiffraktometrie	23
1.1.	Phasenanalyse und Bestimmung der Gitterparameter	23
1.2.	Kristallstrukturverfeinerung aus Pulverdaten	24
1.3.	<i>In-situ</i> -Untersuchung	24
2.	Morphologieuntersuchung mit REM	25
3.	Chemische Analyse	25
3.1.	Energiedispersive Röntgenspektroskopie	25
3.2.	Atomemissionsspektrometrie (OES)	25
3.3.	Trägergasheißextraktion zur Bestimmung von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff	26
3.4.	Halogenanalyse	26
4.	Thermische Analyse	26

4.1.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	26
4.2.	Simultane Thermogravimetrie-Differenzthermoanalyse (TG-DTA)	27
4.3.	Simultane Thermogravimetrie-Massenspektrometrie (TG-MS)	27
III	Entwicklung von Präparationstechniken für die Oxidation intermetallischer Precursoren und Untersuchungen an Mechanismen der Reaktionen	29
1.	Precursoren für die Darstellung intermetallischer Clathrate	29
1.1.	Na ₁₂ Ge ₁₇	29
1.2.	K ₄ Ge ₉ , K ₄ Ge ₄	29
1.3.	Na ₄ Si ₄ , K ₄ Si ₄	30
1.4.	BaSi ₂	30
1.5.	Ba ₃ Si ₄	30
1.6.	Na ₂ BaSi ₄	31
2.	Flüssig-Fest-Reaktion: Oxidation mit der Ionischen Flüssigkeit DTAC/AlCl₃	33
2.1.	DTAC in Ionischer Flüssigkeit	33
2.2.	Experimentelles	34
2.3.	Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit während der Reaktion mit einem intermetallischen Precursor	36
2.4.	Prinzip der <i>Flüssig-Fest</i> -Reaktionen von Precursoren mit der Ionischen Flüssigkeit DTAC/AlCl ₃	38
2.4.1.	Zur Problematik der Löslichkeit von Precursoren in der Ionischen Flüssigkeit	38
2.4.1.1.	Löslichkeit bei T = 100 °C	38
2.4.1.2.	Löslichkeit bei T = 170 °C	39
2.4.1.3.	Diskussion	40
2.4.2.	Oxidationsmittel in der Ionischen Flüssigkeit	41
2.4.2.1.	DTAC als Protonendonator	41
2.4.2.2.	AlCl ₃ als Oxidationsmittel	44
3.	Gas-Fest-Reaktion: Oxidation mit reaktiven Gasen	45
3.1.	DTAC als Quelle für gasförmige Oxidationsmittel	45
3.1.1.	Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von DTAC und seinen ionischen Flüssigkeiten	45
3.1.1.1.	Experimentelles	45
3.1.1.2.	Erwartete Zersetzungprodukte	46
3.1.1.3.	Ergebnisse und Diskussion	47
3.1.1.4.	Mögliche Reaktionen der gasförmigen Zersetzungprodukte mit intermetallischen Precursoren	51
3.1.2.	Experimentelle Anordnung zur Verwendung von DTAC-basierten Quellen für gasförmige Oxidationsmittel	52
3.2.	NH ₄ Cl als Quelle für HCl	53

3.2.1. Prinzip der Reaktionen	53
3.2.1.1. Freisetzung von HCl	53
3.2.1.2. Reaktionen mit intermetallischen Precursoren	54
3.2.2. Experimentelle Anordnungen	54
3.2.2.1. Reaktionen in einfachen Glasampullen	55
3.2.2.2. Zweizonenanordnung zur Kontrolle des HCl-Partialdruckes	56
3.3. NaCl/NaHSO₄ als Quelle für HCl	58
3.3.1. Prinzip der Reaktionen	58
3.3.1.1. Freisetzung von HCl	58
3.3.1.2. Reaktion mit intermetallischen Precursoren	58
3.3.2. Experimentelle Anordnungen	59
3.4. Reines HCl aus einer Flüssiggas-Flasche	60
3.5. Chloralkane als Oxidationsmittel	62
3.5.1. Prinzip der Reaktion	62
3.5.2. Experimentelle Anordnungen	63
3.5.2.1. Reaktionen in geschlossenen Glasampullen	63
3.5.2.2. Reaktionen in einer Strömungsapparatur	64
IV Darstellung von intermetallischen Clathraten und von Elementmodifikationen mit clathratartigen Kristallstrukturen durch Oxidation geeigneter Precursoren	69
1. Na_{24-δ}Ge₁₃₆ und Na_xGe₁₃₆ (0 ≤ x ≤ 8)	69
1.1. Darstellung	69
1.1.1. <i>Flüssig-Fest</i> -Reaktion	69
1.1.2. <i>Gas-Fest</i> -Reaktionen	72
1.2. Diskussion	76
1.2.1. Reaktionsbedingungen	76
1.2.2. Zeitlicher Ablauf der Oxidationsreaktion und Zusammensetzung der Clathrat-II-Phasen in den Produkten	77
1.2.3. Energetische Betrachtungen zur Oxidation von Na ₁₂ Ge ₁₇ zu Ge(<i>cF136</i>)	80
1.2.4. Die gezielte Darstellung von Clathrat-II-Verbindungen des Systems Na-Ge	82
1.3. Die optimierte Darstellung von Ge(<i>cF136</i>) (□₂₄Ge₁₃₆) unter Verwendung von <i>Gas-Fest</i>-Reaktionen	83
1.4. Zusammenfassung	86
2. K_{8-δ}Ge_{44+γ}	87
2.1. Darstellung	87
2.1.1. <i>Flüssig-Fest</i> -Reaktion	87
2.1.2. <i>Gas-Fest</i> -Reaktionen mit DTAC-basierten Quellen für gasförmige Oxidationsmittel	90
2.1.3. <i>Gas-Fest</i> -Reaktionen mit NH ₄ Cl als Quelle für HCl	95
2.1.3.1. Oxidation mit NH ₄ Cl-Überschuss ohne separate Kontrolle des HCl-Partialdruckes	95

2.1.3.2. Oxidation mit stöchiometrischer Menge an NH ₄ Cl ohne separate Kontrolle des HCl-Partialdruckes	97
2.1.3.3. Nachbehandlung von mit stöchiometrischer Menge NH ₄ Cl hergestellten Proben K _{8-δ} Ge _{44+y}	99
2.1.3.4. Oxidation mit kontrolliert niedrigem HCl-Partialdruck, Verwendung von NH ₄ Cl in Zwei-Zonen-Anordnung	100
2.1.4. Gas-Fest-Reaktion mit HCl	102
2.1.4.1. Abhängigkeit der Oxidation von K ₄ Ge ₉ vom HCl-Partialdruck	103
2.1.4.2. Oxidation von K ₄ Ge ₉ bei geringem HCl-Partialdruck	105
2.1.5. Gas-Fest-Reaktion mit 1,6-Dichlorhexan	108
2.2. Diskussion	110
2.2.1. Wahl der Reaktionstemperatur	110
2.2.2. Zusammensetzung der Clathrat-I-Verbindung K _{8-δ} Ge _{44+y}	110
2.2.3. Selektive Darstellung von kristallinem K _{8-δ} Ge _{44+y}	115
2.2.4. Neben- und Folgeprodukte	118
2.2.5. Deutung experimenteller Ergebnisse, Mechanistisches Modell	119
2.3. Untersuchungen zum thermischen Verhalten von K_{7.18(2)}Ge_{44.39(2)}	124
3. Clathrate im System Na-Si	128
3.1. Na_xSi₄₆ ($x < 8$)	128
3.1.1. Darstellung	128
3.1.1.1. Umsetzung mit NH ₄ Cl als Quelle für HCl	128
3.1.1.2. Umsetzung mit HCl aus der Quelle NaCl/NaHSO ₄	131
3.1.1.3. Referenz – Der thermische Abbau von Na ₄ Si ₄	133
3.1.2. Diskussion	134
3.1.2.1. Reinheit der mittels Oxidation von Na ₄ Si ₄ hergestellten Clathrat-Proben des Systems Na-Si	134
3.1.2.2. Zusammensetzungen der Clathrat-I-Phase	137
3.1.2.3. Entfernung von Na-Atomen aus der Clathrat-I-Kristallstruktur von Na _{6.29(5)} Si ₄₆ durch thermischen Abbau	142
3.2. Na_xSi₁₃₆ ($x < 24$) durch Oxidation von Na₂₄Si₁₃₆	144
3.2.1. Experimentelles	145
3.2.2. Ergebnisse und Diskussion	145
4. Weitere Clathrat-I-Verbindungen des Siliziums	152
4.1. K_{8-δ}Si₄₆	152
4.1.1. Darstellung	152
4.1.1.1. Umsetzung mit NH ₄ Cl als Quelle für HCl	152
4.1.1.2. Umsetzung mit HCl aus der Quelle NaCl/NaHSO ₄	153
4.1.1.3. Umsetzung mit HCl aus der Flüssiggas-Flasche	155
4.1.1.4. Referenz – Der thermische Abbau von K ₄ Si ₄	157
4.1.2. Diskussion	157
4.2. Na₂Ba₆Si₄₆	161
4.2.1. Darstellung	161
4.2.1.1. Umsetzung mit NH ₄ Cl als Quelle für HCl	161
4.2.1.2. Referenz – Der thermische Abbau von Na ₂ BaSi ₄	162
4.2.2. Diskussion	164
4.2.2.1. Zusammensetzung der Clathrat-I-Phase	164

4.2.2.2. Reinheit der mittels Oxidation von Na_2BaSi_4 hergestellten Clathrate	165
4.3. $\text{Ba}_{8-y}\text{Si}_{46}$	166
4.3.1. Darstellung	167
4.3.1.1. Umsetzung mit einem Überschuss an NH_4Cl ohne gezielte Kontrolle des HCl-Partialdruckes	167
4.3.1.2. Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen an NH_4Cl ohne gezielte Kontrolle des HCl-Partialdruckes	167
4.3.1.3. Umsetzung mit stöchiometrischer Menge an NH_4Cl unter Kontrolle des HCl-Partialdruckes	168
4.3.1.4. Umsetzung mit HCl aus der Quelle $\text{NaCl}/\text{NaHSO}_4$	169
4.3.1.5. Umsetzung mit HCl aus der Flüssiggas-Flasche	171
4.3.2. Diskussion	172
4.3.3. Referenz: Untersuchung an $\text{Ba}_{8-y}\text{Si}_{46}$ aus der Hochdrucksynthese	175
5. Ein Weg zum Germanium-Allotrop $\text{Ge}(cP46)$	176
5.1. <i>In-situ</i> -Untersuchung zur thermischen Zersetzung von $\text{K}_{7.18(2)}\text{Ge}_{44.39(2)}$	177
5.2. Präparative Untersuchung der thermischen Zersetzung von $\text{K}_{7.18(2)}\text{Ge}_{44.39(2)}$	180
5.2.1. Experimentelles	180
5.2.2. Ergebnisse und Deutung	181
5.2.2.1. Zersetzung bei $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ und $T = 310 \text{ }^\circ\text{C}$	181
5.2.2.2. Zersetzung bei $T \geq 320 \text{ }^\circ\text{C}$	181
5.2.2.3. $\text{K}_x\text{Ge}_{136}$	188
5.3. Die Phase $\text{Ge}(cP46)$	189
5.4. Diskussion	193
5.4.1. Reproduzierbarkeit der Produkte der thermischen Zersetzung von $\text{K}_{7.18(2)}\text{Ge}_{44.39(2)}$	193
5.4.2. Reinheit der Produkte	193
5.4.2.1. Mehrphasigkeit der Zersetzungprodukte	193
5.4.2.2. Verunreinigungen durch $\text{K}_3\text{HGe}_7\text{O}_{16} \times 4 \text{ H}_2\text{O}$	194
5.4.3. Zusammenhänge zwischen Phasen $\text{K}_x\text{Ge}_{46-y}$ verschiedener Zusammensetzung	194
5.4.3.1. Die Anwendbarkeit der Zintl-Regel	194
5.4.3.2. Konsequenzen aus einer nicht strikten Einhaltung der Zintl-Regel und der Variation der Besetzung von K-Positionen	197
5.4.3.3. Zusammenhänge in der Kristallstruktur	198
V Zusammenfassung	201
VI Verzeichnisse	205
1. Abkürzungsverzeichnis	205
2. Literaturverzeichnis	206
3. Publikationsliste	212
4. Abbildungsverzeichnis	213
5. Tabellenverzeichnis	218

VII Anhang	221
1. Untersuchungen an Zersetzungprodukten der Ionischen Flüssigkeit DTAC/AlCl ₃	221
1.1. Rückstand der thermischen Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit	221
1.2. Nachweis von Trimethylamin in der Gasphase als Zersetzungprodukt von <i>n</i> -DTA ⁺ in Folge einer Reaktion mit Precursoren	221
1.3. Versuch des Nachweises von HCl in der Gasphase als Folge der thermischen Zersetzung von <i>n</i> -DTA ⁺ in der Ionischen Flüssigkeit DTAC/AlCl ₃	222
1.4. Identifizierung von (substituierten) Aminkomplexen des AlCl ₃ im Abscheidungsprodukt aus der Gasphase nach Reaktion der Ionischen Flüssigkeit DTAC/AlCl ₃ mit einem Precursor	222
1.5. Nachweis flüchtiger Amine aus Rückständen der Ionischen Flüssigkeit DTAC/AlCl ₃	223
1.6. TG-MS-Untersuchung zur thermischen Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit DTAC/AlCl ₃ bei 280 °C	224
2. Gleichgewichtspartialdruck von HCl über reinem NH ₄ Cl	226
3. NH ₄ Cl als Quelle für HCl in Zwei-Zonen-Technik	227
4. Kristallstrukturdaten Na _{24-<i>x</i>} Ge ₁₃₆ und Na _{<i>x</i>} Ge ₁₃₆	228
5. Kristallstrukturdaten K _{8-<i>x</i>} Ge _{44+<i>y</i>} und Ge(<i>cP</i> 46)	230
6. Thermische Zersetzung von K _{7.18(2)} Ge _{44.39(2)} – Pulverdiffraktogramme und Produktübersicht	233
7. Kristallstrukturdaten Na _{<i>x</i>} Si ₄₆	238
8. Kristallstrukturdaten Na _{<i>x</i>} Si ₁₃₆	241
9. Kristallstrukturdaten K _{8-<i>x</i>} Si ₄₆	242
10. Na ₂ BaSi ₄ als Precursor	244
11. Analyse der Diffraktionsmuster von (Na, Ba) _{<i>x</i>} Si ₄₆ -Phasen in der Literatur	244
12. Eine bisher unbekannte Na _{<i>x</i>} Ba _{<i>y</i>} Si _{<i>z</i>} -Phase (<i>x:y:z</i> ≈ 2:3:20)	246
13. Kristallstrukturdaten Na ₂ Ba ₆ Si ₄₆	249
14. Die Oxidation als Aufschlussmethode	250
14.1. Aufschluss und Bestimmung der Alkalimetalle in K _{2.7} Rb _{3.9} B _{6.8} Si _{39.2}	250
14.2. Referenzexperimente	251
14.2.1. Untersuchung von Fehlerquellen	251
14.2.2. Analyse durch Aufschluss mit HNO ₃ unter Zusatz von HF	252
14.2.3. Analyse durch Auswertung von XRPD-Daten der HCl-Aufschluss-Produkte	252

Danksagung	255
Erklärung	257