1 Einleitung

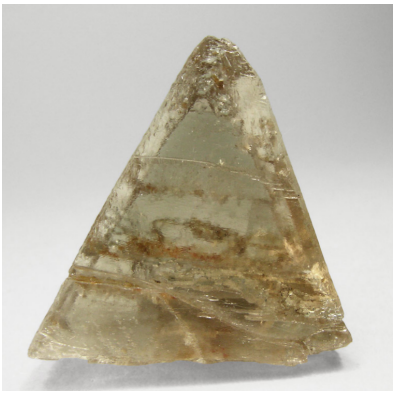
Als Ziel dieser Arbeit wurde die Synthese und Charakterisierung komplexer intermetallischer Phasen gewählt. Hierzu wurden insbesondere die Elemente Lithium und Gallium in Kombination mit einem Kation in der Oxidationsstufe +2 aus der Gruppe der Erdalkalimetalle oder Lanthanoide untersucht, mit dem Ziel neue Erkenntnisse über deren Einfluss auf die Ausbildung von Galliumclustern zu erlangen. Insbesondere der bisher wenig untersuchte Einfluss von Lithium in einer doppelten Rolle als sekundäres Kation und Synthese-Medium diente hierbei als zusätzliche Motivation. Aufgrund der hervorgehobenen Rolle der Elemente Lithium und Gallium wird auf die grundlegenden Eigenschaften dieser im Folgenden noch einmal genauer eingegangen.

1.1 Das Element Lithium[1,2]

Die Entdeckung des Elementes Lithium als Bestandteil der Minerale Petalit: $Li[AlSi_4O_{10}]$, Spodumen: $LiAl[Si_2O_6]$ sowie Lepidolith: $K(Li,Al)_3[(Al,Si)_4O_{10}](F,OH)_2$ (**Abbildung 1.1.1**[3–5]) durch J. A. Arfvedson geht zurück auf das Jahr 1817. In Zusammenarbeit mit seinem Lehrer J. J. Berzelius erfolgte die Namensgebung als Lithion, abgeleitet vom altgriechischen λιθος (*líthos*) ‚Stein', basierend auf den Mineralien aus denen es gewonnen wurde.

1.1.1 Darstellung und Eigenschaften

Das metallische Lithium kann wegen seines stark negativen Potentials ($\varepsilon_0 = -3.045\,V$) nur schmelzelektrolytisch, normalerweise aus Lithiumchlorid, erhalten werden. Gewöhnlich



(a) Petalit[3]

(b) Spodumen[4]

(c) Lepidolith[5]

Abbildung 1.1.1: Lithiumhaltige Minerale.

wird der Schmelzpunkt des LiCl-Elektrolyten (610 °C) durch Zusatz von Kaliumchlorid herabgesetzt. Das geschmolzene Lithium sammelt sich an der Elektrolytoberfläche an.[6]

Das silberweiße, weiche, an feuchter Luft unter Bildung von Oxid und Nitrid schnell anlaufende Metall ist mit einer Dichte von 0.534 g/cm^3 nach dem festen Wasserstoff (Dichte 0.0763 g/cm^3 bei −260 °C) das leichteste aller festen Elemente. Mit einem Schmelzpunkt von 180.54 °C und einem Siedepunkt von 1347 °C besitzt es zudem den größten Flüssigkeitsbereich unter den Alkalimetallen. Lithium stellt ein chemisch äußerst reaktionsfähiges Element dar und verbindet sich, abgesehen von den Edelgasen, mit allen Hauptgruppenelementen sowie auch einer Reihe von Nebengruppenelementen meist unter

starker Wärmeentwicklung. So verbrennt es in Sauerstoff bei 100 °C mit intensivrotem Licht (**Abbildung 1.1.2**) zu Lithiumoxid (Li_2O) und setzt sich mit Wasserstoff in der Wärme zu Lithiumhydrid (LiH) um. Mit molekularem Stickstoff vereinigt es sich im Unterschied zu anderen Alkalimetallen schon bei 25 °C, besonders lebhaft bei dunkler Rotglut unter Bildung von Lithiumnitrid (Li_3N).[7]

Abbildung 1.1.2: Flammenfärbung des Lithiums.[8]

1.1.2 Verwendung

Aufgrund der Vielzahl an Anwendungsbereichen, wie z. B. zur Gewinnung lithiumorganischer Verbindungen (LiMe, LiPh oder *t*–BuLi), für die Synthese in der organischen und metallorganischen Chemie, liegt die durchschnittliche Weltjahresproduktion im Maßstab von 10 kt. Wegen seines hohen Reduktionspotentials kann Lithium in Lithiumbatterien als Anode zur Stromerzeugung eingesetzt werden und zwar sowohl in Primär- als auch Sekundärbatterien (Akkumulatoren). Diese Batterien zeichnen sich durch eine hohe Energiedichte bei hohem Energiegehalt sowie durch eine relativ konstante Entladungsspannung aus. Die vergleichsweise hohe Zellspannung, die geringe Selbstentladung und die Einsatzmöglichkeit innerhalb eines weiten Temperaturbereichs bilden die Grundlage für die Vielzahl der bekannten Anwendungsbereiche von Knopfzellen bis zum Betrieb von Kraftfahrzeugen.[9–11]

1.2 Das Element Gallium[2]

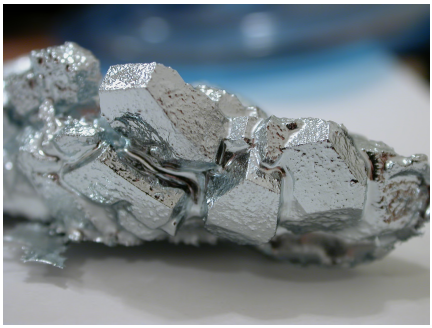
Die Geschichte des Galliums beginnt mit seiner Voraussagung durch Dimitri Mendelejew im Jahr 1869, unter Verwendung des von ihm entwickelten Periodensystems, als Eka-Aluminium inklusive einiger seiner Eigenschaften (Atommasse, spezifisches Gewicht, Schmelzpunktlage und Art der Salze).[12]

Die eigentliche Entdeckung erfolgte jedoch durch den französischen Chemiker Paul Émile Lecoq de Boisbaudran, welcher unabhängig von Mendelejews Vorhersage die Linienspektren der Elementfamilien untersuchte und zwischen Aluminium und Indium ein fehlendes Element prognostizierte. In einem Versuch mit Zinkblende (ZnS) gelang es ihm 1875, zwei violette Spektrallinien nachzuweisen, welche er diesem Element zuordnete. In weiteren Versuchen erfolgte zunächst die Darstellung von Galliumhydroxid aus mehreren hundert Kilogramm Zinkblende, woraus er durch Elektrolyse in einer Kaliumcarbonatlösung erstmals elementares Gallium gewann.[13] Die Benennung erfolgte nach dem lateinischen Namen seines Heimatlandes Frankreich, Gallien.[14]

Da die Eigenschaften dieses neuen Elementes erstaunlich präzise mit den von Mendelejew erwarteten Werten übereinstimmten ($\varrho_{\text{ber.}} = 5.9\,\text{g/cm}^3$; $\varrho = 5.904\,\text{g/cm}^3$), erkannte auch er, dass es sich dabei um das von ihm vorausberechnete Eka-Aluminium handelt.[13]

1.2.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung von Gallium erfolgt in der Technik hauptsächlich als Nebenprodukt der Produktion von Zink. In den durch Aufschluss von Bauxit mit Natronlauge gewonnenen, von $Fe(OH)_3$ durch Filtration befreiten und dann von $Al(OH)_3$ durch ‚Ausrühren' abgereicherten Laugen des ‚Bayer-Verfahrens' verbleibt Gallium als $NaGa(OH)_4$ in angereicherter Menge. Letztere Laugen werden der Bauxit-Aufschlussnatronlauge solange immer wieder zugeführt, bis der Galliumgehalt der Laugen auf 100 – 125 ppm angewachsen ist. Die eigentliche Darstellung erfolgt durch Elektrolyse der Lauge bei 40 – 60 °C an rostfreien Edelstahlelektroden, wobei sich flüssiges Gallium am Gefäßboden ansammelt. Nach Waschen mit Salzsäure und Filtration fällt das Metall in 99.9 – 99.99 %iger Reinheit an. Die Erhöhung der Reinheit hin zu ultrareinem Gallium erfolgt durch eine weitere Prozessierung



(a) Galliumkristall[15]

(b) kristallisierendes Gallium[16]

Abbildung 1.2.1: Festes und flüssiges Gallium.

mittels Vakuumdestillation, anodischer Auflösung und kathodischer Wiederabscheidung oder durch Zonenschmelzen.

Gallium stellt ein silberweißes, hartes und sprödes Element dar, das kurz oberhalb der Raumtemperatur bei 29.78 °C schmilzt und bei 2403 °C siedet. Es wird trotz seiner vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit ($5.77 \times 10^4\,\Omega^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$) aufgrund einer Reihe von Eigenschaften (z. B. Strukturen, Schmelzverhalten) zu den Halbmetallen gezählt. Beim Schmelzen erfolgt wie bei Silicium, Germanium, Antimon, Bismut und Wasser eine Volumenkontraktion (Dichte für: festes Ga = $5.9\,\mathrm{g/cm^3}$; flüssiges Ga = $6.1\,\mathrm{g/cm^3}$). Gallium zeigt dabei eine große Tendenz zur Unterkühlung und kann demgemäß längere Zeit bei Raumtemperatur und darunter flüssig bleiben (**Abbildung 1.2.1**).

Chemisch verhält es sich ähnlich zu dem leichteren gruppenhomologen Aluminium. An trockener Luft ist es aufgrund der Bildung einer passivierenden Oxidschicht beständig und verbrennt in reinem Sauerstoff unter hohem Druck mit heller Flamme unter Bildung von Ga_2O_3. Mit Halogenen reagiert es demgegenüber bei Raumtemperatur oder bei Erwärmen rasch unter Bildung von Halogeniden GaX_3. Es ist wie Aluminium sowohl in Säure als auch Basen löslich. Oxidierende Säuren wie Salpetersäure machen es passiv. In Wasser ist es wegen einer wasserunlöslichen $Ga(OH)_3$-Schutzhaut nicht löslich.[17,18]

1.2.2 Modifikationen des Galliums

Eine Besonderheit des Galliums, analog zu seinem leichteren homologen Bor, ist die Ausbildung mehrerer Modifikationen mit mehr oder weniger dichtester Atompackung unter normalen Bedingungen. Bekannt sind hierbei die vier Normaldruckmodifikationen α-, β-, γ- und δ-Ga (Ga–I) sowie die drei Hochdruckmodifikationen Ga–II; Ga–III und Ga–IV.

Das bei Raumtemperatur als thermodynamisch stabilste Normalmodifikation auskristallisierende α-Gallium (Raumgruppe *Cmce*; $a = 4.520\,\text{Å}$, $b = 7.663\,\text{Å}$, $c = 4.526\,\text{Å}$) besitzt eine Schichtstruktur: Es liegen Doppelschichten (A, B in **Abbildung 1.2.2**) vom Typ des schwarzen Phosphors versetzt übereinander, wobei jeweils übernächste Doppelschichten gleiche Lagen aufweisen (Einzelschichtfolge A, B, C, D; A, B, C, D). Hierbei sind die Bindungen innerhalb der Schichten A, B, C, D und zwischen den Schichten BC und DA schwächer als zwischen den Schichten AB und CD der erwähnten Doppelschichten. Eine mögliche alternative Beschreibung ist die als Ga_2-Hanteln mit ‚kovalenter' Ga–Ga-Bindung, wobei jedes Ga-Atom dieser Hantel an 6 Ga-Atome anderer Ga_2-Hanteln (Abstände 2.70 Å, 2.73 Å; 2.79 Å) bzw. jede Ga_2-Einheit an 12 Ga-Atome anderer Ga_2-Hanteln ‚metallisch' gebunden ist. Die Struktur von α-Ga lässt sich mit anderen Worten so beschreiben, als läge eine, durch Metallbindungen zusammengehaltene Packung von Ga_2-Hanteln vor. Beim Schmelzen von Gallium bleiben die Ga_2-Einheiten zunächst erhalten.[19]

Die Struktur von β-Gallium (Raumgruppe $C2/c$; $a = 2.766\,\text{Å}$, $b = 8.053\,\text{Å}$, $c = 3.332\,\text{Å}$, $\beta = 92°$), das durch Kristallisation von unterkühltem flüssigen Gallium bei $-16.3\,°\text{C}$ erhalten wird, erinnert an eine kubisch-primitive Metallatompackung (α-Polonium-Typ), jedoch liegen die parallel angeordneten Ga-Zick-Zack-Atomketten gemäß **Abbildung 1.2.2** nicht ausschließlich auf Deckung, sondern zum Teil auf Lücke nebeneinander. Dabei besitzt jedes Ga-Atom eine Koordinationssphäre von 8 (2+2+2+2) Atomen (d(Ga–Ga): 2.688 Å, 2.766 Å, 2.864 Å, 2.919 Å).[20]

In γ-Gallium, (Raumgruppe *Cmcm*; $a = 10.60\,\text{Å}$, $b = 13.56\,\text{Å}$, $c = 5.19\,\text{Å}$), das durch Kristallisation von unterkühltem flüssigen Gallium bei $-35.6\,°\text{C}$ gewonnen wird, liegen parallel angeordnete Röhren aus miteinander verknüpften Ga_7-Ringen vor (**Abbildung 1.2.2**), wobei die über Ga–Ga-Bindungen verknüpfte Röhren trigonal gepackt sind. Jede Röhre ist von einem linearen ‚Draht' und Ga-Atomen zentriert. Ebenso verlaufen

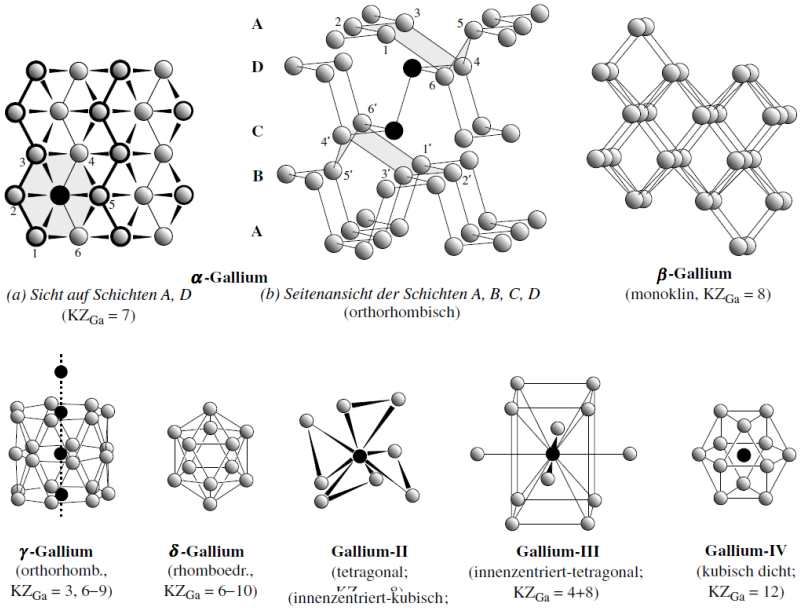


Abbildung 1.2.2: Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der bekannten Modifikationen des elementaren Galliums. Die charakteristischen Galliumeinheiten sind durch dunkle Kugeln symbolisiert.[2]

in der Mitte von jeweils vier an den Ecken einer Raute lokalisierten Röhren zwei lineare Ga-Atomketten, die miteinander zu einem ‚Leiter' verknüpft sind.[21]

δ-Gallium (Raumgruppe $R\bar{3}m$; $a = 9.078\,\text{Å}$, $c = 17.02\,\text{Å}$), das durch Kristallisation von unterkühltem flüssigen Gallium bei $-19.4\,°\text{C}$ zugänglich ist, besteht aus verzerrten Ga_{12}-Ikosaedern (**Abbildung 1.2.2**), die allerdings nicht wie in α-rhomboedrischem Bor über Zwei- und Dreizentren-Zweielektronenbindungen miteinander verbunden sind, sondern über gemeinsame Ga-Atome miteinander anelliert vorliegen.[22]

In der ersten Hochdruckmodifikation Gallium-II (Raumgruppe $I\bar{4}3d$; $a = 4.5951\,\text{Å}$), welches bei 30 kbar/RT erhalten wird, sind alle Ga-Atome von jeweils acht Ga-Atomen im Abstand von 2.783 Å in der in **Abbildung 1.2.2** veranschaulichten Weise umgeben. Dabei nehmen die Mitten der koordinierten Ga_2-Hanteln die Ecken eines Tetraeders ein.[23]

In Gallium-III (Raumgruppe $I4/mmm$; $a = 2.8023\,\text{Å}$, $c = 4.452\,\text{Å}$), das bei 140 kbar/40 °C gewonnen wird, bilden die vier nächsten Ga-Atome eine quadratische planare Fläche und

haben einen Abstand von 2.813 Å. Die acht zweitnächsten Ga-Atome sind an den Ecken eines tetragonal verzerrten Würfels im Abstand von 2.985 Å angeordnet.[23]

Die letzte Modifikation, Gallium-IV (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$; $a = 4.08$ Å), entsteht lediglich bei sehr hohen Drücken um 1200 kbar und kristallisiert in der kubisch-dichtesten Atompackung *bcc*.[24]

1.2.3 Verwendung

Die Weltjahresproduktion von Gallium (60 – 80 t) findet hauptsächlich in der Halbleiterindustrie Anwendung, insbesondere in Form von Galliumarsenid (GaAs), welches isoelektronisch zu Germanium ist und zu den $A^{III}B^{V}$-Halbleitern gehört. In dieser Form findet es unter anderem Einsatz in Laserdioden, lichtemittierenden Dioden, Transistoren und zum Dotieren anderer Halbleiter. Des Weiteren wird durch Mn^{2+}-Ionen aktiviertes $MgGa_2O_4$ als hellgrüner Leuchtstoff eingesetzt. Die Anwendungsbereiche für elementares Gallium umfassen die Verwendung als Thermometerflüssigkeit, Sperrflüssigkeit, Wärmetauscher in Kernreaktoren und als Ersatz für Quecksilber in Lampenfüllungen.[25]

1.3 Zintl-Phasen, Polyanion- und Clusterverbindungen[26]

1.3.1 Die verallgemeinerte (8−N)-Regel

Ein elementares Konzept zum Verständnis der Strukturen in intermetallischen Verbindungen ist die verallgemeinerte (8−N)-Regel. Diese folgt aus dem Oktettprinzip und kann nach E. Mooser und W. B. Pearson als Formel ausgedrückt werden.[27]

$$m \cdot e(\mathrm{M}) + x \cdot e(\mathrm{X}) = 8x \tag{1.3.1}$$

Dabei sei X ein Element der III.–VII. Hauptgruppe, welches e(X) Valenzelektronen besitzt. Weiterhin sei M ein elektropositiveres Element mit e(M) Valenzelektronen, welches diese zur Vervollständigung der Achterschale von X zur Verfügung stellt. Um bei der Zusammensetzung M_mX_x die Achterschale bei den x X-Atomen zu erreichen, sind also $8x$ Elektronen erforderlich. Kommt es zur Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen

M-Atomen, können nicht alle e(M) Elektronen von M an X abgegeben werden. Die Zahl e(M) in Gleichung 1.3.1 muss um die Zahl der kovalenten Bindungen b(MM) pro M-Atom reduziert werden. Verbleibende nichtbindende Elektronen (freie Elektronenpaare EP) am M-Atom müssen hier ebenfalls berücksichtigt und von der Gesamtzahl e(M) abgezogen werden. Gleichermaßen benötigen die X-Atome weniger Elektronen, wenn diese kovalente Bindungen ausbilden, wonach sich e(X) um die Zahl dieser Bindungen b(XX) erhöht. Es folgt:

$$m[e(\mathrm{M}) - b(\mathrm{MM}) - \mathrm{EP}] + x[e(\mathrm{X}) + b(\mathrm{XX})] = 8x \tag{1.3.2}$$

Durch Umformen erhält man:

$$\frac{m \cdot e(\mathrm{M}) + x \cdot e(\mathrm{X})}{x} = 8 + \frac{m[b(\mathrm{MM}) + \mathrm{EP}] - x \cdot b(\mathrm{XX})}{x} \tag{1.3.3}$$

Daraus ergibt sich die Definition der Valenzelektronenkonzentration (VEC(X)) als Gesamtzahl aller vorhandenen Valenzelektronen bezogen auf die Anzahl der Anionenatome.

$$VEC(\mathrm{X}) = \frac{m \cdot e(\mathrm{M}) + x \cdot e(\mathrm{X})}{x} \tag{1.3.4}$$

Durch Substitution der Gleichung 1.3.4 in Gleichung 1.3.3 und Auflösen nach b(XX) erhält man:

$$b(\mathrm{XX}) = 8 - VEC(\mathrm{X}) + \frac{m}{x}[b(\mathrm{MM}) + \mathrm{EP}] \tag{1.3.5}$$

Dies stellt die verallgemeinerte (8−N)-Regel für binäre Systeme dar, welche sowohl auf Elemente, polyanionische Verbindungen, polykationische Verbindungen und einfache Ionenverbindungen angewendet werden kann.[28]

1.3.2 Zintl-Phasen und Polyanionverbindungen[2,26,29,30]

Im Fall einer Kombination der Elemente der Alkali- (M^{I}) oder Erdalkalimetalle (M^{II}) (I., II. Hauptgruppe) mit Elementen X der III.–VI. Hauptgruppe ergeben sich häufig Verbindungen M_mX_n (M = M^{I}, ½ M^{II}) mit halbleitenden Eigenschaften sowie Elementteilstrukturen, die einen heteropolaren Aufbau im Sinne von $M^{m+}X_n^{m-}$ nahelegen. Demgemäß verhalten sich Elementatome X in Verbindungen der Zusammensetzung $M^{I}X$ strukturell wie Elementatome der nächsthöheren Elementgruppe und mithin so, als wären sie durch Aufnahme eines Alkalimetallelektrons in Anionen X^- übergegangen. Insofern es sich bei den Elementen der III.–VI. Hauptgruppe um ein Metall oder Halbmetall handelt, werden diese

Verbindungen als ‚Zintl-Phasen' bezeichnet, benannt nach E. Zintl, welcher dieses Verhalten erstmals erkannte und eingehend studierte.[31–33] Basierend auf der Weiterentwicklung dieses Konzepts durch W. Klemm und E. Busmann wurde im Weiteren ebenfalls der Begriff des ‚Zintl-Klemm' Konzepts geprägt.[34–37] Der Begriff der ‚Zintl-Phasen' umfasst dabei im Allgemeinen intermetallische Verbindungen mit stark heteropolaren Bindungsanteilen zwischen den Legierungspartnern, deren Struktur im Einklang mit einer ionischen Bindungsformulierung steht, wobei die strukturbestimmende Bindigkeit der Atom ‚Anionen' untereinander aus der 8−N Regel folgt. Im Rahmen der verallgemeinerten (8−N)-Regel bedeutet dies, dass die M-Atome ihre Valenzelektronen vollständig an die X-Atome abgeben und somit keine kovalenten Kation-Kation-Bindungen sowie freie Elektronenpaare vorliegen ($b(\mathrm{MM}) = 0$; $\mathrm{EP} = 0$) Es gilt also:

$$b(\mathrm{XX}) = 8 - \mathit{VEC}(\mathrm{X}) \tag{1.3.6}$$

In diesem Fall ist eine Erweiterung der Formel für ternäre Verbindungen mit zusätzlichen Kationen ebenfalls trivial, da lediglich eine Anpassung des $\mathit{VEC}(\mathrm{X})$ durch einen weiteren $m \cdot e(\mathrm{M})$ Term erfolgt:

$$\mathit{VEC}_{\mathit{tern.}}(\mathrm{X}) = \frac{m_1 \cdot e(\mathrm{M}_1) + m_2 \cdot e(\mathrm{M}_2) + x \cdot e(\mathrm{X})}{x} \tag{1.3.7}$$

1.3.3 Metallatomcluster

Eine Erweiterung des Konzepts der Polyanionen für mehr als zwei Atome stellen die sogenannten Clusterverbindungen dar, welche Verbindungen mit einer Anhäufung von zwei oder mehr direkt miteinander verbundenen Atomen desselben Elements oder ähnlicher Elemente umfassen.[38–40] Erstmals eingeführt wurde dieser Begriff 1966 von Cotton unter der Definition von Verbindungen, welche aus einer begrenzten Anzahl von Metallatomen bestehen und vollständig oder mehrheitlich durch direkte Metall-Metall–Bindungen verbunden sind. Dabei dürfen auch Nichtmetallatome im Clusterkern vorkommen oder an den Cluster gebunden sein.[41] Diese Ausbildung von Element-Element-Bindungen dient vorrangig dem Ausgleich der fehlenden Elektronen zur Ausbildung der Edelgaskonfiguration. Durch ein gemeinsames Elektronenpaar zwischen zwei Atomen gewinnt jedes der beteiligten Atome ein Elektron in seiner Valenzschale. Hier wird von sogenannten Zwei-Elektronen-zwei-Zentren ($2e2c$) Bindungen