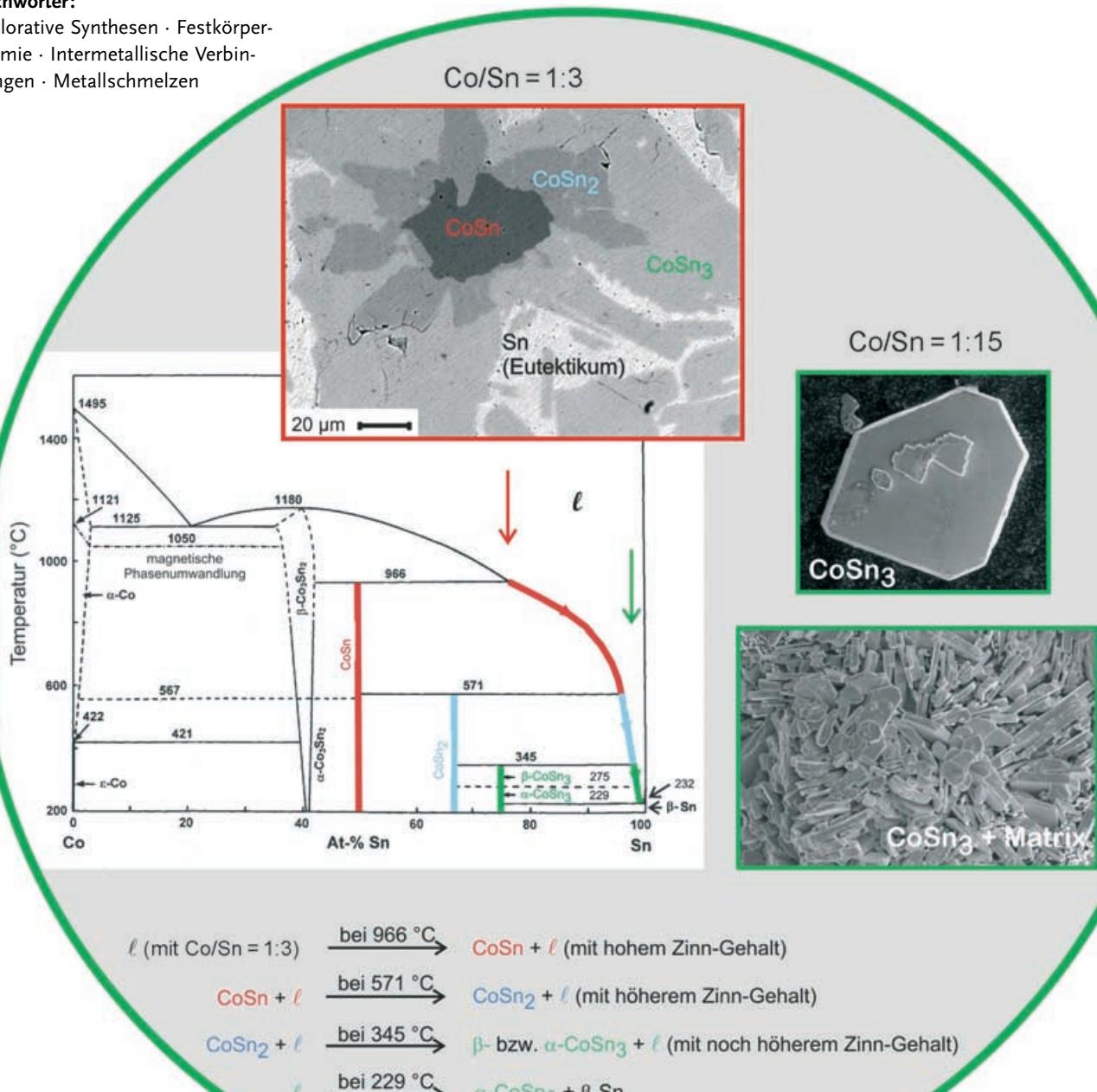


Metallische Schmelzen – Reaktionsmedien zur Präparation intermetallischer Verbindungen

Mercouri G. Kanatzidis,* Rainer Pöttgen* und Wolfgang Jeitschko*

Stichwörter:

Explorative Synthesen · Festkörperchemie · Intermetallische Verbindungen · Metallschmelzen



Ziel dieses Aufsatzes ist es, die Vorzüge von flüssigen Metallen als Lösungsmittel bei der Synthese intermetallischer und ähnlich zusammengesetzter Verbindungen aufzuzeigen. Eine Vielzahl neuer Phasen mit zum Teil ungewöhnlichen Zusammensetzungen wurde in den letzten Jahren auf diese Weise erstmals hergestellt. Nach einem kurzen historischen Überblick werden die vorteilhaften Eigenschaften der eingesetzten Metallschmelzen (Flussmittel, Flux) für die Synthese eines breiten Spektrums von Verbindungen besprochen.

1. Einleitung

1.1. Intermetallische Verbindungen – wissenschaftliche Grundlagen und technische Verwendung

Verbindungen, die ausschließlich Metalle oder Metalloide enthalten, werden allgemein als intermetallische Verbindungen bezeichnet. Es besteht ein gewisser Unterschied zwischen einer intermetallischen Verbindung und einem regulären Metall (einem metallischen Element) in der Qualität der chemischen Bindung, obwohl die Übergänge fließend sind. In Metallen sind die Bindungselektronen weitgehend delokalisiert, während in intermetallischen Verbindungen die chemische Bindung einen partiell polaren Charakter und eine zunehmende Lokalisierung erhält, was zu einer verstärkten Richtungsabhängigkeit führt. Dabei ergeben sich unterschiedliche Materialeigenschaften. Chemiker haben in der Vergangenheit vielfach intermetallische Verbindungen vernachlässigt, im Vergleich zu den mehr ionisch aufgebauten Festkörpern, wie Oxiden, keramischen Werkstoffen, Chalkogeniden oder Salzen. Das liegt zum Teil daran, dass intermetallische Verbindungen mit traditionellen Konzepten bezüglich der Zusammensetzung, der chemischen Bindung und der Zuordnung von Oxidationszahlen zu einzelnen Atomen schwerer zu verstehen sind. Infolgedessen widmeten sich die meisten synthetisch arbeitenden Festkörperchemiker bevorzugt den eher ionisch aufgebauten Verbindungen. Hinzu kommt, dass für die Synthese intermetallischer Verbindungen andere präparative Methoden wie das induktive Erhitzen und das Schmelzen im Lichtbogen besonders gut geeignet sind; für diese Methoden fehlt in den meisten Syntheselabors die Ausrüstung.

Einige wichtige intermetallische Verbindungen bestehen aus großen Anteilen von Aluminium und Silicium. Zum Beispiel werden kommerzielle Aluminiumlegierungen (viele enthalten auch Silicium) kleine Mengen von Übergangs- und Seltenerdmetallen zugesetzt, um ihre mechanischen Eigenschaften zu verbessern. Dabei bilden sich heterogene Einschlüsse von bekannten, aber vielfach auch noch unerforschten, multinären intermetallischen Verbindungen.^[1] Zu wissen, um welche Verbindungen es sich dabei handelt, ist essenziell für die Optimierung der Materialeigenschaften dieser Legierungen. Binäre und ternäre seltenerdhaltige Aluminide haben vielfach komplexe Kristallstrukturen und interessante magnetische und elektronische Eigenschaften.^[2]

Silicide sind sowohl vom Standpunkt der Grundlagenforschung als auch für praktische Anwendungen hochinteressant

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	7157
2. Probleme und Herausforderungen	7159
3. Metallische Flussmittel	7159
4. Historisches	7160
5. Peritektische Reaktionen und reaktive Flussmittel	7160
6. Experimentelle Verfahrensweisen	7162
7. Zinn als Flussmittel	7162
8. Bleischmelzen	7168
9. Flüssiges Aluminium als Flux	7169
10. Reaktionen in flüssigem Gallium	7172
11. Die Indiumflux	7174
12. Lithium- und Natriumschmelzen	7175
13. Diverse Metallschmelzen und Materialien	7176
14. Abschließende Bemerkungen	7178

und wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht.^[3] Wegen ihrer Härte, ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit und Beständigkeit bei hohen Temperaturen sind sie vorzüglich geeignet für den Einsatz als luftbeständige Hochtemperaturwerkstoffe, wie sie z.B. in Öfen^[4] und als an der Luft beständige Schutzüberzüge^[5] Verwendung finden. Silicide der Übergangsmetalle werden wegen ihrer elektrischen und magnetischen Eigenschaften geschätzt, neuerdings auch als

[*] Prof. Dr. M. G. Kanatzidis
 Department of Chemistry
 Michigan State University
 320 Chemistry Building, East Lansing, Michigan 48824 (USA)
 Fax: (+1) 517-353-1793
 E-mail: kanatzid@cem.msu.edu
 Prof. Dr. R. Pöttgen, Prof. Dr. W. Jeitschko
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Westfälische Wilhelms-Universität Münster
 Corrensstraße 30/36, 48149 Münster (Deutschland)
 Fax: (+49) 251-83-36002
 E-mail: poettgen@uni-muenster.de
 jeitsch@uni-muenster.de

Thermoelektrika^[6] und als besonders kompatible Elektroden in der elektronischen Industrie.^[7] Manche Silicide werden bei tiefen Temperaturen supraleitend.^[8] Mehrere Einzelveröffentlichungen und Übersichtsartikel berichten über ihre Präparation, Eigenschaften und Strukturchemie,^[9] über ihre thermodynamischen Eigenschaften,^[10] ihre Verwendung in der Halbleitertechnik^[11] und anderen Technologien.^[12]

Silicide werden meist durch direkte Reaktion der elementaren Komponenten im Vakuum oder in einer inerten Atmosphäre hergestellt. Die dabei benötigten Temperaturen von meist über 1000 °C erfordern vielfach den Einsatz von Lichtbogen- oder Hochfrequenzöfen. Obwohl auf diese Weise durch Tempern und Abschrecken gelegentlich Einkristalle erhalten werden können, so fallen die Reaktionsprodukte doch meist in mikrokristalliner Form an. Das erschwert die Bestimmung von Kristallstrukturen und die weitere Charakterisierung durch physikalische Untersuchungsmethoden.

Es gibt weitere wichtige intermetallische Werkstoffe, wie die Nickelsuperlegierungen und Legierungen mit hohen Titan- oder Molybdängehalten, die bemerkenswert hitze- und korrosionsbeständig sind und in Düsentriebwerken, als Schutzüberzüge oder in der Automobilindustrie eingesetzt werden.^[13] Zahlreiche Legierungen mit hohem Titangehalt finden in der Orthopädie Verwendung, wobei neben ihren erwünschten mechanischen Eigenschaften ihre biologische Verträglichkeit und die ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit von Bedeutung sind. Moderne Kupferlegierungen sind



Wolfgang Jeitschko, geboren 1936 in Prag, promovierte 1964 an der Universität Wien mit einer Arbeit über ternäre Carbide bei H. Nowotny. Nach Forschungs- und Lehraufenthalten in den Metallurgy Departments der University of Pennsylvania und der University of Illinois arbeitete er bis 1975 als Kristallograph bei DuPont in Wilmington. Anschließend wurde er zum Professor für Anorganische Chemie an die Universität Giessen berufen, wechselte 1978 an die Universität Dortmund und 1981 an die Universität Münster. Seine Forschungsinteressen reichen von der

Präparation neuer Festkörperverbindungen und ihrer Charakterisierung hauptsächlich durch Röntgen- und Neutronenbeugung bis zu anwendungsbezogenen Aspekten der Materialkunde.



Rainer Pöttgen wurde 1966 in Meschede geboren und promovierte 1993 an der Universität Münster bei Wolfgang Jeitschko, gefolgt von Postdoc-Aufenthalten am ICMCB CNRS in Bordeaux bei Jean Etourneau (1993) und am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart bei Arndt Simon (1994–1995). Nach der Habilitation an der Universität Münster (1997) wurde er Professor für Anorganische Festkörperchemie an der LMU München (2000–2001). Seit Herbst 2001 hat er einen Lehrstuhl für Anorganische Chemie an der Universität Münster. Seine Forschungsinteressen umfassen die Synthese und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen intermetallischer Verbindungen.

als Materialien für Fusionsreaktoren und in der Raumfahrtindustrie (als Schutzüberzüge in Verbrennungskammern und Abschussrampen) interessant.^[14] Eine große Zahl intermetallischer Verbindungen mit hohem Gehalt an Ti, Fe, Al, Ni, Ga, Mn usw. zeigen Formgedächtnis und finden dementsprechend Verwendung.^[15] Das Titansilicidcarbid Ti_3SiC_2 ist thermisch und mechanisch bemerkenswert schockresistent, oxidationsunempfindlich und so leicht bearbeitbar wie Graphit.^[16] Es konnte gezeigt werden, dass sich Einkristalle von $MnNi_2Ga$ durch ein magnetisches Feld bis nahezu 10 % verformen lassen.^[17] Manche intermetallischen Platinverbindungen können als Katalysatoren genutzt werden,^[18] andere finden Verwendung bei hohen Temperaturen als inerte Beschichtungen von Titanlegierungen.^[19]

Intermetallische Verbindungen sind bisher hauptsächlich von Metallurgen hergestellt und untersucht worden, wobei eine Vielzahl technischer Verwendungszwecke gefunden wurde. Neue Einsatzmöglichkeiten zeichnen sich ab, wobei Festkörperchemiker sowohl bei der Synthese neuer intermetallischer Verbindungen als auch bei der Suche nach Anwendungsmöglichkeiten eine wesentliche Rolle spielen können.

1.2. Der Einsatz von Flüssmitteln in der Festkörperchemie

Zur Präparation von Festkörperverbindungen gibt es für den Chemiker eine Reihe von erfolgversprechenden Methoden mit unterschiedlichen Vorzügen und Nachteilen. Für intermetallische Verbindungen sind dabei in der Regel hohe Temperaturen erforderlich, wie sie z.B. beim Lichtbogenschmelzen und in Hochfrequenzöfen erreicht werden. Das liegt daran, dass die Ausgangsmaterialien meist selbst Festkörper sind und deshalb hohe Temperaturen benötigt werden, um ausreichende Diffusionsgeschwindigkeiten zu erreichen. Vielfach reichen solche hohen Temperaturen alleine nicht aus, und die Reaktionsprodukte müssen wiederholt gemahlen werden, um neue Kontaktflächen für die anschließenden Sinterprozesse zu schaffen.

Bei diesen hohen Temperaturen treten zwei synthetische Nachteile zutage. Zum einen führen die Reaktionen im Allgemeinen zu den thermodynamisch stabilsten Produkten, mit wenig Spielraum für die kinetische Kontrolle solcher



Mercouri G. Kanatzidis wurde 1957 in Thessaloniki geboren. Er studierte dort Chemie an der Aristoteles-Universität und schloss dieses Studium 1979 mit dem Bachelor of Science ab. An der University of Iowa promovierte er 1984. Von 1985 bis 1987 war er Postdoc an der University of Michigan und der Northwestern University. Er ist seit 1987 University Distinguished Professor für Chemie an der Michigan State University. Seine Forschungsschwerpunkte umfassen die Chalkogenidchemie, Flux-Techniken zur Synthese neuer Festkörper sowie Hydrothermal- und Solvothermalsynthesen. Des Weiteren ist er auf den Gebieten thermoelektrische Materialien, anorganische Netzwerkstrukturen, intermetallische Verbindungen und Nanokompositmaterialien aktiv.

Reaktionen. Bei diesen thermodynamisch stabilen Produkten handelt es sich üblicherweise um die einfachsten binären oder ternären Verbindungen, die wegen ihrer hohen Stabilität vielfach weitere Reaktionen blockieren. Zum anderen ist das rasche Abkühlen von den hohen Reaktionstemperaturen zusammen mit dem erwähnten wiederholten Mahlen und Sintern ungünstig für das Kristallwachstum. Einkristalle kann man manchmal durch Langzeitglühen erhalten, allerdings werden größere Kristalle, wie sie für physikochemische Untersuchungen benötigt werden (insbesondere für die Bestimmung richtungsabhängiger Eigenschaften), auf diese Weise selten beobachtet. Mikrokristalline Produkte erlauben jedoch meist keine ausreichende Charakterisierung und in extremen Fällen nicht einmal eine richtige Identifizierung der Substanzen.

Synthesemethoden, die eine Reaktionsführung bei tieferen Temperaturen ermöglichen, eignen sich dagegen besser zur Bildung neuer Verbindungen – das gilt ganz allgemein, nicht nur für intermetallische Verbindungen.^[20–22] Um die Chancen für das Auffinden neuer Phasen zu erhöhen und um den thermodynamischen Fallen zu entgehen, muss man die Diffusionsgeschwindigkeiten der Reaktanten erhöhen und so die Aktivierungsenergien, wie sie bei Fest-fest-Reaktionen auftreten, herabsetzen. Dies kann auf einfache Weise dadurch erreicht werden, dass man die Reaktanten in einem Lösungsmittel auflöst.

Um erhöhte Diffusionsgeschwindigkeiten bei der Synthese von Festkörperverbindungen zu erreichen, kann man geschmolzene Festkörper als Flüssmittel einsetzen. Solche Reaktionsmedien (hauptsächlich Salze) werden seit mehr als hundert Jahren für die Kristallzüchtung bei hohen Temperaturen verwendet. Obwohl viele Salze relativ hohe Schmelzpunkte aufweisen, lassen sich die Schmelztemperaturen in eutektischen Mischungen binärer Salze und von Salzen polyanionischer Spezies erniedrigen. Vielfach liegen die Schmelzpunkte dann unterhalb der Temperaturen, die für klassische Festkörpersynthesen benötigt werden, und ermöglichen so die Synthese neuer Produkte. Häufig dienen diese Flüssigkeiten nicht nur als Lösungsmittel, sondern auch als Reaktanten, die in das Produkt eingebaut werden, wie das bei Solvaten bekannt ist. Hier spricht man dann von einem reaktiven Flüssmittel („reactive flux“). Deshalb können geeignete Metallschmelzen als Lösungsmittel bei Synthesereaktionen eingesetzt werden. Erfahrungen aus Synthesen in klassischen Lösungsmitteln lassen sich mit bemerkenswerten Ergebnissen auf Synthesen in Metallschmelzen übertragen, wie wir in diesem Aufsatz zeigen werden.

2. Probleme und Herausforderungen bei der Festkörperchemie intermetallischer Verbindungen

Während es bei vielen vertrauten Festkörperverbindungen, wie den Halogeniden, Oxiden und Chalkogeniden, meist leicht möglich ist, Elektronen zu zählen und damit Oxidationszahlen zuzuordnen und Stöchiometrien vorherzusagen, ist das Abschätzen möglicher Zusammensetzungen bei einer intermetallischen Verbindung schwierig oder vielfach gar nicht möglich (abgesehen von speziellen Fällen wie den

Zintl-, Laves- oder Hume-Rothery-Phasen). So sind die Formeln von Verbindungen wie K_2MoO_4 , Ag_2HgI_4 , FeS_2 und Fe_2SnS_4 vorhersagbar und können bei der Synthese solcher Verbindungen als Richtschnur dienen. Hingegen erscheinen den meisten Chemikern die Zusammensetzungen von $FeGa_3$, $YNiGe_2$, $RhSn_4$, Sm_2NiGa_{12} oder $SmNiSi_3$ als fremdartig und schwer verständlich. Die Situation wird noch unübersichtlicher, wenn man zu quaternären Systemen geht, wo Formeln wie $Sm_2NiAl_7Si_5$ oder $Sm_8Ru_{12}Al_{49}Si_{21}$ auftauchen. Jedoch sind bei intermetallischen Verbindungen solche Zusammensetzungen eher die Regel denn die Ausnahme, ganz im Gegensatz zu eher polar aufgebauten Festkörperverbindungen. Bei letzteren hat die chemische Bindung einen eher ionischen Charakter mit einer beträchtlichen Ladungsverschiebung und kann daher im Anfängerunterricht einem Chemiestudenten leicht nahegebracht werden, was für intermetallische Verbindungen nicht gilt. Hier wird eine andere Intuition verlangt, die über die Komplexität von Bandstrukturrechnungen, wie sie für solche Verbindungen üblich sind, hinausgeht. Wie können solche Zusammensetzungen vorhergesagt werden, sodass man sie als Richtschnur bei den Synthesen neuartiger Verbindungen nutzen könnte? Die Antwort muss heute leider lauten: gar nicht. Hier liegt der Vorteil von Synthesen auf der Basis von metallischen Flüssmitteln. Man erhält auf diese Weise eine Vielzahl von neuen intermetallischen Verbindungen, ohne dass man deren Zusammensetzungen hätte vorhersehen müssen.

In diesem Aufsatz besprechen wir den Einsatz flüssiger Metalle als Reaktionsmedien bei der Synthese von intermetallischen Verbindungen und anderen nichttoxischen Festkörpern wie Carbiden, Nitriden und Pnictiden. Der Schwerpunkt liegt eher beim Auffinden neuer Materialien als bei der Züchtung großer Kristalle von bekannten Verbindungen. Wir beleuchten die Verwendung von metallischen Flüssmitteln für Synthesen bei relativ niedrigen Temperaturen. Dabei kam es uns nicht so sehr darauf an, einen vollständigen Bericht zu liefern über all das, was seit den ersten Synthesen in metallischen Schmelzen geschah; deshalb kann es sein, dass wir eine Reihe von bemerkenswerten Arbeiten übersehen haben. Unser Ziel ist es vielmehr, die Aufmerksamkeit der synthetisch arbeitenden Festkörperchemiker auf diese präparative Methode zu lenken und die Möglichkeiten aufzuzeigen, die sie bei der Synthese und dem Kristallwachstum neuer Verbindungen bietet, wobei der Schwerpunkt auf der Literatur der letzten Jahre liegt.

3. Metallische Flüssmittel

Für die Synthese neuer Materialien wurden flüssige Metalle als Reaktionsmedium weit seltener eingesetzt als Salzschorf. In den erfolgreichen Fällen ergaben sich dabei interessante neue Verbindungen, sowohl aus struktureller als auch aus physikalisch-chemischer Sicht, manchmal sogar im Hinblick auf neue Anwendungsmöglichkeiten. Meistens jedoch wurden Metallschmelzen hauptsächlich zur Züchtung von Einkristallen bekannter Verbindungen genutzt und weniger als Methode bei der Suche nach neuen Materialien.^[23,24] Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über die

Verwendung metallischer Schmelzen bei der Synthese neuer Verbindungen, mit dem Ziel, das Potenzial dieser Methode aufzuzeigen.

Verschiedene Anforderungen muss ein Metall erfüllen, um als Flussmittel für die Präparation von Verbindungen geeignet zu sein: 1) Der Schmelzpunkt des Metalls soll nicht zu hoch sein, um mit den üblichen Öfen und Behältern (Tiegelmaterialien) auszukommen. 2) Das Metall soll eine möglichst große Differenz zwischen der Schmelz- und Siedetemperatur aufweisen. 3) Das Metall soll sich leicht von den Reaktionsprodukten abtrennen lassen. Das kann durch chemisches Auflösen geschehen, durch Filtration, solange es flüssig ist, oder, falls es möglich ist, durch mechanisches Trennen. 4) Die metallische Flux soll mit keinem der Reaktanten eine besonders stabile Verbindung bilden können. Letzteres ist ein unumgängliches Erfordernis.

4. Historisches zur Präparation und Kristallzüchtung aus metallischen Schmelzen

Metallische Schmelzen kamen schon früh in der präparativen Chemie von Festkörpern zum Einsatz. Henri Moissan (1852–1907) versuchte in zahlreichen Experimenten Diamanten zu gewinnen, indem er flüssiges Eisen mit hohem Gehalt von Kohlenstoff (in homogener wie auch heterogener Form) abschreckte (wobei er den von ihm entwickelten elektrischen Ofen nutzte).^[25] Auf diese Weise hoffte er durch die Kontraktion der erstarrten Schmelze die benötigten hohen Drücke zu erreichen. Nach Auflösen der metallischen Matrix in Säuren fand er sehr harte Kristalle, manche in oktaedrischer Form, die beim Verbrennen Kohlendioxid ergaben. Moissan starb im Glauben, Diamanten synthetisiert zu haben. Seine Experimente wurden reproduziert, sie ergaben Carborundum (SiC, das nach ihm benannte Mineral Moissanit). Tatsächlich wurden Diamanten erstmals 1954 in den Laboratorien der Firma General Electric bei hohen Drücken und Temperaturen synthetisiert, wobei flüssiges Eisen als Reaktionsmedium diente. Ohne metallische Flux sind für diesen Prozess wesentlich höhere Drücke erforderlich. Man kann also diesen Prozess, der üblicherweise als Hochdrucksynthese angesehen wird, auch als ein Beispiel für Kristallzüchtung aus einer metallischen Flux zitieren. Etwa hundert Jahrestonnen synthetischer Diamanten werden heute auf diese Weise produziert.^[26]

Etwa um 1900 stellte Paul Lebeau, ein Mitarbeiter von Moissan, verschiedene Silicide der Übergangsmetalle mittels Kupferschmelzen her, und es war Jolibois aus dieser Schule, der als erster Nickelphosphide aus Zinnschmelzen gewann.^[27] In der Folge wurde die Präparation von Festkörpern aus metallischen Schmelzen unter unterschiedlichen Bezeichnungen wie Menstruum-Technik, Lebeau-Methode, Hilfsmetallbadtechnik („auxiliary bath method“) und „molten metal solution growth“ bekannt. Zahlreiche Boride, Carbide, Silicide und Nitride von Titan, Vanadium, Chrom und deren Homologen wurden auf diese Weise in gut kristallisierter Form hergestellt, meist auch mit höherer Reinheit als durch direkte Reaktion der elementaren Komponenten. Die ältere Literatur über die Verwendung metallischer Schmelzen als

präparative Methode findet man vielfach einleitend zitiert in Arbeiten zur Umkristallisation von Boriden der Übergangsmetalle (z. B. TiB₂, ZrB₂, VB, NbB₂, W₂B₅) aus Schmelzen von Eisen, Kupfer, Aluminium, Zinn oder Blei,^[28–30] zur Präparation hochschmelzender Carbide (z. B. TiC, WC, UC) aus Schmelzen von Eisen, Cobalt, Nickel oder Aluminium^[31] sowie zur Synthese diverser Silicide (z. B. TiSi₂, CrSi₂, Mo₅Si₃, MoSi₂, W₅Si₃, WSi₂) aus Schmelzen von hauptsächlich Kupfer und Zinn.^[32,33] In einem Übersichtsartikel aus dem Jahre 1975 zitiert Deitch^[34] Arbeiten zur Präparation von Halbleiterverbindungen wie Si, SiC, AlP, GaAs, ZnS, ZnTe, ZnSiP₂ und CdSiP₂. Die Literatur über die Kristallzüchtung nichttoxischer hochschmelzender Keramiken aus metallischen Schmelzen fasste Lundström zusammen.^[35] In den Monographien von Elwell und Scheel^[24] sowie Wilke und Bohm^[36] zum Thema Kristallzüchtung werden mehr als 100 Literaturangaben zur Präparation von Einkristallen hauptsächlich binärer Verbindungen aus metallischen Schmelzen angegeben.

Bei der Verwendung von metallischen Flussmitteln ist es nicht erforderlich, die elementaren Komponenten der erwünschten Reaktionsprodukte vollständig in der Schmelze zu lösen. Die Schmelze kann die Funktion eines Transportmediums erfüllen, wobei eine Komponente an einer Stelle des Reaktionsgefäßes gelöst und an einer anderen Stelle in das Produkt eingebaut wird. Trotzdem müssen die einzelnen Komponenten der Verbindung eine gewisse Löslichkeit in der Schmelze aufweisen, um übermäßig lange Reaktionszeiten zu vermeiden. Von Gumiński gibt es eine Sammlung von experimentellen Daten zur Löslichkeit von Metallen in niedrig schmelzenden metallischen Flussmitteln wie Quecksilber, Gallium, Indium, Zinn, Blei und Bismut. Diese Arbeit gibt auch abgeschätzte Werte für Kombinationen von metallischen Elementen, für die keine experimentellen Angaben erhältlich sind.^[37] Die Löslichkeiten einer Reihe von technisch wichtigen Übergangsmetalldisiliciden $T\text{Si}_2$ (mit $T = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in metallischen Schmelzen sind experimentell bestimmt worden.^[38] Eine von Hein und Buhrig^[39] herausgegebene Monographie zitiert ausführlich solche Daten sowohl für Gleichgewichts- als auch für Ungleichgewichtsbedingungen, auch unter theoretischen Aspekten.

5. Peritektische Reaktionen und reaktive Flussmittel

Manche Ausdrücke, die zum allgemeinen Wortschatz von Metallurgen und Kristallzüchtern gehören, sind bei präparativ arbeitenden Chemikern weniger bekannt. Bei einer Verbindung, die in einer *peritektischen* Reaktion entsteht, könnte es sich um so einen Fall handeln. Sehen wir uns das Phasendiagramm des binären Systems Cobalt-Zinn an (Abbildung 1).^[40,41] Die mit $\beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ bezeichnete Verbindung schmilzt kongruent (d. h., der Festkörper und die Schmelze haben dieselbe Zusammensetzung) bei 1180 °C. Im Unterschied dazu schmilzt CoSn inkongruent bei 966 °C, wobei sich der Festkörper $\beta\text{-Co}_3\text{Sn}_2$ und eine Flüssigkeit ℓ bilden, deren Zusammensetzung durch den nach unten zeigenden Pfeil im

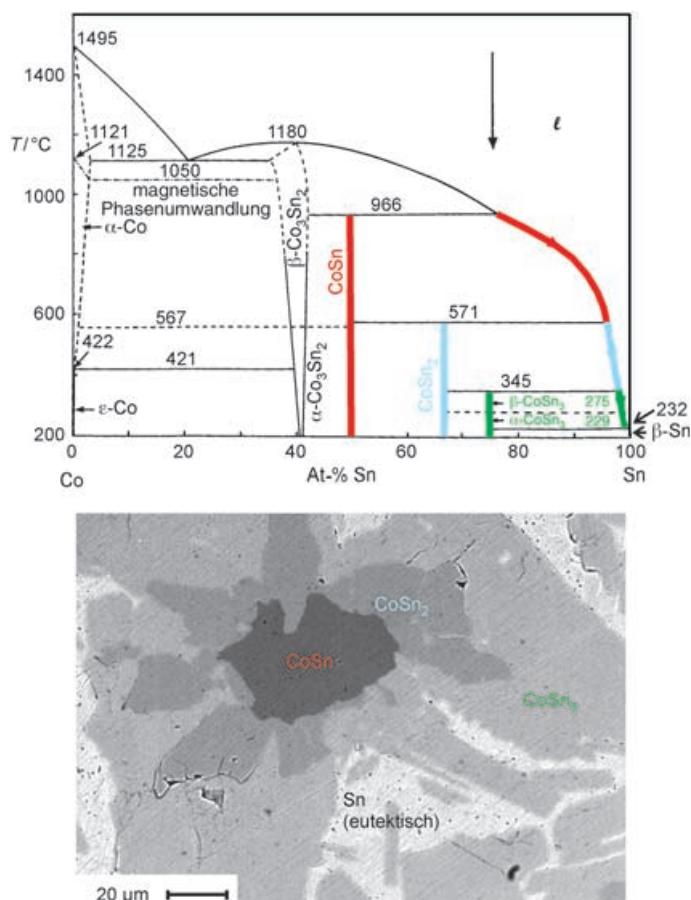


Abbildung 1. Peritektische Reaktionen im binären System Co-Sn. Oben ist das Phasendiagramm Co-Sn gezeigt. Beim raschen Abkühlen einer Schmelze (liquidus, ℓ) der ungefähren Zusammensetzung $\text{Co/Sn} = 1:3$ (großer schwarzer Pfeil) erhält man zunächst Kristalle der Zusammensetzung CoSn . Da diese Kristalle einen höheren Cobaltgehalt als die ursprüngliche Schmelze haben, ändert die Liquidusphase ihre Zusammensetzung beim weiteren Abkühlen entlang der roten Linie. Bei 571°C beginnen die Kristalle von CoSn mit der verbleibenden Schmelze zu reagieren und bilden einen mikrokristallinen Mantel bestehend aus der Verbindung CoSn_2 . Während dieser Reaktion ändert die Liquidusphase ihre Zusammensetzung entlang der blauen Linie. Die Schmelze (nun mit einem Gehalt von etwa 98 At.-% Sn) reagiert dann beim weiteren Abkühlen bei 345°C mit dem CoSn_2 und bildet eine weitere Ummantelung aus mikrokristallinem $\beta\text{-CoSn}_3$. Dabei ändert die Schmelze ihre Zusammensetzung entlang der grünen Linie. Bei 229°C wird die Probe schließlich fest und bildet ein Eutektikum, das aus einer Matrix von Co gelöst in $\beta\text{-Sn}$ mit heterogenen Einschlüssen von $\alpha\text{-CoSn}_3$ besteht. Ein entsprechender metallographischer Anschliff (mit einer leicht anderen Gesamtzusammensetzung $\text{Co/Sn} = 1:4$) ist im unteren Teil der Abbildung gezeigt.^[41] Es ist offensichtlich, dass gut ausgebildete große Einkristalle von α - oder $\beta\text{-CoSn}_3$ nicht über eine solche Kaskade peritektischer Reaktionen gezüchtet werden können. Diese Probe wurde relativ langsam mit 100°C h^{-1} gekühlt. Trotzdem hat sie noch nicht das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Im Zentrum verblieb ein Rest eines primär kristallisierten Korns von CoSn , eingebettet in Körner von CoSn_2 . Noch bevor die Probe das thermodynamische Gleichgewicht erreichen konnte, erreichte sie 345°C , wo die Bildung von $\beta\text{-CoSn}_3$ einsetzte.

Phasendiagramm angegeben wird. Wird umgekehrt eine Schmelze dieser Zusammensetzung (mit einem Verhältnis Co/Sn von etwa 1:3) abgekühlt, so wird die Liquiduslinie bei 966°C erreicht. Beim weiteren Abkühlen kristallisiert die

Verbindung CoSn , bis die Probe eine Temperatur von 571°C erreicht hat. Bei dieser Temperatur wird dann festes CoSn mit der Flüssigkeit ℓ reagieren (in einer als peritektisch bezeichneten Reaktion), wobei sich CoSn_2 bildet. Ein Problem liegt hier jedoch darin, dass diese Phase den Reaktanten CoSn umhüllt. Also kann diese peritektische Reaktion jetzt nur mehr durch Diffusion durch die feste CoSn_2 -Hülle weiterlaufen. Dieser Diffusionsprozess beansprucht Zeit, und es kann sein, dass er nicht abgeschlossen ist, bevor die Probe die nächste peritektische Gleichgewichtstemperatur von 345°C erreicht hat. Bei dieser Temperatur bildet sich (die Hochtemperaturmodifikation) $\beta\text{-CoSn}_3$. Die Zusammensetzung der Schmelze ändert sich bei diesen Prozessen kontinuierlich entlang der roten, dann der blauen und schließlich der grünen Liquiduskurven. Zum Schluss kristallisiert dann bei der eutektischen Temperatur von 229°C die Restschmelze.

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Probe mit einem etwas höheren Zinngehalt ($\text{Co/Sn} = 1:4$) ist in Abbildung 1 gezeigt. Die hellsten Flächen dieser Aufnahme haben den niedrigsten Cobaltgehalt, sie entsprechen dem zinnreichen Eutektikum. Man kann sich denken, dass es sehr schwer sein dürfte, Einkristalle der einen oder anderen Modifikation von CoSn_3 aus so einer Probe zu isolieren.

Eine einphasige Probe von α - oder $\beta\text{-CoSn}_3$ (abhängig von der relativ niedrigen Glühtemperatur unterhalb oder oberhalb von 275°C) kann man von einer erstarrten Schmelze dieser Zusammensetzung (1:3) nur dann erhalten, wenn man sehr lange Zeit – etwa mehrere Wochen – tempert. Jedoch ändert sich die Situation dramatisch, wenn man einen großen Überschuss von Zinn einsetzt. Gut ausgebildete Kristalle von CoSn_3 können dann erhalten werden, wenn man langsam auf die eutektische Temperatur abkühlt. Die Kristalle sind dann in einer zinnreichen Matrix eingebettet, die in verdünnter Salzsäure aufgelöst werden kann.

Bei der Präparation von einphasigem CoSn_3 wurde ein Überschuss von Zinn als – wie man sagen könnte – reaktives Flussmittel eingesetzt. Auf diese Weise wurde die äußerst langsam ablaufende peritektische Reaktion umgangen. Meist ist das Phasendiagramm nicht bekannt, und man muss raten oder durch Ausprobieren herausfinden, wie groß der Überschuss des reaktiven Flussmittels sein muss, um das gewünschte Produkt zu erhalten. Dies dürfte die übliche Situation sein, wenn die Zielsetzung in der Synthese neuer Materialien mit potenziell interessanten Eigenschaften liegt. Solche Materialien bestehen vielfach aus mehreren Komponenten, und es wäre recht zeitraubend, die entsprechenden Phasendiagramme auszuarbeiten, weshalb darauf meist verzichtet wird. Man muss sich dann jedoch im Klaren sein, dass die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nicht nur von den Glühtemperaturen, sondern auch von der Menge des Überschusses der reaktiven Flux abhängt.

Wenn solche Kristalle von Übergangsmetallstanniden aus zinnreichen Schmelzen gezüchtet werden, so kann man die zinnreiche Matrix in Salzsäure auflösen, weil diese Stannide wesentlich reaktionsträger sind. In Abbildung 2 zeigen wir experimentelle Ergebnisse bei der Präparation von RhSn_4 -Kristallen. Im oberen Teil der Abbildung sieht man eine teilweise aufgelöste Zinnmatrix mit eingebetteten RhSn_4 -Kristallen, darunter einen ausgesuchten isolierten Kristall.

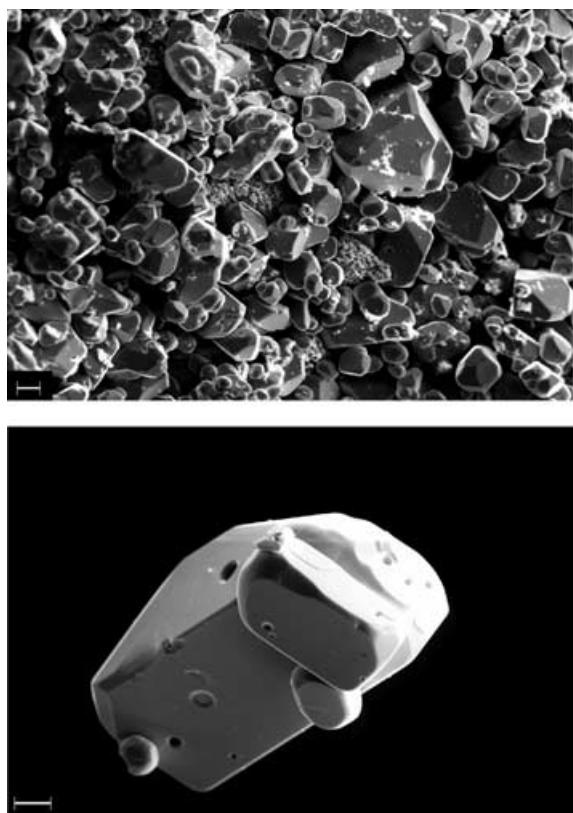


Abbildung 2. Einkristalle von RhSn_4 aus der Zinnschmelze. Oben (Maßstab 20 μm): die zinnreiche Matrix wurde partiell mit verdünnter Salzsäure gelöst; unten (Maßstab 10 μm): ein ausgesuchter Einkristall (mit Anhaftungen weiterer sehr kleiner Kristallite).

6. Experimentelle Verfahrensweisen

Will man neue Verbindungen aus einer metallischen Flux gewinnen, so muss man darauf achten, dass das flüssige Metall nicht verdampft oder mit dem Material des Behälters reagiert. Deshalb hängen die Reaktionsbedingungen und die Behältermaterialien von der eingesetzten Flux ab. Im Allgemeinen wirken flüssige Metalle, z.B. Aluminium, stark reduzierend und reagieren rasch mit Behältermaterialien wie Quarzglas. Weniger reaktive Metalle wie Sn, Ga oder In reagieren mit Quarzglas, wenn sie längere Zeit damit in Kontakt sind, oder wenn die Temperaturen zu hoch sind. Recht gut geeignet sind Tiegel aus Korund (Al_2O_3). Dieses Material ist inert gegen Al, Sn oder Ga. Man verwendet Korundbecher, die in Quarzglasrohre eingeschlossen werden. Für Zinn- oder Galliumschmelzen sind auch Graphitbecher geeignet. Sie müssen nicht geschlossen sein (also ohne Deckel), weil diese Metalle bei den üblichen Temperaturen der Schmelze relativ niedrige Dampfdrücke aufweisen. Korund und Graphit reagieren allerdings mit Alkalimetallen und sind deshalb für solche Schmelzen ungeeignet. Manchmal kann man Tiegel aus Glaskohlenstoff verwenden, die wesentlich inerter (und teurer) als die üblichen Graphittiegel sind. Bei höheren Temperaturen nutzt man auch Rohre und Tiegel aus hochschmelzenden Metallen (Nb, Ta, Mo, W). Für Reaktionen mit Indium als Flussmittel werden häufig Tiegel

aus ZrO_2 -Keramik eingesetzt. Fisk und Remeika^[42] haben diese experimentellen Techniken ausführlich diskutiert. Weitere Details über die Reaktionsbedingungen können den Originalarbeiten entnommen werden.

Nachdem die Reaktion abgeschlossen ist, werden die Reaktionsprodukte aus dem erstarrten Schmelzkuchen durch Auflösen der Matrix isoliert. Man kann auch den ganzen Tiegel mit dem Schmelzkuchen in ein geeignetes Lösungsmittel tauchen. Zum Auflösen kann man Salzsäure oder eine wässrige Natriumhydroxidlösung verwenden, oder auch mehr oder weniger ausgefallene Kombinationen von organischen Lösungsmitteln mit verschiedenen Oxidationsmitteln wie Br_2 , I_2 , Peroxiden usw. Für Schmelzen von Gallium oder Indium hat sich auch das Zentrifugieren zum Abtrennen der festen Reaktionsprodukte bewährt.^[43–45] In den folgenden Abschnitten besprechen wir Ergebnisse aus den letzten Jahren, gegliedert nach den metallischen Flussmitteln.

7. Zinn als Flussmittel

In chemischen und physikalischen Datensammlungen findet man eine Unmenge von Arbeiten über niedrig schmelzende Zinnlegierungen und ihre Verwendung beim Schweißen und Löten. In diesem Aufsatz werden wir diese Literatur nicht besprechen. Wir konzentrieren uns hier vielmehr auf den Einsatz von Zinnschmelzen zur Präparation neuer Verbindungen.

7.1. Binäre Phosphide und Polyphosphide

Elementares Zinn als Flussmittel ist schon von Jolibois^[27] eingesetzt worden, um die Phosphide NiP_2 und NiP_3 in gut kristallisierte Form zu erhalten. Spätere Kristallstrukturanalysen zeigten, dass diese Verbindungen, die heute als Polyphosphide bezeichnet werden, P-P-Bindungen enthalten. Phosphide mit hohem Phosphorgehalt sind durch direkte Reaktion der elementaren Komponenten schwierig herzustellen. Bei relativ niedrigen Temperaturen (z. B. 500 °C) sind die Reaktionen zu langsam, und bei höheren Temperaturen neigen Polyphosphide zur Zersetzung, wobei sich niedrigere Phosphide unter Abgabe von Phosphordampf bilden. Durch Verwendung eines Zinnflux können diese Schwierigkeiten überwunden werden, sofern die erwünschten Polyphosphide thermodynamisch stabiler sind als die entsprechenden Stannide. Auf diese Weise lassen sich Phosphide und Polyphosphide der Metalle der Mn-, Fe- und Co-Gruppen synthetisieren, während sich unter ähnlichen Bedingungen mit Pd, Pt und den Münzmetallen die entsprechenden Übergangsmetallstannide (Abbildung 3) oder ternäre Polyphosphide wie $\text{Cu}_4\text{SnP}_{10}$ ^[46] bilden. Dies kann bis zu einem gewissen Grad verhindert werden, indem man den Phosphorgehalt der Ansätze erhöht und den Zinngehalt verringert.

Nach Ablauf dieser Reaktionen kann man die zinnreiche Matrix der binären oder ternären Übergangsmetallphosphide und -polyphosphide durch Auflösen in verdünnter Salzsäure meist leicht entfernen, weil die Phosphide der Übergangsmetalle wesentlich weniger von der Säure angegriffen werden.

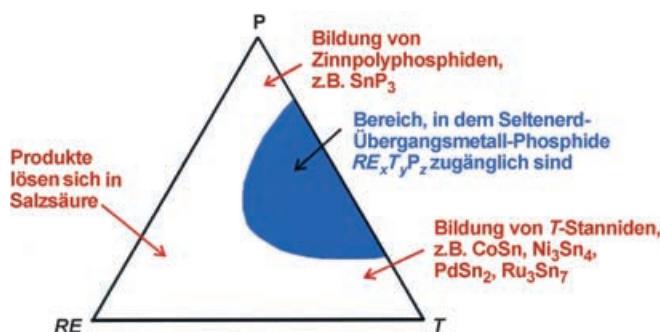


Abbildung 3. Der Einsatz von Zinnschmelzen für die Präparation ternärer Phosphide der allgemeinen Zusammensetzung $RE_xT_yP_z$ (RE = Seltenerdmetall, T = Übergangsmetall). Nur Phosphide innerhalb der blauen Zone des ternären Diagramms RE - T - P können gut präpariert und isoliert werden. Proben mit einem hohen Gehalt an Phosphor oder gewissen Übergangsmetallen ergeben binäre Zinnpolyphosphide bzw. Übergangsmetallstannide. Ternäre Phosphide mit einem hohen Seltenerdmetallanteil lösen sich in Salzsäure und sind folglich nur mühsam aus der Zinnmatrix isolierbar.

Das hängt natürlich von der Reaktivität der Übergangsmetalle ab. So zeigen z. B. Kristalle von MoP_2 nach dem Auflösen ihrer Matrix in Salzsäure abgerundete Ecken und Kanten, während Kristalle von ReP_4 praktisch unangegriffen erscheinen (Abbildung 4).

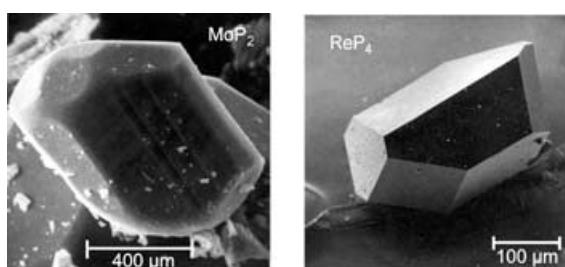


Abbildung 4. Das Aussehen der Übergangsmetallpolyphosphide MoP_2 und ReP_4 nach dem Auflösen der Zinnmatrix mit verdünnter Salzsäure. Die Kanten des MoP_2 -Kristalls sind abgerundet, wohingegen der Kristall von ReP_4 von der Säure nicht angegriffen wurde.

Beispiele für binäre Phosphide und Polyphosphide, die aus Zinnschmelzen erhalten wurden, sind in Tabelle 1 angeführt. Es sollte erwähnt werden, dass die Verbindungen SiP (Sphalerit-Typ),^[47] p - SiP_2 (Pyrit-Typ),^[47] CrP_4 ,^[48] MoP_4 ^[48] und eine Modifikation von MnP_4 ^[49] – später 8- MnP_4 genannt^[50] – ursprünglich als Hochdruckphasen beschrieben wurden, weil sie durch direkte Reaktion bei normalem Druck nicht erhalten werden konnten. Mit ihrer Herstellung aus einer Zinnflux (Literaturangaben in Tabelle 1) wurde bewiesen, dass es sich nicht um Hochdruckverbindungen handelt. Andererseits belegt die mögliche Herstellung in Abwesenheit von Zinn, dass diese Verbindungen nicht etwa durch kleine Mengen von Zinn stabilisiert sind.

Die Präparation von Phosphiden und Polyphosphiden des Rheniums wurde systematisch untersucht, sowohl in Gegenwart von Iod als Mineralisator (eine dem chemischen Transport ähnelnde Reaktion, jedoch über kurze Distanzen) als

Tabelle 1: Binäre Phosphide und Polyphosphide aus Zinnschmelzen.

Verbin- dung	Zusammen- setzung (Atomverhält- nis $M/P/Sn$)	typische Reaktionsbedingungen ^[a]	Lit.
SiP	1:1:10	$1150^\circ C \rightarrow 10^\circ C h^{-1} \rightarrow 300^\circ C$	[51]
SiP ₂	1:8:12	$1000^\circ C \rightarrow 10^\circ C h^{-1} \rightarrow 300^\circ C$	[52, 53]
CrP ₄	1:10:15	$1 d, 800^\circ C \rightarrow 2^\circ C h^{-1} \rightarrow 300^\circ C$	[54]
MoP ₂	1:10:6	$10 d, 850^\circ C$	[55]
MoP ₄	1:10:6	$10 d, 550^\circ C$	[55]
α -WP ₂	1:10:6	$14 d, 750^\circ C$	[55]
β -WP ₂	1:10:6	$7 d, 950^\circ C$	[55]
2-MnP ₄	1:10:20	$21 d, 550^\circ C$	[50, 56]
6-MnP ₄	1:10:6	$14 d, 600^\circ C$	[50, 56]
8-MnP ₄	1:10:15	$1 d, 800^\circ C \rightarrow 2^\circ C h^{-1} \rightarrow 100^\circ C$	[54]
Tc ₃ P	3:1:18	$20 d, 950^\circ C$	[57]
Tc ₂ P ₃	1:3:6	$20 d, 950^\circ C$	[58]
TcP ₃	2:9:12	$20 d, 950^\circ C$	[59]
TcP ₄	1:10:6	$20 d, 950^\circ C$	[57]
Re ₂ P	2:1:12	$7 d, 900^\circ C \rightarrow 5^\circ C h^{-1} \rightarrow 300^\circ C$	[60]
Re ₃ P ₄	1:1:6	$7 d, 800^\circ C$	[60]
Re ₆ P ₁₃	1:4:8	$7 d, 800^\circ C$	[60, 61]
Re ₂ P ₅	10:33:57, 8:42:50	$7 d, 850^\circ C; 7 d, 950^\circ C$	[60, 62]
ReP ₃	2:9:12	$14 d, 750^\circ C$	[59, 60]
ReP ₄	1:5:9	$7 d, 800^\circ C$	[60, 63]
α -FeP ₄	1:5:40, 1:10:40	$10 d, 650^\circ C \rightarrow 5^\circ C h^{-1} \rightarrow 200^\circ C$	[64, 65]
RuP ₂	1:2:100	$3 d, 1200^\circ C \rightarrow 25^\circ C h^{-1} \rightarrow 300^\circ C$	[66]
RuP ₃	1:5:4	$6 h, 1000^\circ C \rightarrow 50^\circ C h^{-1} \rightarrow 300^\circ C$	[67]
α -RuP ₄	1:8:10	$7 d, 600^\circ C$	[68, 69]
β -RuP ₄	1:10:15	$30 d, 700^\circ C$	[68, 69]
α -OsP ₄	1:12:20	$10 d, 700^\circ C$	[68, 69]
β -OsP ₄	1:10:40	$30 d, 800^\circ C$	[68, 69]
CoP ₂	nicht angeg.	nicht angeg.	[70]
CoP ₃	1:8:3	$1 d, 450^\circ C; 7 d, 675^\circ C$	[71]
RhP ₃	1:3:80	$1 d, 1150^\circ C \rightarrow 5^\circ C h^{-1} \rightarrow 550^\circ C$	[72]
IrP ₂	1:2:100	$2 d, 1200^\circ C \rightarrow 50^\circ C h^{-1} \rightarrow 300^\circ C$	[66]
NiP ₂	1:2:40	$1 d, 1150^\circ C \rightarrow 5^\circ C h^{-1} \rightarrow 550^\circ C$	[27, 72]
NiP ₃	1:6:7	$7 d, 700^\circ C$	[27, 71, 73]
PtP ₂	1:15:30	$1 d, 1200^\circ C \rightarrow 5^\circ C h^{-1} \rightarrow 550^\circ C$	[74]
CuP ₂	1:2:10	$1 d, 1150^\circ C \rightarrow 5^\circ C h^{-1} \rightarrow 550^\circ C$	[72, 75]

[a] **Achtung:** Üblicherweise verwendet man die weniger reaktive rote Modifikation von Phosphor, die aber ebenfalls äußerst heftig mit Zinn reagiert. Deshalb müssen die reaktiven Mischungen der Elemente vorsichtig erhitzt werden. Meist werden die Proben sehr langsam aufgeheizt, z. B. mit $5^\circ C h^{-1}$. Die genauen Reaktionsbedingungen sollten den Originalarbeiten entnommen werden.

auch mithilfe der Zinnfluxtechnik. Erwartungsgemäß ergibt sich im Wesentlichen die gleiche Abfolge von Verbindungen. Jedoch laufen die Synthesen mit Zinn rascher ab, und die thermodynamischen Gleichgewichte stellen sich schon bei tieferen Temperaturen ein, als dies bei den Reaktionen in Gegenwart von Iod der Fall ist.^[60] Die Verbindung Re_2P_5 konnte nur mit der Zinnfluxtechnik erhalten werden, jedoch ergaben weder eine Röntgenfluoreszenzanalyse noch eine Strukturanalyse einen Hinweis auf eine Stabilisierung durch Zinn.^[62] Außerdem lässt sich die Struktur von Re_2P_5 vollständig durch das klassische Modell der Zweielektronenbindung verstehen, wobei für jede Wechselwirkung $Re-Re$, $Re-P$ und $P-P$ zwei Elektronen gezählt werden. In Übereinstimmung mit diesem extrem einfachen Modell ist diese Verbindung ein

Halbleiter, während die ähnlich zusammengesetzte Verbindung Re_6P_{13} , die völlig analog hergestellt worden ist, nicht genügend Elektronen aufweist, um alle bindenden Zustände zu füllen. Entsprechend diesem Ergebnis ist Re_6P_{13} ein metallischer Leiter mit einer Leitfähigkeit, die um mehrere Größenordnungen höher ist als die von Re_2P_5 und auch die entsprechende Temperaturabhängigkeit hat.^[62] Dies demonstriert nicht nur die Nützlichkeit des Modells der Zweielektronenbindung für das Verständnis der physikalischen Eigenchaften, es zeigt auch, dass keine signifikanten Mengen von Zinn bei der Synthese solcher Polyphosphide von den Verbindungen aufgenommen werden.

7.2. Ternäre Phosphide und Polyphosphide der Seltenerdmetalle und Übergangsmetalle und ähnliche Verbindungen

Viele ternäre Phosphide und Polyphosphide der Seltenerdmetalle (*RE*) und Übergangsmetalle (*T*) wurden in flüssigem Zinn als Reaktionsmedium hergestellt. Als erste wurden die Polyphosphide mit „gefüllter“ Skutteruditstruktur untersucht, die ihren Namen von dem Mineral CoAs_3 ($\text{Co}_4\text{As}_{12}$) ableiten. Ihre Kristallstruktur wurde zuerst für $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ bestimmt. An die zwanzig Phosphide kristallisieren mit dieser Struktur, wobei Eisen durch die homologen Elemente Ruthenium und Osmium ersetzt werden kann.^[71,76] Sie wurden ursprünglich aus den elementaren Komponenten in einer Zinnschmelze mit dem atomaren Verhältnis $\text{RE}/\text{T}/\text{P}/\text{Sn} = 1:4:20:50$ in geschlossenen Quarzglasröhren synthetisiert. Die Proben wurden langsam (um heftige Reaktionen zu vermeiden!) auf 800 °C erhitzt, bei dieser Temperatur eine Woche getempert und anschließend langsam mit 2 °C h^{-1} auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Auflösen der zinnreichen Matrix in mäßig verdünnter Salzsäure, wurden Kristalle mit Durchmessern von bis zu 2 mm durch diese Methode erhalten.^[77,78] Als Beispiel zeigen wir in Abbildung 5 einen Kristall von $\text{NdFe}_4\text{P}_{12}$. Als Seltenerd-Komponenten fungieren in diesen Verbindungen meist die leichten Seltenerdelemente von Lanthan bis Gadolinium. Außerdem sind analoge Polyphosphide mit den Actinoiden aus Zinnschmelzen gewonnen worden: $\text{ThFe}_4\text{P}_{12}$.^[79]

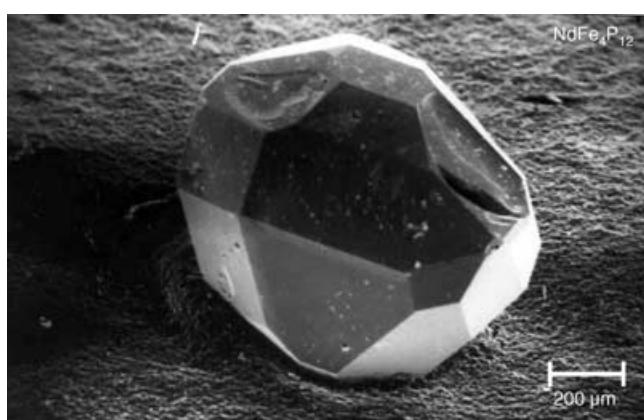


Abbildung 5. Ein Kristall von $\text{NdFe}_4\text{P}_{12}$ mit kubischer $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ -Struktur, gezüchtet aus einer Zinnschmelze.

$\text{ThRu}_4\text{P}_{12}$ ^[79] und $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$.^[80,81] Die Herstellung solcher Polyphosphide ohne Zinnflux erfolgte hauptsächlich bei hohen Drücken (Literaturangaben findet man in einem Übersichtsartikel^[82]). Eine Ausnahme bildet das Polyphosphid $\text{Na}_{1+x}\text{Fe}_4\text{P}_{12}$ mit überschüssigem Natrium ($x \approx 1$), das hydrothermal hergestellt wurde.^[83] Eine weitere bemerkenswerte Ausnahme bildet die Serie der metastabilen Phosphide $\text{LnFe}_4\text{P}_{12}$ (*Ln* steht für die schweren Lanthanoide). Sie wurden durch Erhitzen von mehrlagigem Vorstufenmaterial bei der relativ niedrigen Temperatur von 200 °C erhalten.^[84] Viele dieser Polyphosphide mit $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ -Struktur zeigen interessante physikalische Eigenschaften wie Supraleitung und Heavy-Fermion-Verhalten. Auf die Reinheit solcher Proben, die aus Zinnschmelzen gewonnen wurden, kann man aus den Cer-haltigen Verbindungen schließen, die halbleitend sind (offensichtlich sind alle vier Valenzelektronen des Cers in der einen oder anderen Weise an der chemischen Bindung beteiligt). Im Unterschied dazu sind diejenigen Skutteruditphosphide, die mit den typisch dreiwertigen Seltenerdelementen gefüllt sind, metallische Leiter. Die isotypen Antimonide $\text{RET}_3\text{Sb}_{12}$ haben ausgezeichnete thermoelektrische Eigenschaften. So sind die Verbindungen mit gefüllter Skutteruditstruktur von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht worden. Angaben zur Präparation dieser Verbindungen sind durch einzigen Übersichtsartikel^[82,85] zugänglich.

Die ternären Verbindungen mit $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ -Struktur enthalten als Übergangsmetallkomponente meist Eisen oder die homologen Elemente Ruthenium und Osmium. Wenn Cobalt oder seine Homologen Rhodium und Iridium als Übergangsmetallkomponenten eingesetzt werden, so sind die ternären Verbindungen nichtstöchiometrisch mit großen Defekten in den *SE*-Positionen, z.B. bei $\text{La}_{0.2}\text{Co}_4\text{P}_{12}$ und $\text{Ce}_{0.25}\text{Co}_4\text{P}_{12}$.^[86] Mit Nickel als Übergangsmetall erhält man die kubischen Verbindungen $\text{Ln}_3\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ mit *Ln* = La, Ce, Pr. Sie bilden sich durch Reaktion der elementaren Komponenten in einer Zinnschmelze mit recht unterschiedlichen Zusammensetzungen. So konnte z.B. die Verbindung $\text{La}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ aus Proben der Zusammensetzungen $\text{La}/\text{Ni}/\text{P}/\text{Sn} = 1:1:8:20$ und 3:1:6:10^[87] erhalten werden. Nimmt man als Übergangsmetallkomponente Palladium bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen, so erhält man die Tieftemperaturmodifikation von PdSn_2 (Abbildung 3), obwohl die Zielverbindungen $\text{La}_6\text{Pd}_6\text{P}_{17}$ und $\text{Ce}_6\text{Ni}_6\text{P}_{17}$ in mikrokristalliner Form durch direkte Reaktion der elementaren Komponenten erhalten werden konnten.^[88]

Eine andere Serie von ternären Phosphiden, die in großer Zahl aus Zinnschmelzen hergestellt wurden, hat die Zusammensetzung AT_2P_2 , wobei *A* ein Lanthanoid oder Actinoid und *T* Metalle der 7. bis 10. Nebengruppe bezeichnet. Die meisten dieser Verbindungen kristallisieren mit einer tetragonal-raumzentrierten Struktur, die meist als BaAl_4 - oder ThCr_2Si_2 -Struktur bezeichnet wird, nach ihren ersten binären bzw. ternären Vertretern. Aus der Sicht eines Strukturchemikers ist dieser Strukturtyp interessant, weil er die größte Zahl von Vertretern hat, etwa 800. Die meisten Silicide mit dieser Struktur werden üblicherweise durch direkte Reaktion der elementaren Komponenten hergestellt. Die isotypen Phosphide hingegen erhält man besser über die Zinnflux, obwohl die meisten auch in Abwesenheit von Zinn präpariert worden sind. Die meisten Phosphide der drei Serien AFe_2P_2 , ACo_2P_2 ,

und ANi_2P_2 (A steht für praktisch alle Lanthanoide inklusive Cer, Europium und Ytterbium, die in diesen Verbindungen häufig gemischtvalentes Verhalten zeigen) wurden zuerst von idealisierten Ausgangszusammensetzungen $A/T/P/Sn$ hergestellt, die zwischen 1:2:2:3 und 1:2:2:25 variierten.^[89,90a,b,91] Später, als man die physikalischen Eigenschaften dieser Phosphide untersuchen wollte, wurde es wichtig, diese Verbindungen einphasig herzustellen. Hierzu wurden die optimalen Ausgangszusammensetzungen solcher Schmelzen durch Ausprobieren bestimmt. So wurde z.B. die Serie der nickelhaltigen Verbindungen ANi_2P_2 ($A = Ca, La-Yb$) mit guter Reinheit und Ausbeute aus Ansätzen $A/Ni/P/Sn = 1.3:2:2.3:16$ erhalten.^[92] Schmelzen ähnlicher Zusammensetzung wurden auch für die Präparation der eisen- und cobalthaltigen Phosphide mit dieser Struktur verwendet.^[93] Meist werden die Mischungen der Elemente langsam auf eine Temperatur zwischen 850 und 950°C aufgeheizt (z.B. mit 4°CCh⁻¹), bei dieser Temperatur eine Woche gehalten und anschließend langsam oder auch rasch abgekühlt. Nach Auflösen der zinnreichen Schmelzkuchen wurden auf diese Weise Einkristalle mit Kantenlängen von bis zu 2 mm erhalten (Abbildung 6).^[94,95] Energiedispersive Röntgenfluores-

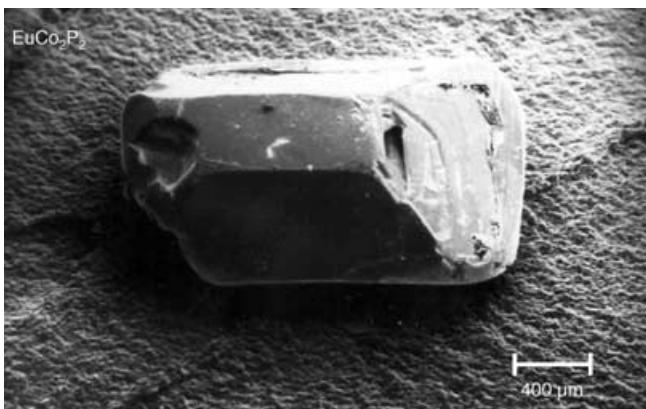


Abbildung 6. Ein 1.44 mm³ großer Einkristall von $EuCo_2P_2$ mit tetragональner $ThCr_2Si_2$ -Struktur, gezüchtet aus einer Zinnschmelze.^[95]

zenanalysen geben normalerweise keine Hinweise auf Verunreinigungen wie Zinn oder Silicium (aus den Quarzglasröhren), es sei denn, die Reaktionstemperaturen waren außergewöhnlich hoch. Jedoch wurden wiederholte Male heterogene Einschlüsse von elementarem Zinn beobachtet, wie man aus DSC-Signalen (Differentialscanningkalorimetrie) bei 232°C, dem Schmelzpunkt von Zinn, schließen konnte.^[96]

Von den Phosphiden mit $ThCr_2Si_2$ -Struktur ist bekannt, dass sie mit zwei unterschiedlichen Varianten dieser tetragonalen Struktur kristallisieren können, und zwar mit sehr unterschiedlichen c/a -Verhältnissen, z.B. $EuCo_2P_2$ mit $c/a = 3.01$ und $EuNi_2P_2$ mit $c/a = 2.41$.^[90] Als man die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen zu erforschen begann, wurde versucht, feste Lösungen von solchen Phosphiden mit drastisch unterschiedlichen c/a -Verhältnissen herzustellen. So wurden die festen Lösungen $Ca_{1-x}Sr_xCo_2P_2$,^[97] $LaCo_{2-x}Ni_xP_2$,^[97] $LaFe_{2-x}Ni_xP_2$,^[97] und $EuCo_{2-x}Ni_xP_2$ ^[98] untersucht.

Mehr oder weniger kontinuierliche Übergänge wurden bei den c/a -Verhältnissen von $Ca_{1-x}Sr_xCo_2P_2$ zwischen $x = 0.25$ und $x = 0.50$, von $LaCo_{2-x}Ni_xP_2$ zwischen $x = 0.5$ und $x = 1.5$ und von $LaFe_{2-x}Ni_xP_2$ zwischen $x = 1.0$ und $x = 2.0$ beobachtet. Diese Proben wurden durch langsames Erhitzen von Pulvern im Verhältnis $A(Ca,Sr,La)/T(Fe,Co,Ni)/P/Sn = 1.1:2:2:20$ mit einer Heizgeschwindigkeit von 40°CCh⁻¹ auf 880°C gebracht und bei dieser Temperatur 10 Tage geäglüht. Im Unterschied dazu wurde im pseudobinären System $EuCo_{2-x}Ni_xP_2$ bei $x = 1.0$ ein diskontinuierlicher Wechsel des c/a -Verhältnisses beobachtet. Die Proben dieser Untersuchungsreihe wurden durch Mischen von Pulvern der Endglieder $EuCo_2P_2$ und $EuNi_2P_2$ und darauffolgendes zweiwöchiges Tempern dieser Mischungen bei 910°C in Gegenwart einer relativ kleinen Menge von Zinn (29 Mol-%) hergestellt. Diese Reaktion wurde aktivierte Festkörpersynthese (activated solid-state synthesis) genannt.^[98]

Mit Ruthenium als Übergangsmetall konnten die Verbindungen ARu_2P_2 ($A = Ca, Sr, La-Yb$) mit $ThCr_2Si_2$ -Struktur aus Zinnschmelzen mit Zusammensetzungen zwischen $A/Ru/P/Sn = 1.2:2:5, 1.2:2:20$ und $3.2:2:15$ hergestellt werden. Von diesen Phosphiden wird $LaRu_2P_2$ supraleitend mit einer Übergangstemperatur von $T_c = 4.1$ K.^[99] Die Verbindung $BaRu_2P_2$ konnte auf diese Weise nicht erhalten werden, obwohl sie durch direkte Reaktion der elementaren Komponenten synthetisierbar ist.^[100] Die palladiumhaltigen Phosphide der Serie APd_2P_2 ($A = Ca, Sr, Y, La-Er, Yb$) mit $ThCr_2Si_2$ -Struktur konnten ebenfalls nur durch die direkte Reaktion der elementaren Komponenten synthetisiert werden.^[88] Die ternären Actinoidphosphide $AnCo_2P_2$ ($An = Th, U$) kristallisieren mit der primitiv-tetragonalen $CaBe_2Ge_2$ -Struktur, die mit der raumzentriert-tetragonalen Struktur von $ThCr_2Si_2$ eng verwandt ist. Diese Phosphide wurden ebenfalls mit der Zinnfluxtechnik mit atomaren Ausgangszusammensetzungen von etwa $An/Co/P/Sn = 1.2:2:25$ hergestellt.^[90b,93b,d] Eine völlig andere, rhombische Struktur ($BaZn_2As_2$ und $BaCu_2S_2$ ähnelnd) wurde für die Phosphide $ThRu_2P_2$ und URu_2P_2 gefunden. Bei der Präparation dieser Phosphide aus einer Zinnflux wurde von dem binären Phosphid RuP bzw. von einer vorreagierten heterogenen Legierung der Gesamtzusammensetzung „ $U_{1.5}Ru_2$ “ ausgegangen (in beiden Fällen mit dem Verhältnis 1:2:10 für $Th/RuP/Sn$ und $U_{1.5}Ru_2/P/Sn$).^[101a] Zwei Modifikationen von $ThNi_2P_2$ mit $BaCu_2S_2$ - bzw. $CaBe_2Ge_2$ -Struktur wurden aus Zinnschmelzen durch Tempern bei 850 bzw. 1000°C erhalten, beide mit derselben Ausgangszusammensetzung von $Th/Ni/P/Sn = 8:13:13:66$.^[101b] Die Manganverbindungen $EuMn_2Pn_2$ ($Pn = P, As, Sb$) haben eine einfache hexagonale Struktur, die zuerst für Ce_2O_2S und $CaAl_2Si_2$ bestimmt worden ist.^[102a] Um die physikalischen Eigenschaften des Phosphids $EuMn_2P_2$ untersuchen zu können, wurden die Bedingungen für die Züchtung großer Kristalle dieser Verbindung aus einer Zinnflux optimiert. Relativ große Kristalle dieser Verbindung mit Durchmessern von bis zu 2 mm wurden aus einer Schmelze im atomaren Verhältnis $Eu/Mn/P/Sn = 14:4:11:265$ (ca. 90 At.-% Sn) erhalten. Nach langsamem Aufheizen wurde die Probe 6 h bei 1050°C getempert, langsam mit 3°CCh⁻¹ auf 700°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit einer Zentrifuge durch Quarzglaswolle gefiltert.^[102b]

Die Urannickelphosphide UNi_3P_2 ,^[103] $\text{U}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$,^[103] $\text{U}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ ^[103] und $\text{U}_3\text{Ni}_{3,34}\text{P}_6$ ^[104] wurden durch Reaktion der elementaren Komponenten in einer Zinnflux mit einem Zinngehalt von 67 bzw. 59 At.-% hergestellt. Zwei Modifikationen von UCr_6P_4 wurden durch Reaktionen des binären Uranphosphids UP_2 mit elementarem Phosphor und Chrom in einer Zinnflux von 70 At.-% erhalten.^[105]

Eine große Familie von nahe verwandten ternären Seltenerd-Übergangsmetall-Phosphiden wurde mit Zusammensetzungen gefunden, deren Metall/Phosphor-Verhältnis nahe oder exakt bei 2:1 liegt. Die meisten eisen- oder cobalthaltigen Verbindungen wurden in gut kristallisierte Form in einer Zinnflux erhalten, während viele der entsprechenden nickelhaltigen Verbindungen in Abwesenheit von Zinn hergestellt wurden.^[106] Jedoch sind die Phosphide der drei Serien $\text{RE}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$, $\text{RE}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ und $\text{RE}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ alle zuerst aus Zinnschmelzen gewonnen worden, wobei der Zinngehalt der Schmelzen bei den eisen- und cobalthaltigen Verbindungen zwischen 70 und 80 At.-%^[107] und bei den nickelhaltigen zwischen 25 und 35 At.-%^[108] lag (man beachte, dass bei den Nickelverbindungen ein wesentlich niedrigerer Zinngehalt zulässig ist; siehe Abbildung 3). Nadelförmige Kristalle von $\text{Tm}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$ mit einer Länge von bis zu 2 cm wurden durch diese Präparationsmethode erhalten.^[109] Die entsprechenden Uranverbindungen $\text{U}_2\text{T}_{12}\text{P}_7$ ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) wurden ebenfalls auf diese Weise synthetisiert.^[110] Zu weiteren Verbindungen dieser Strukturfamilie, die aus Zinnschmelzen gewonnen wurden, gehören die beiden isotypen Phosphide LaNi_5P_3 ($\text{La}/\text{Ni}/\text{P}/\text{Sn} = 5:45:25:25$)^[91] und EuNi_5P_3 ($\text{Eu}/\text{Ni}/\text{P}/\text{Sn} = 1:2:2:20$),^[111] die beiden isotypen Serien RECo_3P_3 ^[112,113] und REFe_5P_3 ,^[107b] die in einem anderen Strukturtyp kristallisieren, sowie die drei isotypen Phosphide LaCo_8P_5 ,^[114,115] PrCo_8P_5 ,^[115] und EuCo_8P_5 .^[115] Bei letzteren Verbindungen wurde 7 Tage bei 880 °C geglüht, anschließend kontrolliert (10 °C min⁻¹) auf 600 °C abgekühlt und dann abgeschreckt. Kristalle der Europiumverbindung mit bis zu 3 mm Länge und bis zu 1 mm Dicke wurden auf diese Weise erhalten. Das Bariumnickelphosphid BaNi_9P_5 wurde aus einer Zinnschmelze gewonnen, indem die Komponenten langsam auf 850 °C erhitzt und dann mit 2 °C h⁻¹ abgekühlt wurden. Es wurden äquidimensionale Kristalle mit Durchmessern von bis zu 3 mm erhalten.^[116] Auch die drei Serien der Phosphide RECo_3P_2 ,^[113,117] $\text{RE}_5\text{Co}_{10}\text{P}_{12}$,^[113,118] und $\text{RE}_6\text{Co}_{30}\text{P}_{19}$,^[119] wurden mit der Zinnfluxtechnik präpariert und gehören ebenfalls zu dieser großen Familie von Strukturen mit einem Metall/Metalloid-Verhältnis von genau oder nahezu 2:1. Bei dieser Familie sind als Metalloidkomponenten hauptsächlich die Elemente Silizium, Phosphor und deren Homologe vertreten.^[120]

Das System Scandium-Cobalt-Phosphor umfasst die Phosphide ScCoP , ScCo_5P_3 , $\text{Sc}_2\text{Co}_{12}\text{P}_7$ und $\text{Sc}_5\text{Co}_{19}\text{P}_{12}$ dieser Strukturfamilie, die alle mithilfe einer Zinnflux von 80 At.-% hergestellt wurden.^[118] Für die übrigen ternären Systeme Seltenerdmetall-Cobalt-Phosphor wurden die Phasengleichgewichte – soweit sie über eine Zinnflux von 75 At.-% zugänglich sind – für die Schnitte bei 850 °C untersucht. Die Proben wurden alle etwa zwei Wochen getempert und anschließend in Luft abgeschreckt. Im Allgemeinen wurden zwischen drei und acht ternäre Phasen auf diese Weise gefunden.^[121] Ein bemerkenswertes Ergebnis dieser Untersu-

chungen ist die Tatsache, dass sich die Zusammensetzung der Proben, die zur Herstellung bestimmter isotypen Phasen erforderlich ist, systematisch in Abhängigkeit von der Seltenerdmetallkomponente verschiebt. Dies wird in Abbildung 7 für drei Paare von isotypen Samarium- und Thuliumphosphiden mit $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$,^[122] YCo_5P_3 ,^[112] und HoCo_3P_2 -Struktur^[117] gezeigt. Man erkennt, dass der Phosphorgehalt der Proben für die Präparation der Thuliumverbindungen höher sein muss als für die entsprechenden Samariumverbindungen.

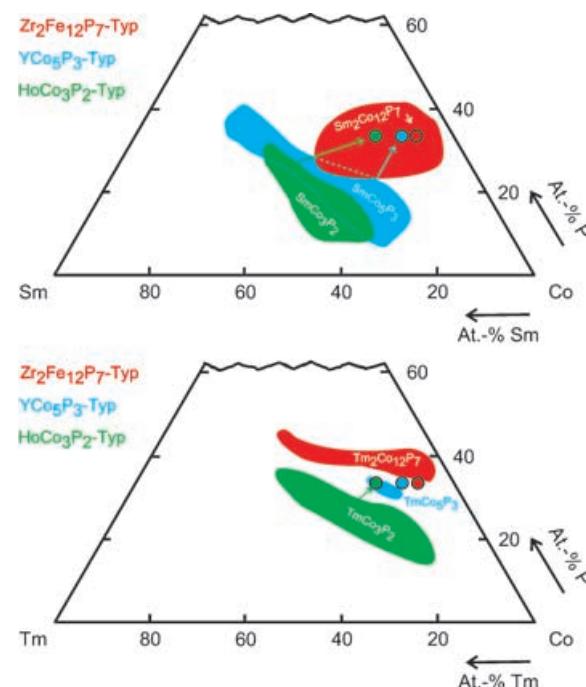


Abbildung 7. Probenzusammensetzung für die Präparation von ternären Sm- (oben) und Tm-Cobaltphosphiden (unten) aus einer Zinnschmelze. Alle Proben wurden mit 75 At.-% Zinn als Flux präpariert. Die Diagramme zeigen die Verhältnisse der verbleibenden 25% der Elemente Samarium, Thulium, Cobalt und Phosphor. Die Phasendiagramme enthalten diverse ternäre Phosphide. Nur diejenigen Probenzusammensetzungen, welche die ternären Phosphide mit den angegebenen Strukturtypen $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$,^[107a] YCo_5P_3 ,^[112] und HoCo_3P_2 ,^[117a] ergeben, sind gezeigt. Die Zusammensetzung der ternären Phosphide sind durch dicke farbige Punkte markiert. Alle Proben wurden zwei Wochen bei 850 °C geglüht, und die zinnreiche Matrix wurde in verdünnter Salzsäure gelöst.^[117b]

Folgende ternäre Seltenerdmetall- und Actinoid-Übergangsmetall-Phosphide mit Eisen oder Nickel als Übergangsmetallkomponente wurden aus Zinnschmelzen erhalten: ScFe_4P_2 ,^[123] und ThFe_4P_2 ,^[124] die mit zwei unterschiedlichen Strukturtypen kristallisieren, $\text{Th}_5\text{Fe}_{19}\text{P}_{12}$,^[124] und die isotype Verbindung $\text{Yb}_5\text{Ni}_{19}\text{P}_{12}$,^[125] ThFe_5P_3 ,^[126] $\text{La}_2\text{Fe}_{25}\text{P}_{12}$,^[127] $\text{Th}_{11}\text{Ni}_{25}\text{P}_{20}$ und die isotope Verbindung $\text{U}_{11}\text{Ni}_{25}\text{P}_{20}$,^[128] $\text{Yb}_9\text{Ni}_{26}\text{P}_{12}$,^[129] und YbNi_5P_3 ,^[129] Mit Chrom als Übergangsmetallkomponente wurden aus Zinnschmelzen in gut kristallisierter Form die Phosphide UCr_5P_3 ,^[130] $\text{A}_2\text{Cr}_{30}\text{P}_{19}$ ($A = \text{U}$ und Zr),^[131,132] und $\text{Zr}_6\text{Cr}_{60}\text{P}_{39}$,^[133] erhalten. Zur Herstellung der entsprechenden Molybdänverbindungen (z. B. $\text{U}_2\text{Mo}_{30}\text{P}_{19}$,^[131] und $\text{U}_6\text{Mo}_{60}\text{P}_{39}$,^[134]) war es hingegen zweckmäßiger, vorre-

gierte Pillen der elementaren Komponenten in einem Lichtbogenofen aufzuschmelzen.

7.3. Ternäre Polyphosphide der Übergangsmetalle

Im Allgemeinen sind Zinnschmelzen zur Präparation von Phosphiden, die zwei unterschiedliche Übergangsmetalle enthalten, weniger systematisch untersucht als die Synthesen von ternären Phosphiden, die Lanthanoide oder Actinoide als die eine Metallkomponente und ein Übergangsmetall als die andere enthalten. Ternäre Phosphide zweier Übergangsmetalle mit einem relativ hohen Metallgehalt können gut durch Lichtbogenschmelzen der vorreagierten elementaren Komponenten hergestellt werden. Nur wenige Polyphosphide, die anders nur schwer (z.B. bei hohen Drücken) herzustellen sind, wurden in Zinnschmelzen synthetisiert. Hier waren die ersten Beispiele die beiden isotypen diamagnetischen und halbmetallisch leitenden („semimetals“) Phosphide $\text{MoFe}_2\text{P}_{12}$ und WF_2P_{12} . Zu ihrer Synthese wurden die elementaren Komponenten im atomaren Verhältnis $\text{Mo(W)}/\text{Fe}/\text{P}/\text{Sn} = 1:2:12:20$ zur Reaktion gebracht. Die Proben wurden bei 700°C getempert und an Luft abgeschreckt. Wurden die Proben bei tieferen oder höheren Temperaturen (600 und 900°C) ins Gleichgewicht gebracht, so erhielt man die binären Polyphosphide MoP_2 und $\alpha\text{-FeP}_4$ bzw. MoP_2 und FeP_2 .^[135] Eine andere Struktur hat die metallisch leitende Verbindung $\text{TiMn}_2\text{P}_{12}$, die aus den elementaren Komponenten in Gegenwart von Iod synthetisiert wurde. Um sie unter Verwendung von Zinn zu erhalten, wird nur eine relativ kleine Menge Zinn zugesetzt: $\text{Ti}/\text{Mn}/\text{P}/\text{Sn} = 1:2:30:20$.^[136] Aus ähnlichen Ansätzen wurden die drei Polyphosphide $\text{NbMn}_2\text{P}_{12}$ ($5:2:10:17$), $\text{MoMn}_2\text{P}_{12}$ ($1:2:30:20$) und $\text{WMn}_2\text{P}_{12}$ ($1:2:15:20$) erhalten.^[137] Zur Synthese der Polyphosphide MoNiP_8 und WNiP_8 aus Zinnschmelzen wurden die elementaren Mischungen im Verhältnis $\text{Mo(W)}/\text{Ni}/\text{P}/\text{Sn} = 1:1:40:50$ zur Reaktion gebracht.^[138]

Die Präparation der Verbindung Ti_2NiP_5 durch Reaktion der elementaren Komponenten in einer Zinnflux gelang nicht. Doch konnte diese Verbindung aus Zinnschmelzen unter Einsatz von Pulvern der binären Legierung TiNi im Verhältnis $\text{TiNi}/\text{P}/\text{Sn} = 1:20:25$ synthetisiert werden. Nach langsamem Aufheizen (wir erinnern den Leser an die explosionsartig verlaufenden Reaktionen solcher Mischungen beim raschen Aufheizen) wurde einen Monat bei 650°C getempert.^[139] Offensichtlich bilden sich beim Einsatz der elementaren Metalle (Ti und Ni) anstelle der Legierung TiNi zuerst die binären Phosphide der Übergangsmetalle, die dann bei 650°C zu langsam reagieren, um die erwünschten ternären Phosphide zu erhalten. Ganz analog wurde zur Herstellung der ternären Polyphosphide $\text{VNi}_4\text{P}_{16}$, $\text{NbNi}_4\text{P}_{16}$ und $\text{WNi}_4\text{P}_{16}$ ^[140] von Pulvern der Übergangsmetall-Legierungen ausgegangen. Von dem binären Manganpolyphosphid MnP_4 gibt es drei Stapelvarianten: 2-MnP_4 ,^[56] 6-MnP_4 ^[50] und 8-MnP_4 .^[49] Die fehlende Stapelvariante 4-MnP_4 konnte nur in Form einer festen chromhaltigen Lösung $\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{P}_4$ erhalten werden, wobei x zwischen 0.3 und 0.7 liegt. Auch in diesem Fall wurden bei den Ansätzen in der Zinnflux Pulver der entsprechenden binären Legierungen Cr/Mn eingesetzt.^[141]

Viele der in Tabelle 1 angegebenen Verbindungen sind Polyphosphide der Übergangsmetalle der 8. bis 10. Gruppe des Periodensystems. Mit Kupfer als Übergangsmetallkomponente konnte lediglich CuP_2 aus einer Zinnschmelze hergestellt werden, obwohl das Polyphosphid Cu_2P_7 mit noch höherem Phosphorgehalt in gut kristallisierter Form in Gegenwart von Iod synthetisierbar ist.^[142] Offensichtlich vermindert die Gegenwart von Zinn die chemische Aktivität von Phosphor dermaßen, dass das höhere Polyphosphid auf diese Weise nicht mehr hergestellt werden kann (Abbildung 3). Stattdessen bildet sich die ternäre Verbindung $\text{Cu}_4\text{SnP}_{10}$.^[46, 142] Ganz ähnlich konnten keine Silberpolyphosphide aus einer Zinnflux isoliert werden, obwohl die Verbindungen AgP_2 ^[142] und Ag_3P_{11} ^[143] in Gegenwart von Iod leicht herstellbar sind. Bei Ansätzen mit den darauf folgenden Elementen Gold, Zink, Cadmium und Quecksilber verhindert die Gegenwart von Zinn die Bildung von binären Phosphiden. Es bilden sich die ternären Verbindungen $MSn\text{P}_{14}$ ($M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) und $\text{Au}_{1-x}\text{Sn}_{1+x}\text{P}_{14}$.^[144, 145] Offensichtlich bei Versuchen, die Präparationsbedingungen für das binäre Nickelphosphid NiP_3 ^[27, 71, 73] aus einer Zinnflux zu optimieren, wurden bei Ansätzen mit den Atomverhältnissen $\text{Ni}/\text{Sn}/\text{P}$ von $2:6:1$ bzw. $4:40:1$ die ternären Verbindungen Ni_2SnP ^[146] und $\text{Ni}_{1.17}\text{Sn}_{0.69}\text{P}_{0.31}$ ^[147] bei genau definierten Temperaturen erhalten.

7.4. Boride, Silicide und weitere Pnictide aus Zinnschmelzen

Die hervorragende Benetzbarkeit von Zinn ermöglicht die Präparation einer Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen. Neben den zahlreichen Phosphiden, die im vorhergehenden Abschnitt besprochen wurden, konnten auch einige borreiche Festkörper wie YB_{25} ^[148] oder Silicidboride wie $\text{Er}_8\text{Si}_{17}\text{B}_3$ ^[149] aus flüssigem Zinn synthetisiert werden. Binäre Silicide sind aus unterschiedlichen Metallschmelzen zugänglich. Wie in Abschnitt 13 diskutiert, wurde flüssiges Kupfer für die Züchtung einiger Silicidkristalle eingesetzt, aber Verbindungen wie V_3Si , V_5Si_3 , VSi_2 ,^[150] Mn_5Si_3 , MnSi oder Mn_2Si_4 ^[151] sind auch aus flüssigem Zinn zugänglich.

Im Bereich ternärer intermetallischer Festkörper wurden viele Verbindungen mit zwei unterschiedlichen Hauptgruppenelementen mit geordneten zwei- oder dreidimensionalen Netzwerken synthetisiert. Einkristalle von EuSnP ^[152] und $\text{Nb}_5\text{Sn}_2\text{Ga}$ ^[153] wurden mit der Eigenfluxmethode erhalten. Die Züchtung größerer Einkristalle ermöglicht die Bestimmung richtungsabhängiger physikalischer Eigenschaften. Eine umfangreiche Gruppe von Verbindungen wurde im Bereich der Siliciumphosphide beobachtet. Dazu gehören Verbindungen wie ZnSiP_2 ,^[154] $\text{Sn}_{4,2}\text{Si}_9\text{P}_{16}$,^[155] TSi_4P_4 ($T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$),^[156] RESi_2P_6 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$),^[157] TSi_3P_3 ($T = \text{Rh}, \text{Ir}$),^[158] PtSi_3P_2 und PtSi_2P_2 .^[159] Bedingt durch die sehr ähnliche Streukraft im Röntgenbeugungsexperiment ist die korrekte Bestimmung der Phosphor- und Siliciumpositionen ein schwieriges Problem bei dieser Substanzklasse. Des Weiteren wurden auch einige quaternäre Phosphidoxide der Serien REFePO , RERuPO und RECoPO ^[160] sowie $\text{Th}_4\text{Fe}_{17-x}\text{P}_{10}\text{O}_{1-x}$ ^[126] zunächst aus Zinnschmelzen erhalten. Später erfolgte die Synthese der meisten dieser Verbindungen aus

NaCl/KCl-Salzschmelzen. Die neueren Entwicklungen auf diesem Gebiet sind in einer Arbeit über $\text{Pr}_3\text{Cu}_4\text{P}_4\text{O}_{2-x}$ zusammengefasst.^[161]

Flüssiges Zinn ist auch eine geeignete Flux für die schwereren Homologen Arsen und Antimon. Beispielsweise wurde das ternäre Arsenid $\text{Ba}_{0.8}\text{Hf}_{12}\text{As}_{17.7}$ bei 950 °C mithilfe einer Zinnschmelze synthetisiert.^[162] Mit Antimon wurden zahlreiche ternäre Erdalkali-, Seltenerdmetall- und Uranverbindungen wie $RE_3\text{TiSb}_5$ ($RE = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$),^[163] La_3ZrSb_5 , La_3HfSb_5 , LaCrSb_3 ,^[164] $\text{Sr}_{21}\text{Mn}_4\text{Sb}_{18}$,^[165] $\text{Eu}_{10}\text{Mn}_6\text{Sb}_{13}$,^[166] oder U_3TiSb_5 und U_3MnSb_5 ^[167] in gut kristallisierter Form erhalten. Zum Beispiel wurden die beiden zuletzt genannten Antimonide mithilfe einer Zinnflux, ausgehend von den atomaren Verhältnissen $\text{U/Ti/Sb/Sn} = 1:3:2:6$ und $\text{U/Mn/Sb/Sn} = 1:3:2:9$ in Korundtiegeln synthetisiert. Nach dem Abschrecken wurde die Zinnmatrix in verdünnter Salzsäure gelöst, wobei die nadelförmigen hexagonalen Kristalle von U_3MnSb_5 und U_3MnSb_5 wesentlich langsamer angegriffen werden. Diese Antimonide wurden auch ohne Zinnflux präpariert, was belegt, dass ihre Struktur nicht etwa durch kleine Mengen von Zinn stabilisiert wird. Als Verbindungen mit zwei Hauptgruppenelementen sind die Zintl-Phasen $\text{Ba}_2\text{Sn}_3\text{Sb}_6$,^[168] EuSn_3Sb_4 ,^[169] $\text{Ba}_3\text{Sn}_4\text{As}_6$,^[170] und SrSn_3Sb_4 ,^[171] aus Zinnschmelzen zugänglich.

7.5. Binäre und ternäre Stannide

Wie schon im vorhergehenden Abschnitt bei den genannten Zintl-Phasen, wird flüssiges Zinn häufig als Eigenschmelze („self-flux“) eingesetzt. Als Beispiel wurde oben auch schon die Züchtung der binären Cobaltstannide CoSn , CoSn_2 und CoSn_3 durch peritektische Reaktionen diskutiert.^[41] Diese Präparationstechnik wurde recht breit für die Synthese binärer Stannide der frühen Übergangsmetalle wie Ti_2Sn_3 ,^[172,173] VSn_2 ,^[174] oder MoSn_2 ,^[175] eingesetzt. Stannide mit höherem Zinngehalt bilden sich mit den Edelmetallen. Hier sind die kürzlich synthetisierten Verbindungen $\text{Os}_4\text{Sn}_{17}$,^[176] Os_3Sn_7 ,^[177] RhSn_3 ,^[177] RhSn_4 ,^[177] Ir_3Sn_7 ,^[178] und zwei Modifikationen von IrSn_4 ,^[177,179] zu nennen. Des Weiteren wurde eine Reihe ternärer Übergangsmetallstannide präpariert, so z.B. AuMnSn ,^[180] und $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sn}_2$ ($0.23 < x < 0.59$).^[181]

Ternäre Erdalkalimetall- und Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Stannide bilden die größten Familien von Stanniden, die aus Zinnschmelzen zugänglich sind. Einen guten Überblick über die reichhaltige Phasenvielfalt und die Kristallchemie dieser intermetallischen Verbindungen findet man bei Skolozdra.^[182] Drei kürzlich publizierte Beispiele sind die Stannide $REMn_6\text{Sn}_6$ ($RE = \text{Tb, Ho, Er, Tm, Lu}$),^[183] ScPtSn ,^[184] und $\text{La}_{4.87}\text{Ni}_{12}\text{Sn}_{24}$.^[185]

8. Bleischmelzen

Zinn ist ein sehr gut bekanntes Flussmittel zur Züchtung von Einkristallen metallreicher Phosphide und Arsenide mit einem Metall/Phosphor(Arsen)-Verhältnis von etwa 2:1. In einigen Fällen wurden jedoch mit flüssigem Blei bessere

Ergebnisse erzielt, insbesondere bei Verbindungen, die Platinmetalle enthalten, da diese sehr stabile Stannide bilden, wie schon oben erwähnt. So wurden kürzlich die Verbindungen $\text{Ca}_2\text{Ir}_{12}\text{P}_7$, $\text{Ca}_5\text{T}_{19}\text{P}_{12}$ ($T = \text{Rh, Ir}$) oder $\text{Eu}_6\text{Rh}_{30}\text{As}_{19}$,^[186] $A\text{EIr}_2\text{P}_2$ ($A\text{E} = \text{Ca, Sr, Ba}$),^[187] $\text{Sr}_2\text{Rh}_7\text{P}_6$,^[188] und MgRh_6P_4 ,^[189] durch Reaktionen in flüssigem Blei hergestellt. Die Elemente können dabei mit einem Überschuss an Blei bei 1100 °C in einem Korundtiegel, der seinerseits in eine Quarzglasampulle eingeschlossen ist, zur Reaktion gebracht werden. Eine typische Ausgangszusammensetzung hat etwa 60 Äquivalente Blei pro Formeleinheit der gewünschten Zusammensetzung. Ein großer Vorteil von Synthesen in Bleischmelzen sind die deutlich verkürzten Reaktionszeiten. Konventionelle Festkörpersynthesen erfordern meist wiederholtes Mörsern und Glühen der Reaktanten. Das Weglösen der Bleischmelze mit Salzsäure ist weniger geeignet, da Bleichlorid nur in heißem Wasser gut löslich ist. Eine elegantere Methode ist das Lösen der Bleimatrix mit einer Mischung aus Eisessig und H_2O_2 (30%).

Flüssiges Blei als Reaktionsmedium wurde schon 1865 von Hittorf zur Umkristallisation von elementarem Phosphor eingesetzt. Diese Experimente wurden vor etwa 50 Jahren von Krebs und Mitarbeitern reproduziert,^[190] die metallische Flussmittel, hauptsächlich Blei, auch zur Herstellung von Polyphosphiden mit besonders hohem Phosphorgehalt wie CdP_4 ,^[191] und $MPbP_{14}$ ($M = \text{Zn, Cd, Hg}$),^[192] einsetzen. Viele weitere Polyphosphide mit HgPbP_{14} -Struktur wurden später beschrieben.^[144,145] Das Polyphosphid Au_2PbP_2 ,^[193] wurde ausgehend von der Zusammensetzung $\text{Au/Pb/P} = 1:3:1$ erhalten. Die Probe wurde zunächst innerhalb von 20 min auf 400 °C erhitzt, bei dieser Temperatur 16 h gehalten, mit $5^\circ\text{C}\text{h}^{-1}$ auf 800 °C erhitzt, 100 h getempert und schließlich im Ofen abgekühlt.

Exzellente Einkristalle der Silicide $REMn_2\text{Si}_2$ ($RE = \text{Y, Tb-Lu}$) wurden aus geschmolzenem Blei unter Argonatmosphäre präpariert (Abbildung 8).^[194,195] Hierzu werden die Seltenerdelemente mit Mangan und Silicium im idealen

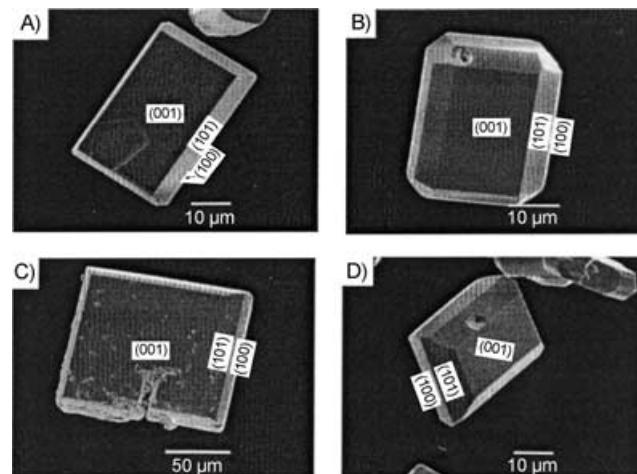


Abbildung 8. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Kristallen der Silicide ErMn_2Si_2 (A), TmMn_2Si_2 (B), YbMn_2Si_2 (C) und LuMn_2Si_2 (D), die in Bleischmelzen gezüchtet wurden. Nach Okada et al.^[195]

atomaren Verhältnis von 1:2:2 gemischt, und anschließend wird Blei im Verhältnis von 3.8:1 Gewichtsanteilen zugesetzt. Diese Mischung wird in einen Tiegel aus ultrasauberem hexagonalem Bornitrid gegeben, unter Argon 5 h bei 1350 °C getempert, mit 50 °C h⁻¹ auf 800 °C gekühlt und schließlich auf Raumtemperatur abgeschreckt. Der Bleiüberschuss wurde mit Wasserstoffperoxid und verdünnter Essigsäure gelöst.

Bleischmelzen wurden für die Synthese intermetallischer Verbindungen bisher noch nicht so intensiv eingesetzt wie andere hier beschriebene Metallschmelzen. In den genannten Beispielen wurden die Reaktionen bei relativ hohen Temperaturen durchgeführt, mehrere hundert Grad oberhalb der Schmelztemperatur von Blei; möglicherweise deshalb, weil die Löslichkeit der meisten Elemente in Blei niedriger als in Zinn ist. Nichtsdestoweniger erscheint es lohnenswert, Reaktionen in Bleischmelzen bei tieferen Temperaturen und längeren Glühzeiten zu untersuchen.

9. Flüssiges Aluminium als Flux

Aluminium schmilzt schon bei 660 °C und löst eine große Zahl von Elementen, wie leicht aus den literaturbekannten binären Phasendiagrammen zu entnehmen ist.^[40] Zudem löst es sich schnell in nichtoxidierenden Säuren. Somit ist dieses Metall hervorragend als Reaktionsmedium geeignet. Das Potenzial dieses Flusmittels wurde in den vergangenen Jahrzehnten eindrucksvoll aufgezeigt, und eine große Zahl von Aluminiden konnte aus Aluminiumschmelzen synthetisiert werden. Viele dieser Aluminide haben hochinteressante Strukturen; andere sind essenzielle Bestandteile moderner Aluminiumlegierungen.

9.1. Boride aus Aluminiumschmelzen

Es hat sich gezeigt, dass Aluminium ein gutes Schmelzmedium für die Synthese von Metallboriden ist, sich aber auch als Eigenflux für die Kristallisation von ternären Metallaluminiden eignet. Zunächst waren japanische, schwedische und russische Gruppen auf dem Gebiet der Boridsynthese aus flüssigem Aluminium aktiv.^[196] Genannt seien hier die Verbindungen V₂B₃,^[197a] Cr₃B₄, Cr₂B₃ und CrB,^[197b] Ta₅B₆,^[198a] Ta₃B₄ und TaB₂,^[198b] LaB₆,^[199a] LuB₄, LuAlB₄ und Lu₂AlB₆.^[199b] Einkristalle von TmB₄ und TmAlB₁₄ wurden bei hoher Temperatur aus Aluminiumschmelzen mit Thulium-Pulver und kristallinem Bor-Pulver als Ausgangsmaterialien erhalten. Die optimalen Bedingungen verlangen eine Reaktionstemperatur von 1500 bis 1600 °C.^[200] Kristalle der Boride AlLiB₁₄ und AlMgB₁₄^[201] mit ikosaedrischen B₁₂-Gruppen wurden bei hoher Temperatur aus Aluminiumlösungen erhalten.

Auch ternäre übergangsmetallhaltige Boride können aus Aluminiumschmelzen präpariert werden. MoAlB^[202] und Fe₂AlB₂^[203] wurden aus Proben der Ausgangszusammensetzungen 1:6:1 und 35:35:30 erhalten, wobei Aluminium als Eigenflux diente. Diese Boride sind gegen konzentrierte Salzsäure stabil.

9.2. Binäre und ternäre Aluminide

Wie man aus den binären Phasendiagrammen der Übergangsmetalle mit Aluminium^[40] ersehen kann, eignet sich die Aluminium-Eigenfluxmethode sehr gut für die Präparation aluminiumreicher Übergangsmetall-Aluminide. Beispiele für solche Verbindungen sind Co₄Al₁₃,^[204] Re₄Al₁₁, ReAl₆,^[205] ReAl_{2.63}^[206] und IrAl_{2.75}.^[207]

Zahlreiche ternäre Lanthanoid- und Actinoid-Übergangsmetall-Aluminide wurden in den vergangenen Jahren mit einem Überschuss von Aluminium als reaktivem Schmelzmittel synthetisiert.^[208a–c] Viele von diesen haben sehr interessante magnetische Eigenschaften.^[208p–v] Sie kristallisieren mit etwa zehn unterschiedlichen Strukturtypen mit zum Teil exotischen Zusammensetzungen, z.B. existieren etwa 80 Verbindungen mit der Zusammensetzung A₆T₄Al₄₃ (A = Y, La–Lu mit Ausnahme von Eu, sowie Th und U; T = Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W und Mn),^[208a,b,r] die mit einer hexagonalen Struktur kristallisieren, welche zunächst für Ho₆Mo₄Al₄₃^[208a] bestimmt werden konnte. Die Verbindungen der Serie RERe₂Al₁₀ kristallisieren mit vier unterschiedlichen Strukturtypen,^[208i,k,n] von denen einer schon vor 20 Jahren für CaCr₂Al₁₀^[209a] gefunden wurde. Etwa 20 isotope Aluminide haben die allgemeine Formel RE_{7+x}T₁₂Al_{61+y} (T = Os und Re), wobei für die Rheniumverbindungen gezeigt werden konnte, dass die Zusammensetzung systematisch zwischen Gd_{7.23}Re₁₂Al_{61.70} und Lu_{7.61}Re₁₂Al_{61.02} in Abhängigkeit von der Größe des Seltenerdatoms variiert.^[208d,n,p] Eine große Zahl von Vertretern wurde für die Zusammensetzung A₂T₃Al₉ (A = Lanthanoide und Actinoide, T = Co, Rh, Ir und Pd) gefunden.^[208v] Diese Aluminide kristallisieren mit der Y₂Co₃Ga₉-Struktur.^[209b] Reaktionen in den Systemen RE-Au-(Überschuss-Al) (1:1:10) ergaben geringe Mengen an REAu₃Al₇ neben größeren Ausbeuten an REAuAl₃ und binären Aluminiden wie REAl₃. Mit steigendem Goldgehalt (Ansatz 1:2:15) konnte die Ausbeute an REAu₃Al₇ erhöht werden.^[210] Bezüglich weiterer Präparationsbedingungen für ternäre Aluminide, die aus Aluminiumschmelzen gezüchtet wurden, sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^[208]

9.3. Quaternäre Verbindungen

Das Phasendiagramm des binären Systems Al-Si zeigt, dass diese Elemente ein Eutektikum mit einem Schmelzpunkt von 577 °C bei 12.2 Mol-% Si bilden.^[40] Geschmolzenes Al löst etwas Si, aber es bildet keine Verbindungen. Dies wird durch die Tatsache gestützt, dass Si-Kristalle häufig als Nebenprodukte bei der Synthese und Kristallzüchtung von Siliciden auftreten. Die rasche Diffusion des Siliciums in der Schmelze ist für die Synthese neuer Verbindungen vorteilhaft. Die meisten Elemente weisen eine gewisse Löslichkeit in Aluminiumschmelzen auf. In diesem Sinne sind die Reaktionen in der Schmelze im Prinzip nicht anders als in einem konventionellen Lösungsmittel.

In der Literatur finden sich einige Beispiele für die Präparation ternärer Seltenerdmittel-Aluminium-Silicide.^[211] Die meisten dieser Verbindungen wurden als Pulver erhalten, und meist wurden die Kristallstrukturen nicht bestimmt oder

verfeinert. Bezuglich der Elemente Ho, Er und Tm wurde über RE_6Al_3Si ($RE = Ho, Tm$)^[212] und Er_4AlSi_3 ^[213] berichtet.

In den späten 90er Jahren wurde der erste bewusste Versuch unternommen, intermetallische Siliciumverbindungen durch eine Reaktion der Seltenerdelemente mit einem Überschuss Aluminium zu synthetisieren. Kristalle unterschiedlicher Metall-Aluminium-Silicide wachsen sehr zügig in einer Aluminiumschmelze unterhalb von 900 °C, und eine Vielzahl dieser bemerkenswerten Silicide wurde charakterisiert. Die Reaktionen laufen sehr bereitwillig ab, was überzeugend aus den Beispielen von $RE_2Al_3Si_2$ ($RE = Ho, Er, Dy, Tm$)^[214] und dem quaternären Aluminiumsilicid $Sm_2Ni(Ni_xSi_{1-x})Al_4Si_6$ ersichtlich wird. Letzteres bildet in einer Aluminiumschmelze Kristalle von bis zu 4 mm Kantenlänge. Ein auf diese Weise gezüchteter Kristall von $Ho_2Al_3Si_2$ ist in Abbildung 9 gezeigt. Diese Verbindungen bilden sich mit den

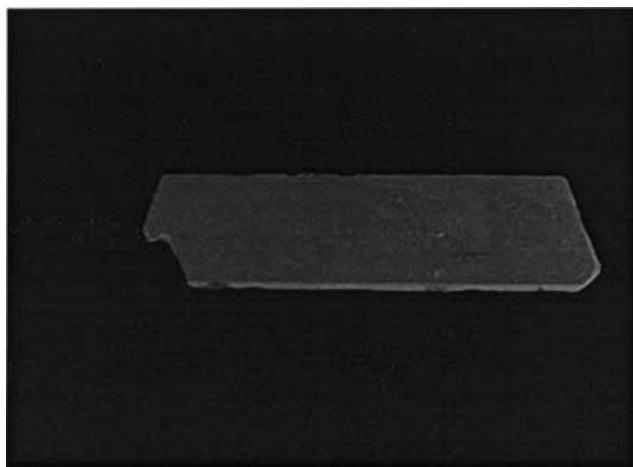


Abbildung 9. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Kristalls von $Ho_2Al_3Si_2$ (Kantenlänge 0.5 mm).

schweren Seltenerdmetallen, wohingegen Reaktionen mit den leichteren Seltenerdmetallen die Verbindungen $REALSi$ ($RE = La, Ce, Nd, Sm$) und $REAL_2Si_2$ ($RE = La, Sm, Tb, Yb$) ergeben. Keiner dieser beiden Strukturtypen wurde bislang für die entsprechenden Verbindungen mit Ho, Er oder Tm beobachtet. Stattdessen scheinen die Verbindungsserien $RE_2Al_3Si_2$ ^[214] und $REAL_{3-x}Si_x$ ^[215, 216] bevorzugt zu werden. Es gibt ältere Arbeiten, die über die Bildung binärer Silicide wie $RESi_2$, $ThSi_2$, $MoSi_2$ und WSi_2 in geschmolzenem Aluminium berichten. Wir finden in den meisten Fällen, dass es sich dabei eher um Aluminiumsilicide (z.B. $REALSi$) als um Silicide handelt.

Die Reaktion von Sm, Ni und Si in geschmolzenem Aluminium verläuft bei ca. 750 °C und führt zu gut ausgebildeten Einkristallen von $Sm_2Ni(Ni_xSi_{1-x})Al_4Si_6$.^[217] Um eine reine Phase zu erhalten, müssen stöchiometrische Mengen Sm, Ni und Si mit einem Überschuss von Aluminium zur Reaktion gebracht werden. Das überschüssige Aluminium wird mit verdünnter Natronlauge aufgelöst, da sich $Sm_2Ni(Ni_xSi_{1-x})Al_4Si_6$ ($x = 0.18\text{--}0.27$) in verdünnter Salzsäure zerstört. Das Lösen der Matrix im basischen Medium war ein entscheidender Punkt bei der Entdeckung der Verbindung.

Auch die isostrukturellen Verbindungen $Dy_2Ni(Ni_xSi_{1-x})Al_4Si_6$, $Gd_2Ni(Ni_xSi_{1-x})Al_4Si_6$ und $Sm_{2-y}Y_yNi(Ni_xSi_{1-x})Al_4Si_6$ bilden sich in der Aluminiumschmelze.^[218] Es ist auffällig, dass in den Strukturen dieser Verbindungen einige kristallographische Positionen Ni/Si-Mischbesetzungen zeigen. Derart gemischte Ni/Si- und Ni/Ge-Besetzungen werden häufig in $RE/Ni/Si$ und $RE/Ni/Ge$ -Phasen beobachtet. Der eigentlich interessante Aspekt dieser Ergebnisse ist die komplexe Zusammensetzung dieser Verbindungen, die durch bloßes Zusammenmischen der Elemente und direkte Reaktion vermutlich nicht aufgefunden worden wäre. Solche Zusammensetzungen sind kaum vorauszusagen. Die Chemie in der Schmelze führt dazu, dass die unter den vorherrschenden Bedingungen von Zusammensetzung und Konzentration günstigste Kombination resultiert. Mit anderen Worten: Das System findet die zugängliche Zusammensetzung ungeachtet der Komplexität, und dies unterstreicht das große Potenzial geschmolzener Metalle als Reaktionsmedien für den Zugang zu neuen multinären Phasen.

Viele andere $RE/T/Al/Si$ -Phasen wurden mithilfe solcher Aluminiumschmelzen entdeckt. Eine bemerkenswerte neue Verbindung ist $Sm_5(Cu_{4.26}Si_{3.74})Al_8Si_2$,^[218] die ein dreidimensionales Cu/Al/Si-Netzwerk mit endlosen Zickzack-Ketten von Si-Atomen und einigen Positionen mit ausgeprägter Cu/Si-Mischbesetzung enthält, ähnlich der oben beschriebenen Si/Ni-Mischbesetzung. Die Si-Zickzack-Ketten enthalten keine Kupferatome.

Weitere Beispiele sind $RE_2NiAl_4Ge_2$,^[219] $RENiAl_4Ge_2$, $RE_{1-x}T_2Al_{5-y}Si_y$, $RE_{2-x}T_2Al_4Tt_2(Al_{1-y}Tt_y)(Al_{1-x}Tt_z)_2$ (RE = Seltenerdmetall; $T = Ni, Co$; $Tt = Si, Ge$),^[220] $RE_4Fe_{2+x}Al_{7-x}Si_8$ und $REFe_4Al_9Si_6$. Neben den neuen Strukturtypen wurden auch einige isostrukturelle Vertreter wie $RENiAl_4(Si_{2-x}Ni_x)$ und $RENiAl_{6-x}Ge_{4-y}$ synthetisiert. Untersuchungen der Systeme mit 4d- und 5d-Übergangsmetallen ergaben einige außergewöhnlich komplexe intermetallische Phasen wie $Th_2[AuAl_2]_n(Au_xSi_{1-x})Si_2$,^[221a] $Gd_{1.33}Pt_3Al_7Si$ ^[221b] und die Reihe der kubischen Verbindungen $RE_8Ru_{12}Al_{49}Si_9(Al_xSi_{12-x})$.^[222] Letztere enthalten kuboktaedrische (Al/Si)₁₂-Cluster. Abbildung 10 zeigt einige typische Kristalle, die in

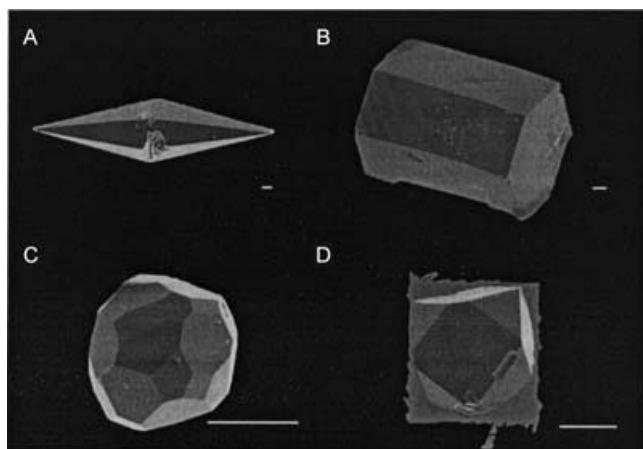


Abbildung 10. Typische Kristalle, die in flüssigen Metallen gezüchtet wurden (rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen):
A) $Sm_{2-x}Ni_2Al_4Si_2(Al_{1-y}Si_y)(Al_{1-x}Si_z)_2$ (aus geschmolzenem Al),
B) $YNiAl_4Ge_2$, C) $CrSi_2$ (aus geschmolzenem Indium), D) $RE_8Ru_{12}Al_{49}Si_9(Al_xSi_{12-x})$ (aus geschmolzenem Al). Maßstab jeweils 0.3 mm.

flüssigem Aluminium geziichtet wurden. Tabelle 2 fasst einige ternäre und quaternäre Verbindungen zusammen, die in Aluminiumschmelzen entdeckt wurden.

$\text{Gd}_{1.33}\text{Pt}_3\text{Al}_8$ wurde durch Reaktion von Gadolinium mit Platin in flüssigem Aluminium hergestellt.^[221b] Der Zusatz einer kleinen Menge Silicium führt zum Einbau dieses Elements in die Struktur, und es resultiert eine isotype Verbindung der Zusammensetzung $\text{Gd}_{1.33}\text{Pt}_3\text{Al}_7\text{Si}$. Beide Verbindungen kristallisieren in Form facettierter hexagonaler, stäbchenförmiger Kristalle (Abbildung 11). Es scheint, als hätten die Stäbchen gewellte Oberflächen, wobei die Wellung senkrecht zur langen Richtung läuft, was auf polysynthetische Verzwilligung in den Kristallen hindeutet. Die verwandten Verbindungen $\text{Gd}_{0.67}\text{Pt}_2\text{Al}_5$ und $\text{Gd}_{0.67}\text{Pt}_2\text{Al}_4\text{Si}$ bilden ebenfalls hexagonal Stäbe, die aber nicht durch die beschriebenen unebenen Oberflächen gekennzeichnet sind. Diese komplexen intermetallischen Verbindungen bilden nur etwa 10–20% des Feststoffes, der nach dem Lösen der Flux zurückbleibt.

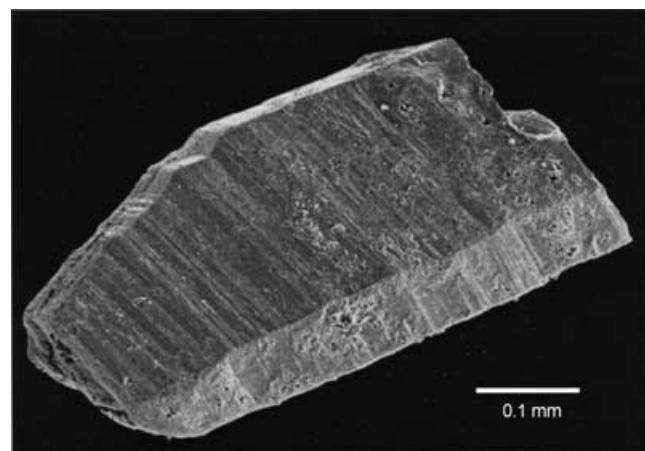


Abbildung 11. Ein repräsentativer Kristall von $\text{Gd}_{1.33}\text{Pt}_3\text{Al}_7\text{Si}$, der die typischen Merkmale polysynthetischer Verzwilligung zeigt.

Tabelle 2: Beispiele für ternäre und quaternäre Verbindungen aus Aluminiumschmelzen.

Verbindung	Zusammensetzung (Atomverhältnis)	typische Präparationsbedingungen [°C]	Lit.
ternäre Verbindungen			
$\text{REAl}_{3-x}\text{Ge}_x$	2:15:2	50→1000 in 15 h, 3 d bei 1000, 1000→650 in 36 h, 650→RT in 10 h	[216b]
$\text{RE}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ ($\text{RE} = \text{Tb–Tm}$)	1:10:1	50→1000 in 24 h, 5 d bei 1000, 1000→300 in 96 h, 300→RT in 10 h	[214]
REAu_3Al_7 (alle RE mit Ausnahme von La und Eu)	1:2:15	50→1000 in 12 h, 15 h bei 1000, 1000→860 in 24 h, 60 h bei 860, 860→RT in 72 h	[210]
$\text{Gd}_{1.33}\text{Pt}_3\text{Al}_8$	1:1:12	50→1000 in 12 h, 15 h bei 1000,	[221b]
$\text{Gd}_{0.67}\text{Pt}_2\text{Al}_5$	0.33:1:12	1000→860 in 24 h, 48 h bei 860, 860→RT in 72 h	
quaternäre Verbindungen			
$\text{RE}_2\text{Ni}(\text{Ni}_x\text{Si}_{1-x})\text{Al}_4\text{Si}_6$ ($\text{RE} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd–Tb}$)	2:1:20:7	50→1000 in 12 h, 15 h bei 1000, 1000→860 in 10 h, 96 h bei 860, 860→360 in 5 h	[217]
$\text{Sm}_2\text{Co}(\text{Co}_x\text{Al}_{1-x})\text{Al}_4\text{Ge}_{6-y}$	2:1:20:7	50→1000 in 12 h, 15 h bei 1000, 1000→860 in 10 h, 96 h bei 860, 860→360 in 5 h	[220]
$\text{RENiAl}_4(\text{Si}_{2-x}\text{Ni}_x)$ ($\text{RE} = \text{La–Nd, Eu}$), $\text{CeCoAl}_4\text{Si}_{2z}$,	1:1:10:2	50→1000 in 12 h, 8 h bei 1000, 1000→860 in 10 h, 48 h bei 860, 860→260 in 36 h, 260→50 in 6 h	[220]
$\text{RECuAl}_4(\text{Si}_{2-x}\text{Cu}_x)$ ($\text{RE} = \text{La, Ce, Sm}$), $\text{LaPdAl}_4(\text{Si}_{2-x}\text{Pd}_x)$			
$\text{RE}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$ ($\text{RE} = \text{Gd–Dy, Er}$)	2:1:10:2	50→1000 in 24 h, 48 h bei 1000,	[220]
$\text{RE}_2\text{CoAl}_4\text{Ge}_2$ ($\text{RE} = \text{Sm, Gd, Tb}$)	2:1:10:2	1000→500 in 48 h, 500→50 in 12 h	[220]
$\text{RE}_2\text{NiAl}_{6-x}\text{Ge}_{4-y}$ ($x \approx 0.24, y \approx 1.33; \text{RE} = \text{La–Nd, Sm}$)	1:1:30:1	50→850 in 20 h, 96 h bei 850, 850→500 in 72 h, 500→50 in 12 h	[220]
$\text{RENiAl}_4\text{Ge}_2$ ($\text{RE} = \text{Y, Sm, Gd–Lu}$)	1:1:15:5	50→800 in 20 h, 96 h bei 800, 800→500 in 48 h, 500→50 in 9 h	[220]
$\text{RE}_{1-x}\text{T}_2\text{Al}_{5-y}\text{Si}_y$ ($\text{RE} = \text{Y, Nd, Sm, Tb, Trn, Yb}; \text{T} = \text{Ni, Pd}$)	1:2:20:2	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 1000→850 in 2 h, 72 h bei 850, 850→50 in 36 h	[220]
$\text{RE}_{2-x}\text{TAl}_4\text{Tt}_2(\text{Al}_{1-y}\text{Tt}_y)(\text{Al}_{1-z}\text{Tt}_z)_2$ ($\text{RE} = \text{Sm, Dy, Er}; \text{T} = \text{Ni, Co}; \text{Tt} = \text{Si, Ge}$)	3:4:20:6	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 1000→850 in 2 h, 72 h bei 850, 850→50 in 36 h	[219]
$\text{RE}_4\text{Fe}_{2+x}\text{Al}_{7-x}\text{Si}_8$ ($\text{RE} = \text{Ce–Nd, Sm}$)	1:2:15:4	50→850 in 20 h, 96 h bei 850, 850→500 in 72 h, 500→50 in 12 h	[220]
$\text{RE}_4\text{Mn}_{2+x}\text{Al}_{7-x}\text{Si}_8$ ($\text{RE} = \text{Ce–Nd, Gd}$)	1:2:15:4	50→850 in 20 h, 96 h bei 850, 850→500 in 72 h, 500→50 in 12 h	[220]
$\text{REFe}_4\text{Al}_9\text{Si}_6$ ($\text{RE} = \text{Gd–Er}$)	1:4:20:6	50→850 in 20 h, 96 h bei 850, 850→500 in 72 h, 500→50 in 12 h	[220]
$\text{RE}_8\text{Ru}_{12}\text{Al}_4\text{Si}_9(\text{Al}_x\text{Si}_{12-x})$ ($\text{RE} = \text{Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Er}$)	6.5:10:100:8	50→1000 in 15 h, 15 h bei 1000, 1000→860 in 10 h, 96 h bei 860, 860→500 in 72 h	[222]
$\text{Gd}_{1.33}\text{Pt}_3\text{Al}_7\text{Si}$	1:1:10:5	50→1000 in 12 h, 15 h bei 1000,	[221b]
$\text{Gd}_{0.67}\text{Pt}_2\text{Al}_4\text{Si}$	0.33:1:10:5	1000→860 in 24 h, 48 h bei 860, 860→RT in 72 h	
$\text{Th}_2\text{AuAl}_2\text{Si}_3$,	1:1:10:5	50→1000 in 12 h, 15 h bei 1000,	[221a]
$\text{Th}_2\text{Au}_3\text{Al}_4\text{Si}_2$		1000→860 in 20 h, 48 h bei 860, 860→RT in 72 h	

Die weiteren Produkte sind Nadeln von GdAl_3 , plättchenförmige Siliciumkristalle und Einkristalle von GdAl_2Si_2 . Somit erfüllt die Schmelze in diesem Fall nicht völlig das in Abschnitt 3 genannte Kriterium (4) und reagiert unter Ausbildung unerwünschter Phasen.

Thoriummetall reagiert mit Gold und Silicium in geschmolzenem Aluminium zu einer Mischung der beiden quaternären Verbindungen $\text{Th}_2\text{AuAl}_2\text{Si}_3$ (etwa 40% des Reaktionsproduktes nach dem Auflösen in Natronlauge) und $\text{Th}_2\text{Au}_3\text{Al}_4\text{Si}_2$ (40%). Daneben entstehen kleine Mengen an Kristallen von Si (10%) und ThSi_2 (10%). Diese Silicide sind Teil einer homologen Reihe intermetallischer Verbindungen mit der allgemeinen Formel $\text{Th}_2(\text{Au}_x\text{Si}_{1-x})_{[}\text{AuAl}_2]_n\text{Si}_2$.^[221a]

10. Reaktionen in flüssigem Gallium

Flüssiges Gallium wurde bisher nur wenig als Synthesemedium genutzt. Durch den großen Erfolg der Aluminiumschmelze bei der Synthese neuer Materialien ist es natürlich naheliegend, auch mit dem schwereren Homologen Gallium zu arbeiten. Gallium bildet zahlreiche binäre und ternäre intermetallische Verbindungen.^[223] Die meisten Untersuchungen an diesen Systemen, speziell solchen mit 3d-Übergangsmetallen, wurden von Grin und Mitarbeitern durchgeführt. Einige ternäre Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Gallide mit Ruthenium und Osmium als Übergangsmetallkomponente und hohem Galliumgehalt, z.B. die Serien RERu_3Ga_8 oder REOsGa_4 , wurden kürzlich von Schlüter und Jeitschko präpariert.^[224] Berichte über quaternäre intermetallische Phasen wie Silicide oder Germanide sind eher rar. In Anbetracht der zahlreichen bekannten Aluminide ist man natürlich versucht, auch mit flüssigem Gallium entsprechende Untersuchungen durchzuführen. Wiederum kann man zwei unterschiedliche Reaktionsweisen beobachten: im ersten Fall ohne und im zweiten Fall mit Einbau von Gallium in die Verbindungen (reaktive Schmelze).

Interessanterweise ergeben ganz ähnliche Reaktionen, wie sie beim Aluminium zur Herstellung der Verbindungen $\text{RE}_2\text{Ni}(\text{Si}_{1-x},\text{Ni}_x)\text{Al}_4\text{Si}_6$ beschrieben wurden, keine analogen Ergebnisse. Im Falle des quaternären Systems Sm/Ni/Si/Ga erhält man eine Aufspaltung in zwei ternäre Phasen: das Silicid SmNiSi_3 ^[225] und das Gallid $\text{Sm}_2\text{NiGa}_{12}$.^[226] Letzteres hat eine interessante tetragonale Struktur mit einem faszinierenden dreidimensionalen Galliumnetzwerk. Es ist erstaunlich, wie viele ternäre $\text{RE}/\text{Ni}/\text{Ga}$ -Phasen schon seit einiger Zeit bekannt sind.^[227,228] Allein das ternäre System Sm/Ni/Ga weist eine beachtliche Zahl von Phasen auf: SmNiGa , SmNiGa_2 , $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Ga}$, SmNi_3Ga_2 , $\text{Sm}_3\text{Ni}_6\text{Ga}_2$, SmNiGa_3 , Sm_2NiGa_3 , SmNiGa_4 , $\text{Sm}_{26}\text{Ni}_{11}\text{Ga}_6$, Sm_4NiGa_7 , $\text{Sm}_{17}\text{Ni}_{58}\text{Ga}_{25}$.^[223] Keine dieser Verbindungen wurde in einer Galliumschmelze synthetisiert. Es ist daher bemerkenswert, dass trotz der großen Zahl ternärer Verbindungen in diesem System mit $\text{Sm}_2\text{NiGa}_{12}$ eine weitere Phase gefunden wurde. Eine andere Verbindung, die auf diesem Weg erhalten wurde, ist SmNi_3Ga_9 . Dieses Gallid kristallisiert mit der hexagonalen Struktur von ErNi_3Al_9 .^[215]

Als Beispiel für den Einsatz von Gallium als nichtreagierende Schmelze seien die ternären Silicide $\text{RE}_2\text{Ni}_{3+x}\text{Si}_{5-x}$ ($\text{RE}=\text{Sm}$, Gd und Tb) genannt.^[229] Dabei wurde eine Reihe von gut ausgebildeten Einkristallen erhalten, was eine präzise Bestimmung und Verfeinerung der Strukturen ermöglichte. Die Strukturen sind mit der von $\text{U}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$ verwandt. Die neuen Untersuchungen legen jedoch nahe, dass bei den früheren Untersuchungen die Zuordnung der Atompositionen in $\text{U}_2\text{Co}_3\text{Si}_5$ nicht ganz korrekt war.

Tabelle 3 fasst einige ternäre und quaternäre Verbindungen zusammen, die ausgehend von einer Galliumschmelze entdeckt wurden. Die Verbindungen $\text{RE}_4\text{FeGa}_{12-x}\text{Ge}_x$ ^[230] wurden im Verlauf von Untersuchungen entdeckt, bei denen in flüssigem Gallium die Komponenten RE , T und Ge ($\text{RE}=\text{Y}$, Ce , Sm , Gd , Tb ; $T=\text{Fe}$, Co , Ni , Cu) als Ausgangsstoffe eingesetzt wurden. Die betreffenden Systeme wurden ausgehend von verschiedenen Mischungsverhältnissen der Metalle bei unterschiedlichen Glühbedingungen untersucht. Ein Tempermodus mit kürzerer isothermer Haltezeit begünstigt die Bildung der kubischen Phasen $\text{RE}_4\text{FeGa}_{12-x}\text{Ge}_x$. Wenn im System $\text{Tb}/\text{Fe}/\text{Ga}/\text{Ge}$ z.B. eine isotherme Haltezeit von 6 Tagen bei 850°C genutzt wird, bilden sich Tb_4FeGe_8 ^[231] und $\text{Tb}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_5$ ^[232,239] neben der kubischen Phase als Nebenprodukt. Eine kürzere isotherme Haltezeit von 3 Tagen bei 850°C ergibt dagegen die kubische Phase in hoher Ausbeute. Die Situation ist ähnlich für $\text{RE}=\text{Sm}$, wo sich nach 6 Tagen isothermer Haltezeit das Hauptprodukt $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{Ge}$ neben kleineren Mengen der kubischen Phase sowie FeGa_3 und Ge bildete. Eine Halbierung der Reaktionszeit ergab eine deutlich höhere Ausbeute der kubischen Phase. Somit kann gefolgt werden, dass die kubische Phase im Wesentlichen ein kinetisches Produkt der betreffenden Reaktion ist. Des Weiteren bleibt festzuhalten, dass die Reaktionszeit ein entscheidender Parameter ist, der es erlaubt, die chemische Reaktivität und somit den Zugang zu kinetisch und thermodynamisch stabilisierten Produkten zu steuern. Einkristalle von $\text{Tb}_4\text{FeGa}_{12-x}\text{Ge}_x$ mit bis zu 2 mm Kantenlängen wurden in geschmolzenem Gallium gezüchtet (Abbildung 12). Der Einschluss von Gallium in diese Phasen zeigt, dass Gallium in diesem Fall als reaktive Schmelze angesehen werden muss. Dieses steht im Gegensatz zum System Sm/Ni/Ga/Si, wo eine galliumfreie Phase SmNiSi_3 erhalten werden konnte.

Interessanterweise wurden die zu $\text{RE}_4\text{FeGa}_{12-x}\text{Ge}_x$ isotypen Phasen nicht beobachtet, wenn Eisen gegen Co, Ni oder Cu substituiert wurde. Stattdessen bildet sich eine Vielfalt weiterer quaternärer Phasen aus flüssigem Gallium.^[232,235,236] Zusätzlich spielt die Natur des Seltenerdelementes eine wichtige Rolle bei der Phasenbildung. Mit $\text{RE}=\text{Y}$, Ce und Gd bilden sich in den Systemen $\text{RE}/\text{Fe}/\text{Ga}/\text{Ge}$ z.B. die Phasen $\text{RE}_3\text{Ga}_6\text{Ge}$.

Kürzlich durchgeföhrte Studien zur Reaktivität und Phasenbildung in den Systemen $\text{RE}/\text{T}/\text{Ga}/\text{Ge}$ mit $T=\text{Ni}$ und Co in flüssigem Gallium zeigten in Abhängigkeit vom Verhältnis RE/T unterschiedliche Ergebnisse. Mit einem Verhältnis $\text{RE}/\text{T} < 1$ ergeben die Reaktionen die hexagonalen Verbindungen $\text{RE}_{0.67}\text{T}_2\text{Ga}_{5-x}\text{Tt}_x$ und $\text{RE}_{0.67}\text{T}_2\text{Ga}_{6-x}\text{Tt}_x$ ^[235] ($\text{Tt}=\text{Si}$ oder Ge), die sich leicht in einem weiten Bereich von Synthesebedingungen (Zeit und Temperatur) bilden. Für Verhältnisse

Tabelle 3: Beispiele für ternäre und quaternäre Verbindungen aus Galliumschmelzen.

Verbindung	Zusammensetzung (Atomverhältnis)	typische Präparationsbedingungen [°C]	Lit.
ternäre Verbindungen			
RE_2NiSi_3 ($RE = Y, Sm$)	$RE/Ni/Ga/Si 1:1:15:3$	50→1000 in 4 h, 1000→850 in 5 h, 4 d bei 850, 850→150 in 4 d	[225]
Sm_2NiGa_{12}	$Sm/Ni/Ga 2:1:18$	50→900 in 12 h, 4 d bei 900, 900→150 in 72 h	[226]
$Sm_2NiGa_{12-x}Si_x$	$Sm/Ni/Ga/Si 2:1:10:4$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 10 d bei 1000, 1000→150 in 6 d	[226]
$RE_2Ni_{3+x}Si_{5-x}$ ($RE = Sm, Gd, Tb$)	$RE/Ni/Ga/Si 1:2:30:2$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 1000→600 in 16 h, 600→50 in 5 h	[229]
$RE_4FeGa_{12-x}Ge_x$ ($RE = Y, Ce, Sm, Gd, Tb$)	$RE/Fe/Ga/Ge 4:1:30:3$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 3 d bei 850, 850→200 in 10 h	[230]
Tb_4FeGe_8	$Tb/Fe/Ga/Ge 4:1:30:4$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 6 d bei 850, 850→200 in 3 d	[231]
$RE_2Ga_2Ge_5$ ($RE = La, Sm, Tb$)	Nebenprodukte bei der Reaktion $RE/Fe/Ga/Ge 4:1:30:6$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 6 d bei 850, 850→200 in 3 d	[232]
RE_3Ga_9Ge ($RE = Y, Ce, Gd$)	$RE/Ga/Ge 1:15:1$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 6 d bei 850, 850→200 in 3 d	[233]
$Yb_3Ga_4Ge_6$	$Yb/Ga/Ge 1:10:2$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 3 d bei 850, 850→200 in 36 h	[234]
$Yb_2Ga_4Ge_6$	$Yb/Ga/Ge 1:10:3$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 3 d bei 750, 750→200 in 36 h	[234]
quaternäre Verbindungen			
$RE_{0.67}T_2Ga_{5-x}Tt_x$ ($RE = Y, Sm, Gd-Tm; T = Ni, Co; Tt = Si, Ge$)	$RE/T/Ga/Tt 1:2:30:2$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 3 d bei 850, 850→200 in 36 h	[235]
$RE_{0.67}T_2Ga_{6-x}Tt_x$ ($RE = Y, Sm, Gd-Dy; T = Ni, Co; Tt = Si, Ge$)	$RE/T/Ga/Tt 1:2:30:2$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 3 d bei 850, 850→200 in 36 h	[235]
$RETGa_3Ge$ ($RE = Y, Sm, Gd, Tb, Er, Tm; T = Ni, Co$)	$RE/T/Ga/Ge 1:1:15:1$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 36 h bei 850, 850→250 in 18 h	[236]
$RE_2TGa_9Ge_2$ ($RE = Y, Sm, Gd, Tb, Er, Tm; T = Ni, Co$)	$RE/T/Ga/Ge 2:1:30:3$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 6 d bei 850, 850→250 in 75 h	[232]
$RE_3Ni_3Ga_8Ge_3$ ($RE = Sm, Gd$)	$RE/T/Ga/Ge 1:1:15:1$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 36 h bei 850, 850→250 in 18 h	[236]
$RE_4Ni_3Ga_6Ge_4$ ($RE = Y, Tb$)	$RE/T/Ga/Ge 1:1:15:1$	50→1000 in 15 h, 5 h bei 1000, 6 d bei 850, 850→250 in 75 h	[232]
$Tb_{1.8}Si_8C_2(B_{12})_3$	$Tb/B/Ni/Si 1:6:1:1 + 10facher Überschuss Ga$	50→1000 in 12 h, 96 h bei 1000, 1000→500 in 60 h	[237]
$\beta\text{-SiB}_3$	$B/Si/Cu/Ga 4:1:1:20$	50→1000 in 12 h, 96 h bei 1000	[238a]

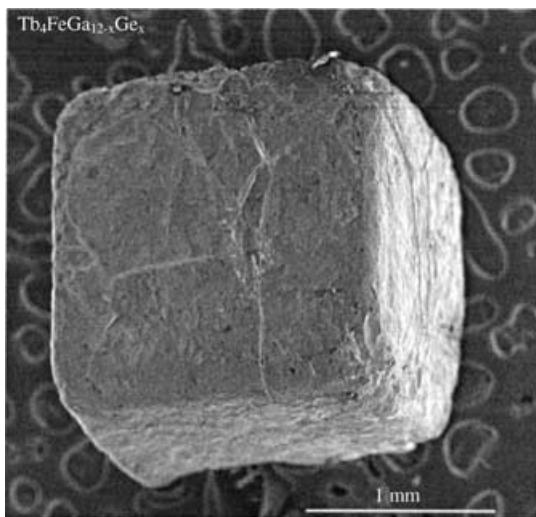


Abbildung 12. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines typischen Kristalls von $Tb_4FeGa_{12-x}Ge_x$, der in flüssigem Gallium gezüchtet wurde. Die Rauheit der Oberfläche resultiert aus dem Ätzprozess während der Isolierung der Probe.

$RE/T \geq 1$ hängen die Ergebnisse jedoch sehr stark von der Natur des Seltenerdelements und von den Reaktionsbedingungen ab. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden die Verbindungen $RETGa_3Ge$, $RE_2TGa_9Ge_2$ ($RE = Y, Sm, Tb, Gd, Er, Tm; T = Ni, Co$), $RE_3Ni_3Ga_8Ge_3$ ($RE = Sm, Gd$) und $RE_4Ni_3Ga_6Ge_4$ ^[232] erhalten.

Es gibt einen interessanten Gegensatz im Verhalten des Nickels im Vergleich zu Cobalt. Mit $T = Ni$ ergeben die Reaktionen mit einer Reihe von Seltenerdelementen unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen die Verbindungen $YNiGa_3Ge$, $Ce_2NiGa_9Ge_2$, $Gd_3Ni_3Ga_8Ge_3$ und $TbNiGa_3Ge$. Für Samarium ist die Sachlage noch komplizierter; es bilden sich nämlich die Phasen $Sm_2NiGa_9Ge_2$, $SmNiGa_3Ge$ und $Sm_3Ni_3Ga_8Ge_3$. Des Weiteren ergaben längere Reaktionszeiten (3–6 Tage) mit Y und Tb die Produkte $Y_4Ni_3Ga_6Ge_4$ und $Tb_4Ni_3Ga_6Ge_4$, während bei kürzeren Reaktionszeiten $YNiGa_3Ge$ und $TbNiGa_3Ge$ entstehen. Interessanterweise bilden sich mit $T = Co$ die folgenden Verbindungen in quantitativer Ausbeute: $YCoGa_3Ge$, $Ce_2CoGa_9Ge_2$, $SmCoGa_3Ge$, $GdCoGa_3Ge$ und $ErCoGa_5$. Diese Phasen haben vermutlich alle annähernd gleiche Bildungsenergien, da sie sehr ähnliche strukturelle Baugruppen aufweisen.

Galliumschmelzen sind sehr gut geeignet für die Präparation von Silicium-Bor-Verbindungen, vermutlich weil sowohl Silicium als auch Bor in Gallium gut löslich sind, aber keine binären Verbindungen bilden.^[240] Zum Beispiel wurde der Einsatz von Galliumschmelzen auf die Systeme $RE/T/B/Si$ (Borosilicide) ausgeweitet, um die leichteren Analogen zu den $RE/T/Al/Si$ -Verbindungen zu erhalten. Es konnte gezeigt werden, dass flüssiges Gallium ein ausgezeichnetes Medium für die Synthese komplexer quaternärer Siliciumboride wie $Tb_{1.8}Si_8C_2(B_{12})_3$ ist, die nicht über Hochtemperaturtechniken wie Lichtbogenschmelzen zugänglich sind.^[237] Borhaltige Festkörper sind seit kurzem wieder von

hohem wissenschaftlichem Interesse wegen der Entdeckung der supraleitenden quaternären Borcarbide^[241] und der strukturell überaus einfachen und lange bekannten binären Verbindung MgB₂, die erst kürzlich als nichtoxidischer Hochtemperatursupraleiter erkannt worden ist.^[242]

Ein sehr schönes Ergebnis, das eindrucksvoll die Möglichkeiten des flüssigen Galliums zur Stabilisierung von Phasen aufzeigt, die auf konventionellem Weg nicht zugänglich sind, ist die Synthese des binären Borids β-SiB₃.^[238a] Dies war eine überraschende Entdeckung, da eine Phase mit rhomboedrischer Struktur und ähnlicher Zusammensetzung, Si_{1-x}B_{3+x} (α-SiB₃),^[238b] schon seit Jahrzehnten bekannt ist.^[243] β-SiB₃ kristallisiert hingegen mit einem neuen Strukturtyp mit sehr unterschiedlichen strukturellen Baugruppen und physikalischen Eigenschaften. Es ist auffallend, dass die Synthese von β-SiB₃ eine Metallschmelze erfordert, um die Bildung von α-SiB₃ zu unterbinden.

11. Die Indiumflux

Wegen seiner niedrigen Schmelztemperatur von 157°C ist Indium ein ideales Metall für reaktive Schmelzen. Es wurde vielfach für die Synthese und Kristallzucht indiumreicher binärer und ternärer Indide eingesetzt. In vielen Fällen begünstigt die Zugabe geringfügiger Indiummengen das Kristallwachstum. Interessante Beispiele sind binäre intermetallische Verbindungen wie TIn₃ ($T=$ Co, Ru, Rh, Ir),^[244,245] Ti₂In₅,^[246] Hf₂In₅^[247] oder IrIn₂.^[248] In diesen Fällen lassen sich zwei unterschiedliche Strategien verfolgen: Reine, polykristalline Proben zur Untersuchung physikalischer Eigenschaften können mit der idealen Ausgangszusammensetzung synthetisiert werden, wohingegen hochwertige Einkristalle für Strukturverfeinerungen unter Fluxbedingungen mit einem Indiumüberschuss erzeugt werden.

Bisher wurden Indiumschmelzen noch nicht in dem breiten Umfang wie Aluminium- oder Galliumschmelzen eingesetzt. Die Reaktionen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: solche, bei denen Indium in die Produkte eingebaut wird, und solche, bei denen Indium lediglich als Lösungsmittel dient. Der niedrige Schmelzpunkt ermöglicht Reaktionen bei tiefen Temperaturen unter milden Bedingungen und erleichtert die Abtrennung des Indiums nach der Reaktion. Nachfolgend werden einige Beispiele für gut kristallisierte Phasen aus flüssigem Indium vorgestellt.

11.1. Indium als reaktive Schmelze

Neben den binären Übergangsmetallindiumverbindungen wurde eine Vielzahl ternärer Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Indide in flüssigem Indium synthetisiert. Viele Vertreter der Verbindungen CeTIn₅ mit HoCoGa₅- und Ce₂TIn₈ mit Ho₂CoGa₈-Struktur wurden in Form großer Einkristalle für Eigenschaftsmessungen präpariert.^[249–252] Experimentelle Details zur Synthesemethode findet man in Lit. [23, 24]. In einem typischen Experiment werden Cer, das Übergangsmetall und Indium im atomaren Verhältnis 1:1:20 gemischt und in einen Korundtiegel platziert, der zum Schutz vor Oxidation

in eine Quarzglasampulle eingeschweißt wird. Die Probe wird dann innerhalb weniger Stunden auf 1100°C erhitzt, 2 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend langsam mit 10°C h⁻¹ auf 700°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird der Überschuss des Indiums in einer Zentrifuge abgetrennt, wonach gut ausgebildete Einkristalle mit Volumina bis zu 1 cm³ verbleiben. Diese Schmelz-Zentrifugen-Methode wurde unter anderem von Boström^[43, 44] zur Kristallzucht von Mangangalliden und von Nylén et al.^[45] zur Züchtung von Palladiumstanniden eingesetzt.

Eine Reihe weiterer Seltenerdindide wurde mit einem Überschuss an Indium synthetisiert. Für die Präparation von CeNiIn₂-Kristallen kann ein lichtbogengeschmolzener CeNiIn₂-Regulus mit einem Überschuss von 10 Gew.-% Indium in einem ZrO₂-Tiegel umkristallisiert werden.^[253] Die Probe wird zunächst auf 1200°C erhitzt, etwa 6 h bei dieser Temperatur gehalten, dann mit 5°C h⁻¹ auf 600°C abgekühlt und schließlich an Luft abgeschreckt. Ähnliche Temperaturprofile wurden bei den Synthesen von Tb₆Pt₁₂In₂₃ und Dy₂Pt₇In₁₆ angewendet,^[254] jedoch ging man in diesen Fällen von Vorstufen-Legierungen der Zusammensetzungen TbPtIn₄ und DyPt₃In₆ in flüssigem Indium aus. Ausgewählte Einkristalle von CeNiIn₂, Tb₆Pt₁₂In₂₃ und Dy₂Pt₇In₁₆ sind in Abbildung 13 gezeigt.

Wenn nur ein kleiner Überschuss an Indium verwendet wird, kann die Zentrifugenmethode zur Abtrennung der Schmelze nicht eingesetzt werden. In diesen Fällen ist es günstiger, das Indium aufzulösen. Hier besteht ein signifikanter Unterschied zu den binären und ternären Stanniden, denn anders als die meisten Stannide, die in 2N Salzsäure stabil sind, zersetzen sich viele der Indide bereits unter diesen Bedingungen. Dies lässt sich umgehen, indem man die Indiummatrix in verdünnter Essigsäure löst. Die in Abbildung 13 gezeigten Kristalle wurden auf diesem Wege gereinigt. In den meisten Fällen haben die Kristalle nach dem Wachstum in der Schmelze noch einen dünnen Oberflächenfilm aus Indium, der aber ebenfalls sehr leicht mit verdünnter Essigsäure abgelöst werden kann.

Die Ytterbiumindide YbTIn₅ ($T=$ Co, Rh, Ir) wurden in einer Indiumschmelze mit der Ausgangszusammensetzung Yb/T/In = 1:1:7 präpariert.^[255, 256] In diesem Fall wurde Tantal als Tiegelmaterial verwendet. Die Proben wurden zunächst auf 1050°C aufgeheizt, 6 h bei dieser Temperatur gehalten, dann mit 5°C h⁻¹ auf 400°C abgekühlt und anschließend auf Raumtemperatur abgeschreckt. Eine etwas andere Prozedur wurde für YbPtIn₄ eingesetzt.^[255] Ein lichtbogengeschmolzener Regulus der ungefähren Zusammensetzung YbPtIn₂ wurde mit Indium im atomaren Verhältnis 1:2 gemischt und in einen Molybdäntiegel gegeben. Im ersten Schritt wurde zügig auf 1100°C aufgeheizt, 6 h bei dieser Temperatur gehalten und schließlich mit 5°C h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die vier Ytterbiumverbindungen wurden in Form gut ausgebildeter Einkristalle mit Kantenlängen bis zu 200 μm erhalten. Interessanterweise wurden auch die Verbindungen der schweren Seltenerdelemente RE₂Cu₂In ($RE=Gd-Lu$ mit Ausnahme von Yb) aus einer Indiumflux synthetisiert, obwohl diese Verbindungen nur einen relativ geringen Indiumgehalt haben.^[257]

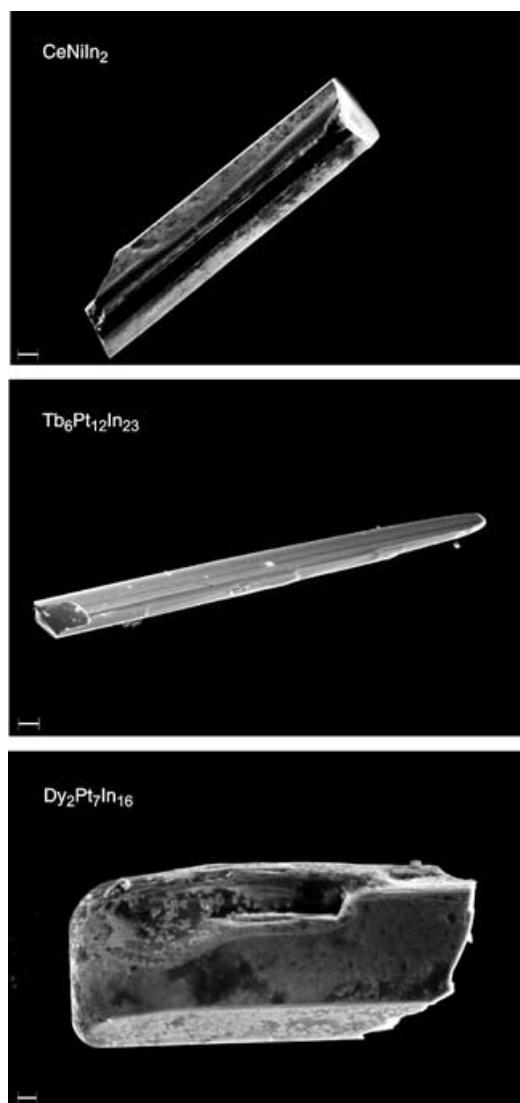


Abbildung 13. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Einkristallen der Verbindungen CeNiIn_2 (Maßstab 10 μm), $\text{Tb}_6\text{Pt}_{12}\text{In}_{23}$ (10 μm) und $\text{Dy}_2\text{Pt}_7\text{In}_{16}$ (3 μm).

11.2. Indium als nichtreaktive Schmelze

Ganz ähnlich wie geschmolzenes Aluminium und Gallium ist auch Indium in der Lage, Si, Ge, Seltenerd- und Übergangsmetalle zu lösen, was zu sehr reaktiven Formen dieser Elemente führt. Zudem bildet Indium mit Silicium und Germanium keine binären Verbindungen.^[258] So führen die Reaktionen von Cr, W, V und diversen Seltenerdmetallen mit Silicium in einer Indiumschmelze bei 800–900 °C zu gut ausgebildeten Kristallen der entsprechenden Disilicide CrSi_2 , WSi_2 , VSi_2 und RESi_2 .^[259] Dabei wird keine Aufnahme von Indium in die Verbindungen beobachtet. Auch Einkristalle der ternären Verbindung CeCu_2Si_2 wurden in einer Indiumschmelze gezüchtet. Hier belegten Elementaranalysen jedoch eine kleine Menge von Indium in der Verbindung.^[260]

Wenn ein Übergangsmetall wie Nickel mit Seltenerdelementen und Germanium in flüssigem Indium zur Reaktion

gebracht wird, bilden sich die Germanide $\beta\text{-}R\text{ENiGe}_2$ ($R\text{E} = \text{Dy, Er, Yb, Lu}$), die mit der YIrGe_2 -Struktur kristallisieren.^[261] Dies ist faszinierend, da Verbindungen mit derselben Zusammensetzung ($\alpha\text{-}R\text{ENiGe}_2$) schon seit einiger Zeit bekannt sind, aber mit der CeNiSi_2 -Struktur kristallisieren. In der Tat gibt es viele Germanide $R\text{ETGe}_2$ ($R\text{E} = \text{Y, Tb-Lu}$ und $T = \text{Pd, Pt, Ir}$) mit YIrGe_2 -Struktur, aber Phasen mit den 3d-Übergangsmetallen wurden erst mithilfe der Indiumschmelze erhalten.

Es ist bemerkenswert, dass sich die $\beta\text{-}R\text{ENiGe}_2$ -Germanide ausschließlich in flüssigem Indium bilden. Die Ausbeuten bei diesen Reaktionen liegen im Bereich von 60 bis 70% (bezogen auf das Seltenerdmetall) bei einer Reinheit von etwa 70%. Als Verunreinigungen konnten die α -Phase und umkristallisiertes Germanium identifiziert werden. Mit anderen Methoden wie Lichtbogenschmelzen oder induktivem Heizen erhält man ausschließlich die α -Form dieser Germanide. Des Weiteren spielt die Reaktionszeit eine entscheidende Rolle. Wenn diese von 48 auf 96 h erhöht wird, entsteht die α -Phase als Hauptanteil mit etwa 65%. Ähnlich erhält man durch Erhöhen der Reaktionstemperatur von 850 auf 1000 °C die α -Form, etwa in Anteilen von 50–60%. Zwei weitere Experimente wurden durchgeführt, bei denen die Elemente (Dy oder Er, Ni, Ge und In) im atomaren Verhältnis 1:1:2:10 gemischt und dann 3 min im Lichtbogen geschmolzen oder 1 h im Induktionsofen geglüht wurden. Beide Methoden, die viel höhere Temperaturen als die Metallschmelze nutzen, ergaben trotz des Überschusses an Indium die reine α -Form. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Kombination von relativ tiefer Temperatur mit einem Überschuss von Indium benötigt wird, um die α -Form zu erhalten. Das legt nahe, dass die β -Phase die thermodynamisch stabilere Form und die α -Form kinetisch stabilisiert ist.

12. Lithium- und Natriumschmelzen

Unter den Alkalimetallen hat Lithium den höchsten Schmelz- (180.5 °C) und Siedepunkt (1374 °C).^[258] Die große Differenz zwischen diesen beiden Temperaturen ist eine gute Voraussetzung für die Verwendung von Li als Metallschmelze. Jung und Diessenbacher^[262] berichteten über die Züchtung von Einkristallen des Borids $\text{Sr}_2\text{Ru}_7\text{B}_8$ aus einer Lithiumschmelze mit der Ausgangszusammensetzung $\text{Li/Sr/Ru/B} = 50:2.3:7:8$. Ein verschweißter Tantaltiegel wurde als Reaktionsgefäß verwendet, und es wurde 4 Tage bei 1100 °C getempert.

Die gleiche Technik wurde später für die Kristallzucht unterschiedlicher Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Carbide eingesetzt.^[263] Die Lithiumschmelze ist vor allem sehr gut zur Präparation von Carbiden mit Ytterbium geeignet. Durch den niedrigen Siedepunkt von Ytterbium (1193 °C) würde eine Synthese im Lichtbogenofen zu starken Abdampflusten führen. Zur Synthese von YbAl_3C_3 ^[264] wurden die Elemente im atomaren Verhältnis $\text{Yb/Al/C/Li} = 1:3:3:30$ gemischt, in eine Eisenampulle (Volumen ca. 4 cm³) eingeschweißt, einen Tag bei 800 °C getempert und schließlich mit 7 °C h⁻¹ auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lithium wurde mit Ethanol in einem Ultraschallbad gelöst, wobei kleine

hexagonale Plättchen verblieben. Das einphasige Produkt war für die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften geeignet.

Eisen oder Nickel müssen als Behältermaterialien verwendet werden, da geschmolzenes Lithium Quarzglasampullen äußerst schnell angreifen würde. Man benutzt Metallrohre mit Außendurchmessern von etwa 10 mm, einer Wanddicke von etwa 1 mm und einer Länge von 100 mm. Diese Rohre werden mit zylindrischen Bolzen von 5 mm Länge im Lichtbogenofen zugeschweißt.^[265] Für kurze Reaktionszeiten (1–3 Tage) und bei moderaten Temperaturen (< 500 °C) können die Metallampullen direkt im Muffelofen geglüht werden. Bei höheren Glühtemperaturen werden die Eisen- oder Nickelampullen zum Schutz vor Oxidation in Quarzglas eingeschweißt.

Mit dieser Präparationstechnik wurden die Carbide $\text{Yb}_2\text{Cr}_2\text{C}_3$,^[266] $\text{Yb}_4\text{Ni}_2\text{C}_5$,^[267] YbCoC ^[268] und $\text{Gd}_{10.34}\text{Mn}_{12.66}\text{C}_{18}$ ^[269] synthetisiert. An dieser Stelle muss unbedingt erwähnt werden, dass eine parallele Synthese ohne Lithium notwendig ist, um ausschließen zu können, dass Lithium in die Struktur eingebaut wird oder gar die betreffende Struktur stabilisiert. In allen Fällen wurden die oben genannten Carbide unabhängig durch Lichtbogenschmelzen synthetisiert, wobei aber im Gegensatz zur Metallschmelze nie phasenreine Proben erhalten wurden.

Die Wahl des Ampullenmaterials ist sehr wichtig. Nickel, Eisen und Edelstahl sind zwar im Unterschied zu Niob und Tantal recht preiswert, speziell die Eisenampullen können jedoch kleine Mengen Kohlenstoff enthalten, das vom flüssigen Lithium aus der Ampullenwandung herausgelöst werden kann. Die Umkristallisation von Praseodym-Nickel-Arseniden in einer Lithiumschmelze in Stahlampullen^[270] ergab erstklassige Einkristalle von PrNiC_2 .^[271]

Neben Lithium wurde auch das höhere Homologe Natrium zur Synthese von Einkristallen oder feinen Pulvern der industriell wichtigen Nitride BN, AlN und GaN eingesetzt. Ein ernsthaftes Problem tritt bei der Synthese von Aluminiumnitridpulver auf, denn bedingt durch die hohe Bildungswärme sintern die AlN-Teilchen schon während der Reaktion und bilden Agglomerate. Diese präparative Schwierigkeit kann mit einer Natriumschmelze überwunden werden.^[272] Hierzu wird pulverisiertes Aluminium mit dem Azid NaN_3 in einer verschweißten Edelstahlampulle umgesetzt. Die thermische Zersetzung von NaN_3 liefert bei 300 °C reines N_2 und Na. Die Reaktionsmischung wird 12 h bei 600 °C und 24 h bei 700 °C getempert. Der Ofen wird anschließend ausgestellt und die Ampulle im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Natriummetall, welches das feine AlN-Pulver enthält, wird zunächst mit Isopropylalkohol und dann mit Ethanol zur Reaktion gebracht. Das Produkt wird dann weiter mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und durch Zentrifugieren gesammelt. Im letzten Schritt wird das Produkt 10–20 h mit destilliertem Wasser behandelt, um letzte Reste von freiem Natrium zu lösen.

Diese Natriumflux-Azid-Methode wurde auch zur Synthese von *h*-BN- und GaN-Kristallen eingesetzt.^[273] Hier wird bei der endgültigen Reaktionstemperatur von 800 °C ein Stickstoffdruck von etwa 100 atm über die Zersetzung des Azids eingestellt. Speziell für GaN wurden der Einfluss des

N_2 -Drucks und verschiedene Na-Ga-Schmelzen als Ausgangsflux im Detail untersucht.^[274–276]

Neben den Nitriden der Elemente der dritten Hauptgruppe wurden auch komplexe Erdalkalimetall-Übergangsmetall-Nitride und -Nitrid-Oxide mit bemerkenswerten Kristallstrukturen beobachtet. Unter Verwendung von Natriumschmelzen wurden die neuen Nitride Ba_2GeGaN und $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})_3\text{Ge}_2\text{N}_2$,^[277] $\text{Sr}_3\text{Ge}_2\text{N}_2$ und Sr_2GeN_2 ,^[278] $\text{Ba}_3\text{Ge}_2\text{N}_2$,^[279] und $\text{Ba}_5\text{Si}_2\text{N}_6$,^[280] gewonnen. Weitere Beispiele sind $\text{Ba}_5\text{ZnN}_2\text{O}$,^[281] $\text{Sr}_{39}\text{Co}_{12}\text{N}_{31}$,^[282] Sr_2NiN_2 ,^[283] oder $\text{Ba}_{14}\text{Cu}_2\text{In}_4\text{N}_7$.^[284] Bei den Synthesen von $\text{Ba}_3\text{ZnN}_2\text{O}$ und $\text{Sr}_{39}\text{Co}_{12}\text{N}_{31}$ wurden Niobampullen als Tiegelmaterial eingesetzt. $\text{Ba}_{14}\text{Cu}_2\text{In}_4\text{N}_7$ wurde in einem BN-Tiegel präpariert, der in eine Stahlampulle eingeschweißt wurde, wohingegen Sr_2NiN_2 in einem Behälter aus reinem Nickel hergestellt wurde. Bei allen Nitriden, wurden die Reaktionsprodukte in einer speziellen Glasapparatur mit flüssigem Ammoniak aus den Tiegeln oder den Ampullen herausgewaschen.^[285] Der Stickstoffdruck in den Ampullen wurde immer über die thermische Zersetzung von Natriumazid erzeugt.

Flüssiges Natrium ist eine sehr geeignete Flux für die Züchtung von Einkristallen von Subnitriden und Suboxiden der Erdalkalimetalle. Als Beispiele seien hier genannt die Subnitride der Serie $\text{Na}_x\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6$ ($x = 8, 14, 17, 21, 22$) mit dem Cluster $[\text{Ba}_{14}\text{CaN}_6]$, das binäre Subnitrid Ba_3N , das ternäre Suboxid NaBa_2O und das ternäre Subnitrid NaBa_3N .^[286–288] Der Überschuss an Natrium kann abdestilliert oder mit einer speziellen Presse vom Produkt getrennt werden.^[289]

13. Diverse Metallschmelzen und Materialien

Über viele andere Schmelzen wurde in der Literatur berichtet. Diese wurden zur Präparation neuer Verbindungen oder, ausgehend von polykristallinen Materialien, zur Kristallzucht eingesetzt. Es ist unmöglich, in diesem Aufsatz auf all diese Arbeiten einzugehen, einige der interessantesten Ergebnisse werden aber im Folgenden vorgestellt.

13.1. Kupfer- und Cobaltschmelzen

Kupfer wurde gelegentlich zur Züchtung von Boridkristallen eingesetzt. Johnson beschrieb 1973 im Detail die Synthese gut ausgebildeter oktaedrischer Kristalle von MnSi , die durch Reaktion von Mn und Si in einer Kupferflux erhalten wurden. Eine Mischung von Mn, Si und einem Überschuss Cu wird in 12 h auf 1200 °C aufgeheizt und dann mit 10°Ch^{-1} auf 500 °C abgekühlt. Die kupferreiche Cu-Mn-Si-Matrix wird mit 8N HNO_3 behandelt, wobei oktaedrische Kristalle von MnSi zurückbleiben.^[290] Auch über die Synthese der lange bekannten Verbindung Mn_5Si_3 in flüssigem Kupfer wurde berichtet, aber interessanterweise bildet sich $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ ^[151] nicht unter diesen Bedingungen.

Kristalle von Cr_3Si und Cr_5Si_3 wurden in einer Kupferschmelze ausgehend von Cr- und Si-Pulver unter Argonatmosphäre präpariert. Die Reaktionsbedingungen wurden im Detail untersucht, um diese Kristalle als einphasige Materia-

lien und in genügender Größe zu bekommen.^[291] Kristalle von NbB, Nb₅B₆, Nb₃B₄, Nb₂B₃ (einer neuen Phase) und NbB₂ wurden unter ähnlichen Bedingungen, ausgehend von Nb und B, unter Argon hergestellt.^[292] Kristalle von W₂B, δ-WB und WB₂ wurden in der Kupferflux aus Wolframpulver und kristallinem Bor ebenfalls unter Argon gezüchtet.^[293]

Ternäre Boride wurden unter ähnlichen Bedingungen hergestellt. Erste Berichte betrafen die Kristallzucht der Verbindungen RERh₄B₄ (RE = Y, Sm, Gd-Tm und Lu).^[294] Später wurden diese Ergebnisse von japanischen Forschern bestätigt und durch zwei Reihen von Boriden mit den Zusammensetzungen RERh₃B₂ (RE = Gd, Dy, Er-Lu) und RERh₃B (RE = Sm, Gd, Er, Tm) sowie die beiden Boridcarbide RERh₂B₂C mit RE = Er und Gd erweitert.^[295a] Die schichtartig aufgebaute Verbindung PrRh_{4,8}B₂ wurde in Form hexagonaler Plättchen aus der Kupferschmelze erhalten. Laut Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Elektronenstrahl-Mikroanalysen befinden sich einige Monolagen Kupfer zwischen den Kristallen von PrRh_{4,8}B₂.^[295b,c] In ähnlicher Weise erhielt man bei der Untersuchung der Systeme RE-Rh-B und RE-Rh-B-C durch langsames Abkühlen von Kupferschmelzen Kristalle der ternären Boride der oben genannten Serien RERh₄B₄, RERh₃B₂ und RERh₃B. Kristalle von ErRh₃B₂ wachsen als hexagonale Teilchen, Kristalle von ErRh₄B₄ als rechteckige Objekte mit tetragonaler Struktur, und Kristalle der kubischen Verbindung ErRh₃B wurden als Würfel isoliert. Einkristalle der neuen tetragonalen Verbindungen RERh₂B₂C wurden in Form dünner Plättchen erhalten.^[295] Diese Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, welche Möglichkeiten sich mit der Synthese in geschmolzenem Kupfer ergeben.

Das ternäre äquiatomare Borid MoCoB wurde aus einer Cobaltschmelze, ausgehend von einer Zusammensetzung mit dem atomaren Verhältnis Mo/Co/B = 7:70:21 präpariert.^[296] Der Überschuss an Cobalt wurde in konzentrierter Salzsäure aufgelöst. Das ternäre Borid ist unter diesen Bedingungen stabil.

13.2. Quasikristalle

Flux-Techniken wurden sehr erfolgreich von Canfield et al. zur Präparation mehrerer Familien von Quasikristallen und ähnlichen Approximantenphasen eingesetzt. Große einkörnige Proben (bis zu 1 cm³) der ikosaedrischen Phasen in den Dreistoffsystmen RE-Mg-Zn (RE = Y, Gd-Er) und Al-Pd-Mn sowie dekagonale Quasikristalle aus dem System Al-Ni-Co und ähnlichen Dreistoffsystmen können aus Schmelzen der entsprechenden drei Stoffe gezüchtet werden. Die Quasikristalle der Systeme RE-Mg-Zn mit einer Zusammensetzung von etwa RE₀Mg₃₄Zn₅₇ wurden aus einer Flux mit hohem Gehalt an Magnesium und Zink durch langsames Abkühlen von 700 auf 480°C erhalten (Abbildung 14). Dies waren die ersten seltenerdmetallhaltigen Quasikristalle, bei denen die lokalen magnetischen Momente in einer quasiperiodischen Umgebung untersucht werden konnten.

Proben der Approximantenphasen der Systeme Al-Pd-Mn und Al-Ga-Pd-Mn wurden durch langsames Abkühlen ternärer oder quaternärer Schmelzen erhalten, deren Zusam-

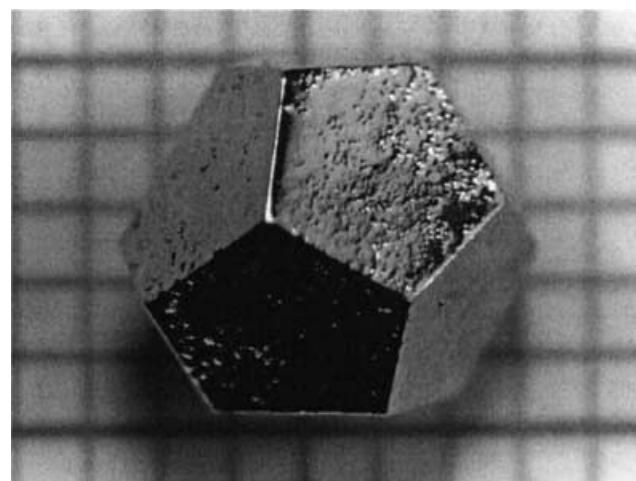


Abbildung 14. Ein gut ausgebildeter Quasikristall von Ho-Mg-Zn mit dodekaedrischer Morphologie (mm-Raster), gezüchtet aus einer Flux mit hohem Gehalt an Magnesium und Zink.^[297]

mensetzung die Fläche der primären Kristallisation der gewünschten Phase im ternären Gleichgewichtsphasendiagramm schneidet. Die Metallschmelzen führen zu weitgehend spannungsfreien Quasikristallen, welche den pentagonalen Habitus deutlich zeigen.^[297]

13.3. Zinkschmelzen

Zink ist ein Metall mit einem verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt (420°C). Wie bei der Präparation der Stannide in den Abschnitten 5 und 7 beschrieben, treten auch in den Systemen der Übergangsmetalle mit Zink zahlreiche peritaktische Reaktionen in den zinkreichen Regionen auf.^[40] Mit solchen Reaktionen muss prinzipiell immer gerechnet werden, wenn Eisen oder Stahl durch Zinküberzüge vor Korrosion geschützt wird. Das Phasendiagramm Fe-Zn wurde aus diesem Grunde vielfach genau untersucht.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe neuer binärer und ternärer zinkreicher Verbindungen anderer Übergangsmetalle gefunden, wobei mit sehr zinkreichen Ansätzen gearbeitet wurde. Die binären Verbindungen Ti₃Zn₂₂ und TiZn₁₆^[298] wurden ausgehend von Proben der Zusammensetzungen Ti/Zn 5:95 bzw. 3:97 hergestellt. Die 5:95-Probe (Quarzglasam-pulle als Tiegelmaterial) wurde zunächst 2 Tage bei 850°C getempert, dann mit 5°C h⁻¹ auf 500°C abgekühlt und schließlich an Luft abgeschreckt. Die letzte Glühtemperatur für die 3:97-Probe war 455°C. Große Einkristalle mit Kantenlängen bis zu 4 mm wurden nach dem Lösen der Matrix in Salzsäure erhalten. Mit ähnlichen Synthesebedingungen wurden gut ausgebildete Kristalle der Verbindungen Zr₅Zn₃₉ und ZrZn₂₂ präpariert.^[299] Als Nebenprodukt trat bei diesen Reaktionen die Verbindung Zr₆Zn₂₃Si^[300] mit „gefüllter“ Th₆Mn₂₃-Struktur auf, wobei der Siliciumgehalt aus dem Quarzglas kam. Später wurde die Verbindung auch in Korundtiegeln hergestellt und das Silicium absichtlich zugesetzt. Beim langsamen Abkühlen von Schmelzen mit

sehr hohen Zinkgehalten (98 und 99% Zn) wurden die Verbindungen NbZn_3 , NbZn_{16} und $\text{MoZn}_{20.44}$ ^[301] in gut kristallisierter Form erhalten. Auch die neuen Rhodiumverbindungen RhZn , $\text{Rh}_2\text{Zn}_{11}$ und RhZn_{13} (Abbildung 15) waren mit dieser Synthesemethode zugänglich.^[302]

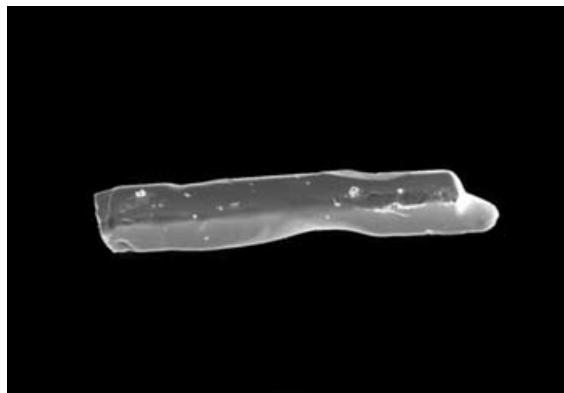


Abbildung 15. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Einkristalls von RhZn_{13} (ca. 0.2 mm Länge).

Analog zu den in Abschnitt 9 genannten ternären Aluminiden können auch ternäre Übergangsmetall-Zink-Verbindungen und ternäre Seltenerdmetall-Übergangsmetall-Zink-Verbindungen aus Zinkschmelzen präpariert werden. Neuere Ergebnisse betreffen die Verbindungen $RET_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ni}$),^[303] $TT'_2\text{Zn}_{20}$ ($T = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}; T' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ni}$)^[304] oder $RE_2T_3\text{Zn}_{14}$ ($T = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) mit geordneter $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Struktur.^[305] Als Beispiel ist in Abbildung 16 ein Kristall von $\text{HfRu}_2\text{Zn}_{20}$ gezeigt. Wenn man

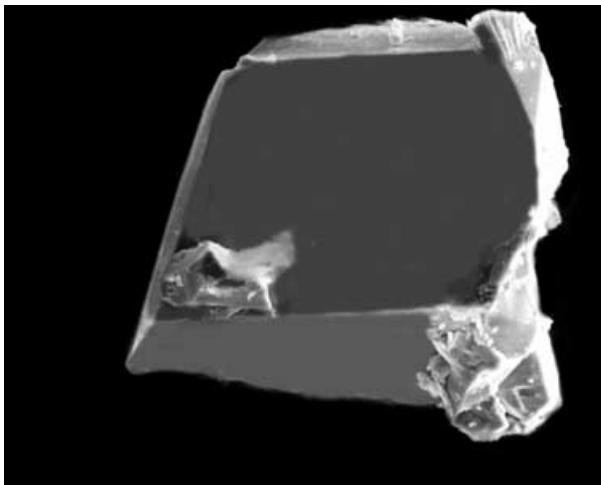


Abbildung 16. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines $\text{HfRu}_2\text{Zn}_{20}$ -Einkristalls (ca. 0.12 mm Länge).

Reaktionen mit flüssigem Zink ausführt, muss man unbedingt den hohen Dampfdruck von Zink bei höheren Temperaturen berücksichtigen!

13.4. Gemischte Metallschmelzen

Bei fast allen in den vorangehenden Kapiteln besprochenen Reaktionen wurde mit einem Überschuss von nur einem niedrig schmelzenden Metall als Flux gearbeitet. Viel mehr Möglichkeiten bieten sich, wenn multinäre Metallschmelzen eingesetzt werden. Ein interessanter Ansatz von Hillebrecht und Gebhardt mit unterschiedlichen Cu/Al-Schmelzen ergab eine ganze Reihe von neuen Niobboridcarbiden.^[306] Die molaren Verhältnisse Cu/Al/B/C/Nb waren 20:5:2:1:4 für $\text{Nb}_3\text{B}_3\text{C}$, 20:5:0.2:0.1:0.2 für $\text{Nb}_4\text{B}_3\text{C}_2$, 20:5:2:1:2 für $\text{Nb}_7\text{B}_6\text{C}_3$ und 20:5:0.1:0.1:0.2 für $\text{Nb}_7\text{B}_4\text{C}_4$. Tiegelmaterial war Korund. Folgendes Temperaturprogramm wurde verwendet: Raumtemperatur bis 1600 °C mit 400 °C Ch^{-1} , 24 h Haltezeit, Abkühlen auf 1500 °C mit 100 °C Ch^{-1} , dann auf 1100 °C mit 1 °C Ch^{-1} und schließlich auf Raumtemperatur mit 150 °C Ch^{-1} . Der Metallüberschuss wurde in halbkonzentrierter Salpetersäure gelöst.

Reaktionen mit kombinierten Ga/Zn-Schmelzen geben eine Palette interessanter Verbindungen: MoZn_6 , NbZn_3Ga_3 , TaZn_3Ga_3 , $\text{MoZn}_{4.5}\text{Ga}_{4.5}$ oder $\text{Mo}_x\text{Ga}_y\text{Zn}_{43}$.^[307] Solche intermetallischen Verbindungen zeigen Polyederpackungen, wie sie von den Strukturen der metallischen Elemente bekannt sind. Ti/Al/Sn-Schmelzen wurden zur Präparation ternärer Titan-Aluminium-Carbide eingesetzt.^[308]

14. Abschließende Bemerkungen und Aussichten für die Zukunft

Metallische Schmelzen sind in nahezu jeder Hinsicht Lösungsmittel und haben sich in letzter Zeit als wichtiges Reaktionsmedium für Synthesen in der Festkörperchemie erwiesen, sowohl zum Züchten gut ausgebildeter Kristalle wie auch als Methode bei der Suche und Präparation neuer Verbindungen. Angesichts des enormen Potenzials neuer Materialien im Bereich intermetallischer Phasen ist die Präparationsmethode aus Metallschmelzen eine hervorragende Technik. Der Vorteil dieser Methode liegt in der erhöhten Diffusion der Reaktanten in der Schmelze und der Möglichkeit, bei niedrigeren Synthesetemperaturen zu arbeiten. Letzteres erlaubt eine bessere kinetische Kontrolle und gibt mehr Flexibilität, um neue Zusammensetzungen und Atomanordnungen in den Strukturen zu erhalten.

Für die Synthese intermetallischer Tetrelide (hauptsächlich Si- oder Ge-haltige Verbindungen) bietet die Metallschmelze einen vielversprechenden Zugang, insbesondere wenn die niedrigschmelzenden Elemente der Gruppe 13 (Al, Ga und In) als Flux eingesetzt werden. Diese Metalle haben niedrige Schmelzpunkte, große Löslichkeiten für die Tetrelide bei moderaten Temperaturen, und sie bilden keine binären Verbindungen mit ihnen. Außerdem lassen sich die Reaktionsprodukte durch einfache chemische oder physikalische Methoden aus den Schmelzen isolieren.

Tiefere Reaktionstemperaturen begünstigen auch die Bildung kinetisch stabilisierter Materialien, die durch konventionelle Hochtemperatursynthesemethoden wie Lichtbogenschmelzen oder induktives Glühen nicht zugänglich sind. Unter Fluxbedingungen können die Reaktionszeit und die

Reaktionstemperatur genauso wie bei Synthesen in konventionellen Lösungsmitteln variiert werden, um auf diese Weise die Ergebnisse der Reaktionen zu beeinflussen.

Die in diesem Aufsatz zusammengefassten Ergebnisse zeigen eindrucksvoll, dass mit der Methode der Metallschmelze wichtige Fortschritte bei der Entdeckung neuer komplexer intermetallischer Phasen möglich sind. Die Metallschmelze kann somit als festkörperchemisches Analogon zur konventionellen koordinationschemischen Synthese betrachtet werden. Die zugrunde liegenden Parameter, welche die Metallschmelze als präparatives Medium so vorteilhaft erscheinen lassen, sind die tieferen Reaktionstemperaturen und erhöhte Diffusionsgeschwindigkeiten. Die Flux-Synthese eröffnet somit ein weites Feld für zukünftige Untersuchungen im Bereich der präparativen anorganischen Festkörperchemie. Natürlich ist dieser Ansatz vornehmlich präparativ geprägt, die Ergebnisse können aber sowohl die Grundlagen- als auch die angewandte Forschung positiv beeinflussen. Denn bei der Vielzahl von möglichen neuen Verbindungen, die über Metallschmelzen synthetisierbar sind, kann man erwarten, dass neue Materialien gefunden werden, die interessante Eigenschaften aufweisen und damit auch neue Anwendungen erschließen.

Der Einsatz geschmolzener Metalle als Lösungsmittel ist bei weitem nicht auf die hier beschriebenen Metalle beschränkt. Viele andere metallische Flüssigkeiten aus niedrigschmelzenden Metallen wie Blei, Indium oder Wismut können systematisch erforscht werden. Des Weiteren kann man auch niedrigschmelzende binäre oder ternäre Legierungen als Flux für Synthesen neuer Verbindungen, z.B. verschiedene Eutektika von Co, Ni oder Cu mit Bor, ins Auge fassen.

Die Untersuchungen an der WWU Münster wurden kontinuierlich durch die Degussa-Hüls AG und die Heraeus Quarzsiegel mit großzügigen Spenden an Edelmetallen und Quarzglas gefördert. Diese Arbeit wurde finanziell vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. M.G.K. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für seinen Aufenthalt in Deutschland, währenddessen dieser Aufsatz verfasst wurde. Die Forschungsarbeiten an der Michigan State University wurden vom Department of Energy Office of Basic Energy Sciences gefördert.

Eingegangen am 30. September 2004,
veränderte Fassung am 10. März 2005

- [1] a) S. Suresh, A. Mortensen, A. Needleman, *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*, Butterworths-Heinemann, Boston, 1993; b) L. F. Mondolfo, *Aluminum Alloys: Structure and Properties*, Butterworths, Boston, 1979; c) S. Gowri, F. H. Samuel, *Metall. Mater. Trans. A* **1994**, *25*, 437–448.
- [2] a) K. H. J. Buschow, *J. Alloys Compd.* **1993**, *193*, 223–230; b) A. Szytuła, J. Leciejewicz, *CRC Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics*, CRC, Boca Raton, 1994.
- [3] a) L. Miglio, F. d'Heurle, *Silicides – Fundamentals and Applications*, World Scientific, Singapore, 2000; b) D. M. Shah, D.

Berczik, D. L. Anton, R. Hecht, *Mater. Sci. Eng. A* **1992**, *155*, 45–57; c) P. J. Meschter, D. Schwartz, *JOM* **1989**, *41*, 52–55; d) H. Inui, M. Moriawaki, K. Ito, M. Yamaguchi, *Philos. Mag. A* **1998**, *77*, 375–394.

- [4] E. Fitzer in *Plansee Proceedings* (Hrsg.: F. Benesovsky), Pergamon, London, 1956, Kap. 7, S. 56–79.
- [5] G. H. Meier in *High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys II* (Hrsg.: N. S. Stoloff, C. Koch, C. T. Liu, O. Izumi), Materials Research Society Symposium Proceedings 81, Materials Research Society, Pittsburgh, 1987, S. 443.
- [6] *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Hrsg.: D. M. Rowe), CRC, Boca Raton, 1995.
- [7] a) K. Maex, *Mater. Sci. Eng. R* **1993**, *11*, 53–153; b) S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Application*, Academic Press, New York, 1983, zit. Lit.
- [8] a) B. W. Roberts, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1976**, *5*, 581–821; b) R. B. King, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2164–2170, zit. Lit.
- [9] B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist, *Borides, Silicides and Phosphides*, Methuen, London, 1965.
- [10] a) M. E. Schlesinger, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 607–628; b) T. G. Chart, *A Critical Assessment of Thermochemical Data for Transition Metal-Silicon Systems*, NPL report on Chemistry 18, National Physical Laboratory, Teddington, 1972.
- [11] A. H. Reader, A. H. Vanommen, P. J. W. Weijts, R. A. M. Wolters, D. J. Oostra, *Rep. Prog. Phys.* **1993**, *56*, 1397–1467.
- [12] K. Maex, *Appl. Surf. Sci.* **1991**, *53*, 328–337.
- [13] a) C. Leyens, M. Schmidt, M. Peters, W. A. Kaysser, *Mater. Sci. Eng. A* **1997**, *239–240*, 680–688; b) J. J. Jacobs, J. L. Gilbert, R. M. Urban, *J. Bone Jt. Surg. Am. Vol.* **1998**, *80*, 268–273; c) H. Clemens, H. Kestler, *Adv. Eng. Mater.* **2000**, *2*, 551–555.
- [14] G. Piatti, D. Boerman, *J. Nucl. Mater.* **1991**, *185*, 29–38.
- [15] J. Van Humbeeck, M. Chandrasekaran, L. Delaey, *Endeavour* **1991**, *50*, 148–154.
- [16] a) M. W. Barsoum, T. ElRaghy, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, *79*, 1953–1956; b) M. W. Barsoum, *Prog. Solid State Chem.* **2000**, *28*, 201–281.
- [17] a) K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, V. V. Kokorin, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1966–1968; b) A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1746–1748.
- [18] a) T. Komatsu, M. Mesuda, T. Yashima, *Appl. Catal. A* **2000**, *194*, 333–339; b) E. Casado-Rivera, D. J. Volpe, L. Alden, C. Lind, C. Downie, T. Vazquez-Alvarez, A. C. D. Angelo, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4043–4049.
- [19] I. Gurrappa, A. K. Gogia, *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *139*, 216–221.
- [20] a) A. Stein, S. W. Keller, T. E. Mallouk, *Science* **1993**, *259*, 1558–1564; b) M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorik, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 151–265.
- [21] a) R. G. Blair, E. G. Gillan, N. K. B. Nguyen, D. Daurio, R. B. Kaner, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3286–3293; b) P. R. Bonneau, R. F. Jarvis, R. B. Kaner, *Nature* **1991**, *349*, 510–512.
- [22] a) J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 361–383; b) M. Jansen, J. C. Schön, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 838–838; c) M. A. C. Wevers, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 233–246.
- [23] a) P. C. Canfield, Z. Fisk, *Philos. Mag. B* **1992**, *65*, 1117–1123; b) D. T. Morelli, P. C. Canfield, P. Drymiotis, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 12896–12901.
- [24] D. Elwell, H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press, New York, 1975; Teile der älteren Literatur sind in diesem Buch zusammengefasst.
- [25] H. Moissan, *The Electric Furnace* (übersetzt von A. T. de Mouilpied), Arnold, London, 1904.

- [26] a) D. Elwell, *Man-Made Gemstones*, Wiley, New York, **1979**; b) R. M. Hazen, *The Diamond Makers*, Cambridge University Press, Cambridge, **1999**.
- [27] P. Jolibois, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1910**, *150*, 106–108.
- [28] G. Jangg, R. Kieffer, *Monatsh. Chem.* **1973**, *104*, 226–233.
- [29] B. Champagne, S. Dallaire, A. A. Adnot, *J. Less-Common Met.* **1984**, *98*, L21–L25.
- [30] a) K. Nakano, H. Hayashi, T. Imura, *J. Cryst. Growth* **1974**, *24/25*, 679–682; b) I. Higashi, Y. Takahashi, T. Atoda, *J. Cryst. Growth* **1976**, *33*, 207–211.
- [31] G. Jangg, R. Kieffer, L. Usner, *J. Less-Common Met.* **1968**, *14*, 269–277.
- [32] G. Jangg, R. Kieffer, H. Kögl, *Z. Metallkd.* **1968**, *59*, 546–552.
- [33] P. Peshev, M. Khristov, G. Gyurov, *J. Less-Common Met.* **1989**, *153*, 15–22.
- [34] R. H. Deitch, *Crystal Growth* (Hrsg.: B. R. Pamplin), Pergamon, Oxford, **1975**, S. 427–496.
- [35] T. Lundström, *J. Less-Common Met.* **1984**, *100*, 215–228.
- [36] K.-T. Wilke, J. Bohm, *Kristall-Züchtung*, 2. Aufl., Harri Deutsch, Thun, Frankfurt/Main, **1988**.
- [37] C. Gumiński, *Z. Metallkd.* **1990**, *81*, 105–110.
- [38] G. Jangg, R. Kieffer, A. Blaha, T. Sultan, *Z. Metallkd.* **1972**, *63*, 670–676.
- [39] K. Hein, E. Buhrig, *Kristallisation aus Schmelzen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffsindustrie, Leipzig, **1983**.
- [40] a) M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York, **1958**; b) *Binary Alloy Phase Diagrams* (Hrsg.: T. B. Massalski), ASM, Metals Park, **1986**.
- [41] A. Lang, W. Jeitschko, *Z. Metallkd.* **1996**, *87*, 759–764.
- [42] Z. Fisk, J. P. Remeika in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 12 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1989**, Kap. 81.
- [43] M. Boström, S. Hovmöller, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 398–403.
- [44] M. Boström, *Crystal Structures and Phase Equilibria in the Mn-Ga System*, Dissertation, Universität Stockholm, Schweden, **2002**.
- [45] J. Nylén, F. J. Garcia Garcia, B. D. Mosel, R. Pöttgen, U. Häussermann, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 147–155.
- [46] W. Hönle, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* **1980**, *153*, 339–350.
- [47] J. Osugi, R. Namikawa, Y. Tanaka, *Rev. Phys. Chem. Jpn.* **1967**, *36*, 35–43.
- [48] W. Jeitschko, P. C. Donohue, *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 1893–1898.
- [49] W. Jeitschko, P. C. Donohue, *Acta Crystallogr. B* **1975**, *31*, 574–580.
- [50] R. Rühl, W. Jeitschko, *Acta Crystallogr. B* **1981**, *37*, 39–44.
- [51] T. Wadsten, *Chem. Scr.* **1975**, *8*, 63–69.
- [52] T. K. Chattopadhyay, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* **1984**, *167*, 1–12.
- [53] W. Hönle, persönliche Mitteilung, **2003**.
- [54] D. J. Braun, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *445*, 157–166.
- [55] R. Rühl, W. Jeitschko, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 817–828.
- [56] a) W. Jeitschko, R. Rühl, U. Krieger, C. Heiden, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1755–1762; b) B. I. Noläng, L.-E. Tergenius, *Acta Chem. Scand. A* **1980**, *34*, 311–312.
- [57] R. Rühl, W. Jeitschko, K. Schwochau, *J. Solid State Chem.* **1982**, *44*, 134–140.
- [58] L. H. Dietrich, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1986**, *63*, 377–385.
- [59] R. Rühl, W. Jeitschko, *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 2784–2788.
- [60] R. Rühl, U. Flörke, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1984**, *53*, 55–63.
- [61] R. Rühl, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *466*, 171–178.
- [62] R. Rühl, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1886–1891.
- [63] W. Jeitschko, R. Rühl, *Acta Crystallogr. B* **1979**, *35*, 1953–1958.
- [64] W. Jeitschko, D. J. Braun, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 3196–3201.
- [65] F. Grandjean, A. Gerard, U. Krieger, C. Heiden, D. J. Braun, W. Jeitschko, *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 261–264.
- [66] R. Kaner, C. A. Castro, R. P. Gruska, A. Wold, *Mater. Res. Bull.* **1977**, *12*, 1143–1147.
- [67] W. Hönle, R. Kremer, H. G. von Schnerring, *Z. Kristallogr.* **1987**, *179*, 443–453.
- [68] W. Jeitschko, D. J. Braun, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *445*, 157–166.
- [69] U. Flörke, W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* **1982**, *86*, 247–253.
- [70] H. D. Lutz, G. Schneider, G. Kliche, *Phys. Chem. Miner.* **1983**, *9*, 109–114.
- [71] W. Jeitschko, A. J. Foecker, D. Paschke, M. V. Dewalsky, C. B. H. Evers, B. Künnen, A. Lang, G. Kotzyba, U. C. Rodewald, M. H. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1112–1120.
- [72] J. P. Odile, S. Soled, C. A. Castro, A. Wold, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 283–286.
- [73] K. Zeppenfeld, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, *54*, 1527–1531.
- [74] A. Baghdadi, A. Finley, P. Russo, R. J. Arnott, A. Wold, *J. Less-Common Met.* **1974**, *34*, 31–38.
- [75] N. A. Goryunova, V. M. Orlov, V. I. Sokolova, G. P. Shpenkov, E. V. Tsvetkova, *Phys. Status Solidi* **1968**, *25*, 513–519.
- [76] W. Jeitschko, D. J. Braun, *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 3401–3406.
- [77] M. S. Torikachvili, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, R. P. Guertin, M. W. McElfresh, C. Rossel, M. P. Maple, G. P. Meissner, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 8660–8664.
- [78] A. Watcharasorn, R. C. DeMattei, R. S. Feigelson, T. Caillat, A. Borshchevsky, G. J. Snyder, J.-P. Fleurial, *J. Appl. Phys.* **1999**, *86*, 6213–6217.
- [79] D. J. Braun, W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* **1980**, *76*, 33–40.
- [80] G. P. Meissner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, M. B. Maple, R. P. Guertin, *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 3073–3075.
- [81] C. B. H. Evers, W. Jeitschko, L. Boonk, D. J. Braun, T. Ebel, U. D. Scholz, *J. Alloys Compd.* **1995**, *224*, 184–189.
- [82] B. C. Sales in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 33 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam **2003**, S. 1–34.
- [83] H. Liu, J. Y. Wang, X. B. Hu, F. Gu, L. Hua, C. Q. Zhang, B. Teng, D. L. Cui, J. Q. Pan, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 151–154.
- [84] M. D. Hornbostel, E. J. Hyer, J. H. Edvalson, D. C. Johnson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4270–4274.
- [85] a) G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1999**, *29*, 89–116; b) C. Uher, *Semicond. Semimetals* **2001**, *69*, 139–253.
- [86] S. Zemni, D. Tranqui, P. Chaudouet, R. Madar, J. P. Senateur, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 1–5.
- [87] D. J. Braun, W. Jeitschko, *Acta Crystallogr. B* **1978**, *34*, 2069–2074.
- [88] W. Jeitschko, W. K. Hofmann, *J. Less-Common Met.* **1983**, *95*, 317–322.
- [89] R. Marchand, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1978**, *24*, 351–357.
- [90] a) W. Jeitschko, B. Jaberg, *J. Solid State Chem.* **1980**, *35*, 312–317; b) W. Jeitschko, U. Meisen, M. H. Möller, M. Reehuis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *527*, 73–84; c) H. G. von Schnerring, R. Türck, W. Hönle, K. Peters, E.-M. Peters, R. Kremer, J.-H. Chang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2772–2777; d) D. Schmitz, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 248–260.

- [91] W. K. Hofmann, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1984**, *51*, 152–158.
- [92] W. Jeitschko, M. Reehuis, *J. Phys. Chem. Solids* **1987**, *48*, 667–673.
- [93] a) M. Reehuis, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **1990**, *51*, 961–968; b) M. Reehuis, T. Vomhof, W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* **1991**, *169*, 139–145; c) M. Reehuis, P. J. Brown, W. Jeitschko, M. H. Möller, T. Vomhof, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, *54*, 469–475; d) M. Reehuis, T. Vomhof, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **1994**, *55*, 625–630.
- [94] E. Mörsen, B. D. Mosel, W. Müller-Warmuth, M. Reehuis, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, *49*, 785–795.
- [95] M. Reehuis, W. Jeitschko, M. H. Möller, P. J. Brown, *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, *53*, 687–690.
- [96] C. Brendel, W. Jeitschko, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [97] T. Vomhof, Diplomarbeit, Universität Münster, **1988**.
- [98] R. M. Bornick, A. M. Stacy, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 333–338.
- [99] W. Jeitschko, R. Glaum, L. Boonk, *J. Solid State Chem.* **1987**, *69*, 93–100.
- [100] G. Wenski, A. Mewis, *Z. Naturforsch. B* **1986**, *41*, 38–43.
- [101] a) R. Glaum, J. H. Albering, W. Jeitschko, L. Boonk, *J. Alloys Compd.* **1992**, *185*, 301–309; b) J. H. Albering, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1074–1080.
- [102] a) R. Rühl, W. Jeitschko, *Mater. Res. Bull.* **1979**, *14*, 513–517; b) A. C. Payne, A. E. Sprauve, M. M. Olmstead, S. M. Kauzlarich, J. Y. Chan, B. A. Reisner, J. W. Lynn, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 498–505.
- [103] T. Ebel, J. H. Albering, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **1998**, *266*, 71–76.
- [104] T. Ebel, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 307–313.
- [105] W. Jeitschko, R. Brink, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 192–196.
- [106] Yu. B. Kuz'ma, S. I. Chikhrij in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 23 (Hrsg.: K. A. Gschneider, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1996**, S. 285–434.
- [107] a) W. Jeitschko, D. J. Braun, R. H. Ashcraft, R. Marchand, *J. Solid State Chem.* **1978**, *25*, 309–313; b) W. Jeitschko, U. Meisen, U. D. Scholz, *J. Solid State Chem.* **1984**, *55*, 331–336; c) M. Reehuis, W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **1989**, *50*, 563–569.
- [108] W. Jeitschko, B. Jaberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *467*, 95–104.
- [109] T. P. Braun, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **2000**, *307*, 111–113.
- [110] W. Jeitschko, P. G. Pollmeier, U. Meisen, *J. Alloys Compd.* **1993**, *196*, 105–109.
- [111] J. V. Badding, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 354–358.
- [112] U. Meisen, W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* **1984**, *102*, 127–134.
- [113] U. Jakubowski-Ripke, W. Jeitschko, *J. Less-Common Met.* **1988**, *136*, 261–270.
- [114] U. Meisen, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr.* **1984**, *167*, 135–143.
- [115] M. Reehuis, W. Jeitschko, E. Mörsen, W. Müller-Warmuth, *J. Less-Common Met.* **1988**, *139*, 359–369.
- [116] J. V. Badding, A. M. Stacy, *J. Solid State Chem.* **1990**, *87*, 10–14.
- [117] a) W. Jeitschko, U. Jakubowski, *J. Less-Common Met.* **1985**, *110*, 339–348; b) U. Jakubowski-Ripke, W. Jeitschko, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [118] W. Jeitschko, E. J. Reinbold, *Z. Naturforsch. B* **1985**, *40*, 900–905.
- [119] W. Jeitschko, U. Jakubowski-Ripke, *Z. Kristallogr.* **1993**, *207*, 69–79.
- [120] a) J. Y. Pivan, R. Guérin, *J. Solid State Chem.* **1998**, *135*, 218–227; b) Yu. M. Prots', W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5431–5438, zit. Lit.
- [121] U. Jakubowski-Ripke, *Darstellung und Charakterisierung tertiärer Seltenerdmetall-Cobalt-Phosphide*, Dissertation, Universität Münster, **1989**.
- [122] E. Ganglberger, *Monatsh. Chem.* **1968**, *99*, 557–565.
- [123] W. Jeitschko, L. J. Terbüchte, E. J. Reinbold, P. G. Pollmeier, T. Vomhof, *J. Less-Common Met.* **1990**, *161*, 125–134.
- [124] J. H. Albering, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1521–1528.
- [125] S. I. Chikhrij, Yu. B. Kuz'ma, V. N. Davydov, S. L. Budnyk, S. V. Orishchin, *Kristallografiya* **1998**, *43*, 596–600.
- [126] J. H. Albering, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 80–87.
- [127] B. I. Zimmer, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr.* **1994**, *209*, 950–953.
- [128] J. H. Albering, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **1996**, *241*, 44–50.
- [129] Yu. B. Kuz'ma, S. I. Chikhrij, S. L. Budnyk, *J. Alloys Compd.* **2000**, *298*, 190–194.
- [130] W. Jeitschko, R. Brink, P. G. Pollmeier, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 52–57.
- [131] R. Brink, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr.* **1987**, *178*, 30.
- [132] C. Le Séchéchal, J. Y. Pivan, S. Députier, R. Guérin, *Mater. Res. Bull.* **1998**, *33*, 887–902.
- [133] C. Le Séchéchal, V. Babizhets'ky, S. Députier, J. Y. Pivan, R. Guérin, *J. Solid State Chem.* **1999**, *144*, 277–286.
- [134] R. Brink, *Strukturchemische Untersuchungen von Phosphiden des Urans mit Chrom und Molybdän*, Dissertation, Universität Münster, **1989**.
- [135] U. Flörke, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1736–1739.
- [136] U. D. Scholz, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *540/541*, 234–242.
- [137] U. D. Scholz, W. Jeitschko, M. Reehuis, *J. Solid State Chem.* **1988**, *74*, 260–267.
- [138] M. V. Dewalsky, W. Jeitschko, *Acta Chem. Scand.* **1991**, *45*, 828–832.
- [139] M. V. Dewalsky, W. Jeitschko, U. Wortmann, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 316–319.
- [140] W. Jeitschko, J. Wallinda, M. V. Dewalsky, U. Wortmann, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1774–1780.
- [141] D. Paschke, J. Wallinda, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1996**, *122*, 206–213.
- [142] M. H. Möller, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 225–236.
- [143] M. H. Möller, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 828–833.
- [144] U. D. Scholz, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1987**, *67*, 271–277.
- [145] M. Eschen, J. Wallinda, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2764–2771.
- [146] S. Furuseth, H. Fjellvåg, *Acta Chem. Scand. A* **1985**, *39*, 537–544.
- [147] S. Furuseth, H. Fjellvåg, *Acta Chem. Scand.* **1994**, *48*, 134–138.
- [148] F. X. Zhang, F. F. Xu, A. Leithe-Jasper, T. Mori, T. Tanaka, A. Sato, P. Salamakha, Y. Bando, *J. Alloys Compd.* **2002**, *337*, 120–127.
- [149] R. Jardin, V. Babizhets'ky, R. Guérin, J. Bauer, *J. Alloys Compd.* **2003**, *353*, 233–239.
- [150] S. Okada, T. Suda, A. Kamezaki, K. Hamano, K. Kudou, K. Takagi, T. Lundström, *Mater. Sci. Eng. A* **1996**, *209*, 33–37.
- [151] S. Okada, T. Shishido, Y. Ishizawa, M. Ogawa, K. Kudou, T. Fukuda, T. Lundström, *J. Alloys Compd.* **2001**, *317–318*, 315–319.
- [152] A. C. Payne, A. E. Sprauve, A. P. Holm, M. M. Olmstead, S. M. Kauzlarich, P. Klavins, *J. Alloys Compd.* **2002**, *338*, 229–234.
- [153] S. Okada, K. Kudou, T. Shishido, I. Higashi, H. Horiuchi, T. Fukada, *J. Alloys Compd.* **1998**, *281*, 160–162.
- [154] T. A. Vanderah, R. A. Nissan, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, *49*, 1335–1338.
- [155] J.-Y. Pivan, R. Guérin, J. Padiou, M. Sergeant, *J. Solid State Chem.* **1988**, *76*, 26–32.
- [156] C. Perrier, H. Vincent, P. Chadouët, B. Chenevier, R. Madar, *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*, 357–364.

- [157] P. Kaiser, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1996**, *124*, 346–352.
 [158] a) J. Kreisel, O. Chaix-Pluchery, F. Genet, G. Lucaleau, H. Vincent, R. Madar, *J. Solid State Chem.* **1997**, *128*, 142–149; b) P. Kaiser, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr.* **1996**, *Suppl. 11*, 100.
 [159] C. Perrier, M. Kirschen, H. Vincent, U. Gottlieb, B. Chenevier, R. Madar, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 473–478.
 [160] B. I. Zimmer, W. Jeitschko, J. H. Albering, R. Glaum, M. Reehuis, *J. Alloys Compd.* **1995**, *229*, 238–242.
 [161] J. W. Kaiser, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 165–170.
 [162] R. Lam, A. Mar, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5364–5368.
 [163] S. H. D. Moore, L. Deakin, M. J. Ferguson, A. Mar, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4867–4873.
 [164] M. J. Ferguson, R. W. Hushagen, A. Mar, *J. Alloys Compd.* **1997**, *249*, 191–198.
 [165] H. Kim, C. L. Condron, A. P. Holm, S. M. Kauzlarich, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10720–10721.
 [166] A. P. Holm, S.-M. Park, C. L. Condron, M. M. Olmstead, H. Kim, P. Klavins, F. Grandjean, R. P. Hermann, G. J. Long, M. G. Kanatzidis, S. M. Kauzlarich, S.-J. Kim, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4660–4667.
 [167] M. Brylak, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 747–752.
 [168] R. Lam, A. Mar, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6959–6963.
 [169] R. Lam, J. Zhang, A. Mar, *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 371–376.
 [170] R. Lam, A. Mar, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 503–512.
 [171] L. Deakin, R. Lam, F. Marsiglio, A. Mar, *J. Alloys Compd.* **2002**, *338*, 69–72.
 [172] B. Künnen, W. Jeitschko, G. Kotzyba, B. D. Mosel, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 425–430; Erratum: B. Künnen, W. Jeitschko, G. Kotzyba, B. D. Mosel, *Z. Naturforsch. B* **2000**, *55*, 887.
 [173] H. Kleinke, M. Waldeck, P. Gütlich, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2219–2224.
 [174] T. Wölpl, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **1994**, *210*, 185–190.
 [175] T. Wölpl, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 467–470.
 [176] A. Lang, W. Jeitschko, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1897–1903.
 [177] B. Künnen, D. Niepmann, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **2000**, *309*, 1–9.
 [178] M. Schlüter, U. Häussermann, B. Heying, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 418–424.
 [179] E.-L. Nordmark, O. Wallner, U. Häussermann, *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 34–40.
 [180] L. Offernes, A. Neumann Torgersen, A. Kjekshus, *J. Alloys Compd.* **2000**, *307*, 174–178.
 [181] U. Häussermann, A. R. Landa-Cánovas, S. Lidin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4307–4315.
 [182] R. V. Skolozdra in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1997**, 399–517.
 [183] D. M. Clatterbuck, K. A. Gschneidner, Jr., *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *207*, 78–94.
 [184] R. Mishra, R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, H. Trill, B. D. Mosel, H. Piotrowski, M. F. Zumdick, *Z. Naturforsch. B* **2001**, *56*, 589–597.
 [185] M. A. Zhuravleva, D. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 327–334.
 [186] A. Löhken, C. Lux, D. Johrendt, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1472–1476.
 [187] A. Wurth, A. Löhken, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 661–666.
 [188] A. Wurth, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1486–1488.
 [189] A. Wurth, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 449–452.
 [190] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 125–135, zit. Lit.
 [191] H. Krebs, K. H. Müller, G. Zürn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *285*, 15–28.
 [192] H. Krebs, I. Pakulla, G. Zürn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *278*, 274–286.
 [193] M. Eschen, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **2002**, *165*, 238–246.
 [194] S. Okada, K. Kudou, T. Mori, K. Iizumi, T. Shishido, T. Tanaka, K. Nakajima, P. Rogl, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, *41*, L555–L558.
 [195] S. Okada, K. Kudou, T. Mori, K. Iizumi, T. Shishido, T. Tanaka, P. Rogl, *J. Cryst. Growth* **2002**, *244*, 267–273.
 [196] *Boron and Refractory Borides* (Hrsg.: V. I. Matkovich), Springer, Berlin, **1977**, zit. Lit.
 [197] a) Y. Yu, L.-E. Tergenius, T. Lundström, S. Okada, *J. Alloys Compd.* **1995**, *221*, 86–90; b) S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, K. Kudaka, I. Higashi, T. Lundström, *J. Cryst. Growth* **1996**, *166*, 429–435.
 [198] a) S. Okada, K. Hamano, I. Higashi, T. Lundström, L.-E. Tergenius, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 687–691; b) S. Okada, K. Kudou, I. Higashi, T. Lundström, *J. Cryst. Growth* **1993**, *128*, 1120–1124.
 [199] a) M. M. Korsukova, T. Lundström, V. N. Gurin, L.-E. Tergenius, *Z. Kristallogr.* **1984**, *168*, 299–306; b) S. Okada, Y. Yu, T. Lundström, K. Kudou, T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, 4718–4723.
 [200] S. Okada, K. Kudou, Y. Yu, T. Lundström, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, 2663–2666.
 [201] I. Higashi, M. Kobayashi, S. Okada, K. Hamano, T. Lundström, *J. Cryst. Growth* **1993**, *128*, 1113–1119.
 [202] W. Jeitschko, *Monatsh. Chem.* **1966**, *97*, 1472–1476.
 [203] W. Jeitschko, *Acta Crystallogr. B* **1969**, *25*, 163–165.
 [204] J. Grin', U. Burkhardt, M. Ellner, K. Peters, *J. Alloys Compd.* **1994**, *206*, 243–247.
 [205] S. Niemann, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1767–1773.
 [206] K. Gotzmann, M. Ellner, Yu. Grin', *Powder Diffraction* **1997**, *12*, 248–251.
 [207] Y. Grin', K. Peters, U. Burkhardt, K. Gotzmann, M. Ellner, *Z. Kristallogr.* **1997**, *212*, 439–444.
 [208] a) S. Niemann, W. Jeitschko, *Z. Metallkd.* **1994**, *85*, 345–349; b) S. Niemann, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 337–341; c) S. Niemann, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1995**, *116*, 131–135; d) S. Niemann, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **1995**, *221*, 235–239; e) S. Niemann, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 338–341; f) V. M. T. Thiede, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 673–678; g) V. M. T. Thiede, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 198–201; h) V. M. T. Thiede, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1999**, *214*, 149–150; i) B. Fehrman, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3344–3351; j) V. M. T. Thiede, B. Fehrman, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1417–1425; k) B. Fehrman, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 1277–1282; l) B. Fehrman, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **2000**, *298*, 153–159; m) J. Niermann, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 2549–2556; n) J. Niermann, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3264–3270; o) J. Niermann, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 361–368; p) V. M. T. Thiede, M. H. Gerdes, U. C. Rodewald, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **1997**, *261*, 54–61; q) V. M. T. Thiede, T. Ebel, W. Jeitschko, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 125–130; r) V. M. T. Thiede, W. Jeitschko, S. Niemann, T. Ebel, *J. Alloys Compd.* **1998**, *267*, 23–31; s) M. Reehuis, B. Fehrman, M. W. Wolff, W. Jeitschko, M. Hofmann, *Phys. B* **2000**, *276*–278, 594–595; t) M. W. Wolff, S. Niemann, T. Ebel, W. Jeitschko, *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *223*, 1–15; u) M. Reehuis, M. W. Wolff, A. Krimmel, E.-W. Scheidt, N. Stüsser, A. Loidl, W. Jeitschko, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, 1773–1782; v) J. Niermann, B. Fehrman, M. W. Wolff, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 2600–2609.

- [209] a) G. Cordier, E. Czech, H. Ochmann, H. Schäfer, *J. Less-Common Met.* **1984**, *99*, 173–185; b) Yu. N. Grin', R. E. Gladyshevskii, O. M. Sichevich, V. E. Zavodnik, Ya. P. Yarmolyuk, I. V. Rozhdestvenskaya, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1984**, *29*, 528–531.
- [210] S. E. Lattner, D. Bilc, J. R. Ireland, C. R. Kannewurf, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 48–57.
- [211] a) O. Höngschmid, *Monatsh. Chem.* **1906**, *27*, 1069–1081; b) G. Brauer, A. Mitius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, *249*, 325–339; c) G. Brauer, H. Haag, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *267*, 198–212.
- [212] I. S. Dubenko, A. A. Evdokimov, Yu. N. Titov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1985**, *30*, 1707–1708.
- [213] A. Raman, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 973–976.
- [214] X.-Z. Chen, P. Brazis, C. R. Kannewurf, J. A. Cowen, R. Crosby, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 695–698; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 693–696.
- [215] P. Small, M. A. Zhuravleva, B. Sieve, M. G. Kanatzidis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [216] a) T. I. Yanson, M. B. Manyakov, O. I. Bodak, R. E. Gladyshevskii, R. Cerny, K. Yvon, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1377–1379; b) M. A. Zhuravleva, K. K. Rangan, M. Lane, P. Brazis, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Alloys Compd.* **2001**, *316*, 137–145.
- [217] X.-Z. Chen, S. Sportouch, B. Sieve, P. Brazis, C. R. Kannewurf, J. A. Cowen, R. Patschke, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3202–3211.
- [218] B. Sieve, M. A. Zhuravleva, X.-Z. Chen, R. Henning, A. J. Schultz, P. Brazis, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [219] B. Sieve, P. N. Trikalitis, M. G. Kanatzidis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1568–1574.
- [220] B. Sieve, Dissertation, Michigan State University, **2002**.
- [221] a) S. E. Lattner, D. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1695–1705; b) S. E. Lattner, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5479–5486.
- [222] B. Sieve, X.-Z. Chen, R. Henning, P. Brazis, C. R. Kannewurf, J. A. Cowen, A. J. Schultz, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7040–7047.
- [223] Eine umfassende Übersicht über intermetallische Galliumphasen: Yu. N. Grin', R. E. Gladyshevskii, *Gallides Handbook*, Moskau, Metallurgy, **1989** (in Russisch).
- [224] a) M. Schlüter, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2217–2222; b) M. Schlüter, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6362–6368; c) M. Schlüter, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2002**, *217*, 27–28; d) M. Schlüter, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1505–1510; e) M. Schlüter, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 27–34.
- [225] X.-Z. Chen, P. Larson, S. Sportouch, P. Brazis, S. D. Mahanti, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 75–83.
- [226] X.-Z. Chen, P. Small, S. Sportouch, M. A. Zhuravleva, P. Brazis, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2520–2522.
- [227] Yu. N. Grin', Ya. P. Yarmolyuk, I. V. Rozhdestvenskaya, E. I. Gladyshevskii, *Krystallografa* **1982**, *27*, 693–969.
- [228] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM International, Materials Park, **1991**.
- [229] M. A. Zhuravleva, M. G. Kanatzidis, *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 649–657.
- [230] M. A. Zhuravleva, X. Wang, A. J. Schultz, T. Bakas, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6056–6061.
- [231] M. A. Zhuravleva, D. Bilc, R. J. Pcionek, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2177–2188.
- [232] M. A. Zhuravleva, Dissertation, Michigan State University, **2002**.
- [233] M. A. Zhuravleva, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 280–292.
- [234] M. A. Zhuravleva, J. Salvador, D. Bilc, S. D. Mahanti, J. Ireland, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3197–3208.
- [235] M. A. Zhuravleva, X.-Z. Chen, X. Wang, A. J. Schultz, J. Ireland, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3066–3081.
- [236] M. A. Zhuravleva, R. J. Pcionek, X. Wang, A. J. Schultz, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6412–6424.
- [237] J. R. Salvador, D. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 872–874; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 844–846.
- [238] a) J. R. Salvador, D. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1973–1976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1929–1932; b) die Phasen SiB_3 und SiB_4 werden in Pearson's Handbook^[228] separat und sogar mit unterschiedlichen Strukturtypen aufgeführt (B_6P bzw. B_{13}C_2), tatsächlich haben SiB_3 und SiB_4 aber die gleiche Struktur, nämlich die von B_6P . Die abweichende Stöchiometrie ergibt sich daraus, dass wechselnde Anteile von Si in die polaren Plätze der B_{12} -Käfige eingebaut werden und die Zusammensetzung dabei von $\text{SiB}_{2.89}$ bis SiB_4 variiert.
- [239] $\text{Tb}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_5$ kristallisiert mit dem Ce_2GaGe_6 -Strukturtyp.
- [240] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Bd. 1, 2. Aufl., ASM, New York, **1990**, S. 484; T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Bd. 2, 2. Aufl., ASM, New York, **1990**, S. 1856.
- [241] a) R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr., R. B. van Dover, R. J. Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. A. Carter, S. Uchida, *Nature* **1994**, *367*, 146–148; b) R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S. K. Dhar, K. V. Gopalakrishnan, L. C. Gupta, C. Godart, B. D. Padalia, R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 274–277.
- [242] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, *410*, 63–64.
- [243] *Boron and Refractory Borides* (Hrsg.: V. I. Matkovich), Springer, New York, **1977**, S. 100–101, zit. Lit.; *Boron and Refractory Borides* (Hrsg.: V. I. Matkovich), Springer, New York, **1977**, S. 321–326, zit. Lit.
- [244] R. Pöttgen, *J. Alloys Compd.* **1995**, *226*, 59–64.
- [245] R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, G. Kotzyba, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 244–250.
- [246] R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 1505–1509.
- [247] R. Pöttgen, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 800–804.
- [248] M. F. Zumnick, G. A. Landrum, R. Dronskowski, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.* **2000**, *150*, 19–30.
- [249] H. Hegger, C. Petrovic, E. G. Moshopoulou, M. F. Hundley, J. L. Sarrao, Z. Fisk, J. D. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4986–4989.
- [250] E. G. Moshopoulou, Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, *J. Solid State Chem.* **2001**, *158*, 25–33.
- [251] R. T. Macaluso, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, N. O. Moreno, R. G. Goodrich, A. Browne, F. R. Fronczek, J. Y. Chan, *J. Solid State Chem.* **2002**, *166*, 245–250.
- [252] R. T. Macaluso, J. L. Sarrao, N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, J. D. Thompson, F. R. Fronczek, M. F. Hundley, A. Malinowski, J. Y. Chan, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1394–1398.
- [253] V. I. Zaremba, Ya. M. Kalychak, Yu. B. Tyvanchuk, R.-D. Hoffmann, M. H. Möller, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 791–797.
- [254] V. I. Zaremba, Ya. M. Kalychak, V. P. Dubenskiy, R.-D. Hoffmann, U. Ch. Rodewald, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.* **2002**, *169*, 118–124.

- [255] V. I. Zaremba, U. C. Rodewald, R.-D. Hoffmann, Ya. M. Kalychak, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1157–1161.
- [256] V. I. Zaremba, U. C. Rodewald, R. Pöttgen, *Z. Naturforsch. B* **2003**, *58*, 805–808.
- [257] I. R. Fisher, Z. Islam, P. C. Canfield, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *202*, 1–10.
- [258] J. Emsley, *The Elements*, 3. Aufl., Oxford University Press, **1999**.
- [259] X.-Z. Chen, M. G. Kanatzidis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [260] G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, *Phys. Rev. B* **1983**, *28*, 172–177.
- [261] J. R. Salvador, J. R. Gour, D. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1403–1410.
- [262] W. Jung, F. Diessenbacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *594*, 57–65.
- [263] R. Pöttgen, Dissertation, Universität Münster, **1993**.
- [264] T.-M. Gesing, R. Pöttgen, W. Jeitschko, U. Wortmann, *J. Alloys Compd.* **1992**, *186*, 321–331.
- [265] R. Pöttgen, T. Gulden, A. Simon, *GIT Labor-Fachz.* **1999**, *43*, 133–136.
- [266] K. Zeppenfeld, R. Pöttgen, M. Reehuis, W. Jeitschko, R. Behrens, *J. Phys. Chem. Solids* **1993**, *54*, 257–261.
- [267] U. E. Musanke, W. Jeitschko, M. E. Danebrock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 321–326.
- [268] M. E. Danebrock, W. Jeitschko, A. M. Witte, R. Pöttgen, *J. Phys. Chem. Solids* **1995**, *56*, 807–811.
- [269] U. A. Böcker, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **1996**, *243*, L8–L10.
- [270] P. Quebe, W. Jeitschko, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [271] O. I. Bodak, E. P. Marusin, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. A* **1979**, 1048–1050.
- [272] H. Yamane, M. Shimada, F. J. DiSalvo, *J. Mater. Sci. Lett.* **1998**, *17*, 399–401.
- [273] M. Yano, M. Okamoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *Diamond Relat. Mater.* **2000**, *9*, 512–515.
- [274] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, F. J. DiSalvo, *Mater. Lett.* **2002**, *56*, 660–664.
- [275] M. Aoki, H. Yamane, M. Shimada, S. Sarayama, F. J. DiSalvo, *J. Cryst. Growth* **2002**, *242*, 70–76.
- [276] M. Onda, T. Iwahashi, M. Okamoto, Y. K. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki, *J. Cryst. Growth* **2002**, *237–239*, 2112–2115.
- [277] S. J. Clarke, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1997**, *259*, 158–162.
- [278] S. J. Clarke, G. R. Kowach, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7009–7012.
- [279] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, *241*, 69–74.
- [280] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, *240*, 33–36.
- [281] H. Yamane, F. J. DiSalvo, *J. Alloys Compd.* **1996**, *234*, 203–206.
- [282] G. R. Kowach, H. Y. Lin, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 1–9.
- [283] G. R. Kowach, N. E. Brese, U. M. Bolle, C. J. Warren, F. J. DiSalvo, *J. Solid State Chem.* **2000**, *154*, 542–550.
- [284] H. Yamane, S. Sasaki, S. Kubota, T. Kajiwara, M. Shimada, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2002**, *58*, i50–i52.
- [285] A. L. Wayda, J. L. Dye, *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 356–359.
- [286] U. Steinbrenner, A. Simon, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 595–597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 552–554.
- [287] U. Steinbrenner, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 228–232.
- [288] G. V. Vajenine, A. Simon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1189–1193.
- [289] G. V. Vajenine, A. Simon, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4348–4351; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4220–4222.
- [290] V. Johnson, *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 182–184.
- [291] S. Okada, K. Kudou, M. Miyamoto, Y. Hikichi, *Nippon Kagaku Kaishi* **1991**, *12*, 1612–1617.
- [292] S. Okada, K. Hamano, T. Lundström, I. Higashi, *AIP Conf. Proc.* **1991**, *231*, 456–459.
- [293] S. Okada, K. Kudou, T. Lundström, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1995**, *34*, 226–231.
- [294] S. Lambert, H. Zhou, J. W. Chen, M. B. Maple, *Physica B + C* **1985**, *135*, 329–332.
- [295] a) T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, R. Note, K. Obara, T. Takahashi, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 82–87; b) T. Shishido, M. Oku, I. Higashi, S. Okada, K. Kudou, K. Asami, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1999**, *107*, 1087–1092; c) S. Okada, T. Shishido, K. Kudou, I. Higashi, M. Ogawa, H. Horiuchi, T. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1999**, *107*, 184–186.
- [296] W. Jeitschko, *Acta Crystallogr. B* **1968**, *24*, 930–934.
- [297] a) I. R. Fisher, Z. Islam, J. Zarestky, C. Stassis, M. J. Kramer, A. I. Goldman, P. C. Canfield, *J. Alloys Compd.* **2000**, *303–304*, 223–227; b) I. R. Fisher, M. J. Kramer, Z. Islam, T. A. Wiener, A. Kracher, A. R. Ross, T. A. Lograsso, A. I. Goldman, P. C. Canfield, *Mater. Sci. Eng. A* **2000**, *294*, 10–16; c) I. R. Fisher, O. K. Cheon, A. F. Panchula, P. C. Canfield, M. Chernikov, H. R. Ott, K. Dennis, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 308–321; d) I. R. Fisher, Z. Islam, A. F. Panchula, K. O. Cheon, M. J. Kramer, P. C. Canfield, A. I. Goldman, *Philos. Mag. B* **1998**, *77*, 1601–1615.
- [298] X.-A. Chen, W. Jeitschko, M. E. Danebrock, C. B. H. Evers, K. Wagner, *J. Solid State Chem.* **1995**, *118*, 219–226.
- [299] X.-A. Chen, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1996**, *121*, 95–104.
- [300] X.-A. Chen, W. Jeitschko, M. H. Gerdes, *J. Alloys Compd.* **1996**, *234*, 12–18.
- [301] T. Nasch, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1999**, *143*, 95–103.
- [302] N. Gross, G. Kotzyba, B. Künnen, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 155–163.
- [303] T. Nasch, W. Jeitschko, U. C. Rodewald, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 1023–1030.
- [304] N. Gross, T. Nasch, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **2001**, *161*, 288–293.
- [305] N. Gross, G. Block, W. Jeitschko, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2725–2731.
- [306] H. Hillebrecht, K. Gebhardt, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1492–1495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1445–1447.
- [307] a) R. Lux, V. Kuntze, H. Hillebrecht, *Z. Kristallogr.* **2001**, *Suppl. 18*, 107; b) H. Hillebrecht, V. Kuntze, K. Gebhardt, *Z. Kristallogr.* **1998**, *Suppl. 15*, 34.
- [308] H. Hillebrecht, M. Ade, *Z. Kristallogr.* **1998**, *Suppl. 15*, 34.