

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Pniktide und ihr Anwendungspotential	1
1.2. Motivation und Zielsetzung	3
1.3. Chemischer Transport und Mineralisatorkonzept	4
1.4. Baueinheiten von Pniktiden	6
2. Experimentelle Methoden	11
2.1. Durchgeführte Synthesen	11
2.2. Verwendete Charakterisierungsmethoden	14
2.2.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	14
2.2.2. Röntgenbeugung am Einkristall	15
2.2.3. SEM-Bilder und EDS-Analyse	15
2.2.4. Thermische Analyse	16
2.2.5. Festkörper-NMR-Spektroskopie	16
2.2.6. Diffuse Reflektions-UV/VIS-Spektroskopie	17
2.2.7. Ramanspektroskopie	18
2.2.8. Quantenchemische Berechnungen	18
2.2.9. Bestimmung der Leitfähigkeit	20
2.2.10. Bestimmung des Seebeckkoeffizienten	20
3. Verbindungen mit isolierten Pn^{3-}-Baueinheiten ($Pn = P, As$)	21
3.1. Die Verbindung $NaCd_4P_3$	22
3.1.1. Syntheseparameter	23
3.1.2. SEM-Bilder und EDS-Analyse	23
3.1.3. Thermische Analyse	24
3.1.4. Struktur von $NaCd_4P_3$ bei verschiedenen Temperaturen . . .	24
3.1.5. Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveldverfeinerung . . .	44

3.1.6.	Ramanspektroskopie	44
3.1.7.	Elektronische Struktur und Bandlücke	46
3.1.8.	Leitfähigkeit und Seebeckkoeffizient	49
3.1.9.	Zusammenfassung	52
3.2.	Die Verbindung NaCd_4As_3 als Vertreter des RbCd_4As_3 -Strukturtyps	53
3.2.1.	Vergleich der kristallographischen Daten der Verbindungen des RbCd_4As_3 -Strukturtyps	53
3.2.2.	Syntheseparameter	57
3.2.3.	Thermische Analyse	57
3.2.4.	Struktur von NaCd_4As_3 bei verschiedenen Temperaturen . .	58
3.2.5.	Strukturchemische Aspekte der Vertreter des RbCd_4As_3 -Strukturtyps	67
3.2.6.	SEM-Bilder und EDS-Analyse	67
3.2.7.	Röntgenpulverdiffraktometrie	67
3.2.8.	Ramanspektroskopie	68
3.2.9.	Elektronische Struktur und Bandlücke	68
3.2.10.	Zusammenfassung	72
4.	Tubuläre Phosphide mit $1_\infty[\text{P}_{15}]^-$-Strängen	73
4.1.	Neubestimmung der Struktur der Alkalimetallpolyphosphide MP_{15} .	75
4.1.1.	Syntheseparameter	75
4.1.2.	SEM-Bilder und EDS-Analyse	77
4.1.3.	Strukturverfeinerung der MP_{15} -Phasen	78
4.1.4.	Strukturchemie im Vergleich mit den bekannten Lösungen . .	79
4.1.5.	Röntgenpulverdiffraktometrie	81
4.1.6.	^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen	83
4.1.7.	Ramanspektroskopie	85
4.1.8.	Quantenchemische Berechnungen	87
4.1.9.	Zusammenfassung	88
4.2.	Die Verbindung AgP_{15}	89
4.2.1.	Syntheseparameter	90
4.2.2.	SEM-Bilder und EDS-Analyse	91
4.2.3.	Röntgenbeugung am Einkristall	91

4.2.4.	Kristallchemie	92
4.2.5.	Röntgenpulverdiffraktometrie	94
4.2.6.	^{31}P -MAS-NMR	94
4.2.7.	Thermische Analyse	96
4.2.8.	Ramanspektroskopie	97
4.2.9.	Elektronische Struktur und Bandlücke	98
4.2.10.	Zusammenfassung	104
4.3.	Die Verbindung $\text{Ag}_2\text{GeP}_{60}$	105
4.3.1.	Syntheseparameter	105
4.3.2.	Morphologie, Zusammensetzung und Kristallwachstum	105
4.3.3.	Röntgenbeugung am Einkristall	106
4.3.4.	Kristallchemie	107
4.3.5.	Ramanspektroskopie	109
4.3.6.	Zusammenfassung	111
5.	Polyphosphide mit helikalen Baueinheiten	113
5.1.	Neucharacterisierung der Verbindung NaP_7	114
5.1.1.	Syntheseparameter	114
5.1.2.	SEM-Bilder und EDS-Analyse	115
5.1.3.	Röntgenpulverdiffraktometrie	115
5.1.4.	Röntgenbeugung am Einkristall	117
5.1.5.	Kristallchemie	118
5.1.6.	Thermische Analyse	120
5.1.7.	^{31}P -MAS-NMR-Spektroskopie	121
5.1.8.	Ramanspektroskopie	123
5.1.9.	Elektronische Struktur und Leitfähigkeit	123
5.1.10.	Zusammenfassung	126
5.2.	Die Verbindung $\text{Na}_{0,2}\text{CdP}_2$	127
5.2.1.	Syntheseparameter	128
5.2.2.	Röntgenpulverdiffraktometrie	128
5.2.3.	EDS- und Elementaranalyse	129
5.2.4.	Röntgenbeugung am Einkristall	129
5.2.5.	Kristallchemie	131

5.2.6. NMR-Spektroskopie	133
5.2.7. Zusammenfassung	136
6. Zusammenfassung	137
Literaturverzeichnis	141
A. Anhang	153
B. Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge	187
C. Genehmigter Nachdruck von Veröffentlichungen	189
C.1. Synthesis, Structure, and Properties of NaP_7 , a Phosphorus-rich Polyphosphide	189
C.2. One-Dimensional $[\text{P}_{15}]^-$ Tubes in Layered Semiconducting AgP_{15} . .	198
C.3. Polymorphism in Zintl-Phases ACd_4Pn_3 : The modulated structures of NaCd_4Pn_3 with $\text{Pn} = \text{P, As}$	211