

Synthese und Identifizierung metastabiler Verbindungen: schwarzes Arsen – Fiktion oder Wirklichkeit?**

Oliver Osters, Tom Nilges,* Frederik Bachhuber, Florian Pielnhofer, Richard Weihrich,* Michael Schöneich und Peer Schmidt*

Professor Rudolf Hoppe zum 90. Geburtstag gewidmet

Die Vorhersage und Identifizierung von stabilen und besonders von metastabilen Phasen ist ein wichtiges Instrument zur Realisierung innovativer Materialien.^[1] Mit dieser Zielsetzung werden zunehmend Lösungsansätze verfolgt, die sowohl theoretische Betrachtungen der Phasenstabilität als auch Konzepte einer gezielten Synthese^[2] einbeziehen. So liefert eine Untersuchung der Energielandschaft^[3] wichtige Erkenntnisse über lokale und globale Minima zur Existenz möglicher Verbindungen und Strukturen.

Im Folgenden werden wir zeigen, wie die Kombination von quantenchemischen Rechnungen und thermochemischen Betrachtungen zielgerichtet für eine Syntheseplanung und -optimierung eingesetzt werden kann. Die Analyse der Phasenbildung gelingt mit einer In-situ-Methode zur Verfolgung von Gasphasenreaktionen. Wir haben uns mit dem System P-As als einem Lehrbuchbeispiel für monotrope Phasenumwandlungen befasst, das durch eine Vielzahl von bekannten und postulierten Allotropen^[4] bestimmt wird.

Zur Abschätzung relativer Stabilitäten wurden mithilfe von DFT-Rechnungen allotrope Strukturen von N, P und As modelliert. In Abbildung 1 sind die berechneten elektronischen Energiewerte (normiert auf 1 Atom *Pn*) für molekulares *Pn*₂ und *Pn*₄, das schwarze/orthorhombische (*o*-*Pn*),

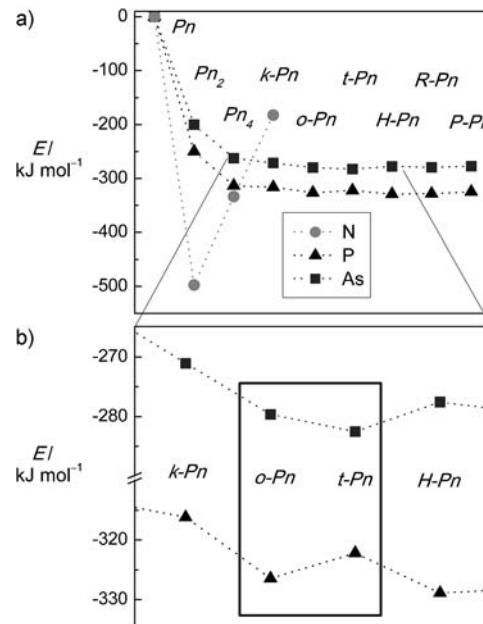


Abbildung 1. a) Berechnete Gesamtenergien (0 K) der Element-Allotropen, normiert auf ein Atom *Pn* (*Pn* = N, P und As). b) Vergrößerter Ausschnitt ausgesuchter Allotropen. (*Pn*₄ = molekulares *Pn*₄, *k* = kubisch, *o* = orthorhombisch, *t* = trigonal, *H* = Hittorf, *R* = Ruck, *P* = Pfitzner)

[*] Dipl.-Chem. O. Osters, Prof. Dr. T. Nilges
Department Chemie, Technische Universität München
Lichtenbergstraße 4, 85737 Garching (Deutschland)
E-Mail: tom.nilges@lrz.tum.de
Homepage: <http://www.acinomat.ch.tum.de>
F. Bachhuber, M. Sc. F. Pielnhofer, Priv.-Doz. Dr. R. Weihrich
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: richard.weihrich@chemie.uni-r.de
Dipl.-Chem. M. Schöneich, Prof. Dr. P. Schmidt
Fakultät 2 – Naturwissenschaften
Anorganische Festkörper und Materialien
Hochschule Lausitz (FH)
Großenhainer Straße 57, 01968 Senftenberg (Deutschland)
und
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Dresden
Helmholtzstraße 10, 01062 Dresden (Deutschland)
E-Mail: peer.schmidt@hs-lausitz.de

[**] Diese Arbeit wird durch die DFG im SPP 1415 gefördert. O.O. dankt der TUM Graduate School für die finanzielle Unterstützung sowie Prof. R. Pöttgen (EDX-Analysen) und Prof. M. Binnewies (MS-Messungen).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106479> zu finden.

graue/trigonale (*t*-*Pn*) und kubische Allotrop (*k*-*Pn*), sowie die vom Phosphor bekannten röhrenartigen polymeren Formen nach Hittorf (*H*-*Pn*),^[5] Ruck (*R*-*Pn*)^[6] und Pfitzner (*P*-*Pn*)^[7] aufgetragen. Sie zeigen die hohe Stabilität des *N*₂ sowie die Bevorzugung der Festkörperstrukturen bei P und As. Abbildung 1b stellt die Ergebnisse zu den *t*- und *o*-Formen von P und As heraus. Die bekannte Stabilität für *o*-P gegenüber den Hochdruckformen *t*-P und *k*-P wird ebenso korrekt vorhergesagt wie die des grauen *t*-As gegenüber der bekannten Hochdruckform *k*-As, bisher nicht bekannten röhrenartigen As-Allotropen und des angenommenen *o*-As. Ist *o*-As als metastabile Verbindung damit synthetisierbar?^[8a]

Die berechneten elektronischen Energiewerte sagen die höhere Stabilität von *o*-P gegenüber der Hochdruckphase *t*-P, bzw. von *t*-As gegenüber *o*-As korrekt vorher. Aus den berechneten Werten $\Delta E_{\text{el}} = E_{\text{el}}(o) - E_{\text{el}}(t)$ von -4 kJ mol^{-1} (P) und $+2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (As) lässt sich für die ideale Lösung $\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ ein Übergang von der *o*- zur *t*-Struktur bei $x=0.6$ abschätzen (Abbildung 2). Die Berücksichtigung thermodynamischer Energieterme (siehe die Hintergrundinformationen) zeigt eine stärkere Stabilisierung der *o*-Phase und damit

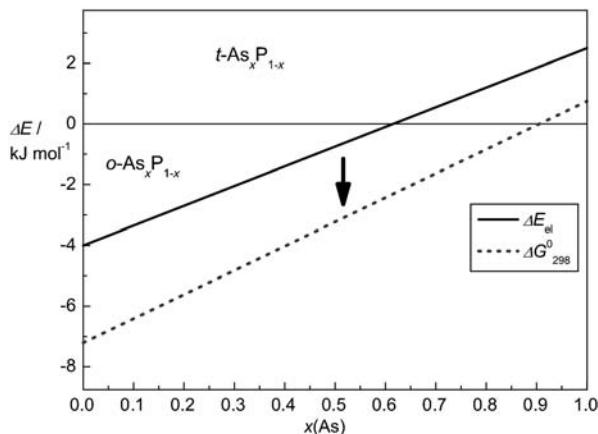


Abbildung 2. Aus DFT-Rechnungen erhaltene ΔE_{el} - bzw. ΔG_{298} -Werte in kJ mol^{-1} zur Abschätzung der Stabilität von $\text{o-As}_x\text{P}_{1-x}$. $\Delta G_{298} < 0$: stabil; $\Delta G_{298} > 0$: metastabil.

eine Verschiebung des $\text{o} \rightarrow \text{t}$ -Übergangs zu einem höheren As-Gehalt ($x = 0.9$) an. Nach den berechneten Werten entscheiden sehr geringe Energieunterschiede, ob o-As tatsächlich hergestellt werden kann.^[8b]

Die Synthese von Vertretern der festen Lösung $\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ ist nicht nur durch die thermodynamischen Zustände, sondern auch durch den kinetischen Verlauf der Reaktion bestimmt.

Einen sinnvollen Ansatz zur Verknüpfung von Thermodynamik und Kinetik liefert die Methode der In-situ-Verfolgung von Gasphasenreaktionen.^[9] Durch Druckmessungen können Gleichgewichte zwischen Festkörper und korrespondierender Gasphase bestimmt werden, auch wenn der Festkörper metastabil vorliegt. Die Einstellung der Fest-fest-Gleichgewichte unter Bildung der thermodynamisch stabilen Phase erfolgt deutlich langsamer. Zur Identifizierung der Allotrope benötigen wir die individuellen K_p -Funktionen. Deren Berechnung erfolgt auf der Basis bekannter G -Funktionen^[10] und unter Einbeziehung der ΔG -Werte (DFT) der metastabilen Phasen. Unterscheiden sich die Allotrope um $\Delta G \leq 4 \text{ kJ mol}^{-1}$, ergibt sich eine Abweichung im Dampfdruck $\Delta(\lg p/\text{bar}) = \Delta G/(2.3 R T) \leq 209 \text{ T}^{-1}/\text{K}^{-1}$. Dadurch erhält man oberhalb von 400°C Druckunterschiede $\geq 10^{-1}$ bar. Bis zur Einstellung des thermodynamischen Bodenkörper-Gleichgewichts ist eine metastabile Phase damit eindeutig von allen anderen Allotropen unterscheidbar. Auf diese Weise kann der kinetische Verlauf der Phasenbildung über verschiedene Intermediate nachvollzogen werden.

Die theoretischen Druckverläufe von P_{rot} , o-P , H-P sowie t-As sind als gestrichelte Linien in Abbildung 3 dargestellt. Die Messungen der reinen Phasen folgen vollständig diesen Kurven (siehe Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen). Im Verlauf von Phasenbildungen oder -umwandlungen sind charakteristische Effekte zu beobachten:

- Der Druck einer metastabilen Phase liegt höher als der einer stabilen Phase.
- Die Einstellung des Bodenkörper-Gleichgewichts von einer metastabilen in eine stabile Phase ist durch einen Druckabfall gekennzeichnet.
- Das Gleichgewicht kann über mehrere metastabile Zustände eingestellt werden.

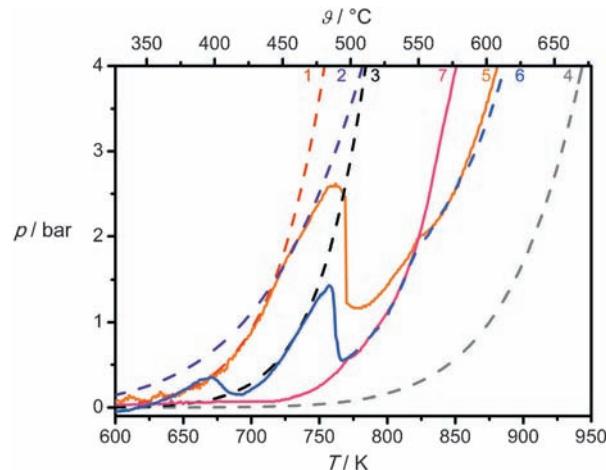


Abbildung 3. Vergleich des theoretischen Druckverlaufs der Allotrope von Phosphor sowie von t-As (gestrichelte Linien) mit den gemessenen Druckkurven (durchgezogene Linien) über einem Ausgangsgemenge $\text{As}/\text{P} = 7:3$. 1) P_{rot} ; 2) H-P ; 3) o-P ; 4) t-As ; 5) $7\text{As} + 3\text{P}_{\text{rot}}$; 6) $7\text{As} + 3\text{P}_{\text{rot}} + \text{Mineralisator} (\text{PbI}_2)$; 7) $7\text{As} + 3\text{P}_{\text{rot}} + 2\text{Au} + 3\text{Pb} + \text{Mineralisator} (\text{PbI}_2)$

IV. Die Umwandlung von einer Tief- in eine Hochtemperaturmodifikation äußert sich in einem Abknick der Kurve.

Abbildung 3 zeigt die Gesamtdrücke der Allotrope von P (Kurve 1, 2, 3), von t-As (4) sowie repräsentativ die Druckverläufe bei der Bildung von $\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$.

Bei Vorlage von P_{rot} und t-As (Kurve 5) folgt der Druck der Kurve des P_{rot} (1) bis zur Umwandlung in H-P (Effekt IV). Beide Phasen sind im Gesamtsystem metastabil, da ihr Druck höher als die Kurve 3 für o-P und die Kurve 4 für $\text{o-As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ liegt (I). Bei 500°C erfolgt ein Druckabfall zur Bildung von $\text{o-As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ als thermodynamisch stabile Phase des Gesamtsystems (II). Bei 550°C bildet sich die Hochtemperaturphase $\text{t-As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ (IV).

Die Phasenbildung zeigt eine andere Charakteristik (Kurve 6), wenn man dem gleichen Ausgangsgemenge PbI_2 zusetzt. Hier wird das Mineralisatorprinzip für die kinetisch kontrollierte Synthese von o-P ^[11] auf die Herstellung von $\text{o-As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ übertragen. Der Druck steigt zunächst entlang P_{rot} an, zeigt aber bei 400°C einen Abfall auf die Kurve 3 gemäß der Umwandlung in o-P (Effekt II). Bis ca. 490°C verläuft der Druck entlang dieser Kurve 3 bis zur Bildung von $\text{o-As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$. Sowohl P_{rot} als auch o-P sind bezogen auf das Gesamtsystem metastabil, sodass mehrere Stufen zur Bildung der stabilen Phase $\text{o-As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ geführt haben (III). Bei massenspektrometrischen Untersuchungen wurden nur die molekularen Spezies $\text{As}_4(\text{g})$, $\text{As}_3\text{P}(\text{g})$, $\text{As}_5\text{P}_2(\text{g})$, $\text{AsP}_3(\text{g})$ und $\text{P}_4(\text{g})$ gefunden (siehe die Hintergrundinformationen). Der Mineralisator wird maßgeblich im heterogenen Gleichgewicht bei der Kondensation des Festkörpers wirksam. Unter Zusatz von Au , Pb und PbI_2 (Kurve 7) wird $\text{o-As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ ohne Umweg über die Elementallotrope gebildet. Der Phosphor wird zunächst in Au_2P_3 kondensiert und mit dessen Zersetzung direkt zu $\text{o-As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ umgesetzt. Es ist bemerkenswert, dass $\text{o-As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ oberhalb 550°C metastabil erhalten bleibt (I). Die Druck-

kurve liegt dann über $t\text{-As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ (Kurve 5 und 6). Sowohl für die direkte Bildung von $o\text{-As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ als auch für dessen Erhalt bei hoher Temperatur sind wahrscheinlich Oberflächenefekte einer daneben gebildeten Phase Au_2PbP_2 ^[12] verantwortlich (vergleiche Lit. [11]).

Die am Beispiel As/P gezeigte Methode ist grundsätzlich auf alle gasphasen dominierten Reaktionen anwendbar. Durch Kombination von quantenchemischen und CalPhaD-Rechnungen mit der In-situ-Untersuchung zur Phasenbildung sind geeignete Reaktionsparameter zur Synthese von metastabilen und stabilen Phasen abzuleiten; dadurch reduziert sich die Zahl an Syntheseversuchen drastisch. Hiermit konnte ein nächster Schritt zur rationalen, effizienten Syntheseplanung getan werden. Wie wichtig solch eine Methode für die Untersuchung kinetisch dominierter Reaktionen ist, soll im Folgenden gezeigt werden.

Unter Anwendung der für $\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3}$ evaluierten Synthese wege und -parameter wurde die Herstellung einer vollständigen Reihe $o\text{-As}_{x}\text{P}_{1-x}$ angestrebt. In der Literatur ist eine lückenlose, nichtideale feste Lösung $o\text{-As}_{x}\text{P}_{1-x}$ postuliert worden.^[13] Im Bereich hoher As-Gehalte weichen die Strukturparameter signifikant von einem Vegard-Verhalten^[14] ab (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen); die Angaben für reines $o\text{-As}$ weisen zudem deutliche Unterschiede auf.

Die Synthesen ohne und mit Zusatz eines Mineralisators zeigen ein einheitliches Verhalten: Der $o\text{-Pn}$ -Strukturtyp wurde bis zur Phase $\text{As}_{0.83}\text{P}_{0.17}$ nachgewiesen (Abbildung 4).^[15] Höhere As-Gehalte führen zum $t\text{-As}$ -Typ, was die Vorhersage aus den quantenchemischen Rechnungen (61 Atom-% As aus 0-K-GGA bzw. 90 Atom-% aus 298-K-GGA) qualitativ bestätigt.

Bis $x=0.83$ zeigen die Ergebnisse aus Pulververfeinerungen sowie Einkristalldaten für $o\text{-As}_{x}\text{P}_{1-x}$ eine lineare Volumenzunahme. Eine Extrapolation der Daten auf $x=1$ lässt eine Abschätzung des Zellvolumens von $o\text{-As}$ zu. Diese Abschätzung stimmt gut mit den berechneten Energiewerten nach Geometrieoptimierung der Struktur überein (siehe die Hintergrundinformationen). Aus den 0-K-GGA(LDA)-Rechnungen konnten für $o\text{-As}$ Bindungslängen $d_{\text{As-As}}=2.57 \text{ \AA}$ (2.52 \AA) und Abstände zwischen den gewellten As-Schichten von 3.29 \AA (3.10 \AA) abgeleitet werden. Man beobachtet damit die oft auftretende systematische Überschätzung (mit GGA) bzw. Unterschätzung (mit LDA) von Bindungslängen, die Resultate sagen aber für die feste Lösung jeweils Vegard-Verhalten voraus.

Das in der Literatur beschriebene nichtlineare Verhalten deutet auf eine Fehlinterpretation der Phasenverhältnisse hin. Während die experimentellen Zellvolumina bis $x < 0.8$ mit den aktuell ermittelten Werten übereinstimmen, liegen die Werte für $o\text{-As}$ immer unterhalb der extrapolierten Geraden. Das bei Untersuchungen an der festen Lösung $\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ postulierte reine $o\text{-As}$ ^[16] weist die Zellparameter der Grenzzusammensetzung $o\text{-As}_{0.83}\text{P}_{0.17}$ auf. An anderer Stelle wurde ausdrücklich auf Verunreinigungen von $o\text{-As}$ mit Quecksilber^[17] oder Sauerstoff^[18] hingewiesen. Trägt man alle bekannten Fakten zusammen (Abbildung 4), so ist anzunehmen, dass $o\text{-As}$ bisher nur durch Verunreinigungen stabilisiert erhalten wurde. Reines $o\text{-As}$ ist gemäß unserer Rechnungen

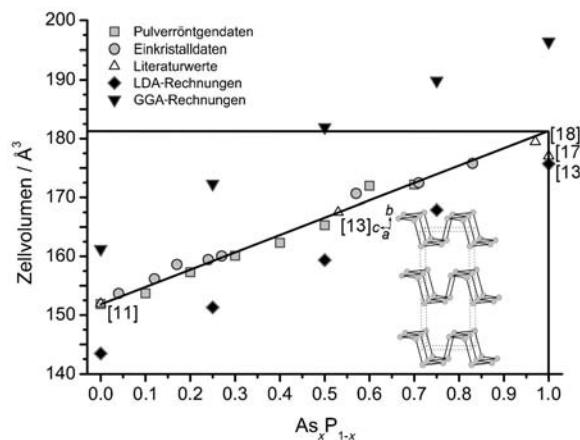


Abbildung 4. Auftragung des Zellvolumens aus pulvveröntgenographischen und Einkristallstrukturdaten der festen Lösung $o\text{-As}_x\text{P}_{1-x}$ mit $x=0\text{--}0.83$, sowie 0-K-LDA- und GGA-Optimierungen. Ein Vegard-artiger Anstieg des Zellvolumens wird bis zum synthetisch maximal erreichten As-Gehalt von 83 % beobachtet.^[19] Photo: Kristalle von $o\text{-As}_x\text{P}_{1-x}$ mit $x=0.83$ (Größe bis 0.5 cm).

metastabil und wartet bis heute darauf, durch eine kinetisch kontrollierte Synthese hergestellt zu werden.

Die vorgestellte Methodenkombination von quantenchemischen und CalPhaD-Untersuchungen ist universell für alle gasphasen dominierten Reaktionen anwendbar. Mithilfe einfacher Untersuchungen lassen sich Thermodynamik und Kinetik gleichzeitig erfassen und Reaktionswege direkt abbilden. Unter Vermeidung von „Trial-and-Error“-Verfahren ist ein Satz von Prozessparametern zu ermitteln, der die gezielte Synthese neuer Phasen und die Optimierung von Prozessen ermöglicht. Das große Potenzial für alle Bereiche in der Chemie liegt somit auf der Hand. Wir konnten zeigen, dass selbst zu lehrbuchbekannten Verbindungen wie $o\text{-As}$ noch wesentliche Erkenntnisse gewonnen werden können.

Experimentelles

$\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ wurde aus Au (Chempur, 99.9 + %), Pb (AlfaAesar, 99.9985 %), P_{rot} (Chempur, 99.999 + %) und $t\text{-As}$ (Chempur, 99.9999 %) im Verhältnis 2:3:(10-y):y mit $y=1\text{--}8$ ($\Delta y=1$) in evakuierten Kieselglasampullen ($l=10 \text{ cm}$, $\varnothing_{\text{innen}}=0.8 \text{ cm}$) hergestellt. As wurde vor der Reaktion zweimal sublimiert. Zu den Gemengen wurden 10 mg PbI_2 (AlfaAesar, 98.5 %) je 500 mg Ansatz als Mineralisator zugesetzt. Die Proben wurden innerhalb von 8 h auf 550 °C erhitzt, für 24 h auf dieser Temperatur belassen und in 20 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Röntgenpulverdiffraktogramme

wurden in Transmissionseigente mit einem STOE-StadiP-Diffraktometer unter Verwendung von $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung bei Raumtemperatur aufgenommen (externer Standard: α -Quarz). Die Indizierung und Verfeinerung der Gitterparameter erfolgte mit dem Programmepacket win-Xpaw.^[20]

Einkristallstrukturdaten wurden auf einem STOE-IPDSII-Diffraktometer bei Raumtemperatur gesammelt ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Eine Absorptionskorrektur erfolgte numerisch auf der Basis von symmetrieequivalenten Reflexen nach Optimierung der Kristallform.^[21] Die Strukturen wurden mit Superflip^[22a] gelöst und mit Jana2006 verfeinert.^[22b]

Semiquantitative EDX-Analysen der untersuchten Einkristalle und ausgesuchter Kristalle der gepulverten Proben wurden mit einem ZEISS-Rasterelektronenmikroskop (Typ *EVO MA 10*) mit einer Oxford-EDX-Einheit angefertigt ($U = 20 \text{ kV}$). Als Standard dienten GaP (P) und InAs (As).

Die DFT-Strukturoptimierungen erfolgten mit LDA- und GGA-(PBE)-Funktionalen und Allelektronen-Basisätzen anhand der elektronischen Energie (0 K).^[23] Die Genauigkeit wurde durch Konvergenz der k -Punkte (Gilat- und Monkhorst-Grid) kontrolliert. Alle Atomlagen und Zellparameter wurden bei einer Fehlertoleranz von 10^{-5} kJ relaxiert. Die GGA-Optimierungen wurden für die Berechnung aller angegebenen Energiewerte verwendet. Rechnungen mit Phononendispersion (298 K) und die Modellierung geordneter Strukturen für die festen Lösungen erfolgten an Superzellen.

Zur Untersuchung des temperaturabhängigen Druckverhaltens bei der Bildung von $\text{As}_x\text{P}_{1-x}$ ($p = 0.1$ bis 15 bar ; $\theta \leq 1000^\circ\text{C}$) wurde eine nach Hackert und Plies^[24] weiterentwickelte Hochtemperatur-Gasphasenwaage genutzt.^[9] Die Messungen erfolgten mit Einwaagen von 500 mg Ausgangsgemenge in Kieselglasampullen von $V = 16 \text{ cm}^3$ bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K h^{-1} .

Eingegangen am 13. September 2011,
veränderte Fassung am 23. November 2011
Online veröffentlicht am 9. Februar 2012

Stichwörter: Arsen · Festkörperstrukturen · Metastabile Phasen · Phasenbildung · Phosphor

- [1] a) M. Jansen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3896–3917; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3746–3766.
 [2] N. Pienack, W. Bensch, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2062–2083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2014–2034.
 [3] a) J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1358–1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1286–1304; b) J. C. Schön, M. Jansen, *Z. Kristallogr.* **2001**, *216*, 307–325; c) S. M. Woodley, R. Catlow, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 937–946.
 [4] a) W. L. Roth, T. Dewitt, A. J. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2881–2885; b) S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258–286; c) A. J. Karttunen, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2550–2558; d) P. Nava, R. Ahlrichs, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4039–4045.
 [5] a) W. Hittorf, *Ann. Phys. Chem.* **1865**, *126*, 193–215; b) H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 125–135.
 [6] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifert, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7788–7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7616–7619.
 [7] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4324–4327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4228–4231.
 [8] a) Modellierungen über einen ausgedehnten V -Bereich zeigen, dass o -As ein höheres Volumen aufweist als t -As, also im Gegensatz zu t -P über Druckausübung nicht zugänglich ist, siehe Anhang, und Druckuntersuchungen siehe U. Häussermann, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1471–1478. b) Die Genauigkeit thermodynamischer DFT-Rechnungen ist vor allem begrenzt durch endliche Superzellen und vernachlässigte anharmonische Schwingungen: R. P. Stoffel, C. Wessel, M.-W. Lumey, R. Dronkowski, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5370–5395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5242–5266.
 [9] P. Schmidt, M. Schöneich, M. Bawohl, T. Nilges, R. Weihrich, *J. Thermal Anal. Calorim.* **2011**, DOI: 10.1007/s10973-011-2107-3.
 [10] a) O. Knacke, O. Kubashevski, K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorg. Substances*, 2. Aufl., Springer, Berlin, **1991**; b) I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, **1989**; c) M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
 [11] Metallhalogenide als Mineralisator und epitaktisches Wachstum auf Au_3SnP_7 bei der Bildung von o -P: a) S. Lange, P. Schmidt, T. Nilges, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4028–4035; b) T. Nilges, M. Kersting, T. Pfeifer, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 1707–1711.
 [12] M. Eschen, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **2002**, *165*, 238–246.
 [13] H. Krebs, W. Holz, K. H. Worms, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 1031–1037.
 [14] L. Z. Vegard, *Z. Phys.* **1921**, *5*, 17.
 [15] Kristallographische Daten von $\text{As}_{0.83}\text{P}_{0.17}$: $a = 3.6041(8)$; $b = 10.863(2)$, $c = 4.4899(8) \text{ \AA}$; $V = 175.79(6) \text{ \AA}^3$; Raumgruppe *Cmce*, $Z = 8$; EDX: 83(2)% As, 17(2)% P. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-423502 angefordert werden.
 [16] o -As nach Krebs: $a = 3.61$; $b = 10.83$, $c = 4.47 \text{ \AA}$; $V = 175.96 \text{ \AA}^3$; geometrieeoptimiertes o -As LDA (0 K): $a = 3.74$; $b = 10.76$, $c = 4.36 \text{ \AA}$; $V = 175.7 \text{ \AA}^3$; geometrieeoptimiertes o -As GGA (0 K): $a = 3.84$; $b = 11.14$, $c = 4.59 \text{ \AA}$; $V = 196.4 \text{ \AA}^3$. Raumgruppe in allen Fällen *Cmce*.
 [17] M. Pušelj, Z. Ban, D. Grdenić, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 289–292.
 [18] P. M. Smith, A. J. Leadbetter, A. Apling, *J. Phil. Mag.* **1975**, *31*, 57–64.
 [19] Ergebnisse der pulvverrörtenographischen Phasenanalysen und der Einkristallstrukturuntersuchungen befinden sich in den Hintergrundinformationen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-423502 ($\text{As}_{0.83}\text{P}_{0.17}$), -423501 ($\text{As}_{0.57}\text{P}_{0.43}$), -423500 ($\text{As}_{0.71}\text{P}_{0.29}$), -423499 ($\text{As}_{0.12}\text{P}_{0.88}$), -423498 ($\text{As}_{0.24}\text{P}_{0.76}$), -423497 ($\text{As}_{0.04}\text{P}_{0.96}$), -423496 ($\text{As}_{0.27}\text{P}_{0.73}$) und -423495 ($\text{As}_{0.17}\text{P}_{0.83}$) angefordert werden.
 [20] Win XPOW (Version 2.08), Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
 [21] Xred (Version 1.36) und X-shape (Version 1.06), Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
 [22] a) L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790; b) V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana 2006*, Institut für Physik, Tschechische Akademie der Wissenschaften, Prag, **2006**.
 [23] a) R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, *CRYSTAL09 User's Manual*, Universität Turin, **2009**; b) K. Koepernik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1743–1757.
 [24] A. Hackert, V. Plies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 74–80.