

# **Inaugural-Dissertation**

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

**Diplom-Mineraloge Christof Renkenberger**

aus Wuppertal

Tag der mündlichen Prüfung: 16.07.2004



**Neue oxidische Rhodiumverbindungen:  
Syntheseveruche und strukturelle Untersuchungen**

Ein Beitrag zur Kristallchemie des  
Rhodiums in oxidischer Bindung

Betreuer: Prof. Dr. Walter Eysel (†)  
Prof. Dr. Horst Pentinghaus

Gutachter: Prof. Dr. Horst Pentinghaus  
Prof. Dr. Ronald Miletich

Gewidmet meinen Eltern

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Mineralogischen Institut der Universität Heidelberg in der Arbeitsgruppe für Mineralphysik und Strukturforschung (ehem. Kristallographie).

Herrn *Prof. Dr. Walter Eysel* verdanke ich das Thema zu dieser Arbeit. Er betreute diese Arbeit in den wesentlichsten Zügen, erlag jedoch noch vor deren Fertigstellung seiner schweren Erkrankung. Für diese prägende Zeit, seine stetige Unterstützung sowie für die wertvollen Diskussionen, die den Fortgang der Arbeit begleiteten und förderten, möchte ich ihm meinen großen Dank aussprechen.

Nach dem Verlust von Prof. Eysel erklärte sich Herr *Prof. Dr. Horst J. Pentinghaus* sofort bereit, die Betreuung der Arbeit weiterzuführen. Er organisierte REM-Aufnahmen und unterstützte mich in der Schlußphase mit vielen fruchtbaren Anregungen, Ratschlägen und Literatur. Dafür bin ich ihm sehr dankbar.

Herrn *Prof. Dr. Ronald Miletich* danke ich für die Übernahme der Aufgabe des Zweitgutachters, für die Bereitstellung der zur Fertigstellung dieser Dissertation notwendigen Ressourcen sowie ganz besonders für seine – letztendlich erfolgreichen – Bemühungen mich zu motivieren diese Arbeit doch noch zu einem Abschluß zu bringen.

Ein ganz herzlicher Dank gebührt Frau *Ilse Glass* für die langjährige kollegiale Zusammenarbeit bei allen technischen und die allgemeine Laborarbeit betreffenden Fragen und Problemen. Herrn *Harald Maltry* bin ich für die Durchführung von Messungen mit Methoden der Thermischen Analyse sowie für die Mithilfe bei Tuschezeichnungen und Postern dankbar. Ebenso danke ich Frau *Ingrid Beck* für Ihre stete Hilfe bei verwaltungstechnischen Angelegenheiten.

Herrn *Dr. Michael Tovar* (Hahn-Meitner-Inst., Berlin) gebührt mein Dank für seine außerordentlich geduldige Hilfestellung bei allen EDV-Problemen sowie bei der Einarbeitung in die Technik eines Siemens D500.

Bei Herrn *Frank Stowasser* (Novartis, Basel) möchte ich mich für die Anfertigung zweier Strukturanalysen der Verbindungen  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  und  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$  aus Pulverdaten sowie für die Zusammenarbeit bei deren Publizierung bedanken.

Frau *Renate Dötzer* (Wiley-VCH, Weinheim) möchte ich an dieser Stelle einen ganz besonders herzlichen Dank für die langjährige enge Zusammenarbeit, die wissenschaftliche und praktische Unterstützung während dieser Zeit sowie für die Möglichkeit zu einem Ausflug in die rauhe Welt der Tierfuttermittelbranche, der in finanzieller Hinsicht nicht unwesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug, aussprechen.

Dank sagen möchte ich auch *Dr. Ulrich Lambert* (Wacker Siltronic, Burghausen), *Dr. Stefan Wies* (FMFA f. d. Bauwesen Otto-Graf-Inst., Stuttgart), *Dr. Andrea Wetzel* (BGN, Mannheim), *Andreas Geyer* (Alstom, Mannheim), sowie allen weiteren hier nicht nament-

lich aufgeführten früheren und jetzigen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe – und des Institutes – für die vielen anregenden Diskussionen, das freundschaftliche Arbeitsklima und die gegenseitige Unterstützung.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)* danke ich für die dreijährige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Zum Schluß möchte ich mich vor allem und ganz besonders bei meinen Eltern bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit – in welcher Weise auch immer – unterstützt und mit unendlicher Geduld begleitet haben. Umso schmerzlicher ist daher für mich der Umstand, daß es meinem Vater infolge seines plötzlichen frühen Todes nicht mehr vergönnt war den Abschluß dieses „Projekts“ noch zu erleben.

Heidelberg, 20.5.2004

## Kurzfassung

Oxidische Verbindungen des Platinmetalls Rhodium sind ausschließlich synthetische Produkte und neben ihren katalytischen Anwendungen auch wegen ihrer elektrischen Eigenschaften interessant. In Ihnen liegt Rhodium vorwiegend in dreiwertiger, in vierwertiger, sehr selten auch in fünfwertiger Form vor und ist – unabhängig von seiner Wertigkeit – fast ausnahmslos oktaedrisch von Sauerstoffen koordiniert. Es besteht hierbei die Möglichkeit zu einem Nebeneinander von drei- und vierwertigem Rhodium in ein- und derselben Verbindung bei unveränderter Koordination, was in „gebrochenen“ Wertigkeiten resultieren kann.

Diese Arbeit soll einen Beitrag zur Kristallchemie des Rhodiums in oxidischer Bindung leisten. Hierzu wurden zur Erweiterung der Liste bislang bekannter Rhodate zahlreiche Syntheseveruche durch Festkörperreaktion von pulverförmigen Proben in zumeist offenem Tiegel an Luft bei Temperaturen zwischen 700°C und 1200°C unternommen. Die gefundenen Verbindungen wurden dann einer strukturellen Untersuchung mittels Rietveldverfeinerung an Röntgenpulverdaten unterzogen und auf Mischkristallbildung, Kationenverteilung, Geometrie der Koordinationspolyeder etc. untersucht.

Bei den Syntheseversuchen wurden zwei unterschiedliche Wege beschritten: Zum einen durch Substitution in bekannten, geeignet erscheinenden Strukturtypen, wie der der Langasite, Granate, Perowskite, Magnetoplumbite, des  $K_4CdCl_6$ - und des hexagonalen Bariumtitanat-Typs, wobei insbesondere Verbindungen des kristallchemisch ähnlichen  $Cr^{3+}$  als Vorlage dienten, zum anderen durch die systematische Untersuchung binärer und ternärer Mehrstoffsysteme mit  $Rh_2O_3$  als Komponente in isothermen Schnitten.

Die Substitutionsversuche erbrachten erstmals Rhodiumverbindungen mit Langasitstruktur:  $Sr_3RhAlGe_4O_{14}$ ,  $Sr_3RhGaGe_4O_{14}$ ,  $Sr_3RhFeGe_4O_{14}$ ,  $Ba_3RhGaGe_4O_{14}$  sowie  $Pr_{1,4}Sr_{1,6}(Rh_{0,65}Al_{0,45})Al_{1,8}Ge_{3,2}O_{14}$  und  $Pr_{0,9}Sr_{2,1}(Rh_{0,43}Ga_{0,57})Ga_2Ge_3O_{14}$  mit nur teilweisem Rh-Einbau. Weiterhin konnten die Verbindungen  $Sr_3TmRhO_6$ ,  $Sr_3LuRhO_6$  und  $Sr_3(Nd_{0,707}Sr_{0,293})RhO_6$  ( $K_4CdCl_6$ -Typ) erstmalig synthetisiert und beschrieben werden. Für das bislang nur widersprüchlich beschriebene  $Ba(Rh_{0,275}Ti_{0,725})O_3$  konnte der Grad des Rh-Einbaus bestimmt und, wie für den bereits bekannten Granat  $Cd_3Rh_2Ge_3O_{12}$ , erstmals ein Strukturdatensatz erstellt werden.

Die Suche nach neuen Rhodium-Verbindungen in isothermen Schnitten binärer und ternärer Mehrstoffsysteme erbrachte in den bei 860°C (Synthesetemperatur) untersuchten Systemen  $CdO - Rh_2O_3 - SiO_2/GeO_2/TiO_2$  sowie  $ZnO - Rh_2O_3 - SiO_2$  (1000°C) keine bislang unbekanntenen Phasen. Im System  $ZnO - Rh_2O_3 - GeO_2$  trat bei 1000°C begrenzte Mischbarkeit zwischen  $ZnRh_2O_4$  (Spinellstruktur) und dem bei Normaldruck in der Willemitstruktur vorliegenden  $Zn_2GeO_4$  bis hin zu einer Einbaugrenze von ca. 60 mol%  $Zn_2GeO_4$  auf, die auf das Vorhandensein einer Hochdruckmodifikation von  $Zn_2GeO_4$  mit kubischer Spinellstruktur zurückzuführen ist, welche hier durch die Mischkristallbildung mit  $ZnRh_2O_4$  auch unter Normaldruck stabilisiert wird. Im System  $ZnO - Rh_2O_3 - TiO_2$  (1000°C) hingegen wurde vollständige Mischbarkeit zwischen dem Normalspinell  $ZnRh_2O_4$  und dem inversen Spinell  $Zn_2TiO_4$  vorgefunden. Nach Erweiterung um den Normalspinell  $ZnCr_2O_4$  wurde im quasiternären System  $ZnRh_2O_4 - Zn_2TiO_4 - ZnCr_2O_4$  ebenfalls vollständige Mischbarkeit zwischen allen drei Endgliedern festgestellt. Mittels Strukturverfeinerungen an Mischkristallen der Randsysteme konnte gezeigt werden, daß die strukturellen Mechanismen, d.h. der jeweilige Einfluß der beiden Koordinationspolyeder in der Spinellstruktur auf die Größe der Elementarzelle bzw. deren Gitterkonstan-

te für die drei untersuchten Randsysteme  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{Zn}_2\text{CrO}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  unterschiedlich und nicht allein auf die Oktaederposition und die Größe ihres Koordinationspolyeders beschränkt ist. Im bei  $750^\circ\text{C}$  untersuchten System  $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{Kupferoxid} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , in dem Kupfer in zwei Wertigkeitsstufen auftritt, wurden zwei bislang unbekannte Verbindungen gefunden, wovon eine,  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$ , exakt bestimmt und ihre Struktur aufgeklärt werden konnte. Trotz sehr ähnlicher Summenformel, fast gleich großer Elementarzelle sowie gleicher Anzahl von Formeleinheiten Zellinhalt weist  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  eine von  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  (tetragonale Spinellstruktur) völlig unterschiedliche, durch den geringen Bi-Anteil stabilisierte Struktur auf. Im System  $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  traten bei einer Synthesetemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  entgegen den Angaben in der Literatur überraschenderweise zwei neue Verbindungen auf, von denen wiederum eine,  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ , strukturell charakterisiert werden konnte. Aufgrund der Stöchiometrie muß bei  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$  von einer formalen Wertigkeit von  $+3, \overline{33}$  für das Rhodium ausgegangen werden, was bedeutet, daß ein Drittel der Rh-Kationen vierwertig sind. Die Strukturen der beiden neuen Verbindungen  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  und  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$  sind in der Literatur bislang nicht beschrieben.

Eine vergleichende Betrachtung des Deformationsgrades der Rh-O-Oktaeder aller untersuchten Verbindungen zusammen mit ausgewählten Beispielen aus der Literatur ergab einen allgemeinen Trend zur Zunahme der Oktaederdeformation bei gleichzeitiger Abnahme der Symmetrie, von dem jedoch Ausnahmen möglich sind. Abgesehen von diesen blieben aber nahezu alle erhaltenen Werte unter den – überraschenderweise – von den beiden Hochtemperaturmodifikationen des reinen  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  vorgegebenen Extremwerten.

Von allen im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten oxidischen Rhodiumverbindungen sowie einer Reihe isotyper Chromverbindungen wurden Strukturdatensätze erstellt. Ebenso wurden, soweit sie bislang nicht vorlagen, von allen rein erhaltenen Verbindungen Röntgenpulverdatensätze angefertigt und zur Veröffentlichung in der Pulverdatenkartei des ICDD eingereicht.



## Abstract

Oxide compounds of the platinum metal rhodium are all synthetic and have, apart from their catalytic applications, interesting electrical properties. In these compounds rhodium mostly has oxidation state +III, +IV, very rarely +V and is – independent from its oxidation state – almost without exception octahedrally coordinated by oxygen atoms. There is the possibility of Rh(III) and Rh(IV) coexisting in one compound with the same octahedral coordination, resulting in an unusual „mixed“ oxidation state.

This thesis intends to contribute to the knowledge of the crystal chemistry of oxidic rhodium compounds. To add to the number of known rhodates numerous synthesizing experiments were done by solid state reaction in open crucibles in air at temperatures between 700°C and 1200°C. New compounds obtained were examined for their crystal structure using structure refinement by the Rietveld method on X-ray powder diffraction data and evaluated for cation distribution, geometry of coordination polyhedra, occurrence of solid solutions, etc..

For the experiments on synthesizing new rhodium compounds two different pathways were chosen: On the one hand, substitution of other metal cations by rhodium in well known structure types that appeared suitable, like langasites, garnets, perovskites, magnetoplumbites, the  $K_4CdCl_6$ -type and the hexagonal barium titanate type, especially taking account of oxide compounds of  $Cr^{3+}$ , whose crystal chemistry is in some aspects similar to  $Rh^{3+}$ , as a model. On the other hand, the systematic investigation of binary or ternary phase systems with  $Rh_2O_3$  as one component.

The substitution experiments resulted in the first rhodium compounds of langasite structure:  $Sr_3RhAlGe_4O_{14}$ ,  $Sr_3RhGaGe_4O_{14}$ ,  $Sr_3RhFeGe_4O_{14}$ ,  $Ba_3RhGaGe_4O_{14}$  as well as  $Pr_{1,4}Sr_{1,6}(Rh_{0,65}Al_{0,45})Al_{1,8}Ge_{3,2}O_{14}$  and  $Pr_{0,9}Sr_{2,1}(Rh_{0,43}Ga_{0,57})Ga_2Ge_3O_{14}$  with only partial substitution by rhodium. Furthermore the  $K_4CdCl_6$ -type compounds  $Sr_3TmRhO_6$ ,  $Sr_3LuRhO_6$  and  $Sr_3(Nd_{0,707}Sr_{0,293})RhO_6$  were synthesized and structurally described for the first time. For  $Ba(Rh_{0,275}Ti_{0,725})O_3$ , for which contradictory data existed in literature, the extent of Rh substitution was determined and, as for the already known garnet  $Cd_3Rh_2Ge_3O_{12}$ , the crystal structure was also refined for the first time.

The search for new oxidic rhodium compounds in isothermal profiles of binary and ternary phase systems did neither result in new phases for the systems  $CdO - Rh_2O_3 - SiO_2/GeO_2/TiO_2$  nor for  $ZnO - Rh_2O_3 - SiO_2$  (temperature of synthesis 860°C and 1000°C, resp.). In the system  $ZnO - Rh_2O_3 - GeO_2$  a partial solid solution series between  $ZnRh_2O_4$  (spinel structure) and  $Zn_2GeO_4$  with willemite structure, which contains up to 60 mol%  $Zn_2GeO_4$ , was found at atmospheric pressure and 1000°C. This is due to the existence of a high pressure modification of  $Zn_2GeO_4$  with cubic spinel structure, which is now also stabilized under atmospheric pressure by solid solution with  $ZnRh_2O_4$ . In the system  $ZnO - Rh_2O_3 - TiO_2$  (1000°C) complete solid solution between  $ZnRh_2O_4$  with normal spinel structure and the inverse spinel  $Zn_2TiO_4$  was found. After adding the normal spinel  $ZnCr_2O_4$ , the „quasi-ternary“ system  $ZnRh_2O_4 - Zn_2TiO_4 - ZnCr_2O_4$  also showed complete solid solution between all three end-members. Using structure refinements on solid solutions of the enclosing binary systems it could be demonstrated that the structural mechanisms, i.e. the influence of both coordination polyhedra within the spinel structure on the dimension of the unit cell, and its only cell parameter, resp., are different for all three enclosing binary systems  $ZnRh_2O_4 - Zn_2TiO_4$ ,  $ZnRh_2O_4 - ZnCr_2O_4$  and  $ZnCr_2O_4 - Zn_2TiO_4$  and not restricted to the occupation pattern of the octahedral position and the size of its

coordination polyhedron. In the system  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  – copper oxide –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $750^\circ\text{C}$ ), where Cu appears in two oxidation states, two new compounds were found. The composition of one could be determined as  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$ , and its structure could be solved. In spite of its very similar chemical composition, nearly identical cell volume as well as the same number of formula units within the unit cell,  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  has a completely different structure from  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  (tetragonal deformed spinel), which is stabilized by a small amount of Bi. In the System  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , absolutely contrary to the literature, two new unknown compounds surprisingly appeared at a temperature of  $1000^\circ\text{C}$ , whereof one,  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ , could be structurally characterized. Because of stoichiometric reasons rhodium must have a formal oxidation state of  $+3, \overline{33}$  in  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ , meaning that one third of the rhodium cations is Rh(IV). The crystal structures of both,  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  and  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$  had not been known before.

Comparing the extent of deformation of the Rh-O-octahedra in all investigated compounds and in selected examples from the literature shows a general trend: increasing deformation of octahedra goes parallel with decreasing structural symmetry (a few exceptions were also found). Apart from the latter, nearly all observed deformation data remained below the extremes given by the two high temperature modifications of  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ .

From all synthesized and investigated oxidic rhodium compounds as well as from a few isotopic chromium compounds structure data were prepared. In addition, for all obtained compounds x-ray powder data sets, which had not been existing so far, were submitted for publication in the powder data file of the ICDD.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Problemstellung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelle Methodik.....</b>	<b>5</b>
2.1	<i>Verwendete Chemikalien.....</i>	5
2.2	<i>Probensynthese.....</i>	7
2.3	<i>Analysemethoden.....</i>	8
2.3.1	<i>Röntgenbeugung.....</i>	9
2.3.1.1	<i>Probenpräparation.....</i>	11
2.3.1.2	<i>Auswertung der Röntgenpulverdaten.....</i>	15
2.3.2	<i>Thermoanalyse.....</i>	16
2.3.3	<i>Elektronenstrahlmikrosonde.....</i>	17
2.4	<i>Strukturverfeinerung: Vorgehensweise und benutzte Software.....</i>	17
2.5	<i>Datenbanken.....</i>	21
2.6	<i>Sonstige Software.....</i>	22
<b>3</b>	<b>Literaturübersicht.....</b>	<b>23</b>
3.1	<i>Rhodium – Vorkommen und technische Anwendungen.....</i>	23
3.2	<i>Kristallchemie des Rhodiums in oxidischer Bindung.....</i>	25
<b>4</b>	<b>Eigene Untersuchungen und Ergebnisse.....</b>	<b>35</b>
4.1	<i>Phasensysteme.....</i>	35
4.1.1	<i>Die quasiternären Systeme Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CdO/ZnO-SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</i>	35
4.1.1.1	<i>Die Systeme Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CdO-SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</i>	36
4.1.1.2	<i>Die Systeme Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>.....</i>	38
4.1.1.3	<i>Spinellphasen.....</i>	40
4.1.1.3.1	<i>Das Mischkristallsystem ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.....</i>	43
4.1.1.3.1.1	<i>Rietvelduntersuchungen im System ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>.....</i>	50
4.1.1.3.2	<i>Das Mischkristallsystem ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>.....</i>	65
4.1.2	<i>Das „ternäre“ System Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kupferoxid-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	71
4.1.2.1	<i>Die Verbindung Cu<sub>0,96</sub>Bi<sub>0,016</sub>Rh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....</i>	73

---

4.1.3	Das binäre System $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .....	81
4.1.3.1	Die unbekannte Bi-Rh-O-Phase .....	83
4.1.3.2	Die Verbindung $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ .....	88
4.2	<i>Strukturfamilien</i> .....	100
4.2.1	„Langasite“ .....	100
4.2.1.1	Syntheseveruche .....	103
4.2.1.2	Strukturverfeinerungen an Langasiten.....	110
4.2.1.3	Diskussion.....	128
4.2.2	Granate .....	135
4.2.3	Hexagonale Bariumtitanatstruktur.....	143
4.2.4	Perowskite .....	148
4.2.5	Magnetoplumbite .....	149
4.2.6	$\text{K}_4\text{CdCl}_6$ - Struktur.....	156
<b>5</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion</b> .....	<b>165</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>173</b>
	<b>Anhang</b>	
A	Strukturdaten .....	187
B	Röntgenpulverdatensätze für die ICDD-Datenbank.....	219

# 1 Einleitung und Problemstellung

Aufgabe dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Kristallchemie des Rhodiums in oxidischer Bindung zu leisten, sowohl durch die Erweiterung der Liste bislang bekannter Rhodate als auch durch die Ausweitung des vorhandenen Bestandes an Strukturdaten oxidischer Rhodiumverbindungen.

Rhodium gehört zu den Platin-Metallen und ist in der Natur nicht in oxidischer Bindung anzutreffen. Alle bekannten Sauerstoffverbindungen dieses Edelmetalls sind ausschließlich synthetische Produkte. In diesen liegt Rhodium in drei- und vierwertiger, sehr selten auch in fünfwertiger Form vor, wobei erstere jedoch die weitaus vorherrschende ist. Bemerkenswert ist hierbei die Möglichkeit des Auftretens „gebrochener“ Wertigkeiten, die aus einem Nebeneinander drei- und vierwertigen Rhodiums in derselben Verbindung resultiert. Dabei tritt das Rhodium – unabhängig von seiner Wertigkeit – nahezu ausnahmslos in oktaedrischer Koordination auf. Oxidische Rhodiumverbindungen sind unter Normalbedingungen stabil, zersetzen sich jedoch im Temperaturbereich zwischen 1000°C und ca. 1200°C ausnahmslos in elementares Rhodium, Sauerstoff und die Oxide der anderen beteiligten Kationen.

Technisch interessant sind Rhodate neben katalytischen Verwendungen insbesondere wegen ihrer elektrischen Eigenschaften. Die bislang hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit untersuchten oxidischen Rhodiumverbindungen sind entweder Halbleiter oder besitzen sogar metallische Leitfähigkeit. Von besonderem Interesse ist hierbei auch der Einsatz von Rhodium in oxidischen Hochtemperatursupraleitern mit perowskitverwandten Strukturen, die auf den Verbindungen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bzw.  $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  und  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  basieren, deren Supraleitfähigkeit auf einem Valenzwechsel des Cu bei gleichbleibender Koordination beruht, wie er auch für Rh belegt ist.

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit war es, neue, in der Literatur bislang nicht beschriebene Rhodate zu synthetisieren, sie strukturell zu charakterisieren und auf Mischkristallbildung, Kationenverteilung, Polymorphie, etc. zu untersuchen. Alle im Rahmen dieser Arbeit hierfür zu Syntheseversuchen – in unterschiedlicher Zusammenstellung – benutzten Elemente sind in Tabelle 1-1 zusammengefaßt.

Bei den Syntheseversuchen wurden zwei unterschiedliche Wege beschritten:

Zum einen wurden geeignet erscheinende Strukturfamilien ausgewählt, bei denen Vertreter mit  $\text{Rh}^{3+}$  aufgrund von dessen Ionenradius und Koordinationsverhalten entweder bereits bekannt oder zu erwarten waren. Hier sollte versucht werden, durch Substitutionen isotype Verbindungen darzustellen. Von besonderem Interesse sind hierbei Verbindungen des  $\text{Cr}^{3+}$ , welches – in oxidischer Bindung – dem  $\text{Rh}^{3+}$  sowohl aufgrund ähnlicher Ionenradien ( $r_{\text{Rh}^{3+}} = 0,665 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Cr}^{3+}} = 0,615 \text{ \AA}$ ; SHANNON, 1976) als auch hinsichtlich seiner ausschließlich oktaedrischen Koordination mit Sauerstoffen kristallchemisch nahe steht. Die oktaedrische Koordination ist hierbei in beiden Fällen eine Folge des Vorliegens von  $d^2sp^3$ -Hybridorbitalen, die eine solche Umgebung, trotz starker Überschreitung des idealen Radienverhältnisses von 0,41 im Falle des Rh ( $r_{\text{Rh}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}} = 0,48$ ) vorgeben. Zur überwiegenden Zahl der bekannten Rhodate existieren analoge, isotype Chromverbindungen, zwischen denen darüberhinaus oftmals unbegrenzte Mischbarkeit beobachtet wurde. Als Beispiel wären hier im einfachsten Fall die Oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$  selbst zu nennen, die beide Korundstruktur aufweisen. Die Suche wurde hierbei auf eine Reihe vielversprechen-

<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> <b>45</b>    <b>102,90550</b>  +5, +4, +3, +2, +1, 0  0,665<sup>+3,VI</sup> Å  0,60<sup>+4,VI</sup> Å  <b>Rh</b>  Rhodium    [Kr]4d<sup>8</sup> 5s </div>																					
H																	He				
Li	Be															B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Cs	Ba	<i>Ln</i>	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	<i>Act</i>																			
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

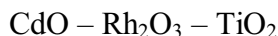
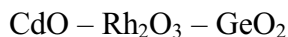
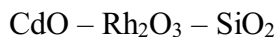
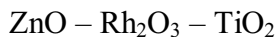
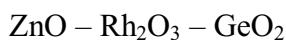
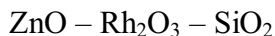
Tabelle 1-1 Für Versuche zur Synthese neuer Rhodium-Mischoxide benutzte Elemente (grau unterlegt) in einer schematischen Darstellung des Periodensystems

der Strukturtypen beschränkt. Bei den Syntheseversuchen innerhalb dieser ausgewählten Strukturtypen wiederum wurde vorwiegend auf solche Elemente zurückgegriffen, deren Einbau in diese Struktur belegt ist und deren Kationengröße auch die Substitution von Rhodium möglich erscheinen ließ. Im folgenden sind diese Strukturtypen mit den jeweils benutzten Elementen/Kationen aufgelistet:

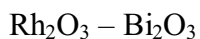
- Langasit-Typ                     $M^{VIII}$ : Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>  
T: Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>
- Granat-Typ                     $M^{VIII}$ : Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>  
T: Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>
- Perowskit-Typ                 $M^{XII}$ : Pb<sup>2+</sup>  
 $M^{VI}$ : V<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, W<sup>6+</sup>
- Magnetoplumbit-Typ         $M^{XII}$ : Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>  
 $M^{IV,V,VI}$ : Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>
- K<sub>4</sub>CdCl<sub>6</sub>-Strukturtyp         $M^{VIII}$ : Sr<sup>2+</sup>  
 $M^{VI}$ : Nd<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>
- Hexag. BaTiO<sub>3</sub>-Typ         $M^{XII}$ : Ba<sup>2+</sup>  
 $M^{VI}$ : Ti<sup>4+</sup>

Für den Langasit- wie für den Magnetoplumbit-Typ lagen hierbei zu Beginn der Versuche nur Chrom-, aber noch keine Rhodium-Vertreter vor. Sofern zu den angestrebten Rh-Verbindungen noch keine analogen Cr-Vertreter vorlagen, wurden diese ebenfalls zu Vergleichszwecken in die Syntheseveruche mit einbezogen.

Zum anderen wurden sowohl binäre als auch ternäre Mehrstoffsysteme mit  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  als Komponente in isothermen Schnitten systematisch auf unbekannte Rh-Verbindungen untersucht. Hierfür wurden u.a. die Systeme



ausgewählt. Diese Auswahl erfolgte, da ZnO und CdO wegen ihrer hohen Diffusionsgeschwindigkeit im Synthesebereich  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -haltiger Proben bereits relativ schnell reagieren und hier unterschiedliche Kristallstrukturen möglich erschienen, da – unter den zur Verfügung stehenden Synthesebedingungen –  $\text{Si}^{4+}$  stets tetraedrisch und  $\text{Ti}^{4+}$  oktaedrisch koordiniert sind, bei  $\text{Ge}^{4+}$  jedoch beide Koordinationen möglich sind. Außerdem wurden die Systeme



untersucht. Vielversprechend erschienen diese Systeme, da  $\text{Bi}^{3+}$  infolge seines einsamen, stereochemisch aktiven 6s-Elektronenpaars zu asymmetrischen Koordinationen fähig ist und wegen seiner hohen Diffusionsgeschwindigkeit schnell reagiert, Kupfer hingegen im angestrebten Temperaturbereich in zwei verschiedenen Wertigkeiten (+2 und +1) vorliegen kann.

Für die Probensynthese stand vor allem der Weg der Festkörperreaktion an Luft zur Verfügung. Die fehlende Möglichkeit zur Erweiterung des Stabilitätsbereichs des Rhodiums in oxidischer Bindung durch Beeinflussung des Sauerstoffpartialdrucks erschien angesichts der Auswahl der im Synthesebereich schnell reagierenden Reaktionspartner als vertretbar. Darüberhinaus bestand aber auch die Möglichkeit der Hydrothermalsynthese.

Die gefundenen Substanzen wurden an Hand der durch Röntgenbeugung an Pulvern erhaltenen Pulverdaten mittels Indizierung, Gitterkonstantenverfeinerung und Strukturverfeinerung nach dem Rietveld-Verfahren bzw. einer ab-initio-Strukturbestimmung kristallographisch charakterisiert. Zur quantitativen Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung wurden in einem Fall Mikrosondeanalysen herangezogen.

Bei den Untersuchungen auftretende unbekannte oder unzureichend beschriebene Rh-freie Verbindungen sollten mituntersucht und charakterisiert werden. Soweit sich Zitate in der vorliegenden Arbeit auf die Röntgenpulverdatenkartei ICDD-PDF beziehen, erfolgen sie unter Angabe der entsprechenden PDF-Nummer direkt im Text; auf eine zusätzliche Nennung im Literaturanhang wurde verzichtet.





## 2 Experimentelle Methodik

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien, die Synthese- und Analysemethoden sowie die benutzten Computerprogramme beschrieben.

### 2.1 Verwendete Chemikalien

Die zur Probensynthese verwendeten Chemikalien sind mit Reinheitsgrad und Hersteller in Tabelle 2-1 zusammengefaßt. Die als Oxide vorliegenden Substanzen wurden vor der Einwaage einige Tage zwischen 600°C und 1000°C getempert und danach im Exsikkator über Silica-Gel oder Phosphorpentoxid (SICAPENT™) aufbewahrt. Stärker hygroskopische Substanzen, wie die Lanthanidenoxide, wurden nach dem Tempern im Trockenschrank bei ca. 120°C gelagert. In einigen Fällen wurde, entweder weil die entsprechenden Oxide extrem hygroskopisch sind, oder um eine Beschleunigung des Reaktionsverlaufs zu erreichen, auf Karbonate zurückgegriffen. Alle Ausgangssubstanzen wurden vor ihrer ersten Verwendung röntgenographisch auf ihre Phasenreinheit überprüft.

Tabelle 2-1 Zur Synthese verwendete Chemikalien

Substanz	Reinheit	Hersteller
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	reinst	Merck
$\text{Ba(CO)}_3$	99,98%	Aldrich
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	99,999%	Heraeus
$\text{Ca(CO)}_3$	> 99,95%	Alfa
$\text{CdO}$	99,9%	Alfa, Heraeus
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	99,99%	Ventron
"	> 99,8%	Riedel – de Häen
$\text{CuO}$	99,99%	Heraeus
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	99,5%	Fluka
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	99,99%	Heraeus
$\text{GeO}_2$	99,999%	Heraeus
"	99,99%, puriss.	Ventron
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	99,9%	Heraeus
$\text{In}_2\text{O}_3$	purum	Fluka
$\text{La}_2\text{O}_3$	> 99,98%	Fluka
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	99,9%	Fluka
$\text{MgO}$	99,99%	Heraeus
Fortsetzung auf der nächsten Seite		

Fortsetzung von Tabelle 2-1		
Substanz	Reinheit	Hersteller
MoO <sub>3</sub>	99,998%	Alfa
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	> 99,9%	Alfa
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 99,99%	Fluka
PbO	99,99%	Alfa
"	reinst	Merck
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	99,9%	Ventron
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9%	Heraeus
"	99,8%	Alfa, Ventron
Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	99,995%	Aldrich
SiO <sub>2</sub> (Aerosil)	99,999%	Degussa
Sr(CO) <sub>3</sub>	99,999%	Heraeus
Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,999%	Heraeus
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	≥ 99,9%, puriss.	Fluka
TiO <sub>2</sub>	> 99,9%	Aldrich
"	> 99%	Merck
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,9%	Heraeus
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T.M.I. 50ppm, puratronic	Alfa
WO <sub>3</sub>	99,9%, puriss.	Fluka
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,98%, puriss.	Fluka
ZnO	> 99,99%, p.a.	Aldrich
"	> 99%, p.a.	Merck

Als Standards zur Korrektur von Reflexlagen und Reflexintensitäten bei der Erstellung von Präzisionspulverdaten wurden die in Tabelle 2-2 aufgeführten Substanzen benutzt.

Tabelle 2-2 Standardsubstanzen

Substanz	Bezeichnung	Verwendung
Si	NBS SRM 640, bzw. 640a	Reflexlagenkorrektur
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NBS SRM 676	Intensitätsstandard

Chemikalien, die beim Mörsern, der Herstellung von Diffraktometerpräparaten und der Tiegelreinigung, jedoch nicht zur Probensynthese selbst verwendet wurden, finden sich in Tabelle 2-3.

Tabelle 2-3 Verbrauchskemikalien

Substanz	Reinheit	Hersteller	Verwendung
KHSO <sub>4</sub>	chem. rein	Riedel-de Haen	Tiegelreinigung
HCl (25%)	k.A.	Baker	Tiegelreinigung
Aceton	reinst	—	Mörsern, Reinigung
Isopropanol	reinst	—	Probenpräparation, Reinigung

## 2.2 Probensynthese

Für die Synthese wurden die in Mol% berechneten Proben entweder auf einer mechanischen Analysenwaage der Fa. SARTORIUS (Typ 2434, Ablesbarkeit 0,01mg) oder einer elektronischen Analysenwaage desselben Herstellers (Typ R180D-\*D1, Ablesbarkeit 0,01mg, Reproduzierbarkeit  $\pm 0,02$ mg) in Form trockener Pulver stöchiometrisch eingewogen. Infolge seines hohen Preises mußte die Menge des eingewogenen Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im allgemeinen auf maximal 0,01g pro Einwaage beschränkt werden, was nur Gesamteinwaagen zwischen 0,012g und 0,08g ermöglichte. In Fällen, in denen für Strukturverfeinerungen mehr Substanz erforderlich war, waren auch Probengrößen mit bis zu 0,4g Gesamteinwaage statthaft. Die eingewogenen Ausgangssubstanzen wurden in einem Achatmörser unter Acetonzugabe gründlich homogenisiert und als lockere Pulver in offene Tiegel gefüllt. Wegen der geringen Probenmengen mußte zumeist auf das Pressen von Tabletten verzichtet werden. Als Tiegel kamen ausschließlich solche aus Goldblech oder Sinterkorund zum Einsatz, da für Rhodium im Bereich der Synthesetemperaturen zwischen 700°C und 1050°C eine Reaktion mit dem Tiegelmateriale Platin in Form einer Legierungsbildung sehr wahrscheinlich ist. Bei Proben mit einem hohen Anteil an Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder BaO wurden nur Goldtiegel verwendet, da diese Substanzen mit dem Material der Sinterkorundtiegel reagieren.

Das Tempern erfolgte in offenen Tiegeln an Luft bei Temperaturen zwischen 700°C und 1200°C in den in Tabelle 2-4 aufgeführten Öfen. Einwaagen, in denen eine oder mehrere der Ausgangssubstanzen in Form von Karbonaten oder Hydroxiden vorlagen, wurden zur Vermeidung einer explosionsartigen Zersetzung langsam, beginnend bei etwa 500°C, auf die angestrebte Synthesetemperatur aufgeheizt. Um eine mögliche Zersetzung des Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu elementarem Rhodium und Sauerstoff zu vermeiden (vgl. Abschn. 3.2), wurden die Synthesen im allgemeinen bei maximal 1050°C durchgeführt. Zur Verkürzung der Reaktionszeit wurden die Proben im Abstand von einigen Tagen erneut unter Acetonzugabe im Mörser homogenisiert, um durch die vergrößerte Oberfläche der Probenpartikel eine schnellere Gleichgewichtseinstellung zu erreichen. Hierbei wurden die Proben jeweils an Luft abgeschreckt. In einigen Fällen wurden die Proben zwecks exakter Bestimmung der Glühverluste nach der Entnahme aus dem Ofen sofort (noch in rotglühendem Zustand) in

Tabelle 2-4 Zur Probesynthese verwendete Öfen

Ofentyp	Hersteller, Modell	Reglertyp	Hersteller, Modell	Thermoelement	maximal genutzte Temperatur
Kammerofen	CARBOLITE, RHF 1200	Universalregler	EUROTHERM, 818	Pt/Pt90Rh10 (EL10)	≤1000°C
	CARBOLITE, HTC 1600				≤1300°C
	CARBOLITE, HTF 1200		EUROTHERM, 91e		≤1000°C
	CARBOLITE, HTF 1400		EUROTHERM, 91e, 2132		≤1200°C
Rohrofen	HERAEUS, SILIT Heizel.	Eigenbau	Eigenbau		≤1500°C
	Eigenbau [1], KANTHAL-Heizwicklung	Universalregler	EUROTHERM, 91e, 2132; WINDAUS, Thermoscan MD850		≤1200°C
Muffelofen	SIMON-MÜLLER			Ni/NiCr	≤900°C

[1] LAMBERT, 1988

einen Trockenschank verbracht und nach Ablauf einiger Minuten schließlich in einem Exsikkator über Phosphorpentoxid auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dieses aufwendige Verfahren fand aber nur in den Fällen Anwendung, in denen der Verdacht bestand, daß eine eventuelle Adsorption von Luftfeuchtigkeit durch Proben und Sinterkorundtiegel zu Fehlern bei der Bestimmung der Glühverluste führen könnte.

Außerdem kam für vier Einwaagen eine Hydrothermalanlage vom Typ TEMPRESS zum Einsatz. Hierfür wurden die stöchiometrisch eingewogenen Proben in Goldröhrchen verschweißt und dann bei Drucken bis zu 2,9 Kb und Temperaturen bis zu 700°C getempert.

## 2.3 Analysemethoden

In diesem Abschnitt werden die *apparativen* analytischen Verfahren und Geräte sowie die zur Auswertung der erhaltenen Meßdaten benutzten Computerprogramme beschrieben, mit denen die Bestimmung des Reaktionsverlaufs und die Phasenanalyse erfolgte. Die Strukturanalyse aus Röntgenpulverdaten nimmt im Rahmen dieser Arbeit eine so bedeutende Rolle ein, daß sie, obwohl eigentlich Teil des Abschnitts über Röntgenbeugung, in einem eigenen Kapitel näher behandelt werden soll.

### 2.3.1 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung an Pulverproben ist die wichtigste in dieser Arbeit angewandte Analyseverfahren. Sie ermöglicht u.a. qualitative Phasenanalyse, Kontrolle von Reaktionsverläufen, Erstellung von Präzisionspulverdaten, Strukturverfeinerungen an isotypen Substanzen und u.U. die Bestimmung unbekannter Strukturen ab initio. Die im Rahmen dieser Arbeit erstellten Präzisionspulverdaten wurden beim International Centre for Diffraction Data zur Veröffentlichung eingereicht.

Für die Reaktionskontrolle und die qualitative Phasenanalyse wurde ein von DINNEBIER (1993) automatisiertes PHILIPS Norelco Diffraktometer benutzt. Die technischen Daten und die Standardmeßbedingungen finden sich in Tabelle 2-5.

Tabelle 2-5 Pulverdiffraktometer Philips Norelco PW 1050/25

Hersteller / Modell		PHILIPS Norelco PW 1050/25
Meß-Geometrie		Bragg-Brentano
Röhre		Cu-Feinfokus (SEIFERT)
Röhrenstrom / -spannung (Meßbetrieb)		30 mA, 40kV
Stromversorgung		SEIFERT ISODEBYEFLEX 1001
Monochromatisierungstechnik		Nickel-Filter
Strahlung		Cu $K\alpha_1 + K\alpha_2$
Detektor		Szintillationszähler
Divergenzblenden		1° (2×)
Empfangsblende		0,1°
Sollerblenden		2 (proben- und detektorseitig)
nutzbarer Meßbereich		5 – 145° 2 $\theta$
Steuerprogramm		GUF1 2.0, GUF1 3.02 (DINNEBIER, 1993)
Standard- meß- bedingungen	Schrittweite	0,02° 2 $\theta$
	Meßdauer/Schritt	1 – 2 sec (Routine), 10 – 50 sec (Langzeit)
	Totzeit	keine
	Meßbereich	15 – 50° 2 $\theta$ (Routine, substanzabhängig), 10 – 100° 2 $\theta$ (Präzisionspulverdaten)
Justierung (Externer Standard)		Si-Preßling (PHILIPS) Si (WACKER)
Reflexlagen-Kalibrierung (Intern. Strd.)		Si (NBS SRM 640, bzw. 640a)
Intensitätskalibrierung		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Plättchen (NIST 1976)

Für die Bestimmung präziser Gitterparameter, z.B. für Gitterkonstantenverläufe innerhalb von Mischkristallreihen, wurde zumeist auf zwei hochauflösende AEG-Guinierkameras zurückgegriffen, die – angesichts der nur geringen zur Verfügung stehenden Probenmengen – systembedingt für diese Aufgabe ideal geeignet sind. Die technischen Details

zu diesen Guinierkameras finden sich in Tabelle 2-6. Die hierbei erhaltenen Filme wurden in einem von DINNEBIER (1989) automatisierten Photometer (vgl. Tabelle 2-7) auf ihre optische Dichte hin (Schwärzung) abgelesen und standen in digitalisierter Form zur weiteren Auswertung zur Verfügung.

Tabelle 2-6 AEG-Guinierkamera

Hersteller / Modell	AEG-Guinierkamera (Typ Jagodzinski), Ø 114,6 mm
Meß-Geometrie	asymmetrisches Durchstrahlverfahren
Röhre	Cu-Feinfokus (SEIFERT)
Röhrenstrom / -spannung (Meßbetrieb)	30 mA, 40 kV
Stromversorgung	SEIFERT ISODEBYEFLEX 1001
Monochromatisierungstechnik	Primär-Monochromator (Typ Johannson) Quarz-Kristall (HUBER)
Strahlung	Cu $K\alpha_1$
genutzter Meßbereich	ca. 10 – 100° 2 $\theta$
Film	AGFA GEVAERT Osray M3 KODAK SB CEA Reflex 15
Justierung (externer Standard)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (NBS SRM 676)
Reflexlagen-Kalibrierung (intern. Strd.)	Si (NBS SRM 640, bzw. 640a)

Tabelle 2-7 Zeiss-Jena Schnellphotometer GIII

Hersteller / Modell	ZEISS-JENA Schnellphotometer GIII mit IR-unempfindlicher GaAsP-Photozelle und automatisierter Hybrid-Schrittmotorsteuerung (DINNEBIER, 1989)
Lampenspannung / -strom	12 V, 4,1 A
Präzisionsspaltbreite	≤ 0,26 mm
optische Vergrößerung	13fach
Filmdichtemeßbereich	0 – 999 mV
Meßverfahren	punktuell
Schrittweite	0,005° 2 $\theta$
Meßdauer / Schritt	0,054 sec
Totzeit	0,1 sec
Meßbereich (ausgelegt auf Filme der AEG-Guinierkameras, vgl. Tab. 2-6)	ca. 15 – 100° 2 $\theta$
Steuerprogramm	GUFU 2.0, GUFU 3.0 (DINNEBIER, 1993)

Systembedingt sind die aus den Guinierfilmen erhaltenen digitalisierten Diffraktogramme nur unzureichend zur Strukturverfeinerung geeignet, weil

- nur ein eingeschränkter  $2\theta$ -Bereich (im Vergleich zu den vorhandenen Diffraktometern) zur Verfügung steht,
- eine relativ starke Verzerrung des Diagramms ( $\geq 0,4^\circ$  bei  $90^\circ 2\theta$ ) eine Peaklagen-, bzw. eine Längenkorrektur des Diagramms notwendig macht und hierzu
- das Vorhandensein eines internen Standards zwingend erforderlich ist, der als weitere Phase mitverfeinert werden muß,
- die aus den Röntgenfilmen erhaltenen Intensitäten eines aufwendigen und stark fehleranfälligen Korrekturverfahrens bedürfen, da die erhaltene Filmschwärzung nicht in einem linearen Zusammenhang zur eingestrahlten Intensität der Reflexe steht,
- der enorm hohe und in jedem Fall höhere Aufwand als bei einem vergleichbaren Diffraktometer mit elektronischem Detektor, der in keinem vernünftigen Verhältnis mehr zum Ergebnis steht und
- das Ergebnis der Verfeinerung als solches trotz allem zumeist nicht die Qualität eines aus Diffraktometerdaten gewonnenen erreicht.

Daher wurde für Präzisionsmessungen, die zu Strukturverfeinerungen herangezogen werden sollten, ein ebenfalls mit einem Primärmonochromator ausgestattetes Diffraktometer der Firma SIEMENS (heute BRUKER-AXS) benutzt. Die technischen Daten dieses Diffraktometers finden sich in Tabelle 2-8. Die Messungen wurden hierbei zumeist mit dem ortsempfindlichen Detektor durchgeführt, der bei vergleichbaren Reflexintensitäten gegenüber dem Szintillationszähler den Vorteil erheblich kürzerer Meßzeiten aufweist. Die höhere Auflösung, respektive geringere Halbwertsbreite der Reflexe, die der Szintillationszähler einerseits durch eine geringere mögliche Schrittweite, als auch systembedingt, unter Inkaufnahme längerer Meßzeiten ermöglicht, erwies sich hingegen als verzichtbar. Infolge der durch die zumeist hohen Symmetrie relativ geringen Anzahl der Reflexe bei den zu untersuchenden Substanzen und der in der überwiegenden Zahl der Fälle vorliegenden Einphasigkeit der Proben stellten zufällige Reflexüberlagerungen nur in seltenen Fällen ein Problem für die Strukturverfeinerungen dar. Zudem wurden sämtliche Strukturverfeinerungen an Meßdiagrammen mit einer Schrittweite von  $0,02^\circ 2\theta$  durchgeführt, die sich als bester Kompromiß zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand (Rechenzeit!) ergeben hatte. Mithin wurden auch Messungen, die systembedingt mit einer kürzeren Schrittweite (OED:  $0,01^\circ 2\theta$ ) gefahren worden waren, für die Strukturberechnungen auf eine Schrittweite von  $0,02^\circ 2\theta$  reduziert.

### 2.3.1.1 Probenpräparation

Für beide Diffraktometer standen für Routinemessungen Standard-Präparatträger aus Aluminium und Kunststoff zur Verfügung, in die rechteckige Vertiefungen unterschiedlicher Tiefe und Ausdehnung eingearbeitet waren. Infolge der aus Kostengründen nur in geringen Mengen vorliegenden rhodiumhaltigen Proben reichten diese nur in den seltensten Fällen aus selbst die kleinsten der Präparatträgervertiefungen auszufüllen. Daher mußte auf Träger aus Glas (in Querrichtung halbierte Mikroskop-Objektträger) oder einkristallinem Silizium zurückgegriffen werden, auf deren Oberfläche die Probe mit Hilfe von Isopropanol „aufgeschlämmt“ wurde. Gegenüber den Silizium-Trägern, die sich durch einen sehr niedrigen Untergrund und das völlige Fehlen von Fremdreifen auszeichnen, weisen Glasträger aufgrund von Nahordnungseffekten im niedrigen Winkelbereich einen

Tabelle 2-8 Pulverdiffraktometer SIEMENS D500

Hersteller / Modell		SIEMENS (heute BRUKER-AXS)
Meß-Geometrie		Bragg-Brentano
Röhre		Cu-Feinfokus (SEIFERT)
Röhrenstrom / -spannung (Meßbetrieb)		30 mA, 40 kV
Stromversorgung		Siemens Kristalloflex 710 / 710 H
Monochromatisierungstechnik		Primär-Monochromator (Typ Johannson) Ge-Kristall (HUBER)
Strahlung		Cu $K\alpha_1$
Detektor		Szintillationszähler oder ortsempfindlicher Detektor (OED)
Technische Daten für OED	Hersteller	MBRAUN
	Zähl draht	graphitbeschichteter Quarzdraht
	Füllgas / Durchfluß	Ar/Ch <sub>4</sub> 90:10 / 1 l/min
	Hochspannung	3,85 kV
	simultan erfaßbarer Meßbereich	~ 10° 2 $\theta$ (max.) 3,5 – 4° 2 $\theta$ (genutzt)
	Empfangsblende	3,5° 2 $\theta$ (8mm Öffnung)
	minimale Schrittweite	0,01° 2 $\theta$
Streustrahlblende (monochromatorseitig)		0,3° (detektorunabhängig)
Divergenzblende (monochromatorseitig)		0,3° (detektorunabhängig)
Empfangsblende		0,05° (nur Szintillationszähler)
Sollerblenden		2° (detektorseitig)
Steuerprogramm		DIFFRAC AT 3.0 (SOCABIM, 1991)
Standard- meß- bedingungen	Schrittweite	0,02° 2 $\theta$
	Meßdauer/Schritt	detektor- und substanzabhängig
	Totzeit	keine
	Meßbereich	10 – 140° 2 $\theta$ (Strukturverfeinerungen)
Justierung (Externer Standard)		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Plättchen (NIST 1976) SiO <sub>2</sub> -Präparat (SIEMENS)
Reflexlagen-Kalibrierung (Intern. Strd.)		Si (NBS SRM 640, bzw. 640a)
Intensitätskalibrierung		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Plättchen (NIST 1976)

stark erhöhten Untergrund auf („Glasberg“), der jedoch nur bei einer ungenügenden Überdeckung des Probenträgers durch die Probe im Diffraktogramm sichtbar wird. Daher blieb die Verwendung der Glasträger auf Routinemessungen beschränkt, während bei Messun-



gen, die zu Strukturverfeinerungen herangezogen werden sollten, ausschließlich die Si-Einkristallträger Verwendung fanden. Die beschriebene Präparationstechnik ergibt eine hinreichend glatte Probenoberfläche und eine starke Haftung der Probe am Präparatträger. Sie stellt aber vor allem die einzige Möglichkeit dar auch mit geringen Probenmengen eine hinreichende Bedeckung der vom Primärstrahl bestrahlten Fläche zu gewährleisten.

Eine spezielle Eigenart von Diffraktometern mit Bragg-Brentano-Geometrie und festen Divergenzblenden ist die Änderung der Länge der vom Primärstrahl bestrahlten rechteckigen Probenfläche mit dem Beugungswinkel  $2\theta$ . Die Länge der bestrahlten Probenfläche – in Strahlrichtung gesehen – wird (stark vereinfacht) durch die Formel

$$L = R \times \frac{\tan \alpha}{\sin \theta}$$

- L Länge der bestrahlten Probenfläche
- R Abstand vom Röhrenfokus
- $\alpha$  Divergenzwinkel
- $\theta$  Einfallswinkel

beschrieben (für eine detailliertere Beschreibung vgl. KERN 1998). In der Praxis hat es sich jedoch als besser erwiesen, die Ausdehnung der bestrahlten Probenfläche und ihre Lage auf dem Präparatträger empirisch zu ermitteln. Sie nimmt mit zunehmendem Einfallswinkel ab, bei gleichzeitiger Zunahme der vertikalen Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in die Probe, was zur Folge hat, daß das bestrahlte Probenvolumen über den gesamten Winkelbereich konstant bleibt. Dies gilt jedoch nur unter den Voraussetzungen, daß einerseits das Präparat bei niedrigen Winkeln die vom Primärstrahl erfaßte Fläche mindestens ausfüllt und andererseits auch bei hohen Winkeln genügend Probenvolumen (Präparatdicke!, s.u.) zur Verfügung steht, so daß die Röntgenstrahlung restlos von der Probe absorbiert wird. Sowohl die Überstrahlung des Präparats („Beam-Overflow“) als auch die Durchstrahlung bewirken jeweils einen systematischen Intensitätsverlust bei niedrigen, bzw. hohen Beugungswinkeln. Dies führt bei Strukturverfeinerungen, je nach Stärke des Effekts, zu fehlerhaften Temperaturfaktoren und Atomlageparametern oder sogar zur Unmöglichkeit einer Verfeinerung (KERN, 1998). Der „Beam-Overflow“ stellt nach KERN (1998) die Hauptursache für Intensitätsfehler in der Pulverdiffraktometrie mit Bragg-Brentano-Geometrie und festen Divergenzblenden dar. Die empirisch ermittelte Länge (TOVAR, 2000) der bestrahlten Probenträgerfläche liegt beim SIEMENS D500 in der vorliegenden Konfiguration, für einen Beugungswinkel von  $15^\circ 2\theta$ , bei ca. 16 mm. Ein Maß, daß (bei gleichzeitiger Breite des Präparats von 5 – 10 mm) auch mit den kleinsten der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben immer erreicht werden konnte.

Aus den vorangestellten Bemerkungen ergibt sich bereits, daß auch die Probendicke einen nicht zu unterschätzenden Faktor für die fehlerfreie Messung von Röntgenbeugungsintensitäten darstellt. In der Praxis bedeutet dies, daß das zu messende Präparat eine hinreichende Dicke aufweisen muß, so daß der Röntgenstrahl grundsätzlich – also auch bei hohen Beugungswinkeln – vollständig von der Probe absorbiert wird und nicht auf den Probenträger trifft (Durchstrahlung). Eine mit dem Beugungswinkel zunehmende Durchstrahlung der Probe bewirkt einen ebenso systematisch zunehmenden Intensitätsverlust der abgebeugten Röntgenstrahlung, der bei einer Strukturverfeinerung als erhöhte thermische Bewegung der Atome interpretiert wird und (zu) hohe Temperaturfaktoren zur Folge hat. Die notwendige minimale Probendicke, bei der eine Durchstrahlung nicht mehr auftreten sollte, läßt sich aus dem linearen Absorptionskoeffizienten berechnen (vgl. a. ALLMANN, 1994):

$$\frac{I_d}{I_0} = e^{-\mu \rho d}$$

- $I_d$  Intensität des austretenden Strahls  
 $I_0$  Intensität des eintretenden Strahls  
 $\mu$  Massenabsorptionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]  
 $\rho$  Dichte des Materials [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]  
 $d$  Weglänge des Strahls im Material [ $\text{cm}$ ]

Der Massenabsorptionskoeffizient  $\mu$  einer Verbindung für eine Röntgenstrahlung definierter Wellenlänge stellt die Summe der Absorptionskoeffizienten der beteiligten Elemente, multipliziert mit deren jeweiligem Anteil an dieser Verbindung dar:

$$\mu = \sum x_i \mu_i$$

- $\mu$  Massenabsorptionskoeff. d. Verbindung [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]  
 $x_i$  Anteil des jeweiligen Elements in Gew. %  
 $\mu_i$  Massenabsorptionskoeffizient des jeweiligen Elements [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ]

Hieraus ergibt sich, daß die minimale Probendicke, bei der Durchstrahlung nicht mehr auftritt, vor allem vom Absorptionsvermögen der beteiligten Elemente und von der Dichte der Verbindung abhängt. Nur abschätzbar, aber nicht weniger wichtig ist jedoch auch die im Präparat erreichte Packungsdichte, die – für die oben angeführte Formel mit 100% angesetzt – für diese Präparationsmethode real bei etwa 70% angenommen werden kann. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen enthalten, abgesehen von Sauerstoff, nahezu ausschließlich stark absorbierende Elemente wie Rh, Cr, Zn, Ge, Ti, Sr und Ba, so daß die notwendige Präparatdicke auch bei der oben genannten erforderlichen Probenfläche trotz der geringen Probenmengen in jedem Fall erreicht werden konnte. Tabelle 2-9 enthält als Beispiele die errechneten minimalen Probendicken für einige der hier untersuchten Verbindungen.

Tabelle 2-9 Beispiele zur Mindest-Präparatdicke

Verbindung	$\rho$ [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ] (für $\text{CuK}\alpha_1$ )	Mindest-Präparatdicke [mm] für % Packungsdichte	
			100%	70%
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4$	7,228	130,1	0,05	0,07
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	5,370	136,0	0,06	0,09
$\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	5,321	75,88	0,11	0,16
$\text{Sr}_3\text{RhGaGe}_4\text{O}_{14}$	5,219	80,57	0,11	0,16
$\text{Cu}_{0,996}\text{Bi}_{0,011}\text{Rh}_{1,992}\text{O}_4$	7,526	130,1	0,05	0,07
$\text{Ba}_3\text{RhTi}_2\text{O}_9$	6,309	239,9	0,03	0,04

Eine weitere mögliche Ursache für systematische Intensitätsfehler stellen Textureffekte durch Sedimentation dar, da die beschriebene Präparationsweise eine Einregelung der Kristallite stark begünstigt. Die Textureffekte erwiesen sich bei den im Rahmen dieser Arbeit aufgetretenen und untersuchten Strukturgruppen jedoch als sehr gering und bei Strukturverfeinerungen als rechnerisch gut beherrschbar (vgl. Abschnitt 2.4).

Typisch für die hier beschriebene Präparationsmethode ist auch eine geringfügige Dejustierung der Probe aus der tangential am Rowlandkreis anliegenden Fokussierungsebene.

Standardmäßig sind Diffraktometer, wie das hier benutzte SIEMENS D500, mit einer Proben-träger-Halterung ausgestattet, die für eine exaktes Anliegen der in ihr fixierten Präparat-träger am Fokussierungskreis sorgt. Eine in die hierfür bestimmte Vertiefung des Proben-trägers eingebrachte Substanz, die exakt mit der Oberfläche des Trägers abschließt, erfüllt somit die Fokussierungsbedingung, wohingegen eine Probe, die auf der (exakt einjustierten und fixierten) Oberfläche eines Trägers ohne entsprechende Vertiefung in der oben beschriebenen Weise präpariert wurde, dementsprechend im Maße ihrer Dicke dejustiert ist. Für die Messung resultiert dies letztlich in einer leichten Verschiebung der Reflexlagen, die mit steigendem Beugungswinkel abnimmt, sowie eine asymmetrischen Verbreiterung der Reflexprofile. Dieser sogenannte Probenhöhenfehler ist der quantitativ wichtigste  $2\theta$ -Fehler bei Diffraktometern mit Bragg-Brentano-Geometrie, der durch Präparations- oder Justierfehler verursacht werden kann. Er wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$\Delta 2\theta = -2S \left( \frac{\cos \theta}{R} \right)$$

S    Probenhöhenfehler  
R    Goniometerradius

Bezogen auf das SIEMENS D500 ( $R = 200,5 \text{ mm}$ ) bewirkt so z.B. ein Fehler von  $0,015 \text{ mm}$  in der Probenhöhe bei  $20^\circ 2\theta$  eine Meßwertverschiebung von ca.  $0,01^\circ 2\theta$  (KERN, 1998). Das benutzte SIEMENS D500 besitzt – in der Standardkonfiguration für Messungen bei Raumtemperatur – keine Möglichkeit zu einer diesbezüglichen unkomplizierten Feinjustierung der Probenhalterung. Der Präparat-träger kann jedoch in der fixen Probenhalterung provisorisch durch Aufbringen von Klebestreifen „tiefergelegt“, mithin ein Probenhöhenfehler zumindest teilweise kompensiert werden. Hinsichtlich der rechnerischen Behandlung dieses Problems bei den Strukturverfeinerungen sei auf den Abschnitt 2.4 verwiesen.

### 2.3.1.2 Auswertung der Röntgenpulverdaten

Die gemessenen, in digitalisierter Form vorliegenden Diffraktometermessungen, bzw. photometrisch abgelesenen Guinierfilme wurden mit Hilfe folgender Programme und Programmpakete ausgewertet (auf IBM-kompatiblen PCs):

- DIFFRAC AT 3.0 (SOCABIM, SIEMENS 1991) Programmpaket zur Diffraktometersteuerung und Meßdatenauswertung, u.a. mit
  - EVA 3.02 zur graphischen Auswertung digitalisierter Röntgendiffraktogramme u.a. mit Untergrundbestimmung und -abzug, Glättung,  $K\alpha_2$ -stripping, Reflexsuche und Phasenanalyse durch Überlagerung mit anderen Diffraktogrammen und Strichdiagrammen von Pulverdatensätzen aus dem ICDD-PDF.
  - FIT 2.0 und PROFILE 1.00 zur genauen Bestimmung von Reflexlagen, integralen Intensitäten und Halbwertsbreiten durch Einzelpeakfitting, bzw. Entfaltung überlagerter Linienprofile an Peakgruppen.
- GUFU 3.02 (DINNEBIER und EYSEL, 1993) zur Reflexlagenablesung und -korrektur mit Hilfe eines internen Standards,  $2\theta$ -Korrektur ganzer Diagramme, Konvertierung von Meßdatenformaten.  $2\theta$ -Korrekturen wurden hierbei ausschließlich nach dem Verfahren der linearen Interpolation („Polygonzug“) durchgeführt.
- EGUIN (GREIS et al, 1980) zur Reflexlagenkorrektur mit Hilfe eines internen Standards durch lineare Interpolation.

- EAPC (GARVEY, 1990) für IBM-kompatible PC, bzw. NBS\*AIDS83 (HUBBARD & STALICK, 1983) für Großrechner IBM 3091 zur Erstellung von Präzisionspulverdatensätzen für den ICDD-PDF und zur Gitterkonstantenverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit automatischer Prüfung der Meßdaten auf systematische und statistische Meßfehler sowie einer Bewertung der Gitterkonstantenverfeinerung mittels verschiedener Kriterien.
- LSUCRE (GARVEY, 1985) Gitterkonstantenverfeinerung (und Indizierung) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate
- MICRO-INDEX (SNYDER, 1988; modifizierte Vers. 2.0, 1991) Programmpaket mit sechs unterschiedlichen Indizierungsprogrammen zur Ermittlung von Elementarzelle und Reflexindizes aus Pulverdaten:
  - CUBIC (SNYDER, 1988)
  - GOBIL (GOEBEL & WILSON, 1965)
  - VISSER (VISSER, 1969; modifizierte Vers, 13, 1988)
  - WERNER (WERNER et al, 1985; modifizierte Vers. 1990)
  - LOUËR (LOUËR & LOUËR, 1972)
  - TAUPIN (TAUPIN, 1973)
- ITO Vers. 13, (VISSER, 1988) zur Ermittlung der Elementarzelle und der Reflexindizes aus Pulverdaten mit anschließender erster Gitterkonstantenverfeinerung nach einem Verfahren von ITO (1949, 1950) und DE WOLFF (1958)
- TREOR-4 (WERNER, 1984) zur Ermittlung der Elementarzelle und der Reflexindizes aus Pulverdaten nach einem „trial-and-error“-Verfahren
- DICVOL91 (LOUËR & BOULTIF, 1992) zur Ermittlung der Elementarzelle und der Reflexindizes aus Pulverdaten nach einem „trial-and-error“-Verfahren
- POWDER CELL 1.8 (KRAUS & NOLZE, 1995) zur Errechnung von Röntgendiffraktogrammen aus Strukturdaten mit menügesteuerter graphischer Oberfläche
- CONVERT (KERN, 1994) zur Konvertierung von Meßdatenformaten (spez. für Rietveldverfeinerungen)

### 2.3.2 Thermoanalyse

Die Thermoanalyse dient der Abklärung von Phasenumwandlungen, Bestimmung von Schmelzpunkten und Zersetzungstemperaturen sowie der Untersuchung von Redox-Vorgängen. Als Methode der thermischen Analyse kam im Rahmen dieser Arbeit nur die Thermogravimetrie zum Einsatz. Hierfür stand ein Analysesystem der Firma DUPONT (heute TA INSTRUMENTS) TA 1090 mit einem TGA-Modul (bis 1150°C, Chromel/Alumel-Thermoelement, Pt-Tiegel) zur Verfügung. Als Spülgas wurde sowohl Luft als auch Argon (jeweils 50ml/min) verwendet. Die Heizrate betrug 10K/min.

Der Einsatz thermoanalytischer Meßmethoden stieß im Rahmen dieser Arbeit auf eine Reihe von Problemen: Oxidische Rhodiumverbindungen schmelzen im allgemeinen nicht auf, sondern zersetzen sich inkongruent in elementares Rhodium und Sauerstoff einerseits und eine oxidische Restverbindung andererseits. Daher mußte für solche Untersuchungen mit einem Totalverlust der zur Messung verwendeten Probensubstanz gerechnet werden. Dem standen die aus Kostengründen nur geringen Gesamtprobenmengen (je nach Rhodiumgehalt 0,012 – 0,08g) und die zur Synthese notwendigen, im allgemeinen mehrwöchigen Verweilzeiten im Ofen entgegen. Das bei der Zersetzung entstehende elementare Rho-

dium wiederum legiert mit dem Platin der TGA-Tiegel und macht die Tiegel für weitere Messungen unbrauchbar.

### 2.3.3 Elektronenstrahlmikrosonde

Die Elektronenstrahlmikrosonde ist ein (Raster-) Elektronenmikroskop, welches mit einem oder mehreren wellenlängendispersiven Kristallspektrometern und einem energie-dispersiven Halbleiterdetektor ausgerüstet ist. Ziel ist hierbei die Bestimmung kleinräumiger Elementverteilungen in der Probe mit hoher Genauigkeit (bis zu wenigen Hundert ppm) durch qualitative und vor allem quantitative Messung der durch den Elektronenbeschuss in der Probe induzierten charakteristische Röntgenstrahlung. Aufgrund der Möglichkeit zur feinen Fokussierung des Elektronenstrahls ( $\varnothing < 1\mu\text{m}$ ) ist das analysierte Probenvolumen nur wenige  $\mu\text{m}^3$  ( $\varnothing 2\text{--}3\mu\text{m}$ ) groß. Zur Vermeidung von Meßungenauigkeiten durch Wechselwirkungen in der Probe (Matrixeffekte) erfolgt eine Kalibrierung mit internationalen oxidischen und silikatischen Standardmaterialien. Die Zusammensetzung dieser Standards ist exakt bestimmt und sollte der der zu messenden Probe ähnlich sein.

Aufgrund der nur geringen Probenmenge, die zur eigentlichen Messung herangezogen wird, bot sich diese im Hause durch ein Gerät der Fa. CAMECA (ausgerüstet mit fünf Kristallspektrometern zur energiedispersiven und einem Si(Li)-Halbleiterdetektor zur quantitativen Messung) vertretene Meßmethode für eine quantitative chemische Analyse an den aus Kostengründen nur in geringen Mengen zur Verfügung stehenden rhodiumhaltigen Proben an. Die pulverförmigen Proben wurden hierbei – um eine exakte Justierbarkeit im Gerät zu gewährleisten – in einen Kunstharzprobenträger eingebettet, angeschliffen, poliert und mit Ethanol gereinigt. Zur Ableitung der durch den Elektronenbeschuss in der Probe entstehenden elektrischen Aufladung wird die angeschliffene Oberfläche des Probenträgers mit Kohlenstoff bedampft und mit Leitsilberlack der Kontakt zur Probenhalterung hergestellt. Die zur Verfügung stehende Software rechnet die gemessenen Intensitäten um und gibt sie direkt in Atomprozent der beteiligten Elemente oder in Gewichtsprozent bezogen auf die entsprechenden Oxide (Sauerstoffgehalt berechnet, nicht gemessen!) aus.

## 2.4 Strukturverfeinerung: Strategie und benutzte Software

Die gesamten im Rahmen dieser Arbeit unternommenen strukturellen Untersuchungen wurden ausschließlich an Röntgenpulverdaten durchgeführt. Dies beruht zum einen nicht unwesentlich auf der Eigenschaft oxidischer Rhodiumverbindungen bei Temperaturerhöhung nicht zu schmelzen, sondern sich inkongruent in elementares Rhodium, Sauerstoff und eine oxidische Restverbindung zu zersetzen, was die Züchtung von Kristallen erheblich erschwert. Zum anderen aber ist die Beschränkung auf an Röntgenpulverdaten bei nur hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung neuen Verbindungen, die aber im Prinzip bereits bekannte, weil isotype Strukturen besitzen, die mit einigem Abstand weniger zeit- und arbeitsaufwendige Methode.

Die Strukturverfeinerung an Röntgenpulverdaten nach Rietveld (RIETVELD, 1967 und 1969) ist ein hinlänglich gut bekanntes und untersuchtes Verfahren, über dessen physikalische und mathematische Hintergründe zahlreiche Lehrbücher und Monographien (z.B. YOUNG, ed., 1995; ALLMANN, 1994; KRISCHNER & KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994) sowie eine große Zahl von Veröffentlichung zu speziellen Fragestellungen in wissenschaftlichen Zeitschriften existieren. Daher sollen hier nur diejenigen Details näher be-

leuchtet werden, die für die im Rahmen dieser Arbeit angestellten Untersuchungen von Bedeutung sind.

Erläuterungen zum verwendeten Meßgerät (SIEMENS D500) und zur Probenpräparation finden sich in der Tabelle 2-8 und in den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.1.1. Da die möglichen Ursachen für systematische Intensitätsfehler (Beam-Overflow und Probendurchstrahlung) hinlänglich bekannt waren und bei Präparation und Messung Beachtung fanden (vgl. Abschnitt 2.3.1.1), konnte grundsätzlich auf diesbezügliche nachträgliche Korrekturen der Meßdaten, z.B. mit Hilfe externer Standards, verzichtet werden<sup>1</sup>. Um eine optimale Zählstatistik zu erreichen, wurde die Meßzeit jeweils so gewählt, daß 10000–12000 „counts“ für den höchsten Reflex erreicht wurden.

Unter der für die Strukturverfeinerungen benutzten Software ist an erster Stelle das Programm FULLPROF 3.x (RODRIGUEZ-CARVAJAL, 1998) zu nennen, dessen jeweils aktuelle Version für die eigentliche Rietveldanalyse verwendet wurde. Es zeichnet sich gegenüber vielen anderen Rietveldprogrammen dadurch aus, daß es neben der Anpassung eines errechneten Pulverdiagramms auf der Grundlage eines vorgegebenen Strukturmodells auch die Möglichkeit einer reinen Profilanpassung, also ohne die Vorgabe eines Strukturmodells, bietet. Dies ermöglicht u.a. die Erfassung und das „Herausrechnen“ von Fremdreflexen, z.B. von Nebenphasen, von denen nur Gitterkonstanten und Raumgruppe bekannt sind. Auch Probenträgerreflexe, die durch mechanische oder thermische Behandlung eine extreme, auf die herkömmliche Weise nicht mehr verfeinerbare, Anisotropie (Multitextur und asymmetrische Reflexverbreiterungen durch Macrostrain und Streß; vgl. KERN 1998) aufweisen können, sind so beherrschbar. Auf die Verwendung sogenannter „excluded regions“, also von der Verfeinerung ausgenommener Bereiche des gemessenen Röntgendiffraktogramms – was einen gewissen Informationsverlust bedeutet – kann so verzichtet werden. In einigen wenigen Fällen mußten zu Strukturverfeinerungen auch Röntgendiffraktogramme herangezogen werden, die Fremdreflexe von relativ geringer Intensität enthielten, welche im Rahmen einer Phasenanalyse keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten. Da diese nicht identifizierbaren Reflexe jedoch teilweise mit denen der zu verfeinernden Verbindung überlagerten, mußte auch hier auf die Anwendung solcher „excluded regions“ verzichtet werden.

Für die graphische Kontrolle des Fortschritts der Verfeinerungen als auch zur manuellen Bestimmung des Untergrunds (s.u.) kam das Programm DMPLLOT 3.47 (MARCINIAK, 1995) zum Einsatz. Die Berechnung der Bindungslängen und Atomabstände für alle durchgeführten Strukturverfeinerungen fand mit dem Programm BONDSTR (rev. Vers. 9/95, RODRIGUEZ-CARVAJAL) statt, das Teil des Fullprof-Programmpakets ist.

Alle Verfeinerungen wurden, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, in der gleichen Weise, d.h. hinsichtlich der Anzahl und der Art der verwendeten Parameter behandelt. Dies galt naturgemäß besonders streng für Verfeinerungen innerhalb von Mischkristallreihen. Parameter, die sich bei einzelnen Verfeinerungen aus einer solchen Reihe als nicht signifikant erwiesen und zu einer Verbesserung des Ergebnisses kaum einen Beitrag leisteten, wurden aus diesem Grund trotzdem in der Verfeinerung belassen. Auch wurden alle Verfeinerungen unabhängig vom vorgegebenen Strukturmodell, also auch, und vor allem innerhalb von Mischkristallreihen immer mit denselben Startwerten für die globalen Parameter, quasi „von Null an“ begonnen. Selbstverständlich konnten in diesem Fall jedoch die Strukturparameter eng benachbarter Verbindungen als Startwerte

<sup>1</sup> Eine ausführliche Beschreibung derartiger Intensitätskorrekturen, vor allem mit Hilfe externer Intensitätsstandards findet sich bei KERN (1998).

genutzt werden. Eine Auflistung aller verwendeten Parameter mit ihren Startwerten, sowie die Reihenfolge ihrer Freigabe im Rahmen einer „idealen“ Verfeinerung findet sich in Tabelle 2-10.

Tabelle 2-10 Parameter, Startwerte und Freigabereihenfolge in FULLPROF 3.x

Parameter (FULLPROF)	Funktion, Bedeutung	Startwert	Freigabereihenfolge (Zyklen) <sup>a)</sup>
Scale	Skalierungsfaktor	$0,001 \times 10^{-4}$	1
Zero	Nullpunktskorrektur (linear)	0,0	1
$b_1, b_2, b_3, b_4$ <sup>b)</sup>	Untergrundpolynom <sup>b)</sup>	0,0 <sup>b)</sup>	2
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	Gitterkonstanten	Strukturvorschlag	3
w	1. Halbwertsbreitenparameter	0,01	4
$b_5, b_6$ <sup>b)</sup>	Untergrundpolynom <sup>b)</sup>	0,0 <sup>b)</sup>	4
v	2. Halbwertsbreitenparameter	0,0	5
w	3. Halbwertsbreitenparameter	0,0	6
Shape1 ( $\eta_{a0}$ )	1. Misch-Parameter ( $\eta_0 / n_a$ ) für Gauß- und Lorentzanteil der Pseudo-Voigt-Profilfkt.	0,5	6
Asy1, Asy2	Asymmetrieparameter	0,0	7
x, y, z	Atomkoordinaten	Strukturvorschlag	8
$B_{iso}$	isotrope Temperaturfaktoren ( $B_O$ wurden grundsätzlich zusammengefaßt)	Strukturvorschlag / ( $B_{MVI-XII} = 0,6 - 0,8$ ; $B_{Tetr.} = 0,4$ ; $B_O = 1,0$ )	9
X	2. Misch-Parameter ( $n_b$ ) für Gauß- und Lorentzanteil der Pseudo-Voigt-Profilfunktion	0,0	10
Prefl <sup>c)</sup>	Vorzugsorientierung <sup>c)</sup> (March-Dollase)	1,0	11
Occ <sup>d)</sup>	Besetzungsfaktor / Verteilung <sup>d)</sup>	Strukturvorschlag	12

a) Einmal freigegebene Parameter bleiben auch in den nachfolgenden Zyklen frei.

b) Nicht bei fix vorgegebenem, manuell bestimmten Untergrund

c) optional (Bei Spinell-Mischkristallreihen grundsätzlich nach (111))

d) optional

Da die Gesamtzahl der zu verfeinernden Parameter, zumal bei den einphasigen Proben, relativ klein war (z.B. Spinelle: 16 – 18 bei manuell bestimmtem Untergrund), erwiesen sich die Berechnungen i.allg. als sehr stabil. Daher blieben einmal zur Verfeinerung freigegebene Parameter auch bei den folgenden Zyklen frei. Eine mancherorts (z.B. ALLMANN, 1994) empfohlene zwischenzeitliche Fixierung bestimmter Parametergruppen

während der Verfeinerung kam nicht zur Anwendung. Die in Tabelle 2-10 angeführte „ideale“ Freigabereihenfolge konnte, wenn dies in speziellen Fällen erforderlich war, sowohl hinsichtlich der Zusammenfassung einzelner Parameter zu Gruppen, als auch in ihrer Reihenfolge selbst leichten Variationen unterworfen sein (z.B. bei stark vom Vorschlag abweichenden isotropen Temperaturfaktoren oder Besetzungen einzelner Positionen).

Unter den bei FULLPROF zur Auswahl stehenden Profilfunktionen fiel die Wahl auf die Pseudo-Voigt-Funktion, die sich bei einer geringfügig, aber vernachlässigbar schlechteren Anpassung als die PearsonVII-Funktion jedoch als stabiler bei den Berechnungen erwiesen hat. Eine Auflistung sämtlicher nicht verfeinerbarer globaler Parameter, die für alle Verfeinerungen gleichermaßen verwendet wurden, findet sich in Tabelle 2-11.

Tabelle 2-11 Nichtverfeinerbare globale Rietveldparameter

Parameter		Wert	
Allgemeine Bezeichnung	FULLPROF		
Profilfunktion	NPROF	Pseudo-Voigt	
Wellenlänge	LAMDA1	1,540598 Å (Cu K $\alpha_1$ )	
Lorentz-Polarisationsfaktor	CTHM	0,8887	
genutzter Meßbereich	2 $\theta$ min	THMIN	10 – 20° 2 $\theta$ <sup>a)</sup>
	2 $\theta$ max	THMAX	140° 2 $\theta$
Schrittweite	STEP	0,02° 2 $\theta$	
Berechnete Reflexprofilweite ( $\times$ FWHM)	WDT	10 (gegen Ende der Verfeinerung auf 30 erweitert)	
Konvergenzschwelle	EPS	0,3 (zum Ende der Verfeinerung auf 0,1 herabgesetzt)	
Relaxationsfaktoren	RELAX1–4	0,9 <sup>b)</sup>	
Ursprung des Untergrund-Polynoms <sup>c)</sup>	BKPOS	80° 2 $\theta$	

a) Bei allen Spinellen: 15° 2 $\theta$ ; ansonsten abhängig von der Art der Untergrundbestimmung (manuell: 10° 2 $\theta$ ; berechnet: 20° 2 $\theta$ )

b) Die Relaxationsfaktoren wurden im Falle einer leicht instabilen Verfeinerung zwecks Stabilisierung auf 0,6 reduziert. Gleichzeitig mußte natürlich auch der EPS-Wert auf 0,2 gesenkt werden.

c) optional

Hinsichtlich der Untergrundkorrektur wurde die allgemein als besser, bzw. genauer anerkannte (KERN, 1998), jedoch ungleich zeitaufwendigere Methode der manuellen Bestimmung vorgezogen. Bei teilweise durchgeführten Vergleichen von Verfeinerungen an den gleichen Röntgendiffraktogrammen mit unterschiedlichen Verfahren der Untergrundbestimmung, aber unter Verwendung der gleichen Parameter, hatten sich bei den erhaltenen strukturellen Daten nur marginale Unterschiede (im Rahmen der errechneten Fehlergrenzen) gezeigt. Jedoch lieferten die Verfeinerungen mit manuell bestimmtem Untergrund deutlich bessere Gütekriterien (an Beispielen nachgewiesen durch KERN, 1998). Dies hängt



wohl nicht unwesentlich mit der Tatsache zusammen, daß die im Programm FULLPROF zur Verfügung stehende Untergrundanpassung mittels eines maximal sechsparemetrigen Polynoms nicht in der Lage ist, den ab ca.  $20^\circ$   $2\theta$  mit abnehmendem Beugungswinkel  $2\theta$  stark ansteigenden Untergrund korrekt nachzubilden. Weiterhin ist besonders bei Messungen, die einen durch Fluoreszenzstrahlung (z.B. infolge eines hohen Cr-Gehalts der gemessenen Substanz) hohen und stark „verrauschten“ Untergrund aufweisen, ein wellenartiger Verlauf des errechneten Untergrunds innerhalb der Schwankungsbreite des gemessenen zu beobachten, der Fehler bei Ermittlung der integralen Intensität der Reflexe und aller damit zusammenhängender Parameter zur Folge haben muß. Außerdem kann es an den Enden des Meßdiagramms zu Fehlern in der Untergrundanpassung kommen, wenn dort liegende Reflexe teilweise vom Abbruch des Diagramms erfaßt werden.

Die manuelle, graphische Bestimmung des Untergrunds vermeidet diese Fehler. Im Bereich höherer Beugungswinkel kann jedoch, infolge der dort i.allg. zunehmenden Zahl von Reflexen und vor allem aufgrund ihrer zunehmenden Überlappung, die Festlegung des exakten Untergrundverlaufs schwierig werden. Wie von HILL (1992) und HILL & CRANSWICK (1994) in zwei Rietveld-Ringversuchen demonstriert wurde, wird der Untergrund in Bereichen mit Reflexüberlagerungen bei manueller Bestimmung stets zu hoch angesetzt, was zu einer Überbestimmung der Temperaturfaktoren führt. Ein Problem, welches bei hochsymmetrischen Substanzen mit kleinen Gitterkonstanten nicht existiert. Demzufolge wurden alle im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Verfeinerungen an Spinellen mit einem manuell bestimmten Untergrund durchgeführt. Bei den hier untersuchten niedrigersymmetrischen Verbindungen, wie z.B. Langasiten, zeigte der – aus den genannten Gründen zuerst als Polynom errechnete – Untergrund zumeist alle oben genannten Fehler. Die Ergebnisse dieser ersten Verfeinerungen wurden daher verworfen, ihr „oszillierender“ Untergrund aber jeweils als Vorlage für einen manuell bestimmten Untergrund herangezogen und so die „Oszillationen“ ausgeglichen. Erneute Verfeinerungen mit diesem manuell erstellten Untergrund resultierten in vergleichbaren und realistischen Temperaturfaktoren, aber ungleich besseren Gütekriterien.

Die manuelle Untergrundbestimmung geschah unter Verwendung des Programms DMPLOT 3.47 (MARCINIAK, 1995), welches den Untergrund in Form eines Splines auf der Grundlage von Stützstellen errechnet, die von Hand gesetzt werden. Es sei hier noch darauf hingewiesen, daß das Herausvergrößern kleiner  $2\theta$ -Winkelbereiche aus dem Diagramm bei einer solchen Untergrundbestimmung eher hinderlich ist und unbedingt vermieden werden sollte. Es verleitet, aufgrund des fehlenden Überblicks, dazu sehr viele Stützstellen und diese dann in die kleinsten Unebenheiten des Meßdiagramms zu setzen, was letztlich in einem extrem unruhigen und auch unrealistischen Untergrund resultiert. Auch besteht hierbei die Gefahr den Untergrund unabsichtlich in die Reflexe hineinzuziehen, was dramatische Auswirkungen auf die Bestimmung der integralen Intensitäten der Reflexe und damit auch auf die Temperaturfaktoren hat.

## 2.5 Datenbanken

Folgende Datenbanken wurden zur Literaturrecherche genutzt:

- **Chemical Abstracts** (**C**hemical **A**bstracts **S**ervice / **C**AS der **A**merican **C**hemical **S**ociety / **A**CS)
  - **CA/CAPLUS** bei **STN international** (**S**cientific & **T**echnical **I**nformation **N**etwork) enthält die kompletten Literaturdaten inkl. Abstracts in computerlesbarer Form ab 1967
  - **Chemical Abstracts** in gedruckter Form
- **Current Contents with Abstracts – Physical, Chemical and Earth Science** (**I**nstitute for **S**cientific **I**nformation / **I**SI) ab 1991; beinhalten Inhaltsverzeichnisse aktueller Ausgaben wissenschaftlicher Zeitschriften, werden wöchentlich aktualisiert und auf Diskette versandt oder zum Herunterladen über **FTP** bereitgestellt.
- **PDF-2 (Powder Diffraction File, Database 1–49, International Centre for Diffraction Data / ICDD 1999)**, beinhaltet experimentell bestimmte sowie aus Einkristalldaten berechnete Röntgenpulverdaten anorganischer und organischer Verbindungen (auf **CD-ROM**)
- **ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum / FIZ Karlsruhe und Gmelin Institut, 1999)**, beinhaltet anorganische Kristallstrukturdaten (auf **CD-ROM**)
- **CDF (Crystal Data File, NIST 1993)**, beinhaltet kristallographische Eckdaten (Elementarzelle, Chemismus) und bibliographische Angaben (auf **CD-ROM**)
- **PDFC (Phase Diagrams for Ceramists, V. 1.0 (NIST & American Ceramic Society, 1992))**, beinhaltet Phasendiagramme aus der chemischen Literatur bis 1.1.1985

## 2.6 Sonstige Software

Hier findet sich eine Aufzählung aller bislang nicht genannter, aber zur Erstellung dieser Arbeit nicht minder wichtiger Programme, z.B. zur graphischen Darstellung von Meßergebnissen und Kristallstrukturen, etc..

- **ATOMS 4.1 $\alpha$**  (**DOWTY**, 1998) zur graphischen Darstellung von Kristall- und Molekülstrukturen und zur Berechnung von Atomabständen, bzw. Bindungslängen und Bindungswinkeln
- **GRAPHER 1.30** (**GOLDEN SOFTWARE**, 1996) zur graphischen Darstellung von Meßergebnissen
- **WORD 97 SR-1** (**MICROSOFT**, 1997) zur Textverarbeitung

## 3 Literaturübersicht

### 3.1 Rhodium – Vorkommen und technische Anwendungen

Rhodium (Rh) bildet zusammen mit Ruthenium (Ru), Palladium (Pd), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt) im Periodensystem der Elemente die Gruppe der Platinmetalle. Diese werden der VIII. Nebengruppe zugeordnet und gelten als schwere Homologe der Metalle Eisen, Cobalt und Nickel. Zusammen mit den Elementen Gold und Silber stellen sie die acht Edelmetalle des Periodensystems dar.

Für die Erdkruste wird ein Durchschnittsgehalt von 0,4 ppb (HANDBOOK OF GEOCHEMISTRY, 1969, 1974) bzw. 10-4 g/t (ppm) (LIVINGSTONE, 1975) Rh angegeben. Das Element bildet keine eigenständigen, also auch keine oxidischen Minerale. Es ist in seinen primären Vorkommen in mafischen und ultramafischen Gesteinen konzentriert, wo es gemeinsam mit anderen Elementen der Pt-Gruppe als Untergemengteil (in Ausnahmefällen bis zu 30 Gew.% Rh) in Sulfiden, Sulfoarseniden, Arseniden, Seleniden, Telluriden, Antimoniden Bismuthiden und Legierungen gefunden wird. Eine Liste der häufigsten rhodiumhaltigen Minerale ist in Tabelle 3-1 zusammengefaßt:

Tabelle 3-1 Häufige rhodiumhaltige Minerale

Mineralname	Zusammensetzung	ICDD-PDF
Cherepanovite	RhAs	38-0407
Cuprorhodosite	CuRh <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	38-0405, 17-0644
Konderite	PbCu <sub>3</sub> Rh <sub>8</sub> S <sub>16</sub>	38-0393
Bowieite, iridian	(Rh,Ir) <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	37-0437
<i>Bowieite, syn</i>	<i>Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>a)</sup></i>	35-0736
Rhodoplumsite	Rh <sub>3</sub> Pb <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	35-0720
Hollingworthite	(Rh,Ru,Pt)AsS	30-1037
Irarsite	(Ir,Rh,Ru,Pt)AsS	—
Platarsite	(Pt,Rh,Ru)(As,S) <sub>2</sub>	29-0974
Rhodium, platinian	(Rh,Pt)	27-0504
Iron, rhodian	(Fe,Rh)	25-1408
Erlichmannite	(Os,Rh,Ir)S <sub>2</sub>	—

a) isotyp zur Hochdruck-/Hochtemperaturmodifikation II-Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Alle Platingruppenelemente zeigen hinsichtlich ihres geochemischen Verhaltens einen deutlich siderophilen Charakter. Stark verallgemeinernd ausgedrückt bilden metallische Legierungen, Sulphoarsenide - Arsenide, Sulphide, Oxide und Silikate eine Reihe inner-

halb der der Gehalt an Platingruppenelementen von Konzentrationen in den Größenordnungen zwischen 10 und 100 ppm hin zu Gehalten unter 0,001 ppb in einigen Silikaten abnimmt (CROCKET, 1981). Bezüglich ihrer Verteilung in den Vorkommen ist eine klare Trennung der sechs Platinmetalle in eine Ir-Gruppe (Ir, Os, Ru) und eine Pd-Gruppe (Pt, Rh, Pd) festzustellen.

In der Natur ist eine starke Korrelation von Platingruppenelement-Lagerstätten mit großen Chromitvorkommen zu beobachten, wobei die Elemente der Ir-Gruppe stark mit dem Chromit selbst assoziiert sind, während die der Pd-Gruppe eine Tendenz sowohl zum Chromit als auch zu den begleitenden Fe-Ni-Sulphiden zwischen den Chromit-Kristalliten zeigen. Die deutliche Trennung der beiden Gruppen findet während der Chromit-Formation statt und soll nach PECK et al. (1990) mit einer starken Reduzierung der zur Verfügung stehenden oktaedrisch koordinierten Positionen während der fraktionierten Kristallisation und dem Anstieg des SiO<sub>2</sub>-Anteils im Magma während dessen Abkühlung zusammenhängen, wobei die Elemente der Ir-Gruppe wegen ihrer stärkeren Präferenz für eine oktaedrische Koordination zuerst ausfallen und in die Chromitkristallite inkorporiert werden. Die Elemente der Pd-Gruppe, also auch das Rh, beginnen, gemäß PECK et al. (1990), erst nach dem weitgehenden Abschluß der Chromit-Formation in den verbleibenden Zwickeln gemeinsam mit den verbliebenen Sulphiden („base-metal-sulphides“) zu kristallisieren.

Im Chromit selbst = (Fe,Mg)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wurden 10-20 ppm Rh gefunden (HANDBOOK OF GEOCHEMISTRY, 1969), wobei allerdings umstritten ist, ob das Rhodium hier Chrom substituiert oder in Form submikroskopischer Einschlüsse vorliegt (PECK et al., 1990; GAIN, 1985). Dasselbe gilt auch für die Rhodiumgehalte der begleitenden Cu-Fe-Ni-Sulfidminerale wie Pyrrhotin = FeS, Pentlandit = (Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, Chalkopyrit = CuFeS<sub>2</sub> und Ni-Pyrit = (Fe,Ni)S<sub>2</sub>. Angaben über einen eventuellen Rh<sup>3+</sup>/Cr<sup>3+</sup>-Ersatz in anderen Chrom-Mineralen, wie Granaten (Uwarowit = Ca<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Knorringit = Mg<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) oder Pyroxenen (Cr-Diopsid) wurden nicht gefunden. LEE et al. (1988) bestreiten sogar eine systematische Beziehung der Platingruppenelemente mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in silikatischen Gesteinen.

Sein hoher Schmelzpunkt (1966±3°C, HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 1987), seine Beständigkeit gegenüber oxidierenden Atmosphären und halogenidischen Schmelzen auch bei hohen Temperaturen zusammen mit seiner elektrischen Leitfähigkeit und den katalytischen Eigenschaften verleiht dem Edelmetall technische Bedeutung. Verwendung findet Rhodium vornehmlich in metallischer Form, rein und in Form von Legierungen, zumeist mit Platin, mit dem es uneingeschränkt mischbar ist, um dessen Haltbarkeit und katalytische Wirkung zu verbessern. Derartige Pt-Rh-Legierungen finden dort Verwendung, wo eine hohe mechanische, chemische und thermische Stabilität gewünscht ist, z.B. als Tiegelmaterial in der Glas-Industrie und im Laborbereich, als Heizdraht für Öfen und als bei hohen Temperaturen chemisch beständige Thermolemente bei der Temperaturmessung. In reiner Form wird Rhodium auch als galvanischer Überzug von hoher Härte und hohem Glanz für elektrische Kontakte und Schmuckwaren, Schreibfedern etc. (LIVINGSTONE, 1973, KOLDITZ, 1990) benutzt. Die zweifellos wichtigste Anwendung für Rhodium liegt heute jedoch auf dem Sektor der Katalyse, wo es z. B. bei der Verminderung von Schadstoffen bei Autoabgasen zur Optimierung der größtenteils auf Platin basierenden Katalysatoren oder auch in der industriellen Produktion bei der Hydrogenierung von Olefinen, Azetylenen und Aromaten, der Carbonylierung von Alkoholen und der Reformierung von Erdöl etc. Verwendung findet.

## 3.2 Kristallchemie des Rhodiums in oxidischer Bindung

In Verbindungen mit Sauerstoff tritt Rhodium in drei- und vierwertiger Form auf. Unter Normalbedingungen ist +3 die beständigste Oxidationszahl, weshalb die dreiwertige Form unter allen oxidischen Rhodiumverbindungen mit Abstand die häufigste ist. Daneben existieren wenige Verbindungen mit  $\text{Rh}^{4+}$ . Eine fünfwertige Form ist höchst selten und bislang nur für 2 Verbindungen beschrieben ( $\text{Sr}_3\text{NaRhO}_6$ ,  $\text{Sr}_3\text{LiRhO}_6$ , REISNER et al., 1998).

Rhodium, das in seiner elementaren Form die Elektronenkonfiguration  $\text{Rh} [\text{Kr}] 4d^8 5s^1$  aufweist, bildet in seiner dreiwertigen Form ( $4d^6$ )  $d^2sp^3$ -Hybrid-Orbitale, die eine oktaedrische Koordination durch Sauerstoffe trotz eines Radienquotienten von 0,475 ( $r_{\text{Rh}^{3+}} = 0,665\text{\AA}$ ;  $r_{\text{O}^{2-}} = 1,4\text{\AA}$ ; SHANNON, 1976), der den idealen Wert für eine oktaedrische Koordination von 0,41 bereits erheblich überschreitet, erzwingen; allerdings zumeist in deformierter Form.

In seiner einfachsten Sauerstoff-Verbindung, als Oxid, tritt Rhodium in den Verbindungen  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und  $\text{RhO}_2$  auf. Von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  sind drei Modifikationen bekannt:

- $\alpha$ - $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , die bei Normalbedingungen stabile Form, hat, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Korundstruktur (COEY, 1970).
- $\beta$ - $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , die Hochtemperaturmodifikation bei Normaldruck (BIESTERBOS et al., 1973), ist rhombisch und kann von der Perowskitstruktur abgeleitet werden. Dies war die bei den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Syntheseversuchen die praktisch allein vorliegende Form. Von  $\beta$ - $\text{Rh}_2\text{O}_3$  wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Pulverdatensatz erstellt und in der ICDD-Datenbank veröffentlicht (Tabelle B-2, ICDD-PDF 43-9)
- II- $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , die Hochtemperatur-Hochdruckmodifikation ist rhombisch und ist ebenfalls als ein verzerrter Perowskitstrukturtyp anzusprechen. Sie wurde von SHANNON et al. (1970) bei 65 kbar und  $1200^\circ\text{C}$  synthetisiert.

Bei Temperaturerhöhung geht  $\alpha$ - $\text{Rh}_2\text{O}_3$  in die Hochtemperatur-Modifikation  $\beta$ - $\text{Rh}_2\text{O}_3$  über. Die diesbezüglichen Angaben in der Literatur sind außerordentlich widersprüchlich. WOLD et al. (1963) nennen als Umwandlungstemperatur  $750^\circ\text{C}$ , LAZAREV et al. (1978a)  $770^\circ\text{C}$  und NEININGER (1991) will den Übergang erst bei ca.  $930^\circ\text{C}$  beobachtet haben. Hingegen geben MULLER et al. (1968) an, daß sich  $\alpha$ - $\text{Rh}_2\text{O}_3$  schon bei Zimmertemperatur langsam in die  $\beta$ -Form umwandelt. Weiterhin ist nach ihren Angaben die Umwandlung  $\alpha \rightarrow \beta$  jedoch so träge, daß sie erst bei  $900^\circ\text{C}$  beobachtet wurde, was mit den Angaben von NEININGER (1991) korreliert. Die Hochtemperaturmodifikation  $\beta$ - $\text{Rh}_2\text{O}_3$  bleibt auch unter Normalbedingungen stabil. Der Übergang  $\beta \rightarrow \alpha$  wurde nie beobachtet.  $\alpha$ - $\text{Rh}_2\text{O}_3$  kann nur durch die Zersetzung von Hydraten, Nitraten oder Sulfaten des Rhodiums bei Temperaturen unter  $800^\circ\text{C}$  dargestellt werden (GMELIN, 1982).

Das vierte bekannte Rhodiumoxid,  $\text{RhO}_2$ , kristallisiert in der tetragonalen Rutilstruktur (MULLER et al., 1968) und zersetzt sich an Luft bei  $680^\circ\text{C}$  in  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und Sauerstoff. Laut PROSYCHEV et al. (1977) erfolgt die Zersetzung bei  $635$ - $670^\circ\text{C}$ , gemäß SHANNON (1968) erst bei  $860^\circ\text{C}$ .

$\text{Rh}_2\text{O}_3$  selbst zersetzt sich bei hohen Temperaturen in elementares Rhodium und Sauerstoff. Die Angaben in der Literatur hinsichtlich dieser Zersetzungstemperatur sind ebenfalls recht widersprüchlich: LAZAREV et al. (1978) geben  $1050^\circ\text{C}$  als Zersetzungstemperatur an Luft und bei Normaldruck an, MULLER et al. (1968)  $1030^\circ\text{C}$  (vgl. auch Abbildung 3-1) und NEININGER (1991) gibt  $1098 \pm 10^\circ\text{C}$  auf Basis einer TGA- und  $1055 \pm 5^\circ\text{C}$  nach einer DTA-Messung an. Eigene TGA-Messungen im Rahmen dieser Arbeit (Abbildung 3-2) ergaben

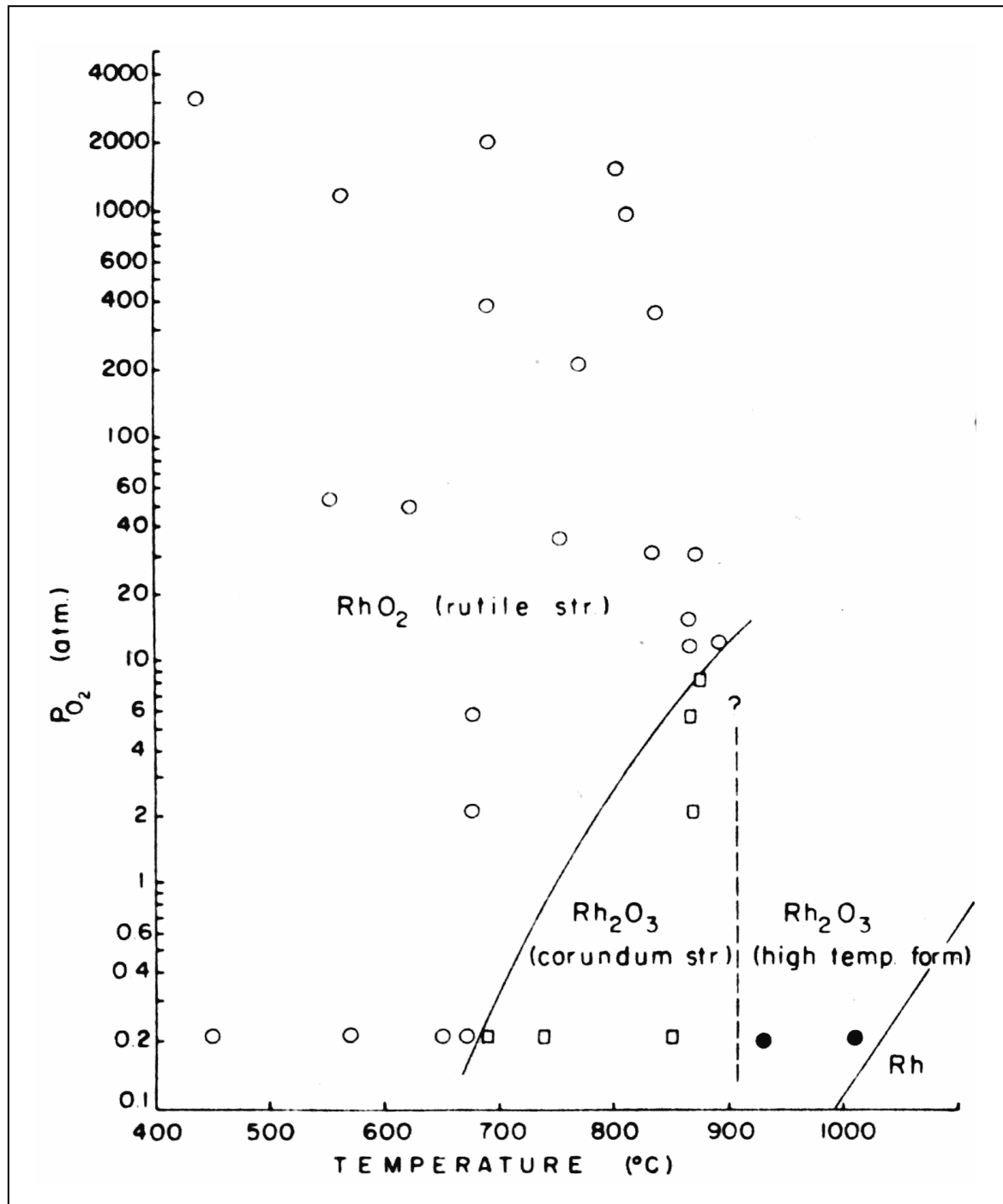
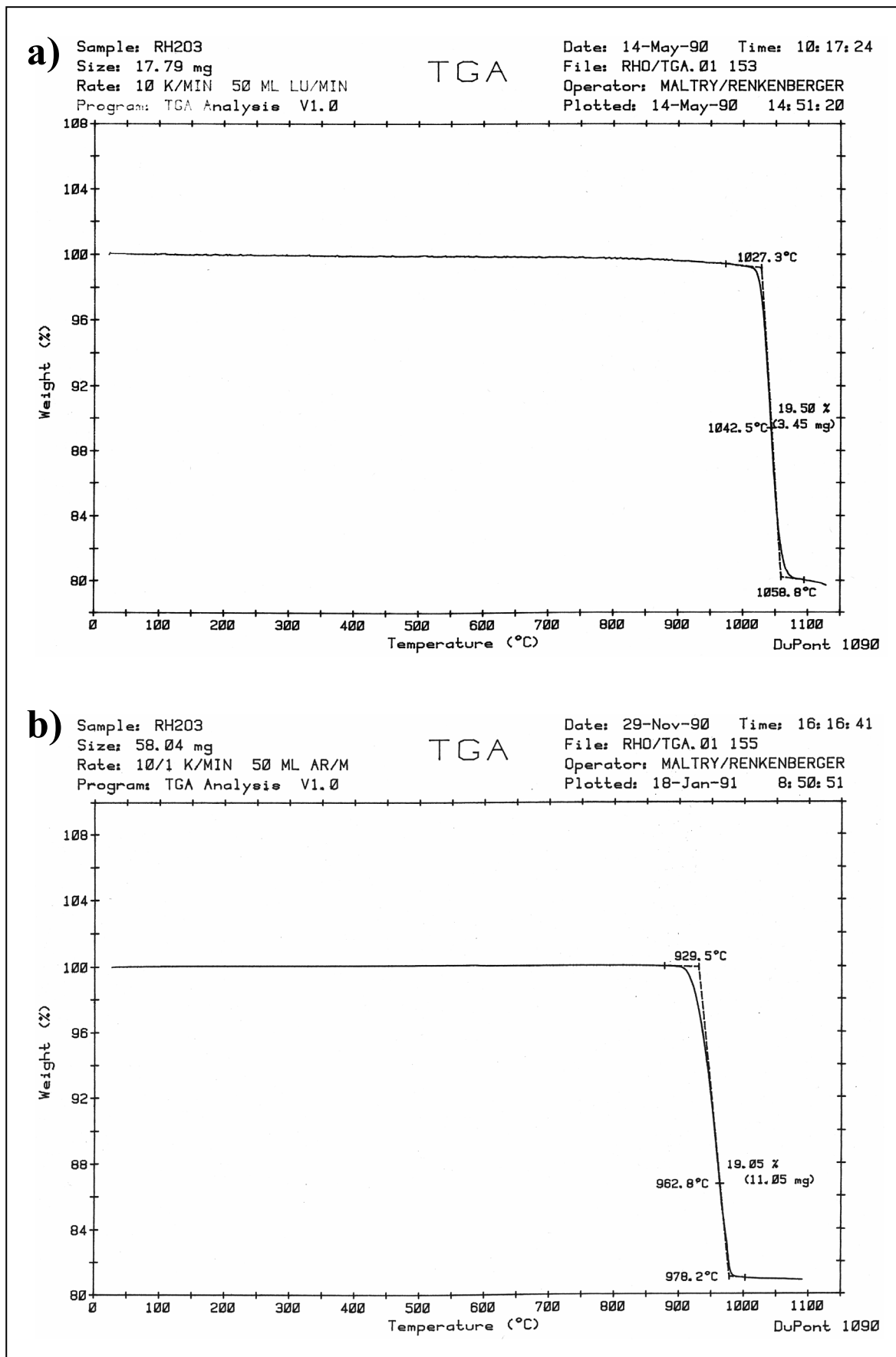


Abbildung 3-1  $P_{O_2}$ -T - Plot für das System Rh-O (MULLER et al., 1968)

an Luft eine Zerfallstemperatur von  $1027 \pm 10^\circ\text{C}$  und  $929 \pm 10^\circ\text{C}$  unter Argon (der entsprechende Wert von NEININGER (1991) belief sich auf  $930^\circ\text{C}$ ). Als Konsequenz aus diesen stark schwankenden Werten wurde im folgenden bei den Syntheseversuchen zumindest zu Beginn eines jeden neuen Probenansatzes eine Sintertemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  nicht überschritten. Der bei den vorgenannten TGA-Messungen erhaltene Glühverlust von 19,5 Gew.% für die Messung an Luft stimmt hinreichend gut mit dem theoretischen Wert von 19,0 überein. Der für den TGA-Messung unter Argon errechnete Wert von 19,05 Gew.% stimmt hingegen sogar hervorragend mit dem theoretischen überein.

Abbildung 3-2 TGA-Messungen der thermischen Zersetzung von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ 

- a) Messung an Luft  
 b) Messung unter Argon-Spülung

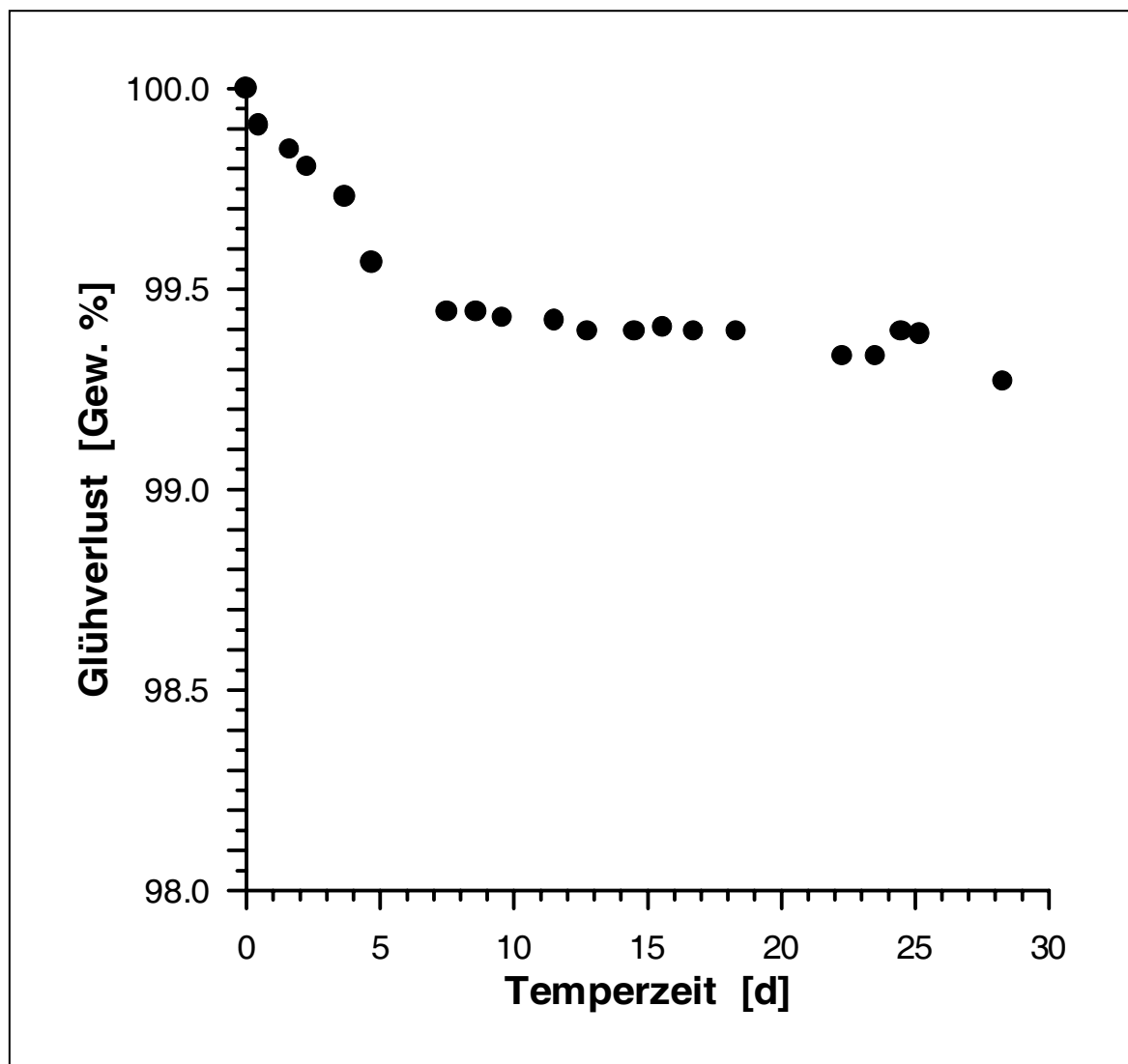


Abbildung 3-3 Glühverlustkurve für Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 1000°C

Zuletzt wurde für Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich der Synthesetemperatur von 1000°C noch eine Glühverlustkurve aufgenommen, die einen Gewichtsverlust von 0,6 % in einem Zeitraum von 30 Tagen ergab (Abbildung 3-3).

Bei anderen oxidischen Rhodiumverbindungen kann die Zersetzungstemperatur je nach Strukturtyp und beteiligten Kationen erheblich schwanken. Die höchsten Temperaturen werden für einfache Verbindungen, die in hochsymmetrischen Strukturtypen kristallisieren, wie dem Perovskit- (und verwandten Strukturen), dem K<sub>4</sub>CdCl<sub>6</sub>- oder dem Spinell-Typ, angegeben. Mitunter überschreiten diese Angaben die 1300°C. In der überwiegenden Zahl der Literaturangaben wird jedoch eine Synthesetemperatur von 1000°C nicht überschritten. Infolge der Zersetzung oxidischer Rhodiumverbindungen sind Kristalle nur schwierig, zumeist mit Hilfe von Flußmitteln, zu erhalten.

Die überwiegende Zahl der in der Literatur zu findenden oxidischen Rhodiumverbindungen konzentriert sich auf wenige, kristallchemisch sehr „flexible“ Strukturtypen. Die größte Zahl unterschiedlicher Verbindungen kristallisiert im Perovskit-Typ, einschließlich verzerrter Perovskitstrukturen und in den Perovskiten eng verwandten Strukturen, wie



dem hexagonalen Bariumtitanat-Typ. Die nächstgrößte Gruppe innerhalb der oxidischen Rhodiumverbindungen stellen die Spinelle dar. Weitere Gruppen mit jeweils einer ganzen Reihe von Vertretern gehören dem Rutil- bzw. Trirutil-, dem Pyrochlor-, dem Delafossit-, dem Ferrit- (inkl. verwandter Strukturen), dem  $K_4CdCl_6$ - und dem  $K_2NiF_4$ -Strukturtyp an. Weitere Strukturtypen sind mit jeweils nur einem oder einigen wenigen Verbindungen vertreten. In den im folgenden aufgeführten Tabellen, die keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben findet sich eine Auflistung von oxidischen Rhodiumverbindungen, die dem ICDD-PDF, der ICSD-Datenbank und den Chemical Abstracts entnommen wurde. Die Listen enthalten neben den Summenformeln Angaben über die ICDD-PDF-Nr. und Angaben, soweit vorliegend bzw. aus den Datenbankeinträgen ersichtlich, über Raumgruppe und das Vorhandensein von Strukturdaten.

Tabelle 3-2 Rhodiumverbindungen des  $K_4CdCl_6$ -Typs

Zusammensetzung	Symmetrie	Strukturdaten	Pulverdaten
$Ca_3FeRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Ca_3CoRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3MgRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_{4-x}Ca_xRhO_6$	R-3c	+	
$Sr_3CaRhO_6$	R-3c	+	
$Sr_4RhO_6$	R-3c	+	
$Sr_3CuRhO_6$	R-3c	+	
$Sr_3NiRhO_6$	R-3c	+	
$Sr_3ZnRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3InRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3ScRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3YRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3SmRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3EuRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3GdRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3TbRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3DyRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3HoRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3ErRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3YbRhO_6$	R-3c	ICSD	
$Sr_3LiRhO_6$	R-3c		
$Sr_3NaRhO_6$	R-3c		

Tabelle 3-3 Rhodiumverbindungen des Perowskittyps

Zusammensetzung	Symmetrie	Strukturdaten	Pulverdaten
YRhO <sub>3</sub>	Pbnm.		34-1024
InRhO <sub>3</sub>	Pbnm		21-0409
LaRhO <sub>3</sub>	Pbnm	+	41-0252, 10-0305
La <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> RhO <sub>3</sub>	rhomb.		
CeRhO <sub>3</sub>	Pbnm		34-1173
PrRhO <sub>3</sub>	Pbnm		23-1388
NdRhO <sub>3</sub>	Pbnm		23-1263, 16-0260
SmRhO <sub>3</sub>	Pbnm		25-0751, 17-0581
EuRhO <sub>3</sub>	Pbnm		23-0985
GdRhO <sub>3</sub>	Pbnm		23-0989
TbRhO <sub>3</sub>	Pbnm		24-1274
DyRhO <sub>3</sub>	Pbnm		23-0966
HoRhO <sub>3</sub>	Pbnm		23-1106
ErRhO <sub>3</sub>	Pbnm		23-0975
TmRhO <sub>3</sub>	Pbnm		25-0973
YbRhO <sub>3</sub>	Pbnm		34-0986
LuRhO <sub>3</sub>	Pbnm		
BiRhO <sub>3</sub>	rhomb.		25-0093
Bi <sub>2</sub> FeRhO <sub>6</sub>			
CaRh <sub>x</sub> Ru <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>			
Ca <sub>x</sub> La <sub>1-x</sub> RhO <sub>3</sub>	rhomb.		
Sr <sub>2</sub> NbRhO <sub>6</sub>		+	
Sr <sub>2</sub> SbRhO <sub>6</sub>			
Sr <sub>2</sub> TaRhO <sub>6</sub>		+	
BaRhO <sub>3</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	ICSD	
BaRh <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	hexag.	+	
BaRh <sub>0,92</sub> O <sub>3</sub>	C2/m	ICSD	
BaCo <sub>0,8</sub> Rh <sub>0,2</sub> O <sub>3-y</sub>	hexag. ?		
Ba <sub>3</sub> Rh <sub>0,6</sub> Ti <sub>2,4</sub> O <sub>9</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc		
Ba <sub>3</sub> Rh <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,75</sub> O <sub>3-z</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc		
Ba <sub>2</sub> RhRuO <sub>6-y</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc		
Ba <sub>3</sub> RhRu <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc		44-0961
BaRhUO <sub>6</sub>			
Ba <sub>2</sub> RhScO <sub>6</sub>			
Ba <sub>2</sub> RhNbO <sub>6</sub>			
Ba <sub>2</sub> RhSbO <sub>6</sub>			
Ba <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> WO <sub>9</sub>			
Ba <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Rh <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	P-6m2	ICSD	
Ba <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> Ho <sub>2</sub> O <sub>15</sub>	P-6m2	ICSD	
Ba <sub>6</sub> Al <sub>1,67</sub> Rh <sub>2,33</sub> Yb <sub>2</sub> O <sub>15</sub>	P-6m2	ICSD	
Ba <sub>5,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> Al <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>15</sub>	P-6m2	ICSD	

Tabelle 3-4 Rhodiumverbindungen des Spinelltyps (i. allg. RG. Fd-3m, Nr. 227)

Zusammensetzung	Symmetrie	Strukturdaten	Pulverdaten
BeRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	tetrag.		
MgRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		+	41-0133
MgAl <sub>2-x</sub> Rh <sub>x</sub> O <sub>4</sub>			
MgAlRhO <sub>4</sub>			41-0354
MgFeRhO <sub>4</sub>			
CaRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Pnam		41-0542, 25-0171
MnRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			41-0403
MnFe <sub>2-1</sub> Rh <sub>4</sub> O <sub>4</sub>			
CoRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			37-0141
Co <sub>1,5</sub> Cr <sub>1-y</sub> Rh <sub>y</sub> Ru <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>			
CoFeRhO <sub>4</sub>			
Co <sub>1,5</sub> FeRh <sub>1,5</sub> O <sub>4</sub>			
CoFexRh <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub>			
CoFeNi <sub>0,5</sub> Rh <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>			
Co <sub>2-x</sub> NiRh <sub>x</sub> O <sub>4</sub>			
CoGa <sub>y</sub> Rh <sub>2-y</sub> O <sub>4</sub>			
Co <sub>1,5-z</sub> Cu <sub>z</sub> RhRu <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub>			
Co <sub>2</sub> RhO <sub>4</sub>			38-0791
Co <sub>2-x</sub> Rh <sub>2x</sub> RuO <sub>4</sub>			
Ni <sub>2</sub> RhO <sub>4</sub>		ICSD	41-0401, 23-0440
NiFeRhO <sub>4</sub>			
CuRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	I41/amd	ICSD	41-0402, 23-0231
CuCr <sub>2-x</sub> Rh <sub>x</sub> O <sub>4</sub>	I41/amd		45-0404, 45-0405, 45-0922, 46-0125
CuMn <sub>2-x</sub> Rh <sub>x</sub> O <sub>4</sub>	tetrag. ?		
CuFeRhO <sub>4</sub>	tetrag. ?		
CuxNi <sub>1-x</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	orthor.		
ZnRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		+	41-0134
ZnFe <sub>2-x</sub> Rh <sub>x</sub> O <sub>4</sub>			
Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> Rh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
CdRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		ICSD	41-0242
CdFe <sub>0,2</sub> Rh <sub>1,8</sub> O <sub>4</sub>			
LiTiRhO <sub>4</sub>		ICSD	16-0342
LiMnRhO <sub>4</sub>			
LiFeRh <sub>4</sub> O <sub>8</sub>			
LiFe <sub>4</sub> RhO <sub>8</sub>			
LiGaRh <sub>4</sub> O <sub>8</sub>			19-1042
LiGeRhO <sub>4</sub>		ICSD	44-0590, 42-0114
LiRhRuO <sub>4</sub>		ICSD	41-0010
Li <sub>0,5</sub> Cu <sub>0,5</sub> RhRuO <sub>4</sub>		ICSD	40-0116
LiInRh <sub>4</sub> O <sub>8</sub>			19-1043
Li <sub>2</sub> SbRh <sub>3</sub> O <sub>8</sub>			
LiRh <sub>5</sub> O <sub>8</sub>			
GeRhO <sub>4</sub>			

Tabelle 3-5 Rhodiumverbindungen des Pyrochlor-Typs

Zusammensetzung	Symmetrie	Strukturdaten	Pulverdaten
$\text{Sc}_2\text{Rh}_2\text{O}_7$			
$\text{Sm}_2\text{Rh}_2\text{O}_7$			
$\text{Tl}_2\text{Rh}_2\text{O}_7$			
$\text{Pb}_2\text{Rh}_2\text{O}_7$			
$\text{Pb}_2\text{Rh}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{O}_{6,5}$	Fd-3m	ICSD	39-0815
$\text{Pb}_2\text{Rh}_2\text{Rh}_x\text{Ru}_{2-x}\text{O}_{7-y}$			
$\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_{6,8}$	Fd-3m	ICSD	42-0411, 25-0094
$\text{Bi}_2\text{Cd}_2\text{RhSb}_3\text{O}_{14}$			
$\text{BiCd}(\text{Rh},\text{W})_2\text{O}_7$			

Tabelle 3-6 Rhodiumverbindung des Ferrit-Typs

Zusammensetzung	Symmetrie	Strukturdaten	Pulverdaten
$\text{SrTi}_2\text{Rh}_3\text{FeO}_{11}$	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	+	
$\text{SrSn}_2\text{In}_3\text{RhO}_{11}$	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	+	
$\text{BaTi}_2\text{Rh}_3\text{FeO}_{11}$	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	+	
$\text{BaSn}_2\text{In}_3\text{RhO}_{11}$	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	+	
$\text{SrTi}_{0,7}\text{Co}_{0,75}\text{RhFe}_{9,5}\text{O}_{19}$			
$\text{BaCo}_{0,75}\text{Ga}_{1,5}\text{Rh}_{0,75}\text{Fe}_9\text{O}_{19}$			
$\text{Ba}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{CoRh}_{0,08}\text{Fe}_{10}\text{O}_{19}$			

Tabelle 3-7 Rhodiumverbindungen des  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -Typs

Zusammensetzung	Symmetrie	Strukturdaten	Pulverdaten
$\text{Sr}_2\text{RhO}_4$	$\text{I4}_1/\text{acd}$	ICSD	
$\text{Sr}_2\text{RhO}_4$	orthorhomb.		
$\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{RhO}_4$			
$\text{SrLaRhO}_4$			
$\text{Sr}_4\text{NbRhO}_8$			
$\text{Sr}_4\text{TaRhO}_8$			

Tabelle 3-8 Rhodiumverbindungen des Delasfossit-Typs

Zusammensetzung	Symmetrie	Strukturdaten	Pulverdaten
$\text{LiRhO}_2$	R-3m	ICSD	42-0115
$\text{NaRhO}_2$	R-3m	ICSD	44-0640
$\text{KRhO}_2$	R-3m		
$\text{CuRhO}_2$	R-3m	ICSD	41-0400
$\text{AgRhO}_2$	R-3m		
$\text{RhPdO}_2$	R-3m		

Tabelle 3-9 Rhodiumverbindungen des Rutil- und Trirutil-Strukturtyps

Zusammensetzung	Symmetrie	Strukturdaten	Pulverdaten
RhO <sub>2</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm	ICSD	43-0126, 21-1315
Rh <sub>x</sub> Ru <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm		
Rh <sub>0,5</sub> Ru <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm		40-1439
Rh <sub>0,4</sub> Ru <sub>0,6</sub> O <sub>2</sub>	orthorhomb.		36-0242
RhVO <sub>4</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm	ICSD	46-0503, 35-0116
RhAsO <sub>4</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm		36-0014
RhNbO <sub>4</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm	+	35-1300
RhSbO <sub>4</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm		37-1373
RhTaO <sub>4</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm		35-1301
RhReO <sub>4</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm		41-0191
Rh <sub>2</sub> MoO <sub>6</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm	ICSD	30-0848
Rh <sub>2</sub> TeO <sub>6</sub>	tetr.		+
Rh <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	tetr.		+
Rh <sub>0,67</sub> W <sub>0,33</sub> O <sub>2</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm		27-1384
Rh <sub>2</sub> ReO <sub>6</sub>	P4/mmm		41-0189
Rh <sub>2</sub> ReO <sub>6-x</sub>	kub.		41-0190

Hinsichtlich ihrer Eigenschaften sind auch die oxidischen Verbindungen des Rhodiums von technischem Interesse, da auch sie u.a. katalytische Eigenschaften – insbesondere das Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> selbst – aufweisen. Auch sind alle bislang auf ihre elektrischen Eigenschaften untersuchten Verbindungen entweder Halbleiter oder metallische Leiter, wie unter anderem durch LAZAREV et al. (1978a) belegt.

Von besonderem Interesse, auch im Hinblick auf die Verwendung von Rhodium in oxidischen Supraleitern ist seine Fähigkeit in derselben Umgebung, also ohne Koordinationswechsel unterschiedliche Wertigkeiten anzunehmen. Das hervorragendste Beispiel in dieser Hinsicht sind die Verbindungen des K<sub>4</sub>CdCl<sub>6</sub>-Strukturtyps mit dem Formeltyp M<sub>3</sub><sup>2+</sup>M<sup>VI</sup>RhO<sub>6</sub> in denen Rh, je nach dem ob das für M<sup>VI</sup> substituierte Kation drei-, zwei-, oder einwertig ist, das Rh drei-, vier-, oder sogar fünfwertig auftritt. Des weiteren ist für eine Reihe von Verbindung, z.B. mit defekter Pyrochlorstruktur wie etwa Bi<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>O<sub>6,8</sub> (LONGO et al. 1972) ein Nebeneinander von drei- und vierwertigem Rhodium in derselben Verbindung belegt, was in „gebrochenen“ Wertigkeiten, im Falle des vorgenannten Pyrochlors +3,8, für Rhodium resultiert.



## 4 Eigene Untersuchungen

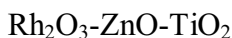
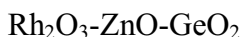
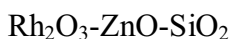
In den folgenden Abschnitten werden die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen sowie die erhaltenen Ergebnisse dargelegt. Ein wesentlicher Teil der Arbeit bestand darin neue oxidische Rhodiumverbindungen zu finden. Hierzu wurden zwei unterschiedliche Wege beschritten. Zum einen wurden sowohl binäre als auch ternäre Mehrstoffsysteme mit  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  als Komponente systematisch auf unbekannte Rh-Verbindungen untersucht. Zum anderen wurden geeignet erscheinende Strukturfamilien ausgewählt, bei denen Vertreter mit  $\text{Rh}^{3+}$  aufgrund von dessen Ionenradius und Koordinationsverhalten entweder bereits bekannt oder zu erwarten waren. Hier sollte versucht werden, durch Substitutionen isotype Verbindungen darzustellen. Von besonderem Interesse waren hierbei Verbindungen des  $\text{Cr}^{3+}$ , welches – in oxidischer Bindung – dem  $\text{Rh}^{3+}$  sowohl aufgrund ähnlicher Ionenradien, als auch hinsichtlich seiner laut Literatur ausschließlich oktaedrischen Koordination mit Sauerstoffen kristallchemisch nahe steht.

### 4.1 Phasensysteme

Die im folgenden beschriebenen Systeme – in der Regel Dreistoffsysteme – wurden in isothermen Schnitten im Hinblick auf unbekannte Phasen untersucht. In der Regel wurden darüberhinaus die Phasenbeziehungen in den Schnitten bestimmt.

#### 4.1.1 Die *quasiternären* Systeme $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -CdO/ZnO-SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Für die ersten Arbeiten fiel die Wahl auf folgende Systeme:



Diese Auswahl erfolgte, da

- bereits eigene Untersuchungen über Zink- und Cadmium-Silikate bzw. -Germanate vorlagen,
- ZnO und CdO wegen ihrer hohen Diffusionsgeschwindigkeit im Synthesebereich  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -haltiger Proben (vgl. Abschnitt 3.2) relativ schnell reagieren und
- hier abgestuft unterschiedliche Kristallstrukturen möglich erschienen, da – unter Normaldruck –  $\text{Si}^{4+}$  stets tetraedrisch und  $\text{Ti}^{4+}$  oktaedrisch von Sauerstoffen koordiniert ist, bei  $\text{Ge}^{4+}$  jedoch beide Koordinationen möglich sind.

#### 4.1.1.1 Die Systeme $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-CdO-SiO}_2/\text{GeO}_2/\text{TiO}_2$

Die Synthesen in den drei quasiternären Systemen  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-CdO-SiO}_2$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$  und  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-CdO-TiO}_2$  wurden im offenen Tiegel an Luft bei  $860^\circ\text{C}$  durchgeführt, da bei dieser Temperatur – nach den vorhandenen Erfahrungswerten – auch bei längeren Temperzeiten noch keine Verschiebung der Probenzusammensetzung durch erhöhte Glühverluste

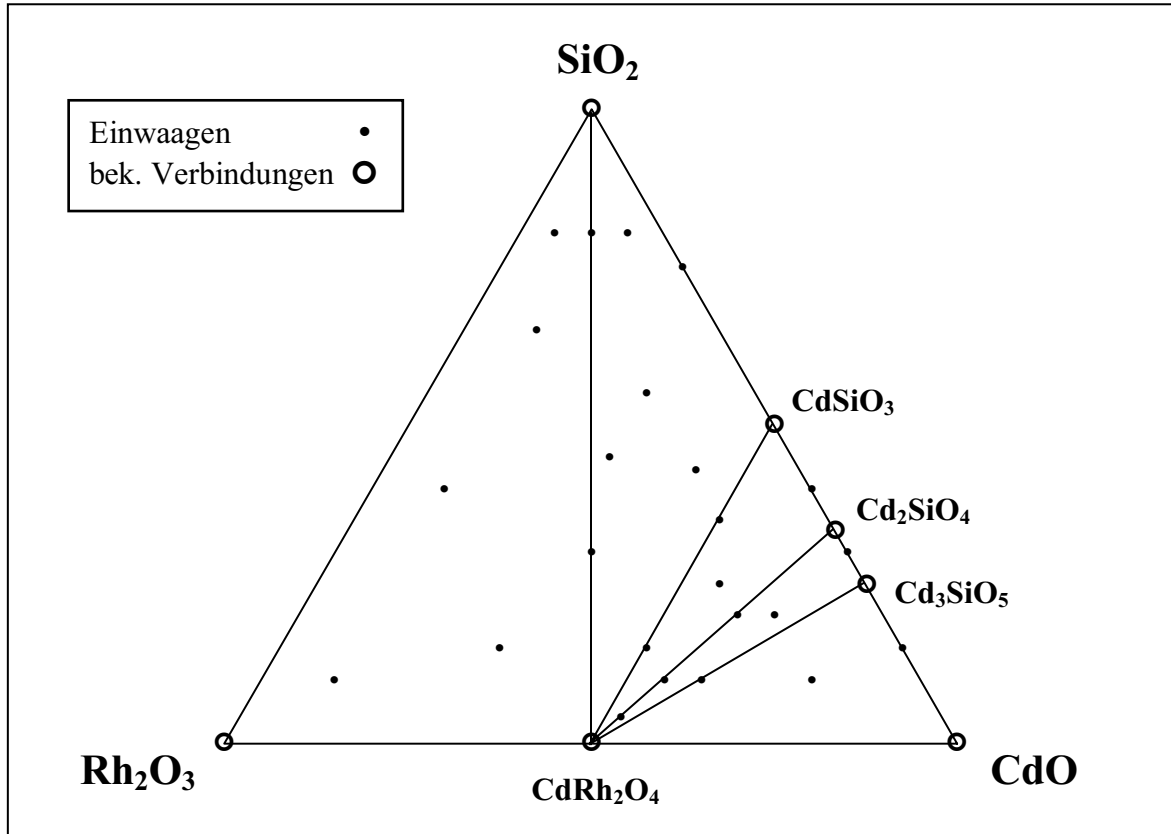


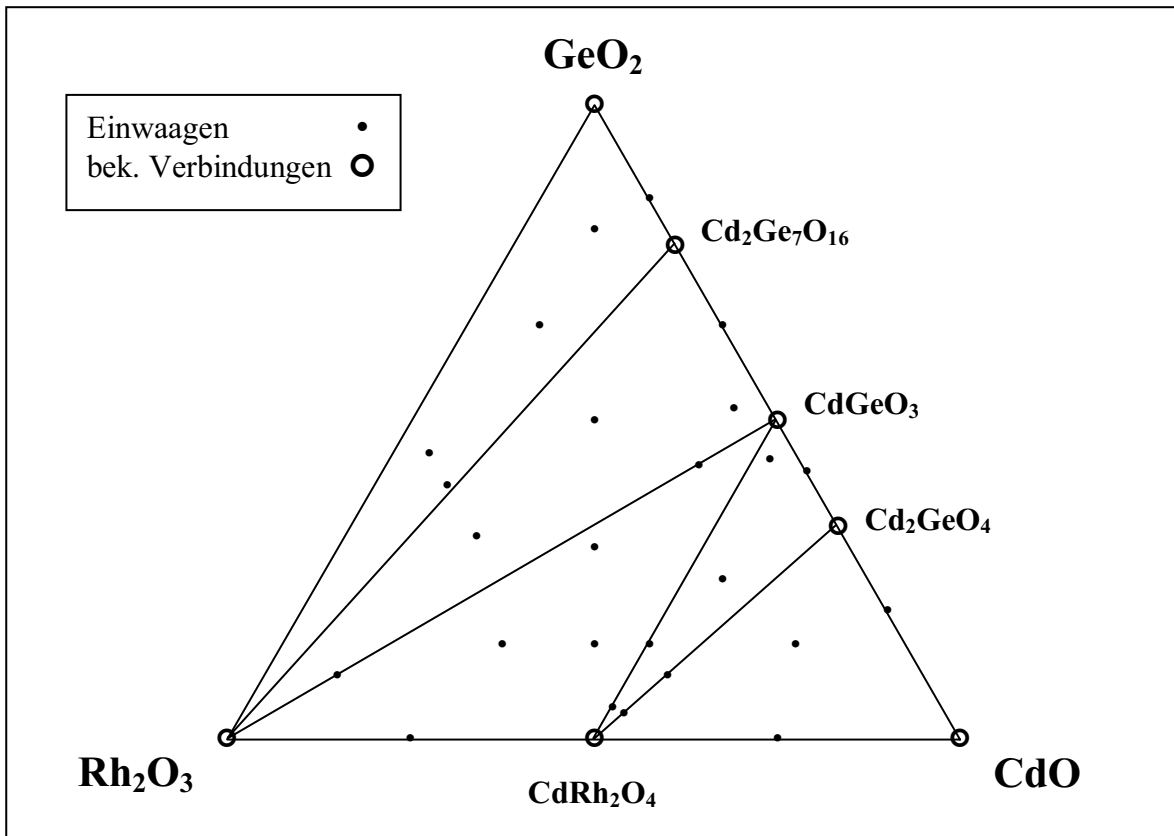
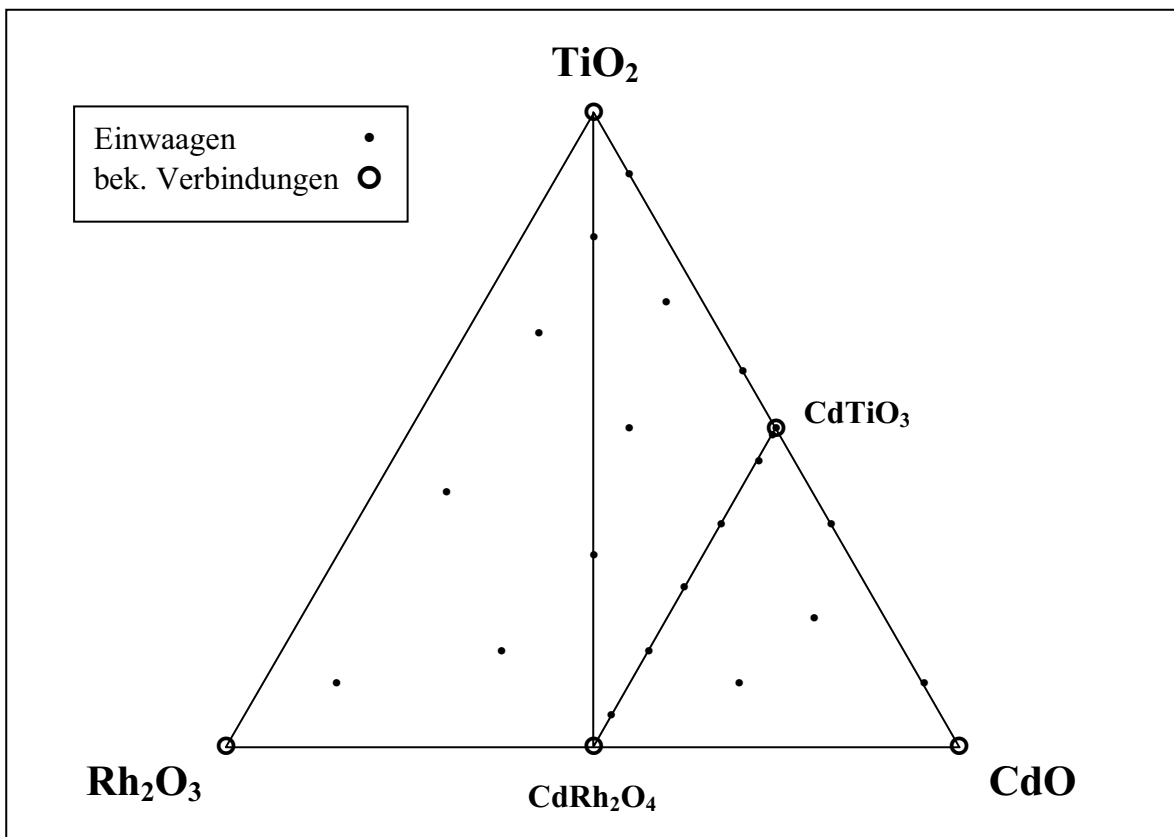
Abbildung 4-1 Phasendiagramm  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-CdO-SiO}_2$  bei  $860^\circ\text{C}$  und 1 bar

beim eingewogenen Cadmiumoxid zu befürchten waren.

Es wurden weder ternäre Verbindungen noch Mischkristalle gefunden, die Verbindungen in den binären Randsystemen sind alle bekannt. Die erhaltenen isothermen Schnitte der genannten Phasensysteme sind in Abbildung 4-1, Abbildung 4-2 und Abbildung 4-3 dargestellt.

Die in Abschnitt 4.2.2 beschriebene Verbindung  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  mit Granatstruktur im Phasensystem  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-CdO-GeO}_2$  war bei  $860^\circ\text{C}$  auch nach 40 Tagen nicht zu beobachten. Bei  $920^\circ\text{C}$  stellte sie nach weiteren 18 Tagen Temperzeit bei der stöchiometrischen Granteinwaage im Röntgendiffraktogramm die Hauptphase ohne daß jedoch die Gleichgewichtseinstellung bereits erreicht war.



Abbildung 4-2 Phasendiagramm  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-CdO-SiO}_2$  bei  $860^\circ\text{C}$  und 1 barAbbildung 4-3 Phasendiagramm  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-CdO-SiO}_2$  bei  $860^\circ\text{C}$  und 1 bar

#### 4.1.1.2 Die Systeme $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2/\text{GeO}_2/\text{TiO}_2$

Die Synthesen in den drei quasiternären Systemen  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ ,  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-GeO}_2$  und  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-TiO}_2$  wurden in offenen Tiegel an Luft bei  $1000^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Es wurden keine neuen ternären Verbindungen gefunden, auch die binären Verbindungen sind alle bekannt. Die erhaltenen isothermen Schnitte der genannten Phasensysteme sind in Abbildung 4-4, Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6 dargestellt.

Im System  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-GeO}_2$  (Abbildung 4-5) trat zwischen den Verbindungen  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  (Spinellstruktur) und  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  (Willemit-/Phenakitstruktur) eine begrenzte Mischbarkeit bei der Spinellphase auf, d.h. es fand ein Einbau von  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  in den Spinell bis zu einer Grenze von ca. 60 mol% statt. Der Gitterkonstantenverlauf dieser Mischkristallreihe sowie die Ergebnisse weiterer struktureller Untersuchungen sind in Abschnitt 4.1.1.3.2 beschrieben.

Im System  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-TiO}_2$  (Abbildung 4-6) wurde unbegrenzte Mischbarkeit zwischen den Spinellen  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  und  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  gefunden. Der Gitterkonstantenverlauf der Mischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  sowie weitere strukturelle Untersuchungen sind in Abschnitt 4.1.1.3.1 beschrieben.

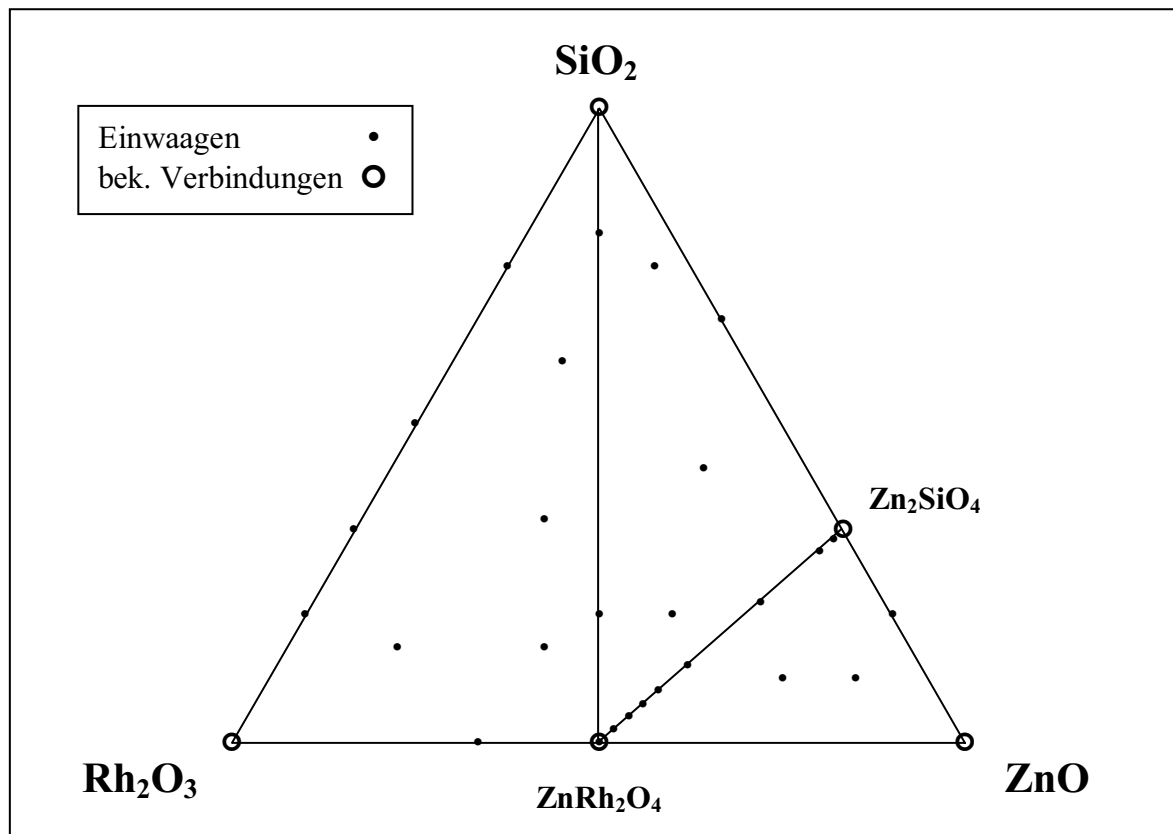
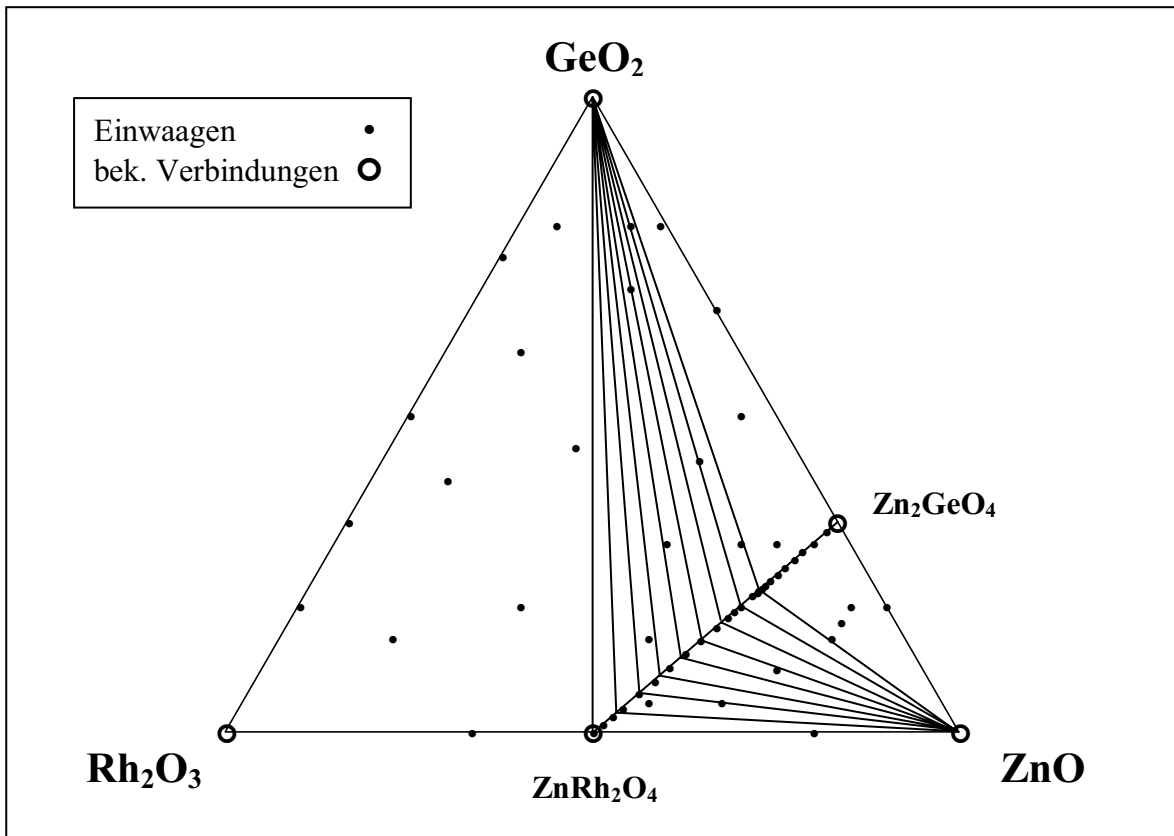
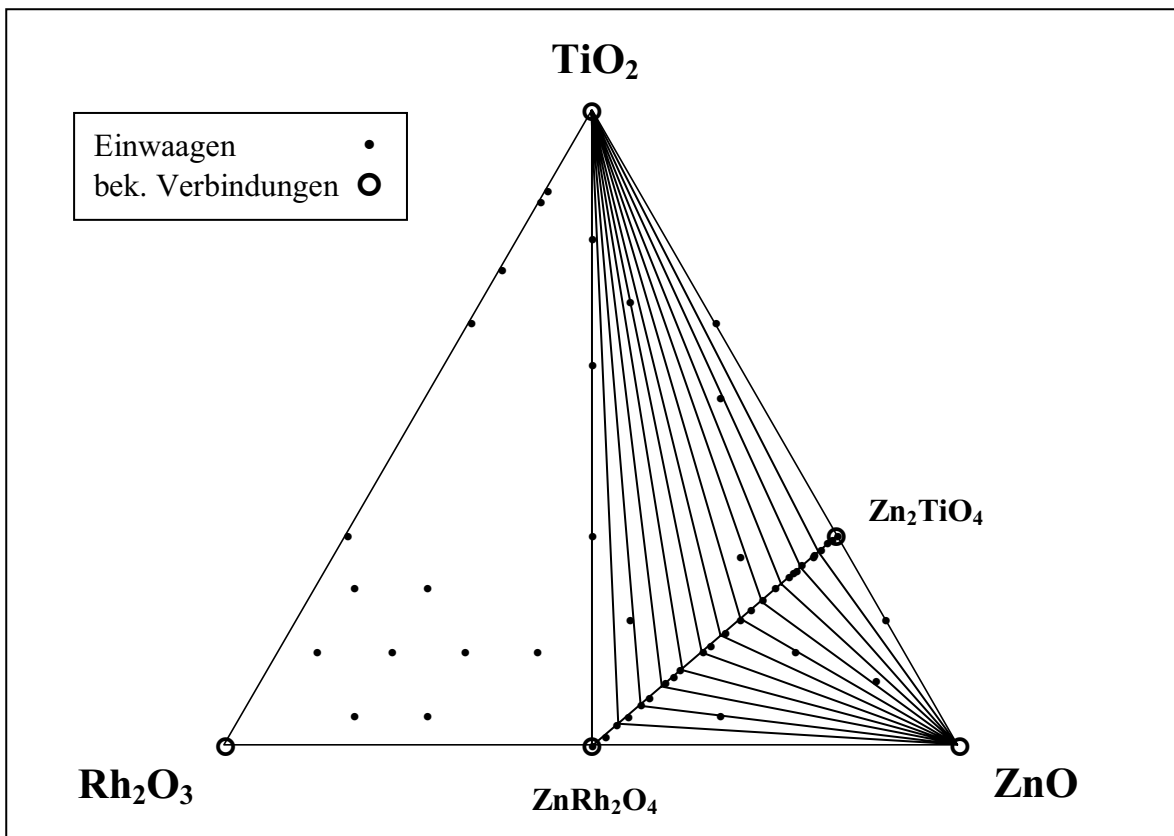


Abbildung 4-4 Phasendiagramm  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$  bei  $1000^\circ\text{C}$  und 1bar

Abbildung 4-5 Phasendiagramm  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-GeO}_2$  bei  $1000^\circ\text{C}$  und 1barAbbildung 4-6 Phasendiagramm  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-TiO}_2$  bei  $1000^\circ\text{C}$  und 1bar

### 4.1.1.3 Spinellphasen

Die Spinell-Struktur ist unter Verbindungen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $AB_2X_4$  ein häufig auftretender Strukturtyp und wird bei vielen Oxiden sowie in einigen Sulfiden, Fluoriden und Cyaniden gefunden. Die Elementarzelle der im allgemeinen kubischen Struktur (Raumgruppe  $F4_1/d\bar{3}2/m$ , Nr. 227) enthält acht Formeleinheiten mit insgesamt 32 Anionen „X“, die – im Idealfall – eine kubisch dichteste Kugelpackung bilden (Abbildung 4-7), in der ein Achtel aller tetraedrisch sowie die Hälfte aller oktaedrisch koordinierten Lücken von Kationen besetzt wird. Sowohl die tetraedrisch als auch die oktaedrisch koordinierten Kationen nehmen hierbei in der Struktur Punktlagen ohne Freiheitsgrad ein (Tabelle 4-1). Die Anionen hingegen besetzen die „32e“-Position (Eigensymmetrie  $\bar{3}m$ , Punktlage  $x,x,x$ ), die entlang  $[111]$  frei beweglich ist und dementsprechend durch einen einzigen Parameter „ $u$ “ ( $=x$ ) hinsichtlich ihrer realen Lage in der Struktur charakterisiert werden kann. Durch Variation von  $u$  kann sich die Anionenpackung der Größe der Kationen durch die Veränderung der Weite der Tetraeder- bzw. der Oktaederlücken anpassen (Abbildung 4-8). Die Tetraederlücken (Wyckoff-Lage 8a) besitzen die Eigensymmetrie  $\bar{4}3m$ , also nur einen unveränderlichen Bindungswinkel von  $109,5^\circ$  und vier gleich lange Bindungen. Dagegen werden durch Variation von  $u$  die Oktaeder (Wyckoff-Lage 16d, Eigensymmetrie  $\bar{3}m$ ) deformiert, was zum Auftreten von zwei unterschiedlichen Bindungswinkeln  $X-M^{VI}-X$  bei wiederum sechs identischen Bindungslängen führt<sup>2</sup>.

Für die Besetzung der beiden zur Verfügung stehenden Positionen durch die Kationen „A“ und „B“ existieren zwei Varianten, zwischen denen Übergänge möglich sind. Befinden sich die „A“-Kationen ausnahmslos in den Tetraeder- und die „B“-Kationen in den Oktaederlücken, so spricht man von einem „Normal“-Spinell. Verteilen sich hingegen die „B“-Kationen je zur Hälfte auf Tetraeder- und Oktaederlücken und befinden sich gleichzeitig sämtliche „A“-Kationen auf der übrigen Hälfte der Oktaederlücken, so nennt man dies einen „inversen“ Spinell. In den meisten Fällen sind die „A“-Kationen zwei-, die „B“-Kationen dreiwertig, aber auch andere Wertigkeitskombinationen sind möglich. Die Besetzung der vorhandenen Positionen in diesem Strukturtyp hängt hierbei vor allem von der relativen Größe der beteiligten Ionen als auch von der Elektronenkonfiguration ab, die mitunter eine der beiden möglichen Konfigurationen erzwingt. So ist bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spinellen  $ZnRh_2O_4$ ,  $ZnCr_2O_4$  und  $Zn_2TiO_4$  und deren Mischkristallen davon auszugehen, daß für die Kationen  $Rh^{3+}$  und  $Cr^{3+}$  bereits infolge ihrer Größe nur die oktaedrisch koordinierte Position in Frage kommt, die auch vom  $Ti^{4+}$  – zumindest in der Spinellstruktur – bevorzugt wird.  $Zn^{2+}$  und  $Ge^{4+}$  verfügen hingegen über die Möglichkeit beide Koordinationen einzunehmen, bevorzugen jedoch die tetraedrische. Infolgedessen sind  $ZnRh_2O_4$  und  $ZnCr_2O_4$  „Normal“-Spinelle,  $Zn_2TiO_4$  aber ist ein „inverser“

<sup>2</sup> An dieser Stelle muß nun, besonders im Hinblick auf die im Abschnitt 4.1.1.3.1.1 dargelegten strukturellen Untersuchungen, darauf hingewiesen werden, daß in der Literatur zwei leicht von einander abweichende Versionen für die Aufstellung der Spinellstruktur benutzt werden, die letztlich nur auf einer Verschiebung des Ursprungs der Elementarzelle entlang der Raumdiagonale um ein Achtel beruhen. Dies bedeutet, daß für denselben Spinell die angegebenen Werte von  $u$  um 0,125 differieren können. Der  $u$ -Parameter z.B. des Idealspinells kann also, je nach der gewählten Aufstellung mit 0,375 oder 0,25 angegeben werden. In der älteren Literatur wird die erste Darstellung bevorzugt, in der neueren hingegen die zweite, die der sog. „zweiten Aufstellung“ in den INTERNATIONAL TABLES FOR CRYSTALLOGRAPHY (HAHN et al., 1983) entspricht und auch von den meisten Programmen zur Strukturverfeinerung, -berechnung und -darstellung gefordert wird. Diese zweite Aufstellung liegt auch der Darstellung der hier im folgenden dargelegten Untersuchungsergebnisse zugrunde.

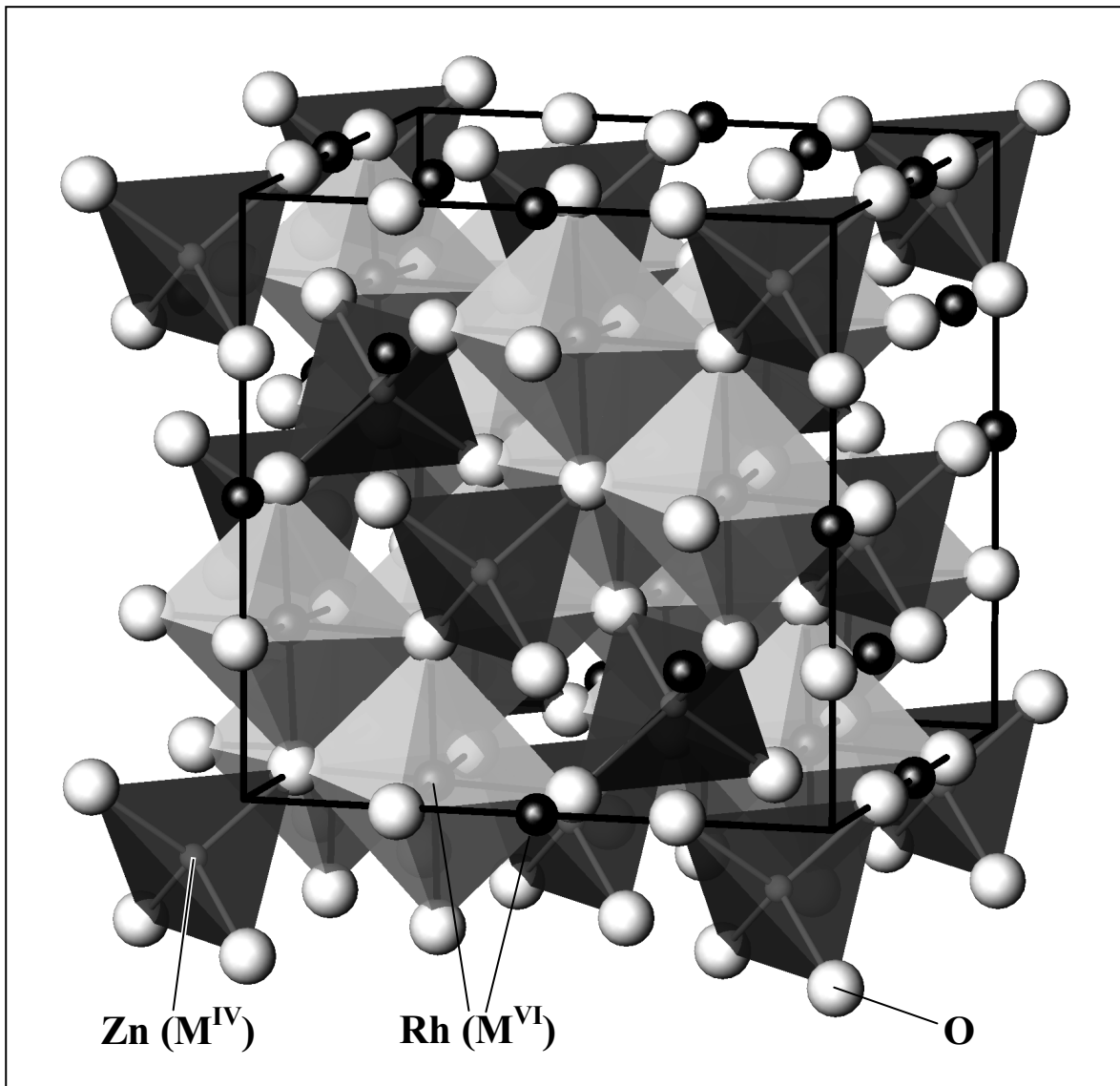


Abbildung 4-7 Spinell-Struktur am Beispiel von  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ . Zur besseren Verdeutlichung sind über die Elementarzelle hinausreichende Polyeder an drei Seiten der Abbildung ergänzt und zur Elementarzelle gehörige Kationen unvollständiger Polyeder isoliert dargestellt.

Tabelle 4-1 Kristallographische Grundparameter der Spinellstruktur

Parameter		1. Aufstellung	2. Aufstellung
Raumgruppe		$F4_1/d\bar{3}2/m$ (Nr. 227)	
$M^{\text{IV}}$ (A)	Wyckoff-Lage	8a	
	x,y,z	0, 0, 0	$1/8, 1/8, 1/8$
O – $M^{\text{IV}}$ – O [°]		109,5	
$M^{\text{VI}}$ (B)	Wyckoff-Lage	16d	
	x,y,z	$5/8, 5/8, 5/8,$	$1/2, 1/2, 1/2,$
X	Wyckoff-Lage	32e	
	x,y,z	x, x, x ( $x \approx 3/8$ )	x, x, x ( $x \approx 1/4$ )

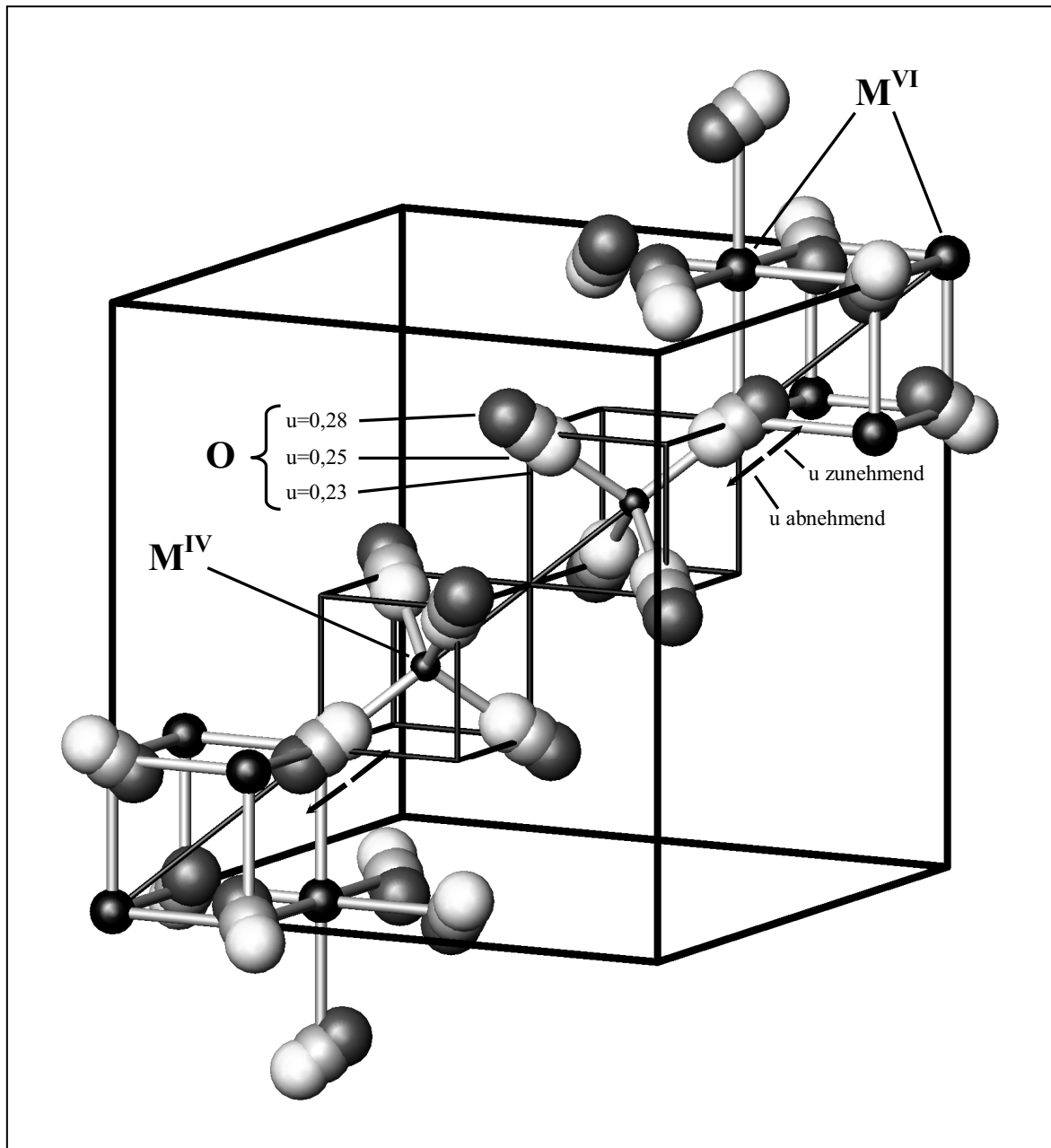


Abbildung 4-8 Schematische Wiedergabe der Auswirkung von Änderungen des Sauerstoffpositionsparameters „u“ auf die Koordinationspolyeder der Kationen in der Spinnellstruktur. Darstellung entlang der Raumdiagonale einer Elementarzelle (für diese Abbildung um 0, 1/4, -1/4 gegenüber ihrer „Null“-Lage in der „zweiten Aufstellung“ gemäß der INTERNATIONAL TABLES verschoben).

Spinnell. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Spinnelle gehören dem unverzerrten kubischen Grundtyp der Spinnellstruktur an.

Die im folgenden aufgeführten Gitterkonstantenverteilungen beruhen auf Messungen unter Verwendung von Si als internem Standard sowohl auf den in Abschnitt 2.3.1. beschriebenen AEG-Guinierkammer als auch auf dem Siemens D500. Dort, wo keine Fehlerbalken gegeben sind, sind die errechneten Fehler kleiner als die Datenpunkte in den Darstellungen. Der besseren Vergleichbarkeit halber sind alle im folgenden aufgeführten Zeichnungen für die verschiedenen Mischkristallsysteme jeweils im gleichen Maßstab ausgeführt.

Hinsichtlich der experimentellen Vorgehensweise für die in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen sei angemerkt, daß alle Proben bei 1000°C-1030°C in Tiegeln aus Sinterkorund in den in Abschnitt 2.2 beschriebenen Öfen synthetisiert wurden. Die Temperzeiten betragen im allgemeinen 3-6 Wochen.

#### 4.1.1.3.1 Das Mischkristallsystem $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-ZnCr}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$

Bei der Untersuchung des quasiternären Systems  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-TiO}_2$  (vgl. Abschn. 4.1.1.2) erwiesen sich die in den beiden Randsystemen  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  und  $\text{ZnO-TiO}_2$  auftretenden Spinelle  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  und  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  als lückenlos mischbar und zeigten hierbei eine kontinuierliche, jedoch nicht vollkommen lineare Änderung der Gitterkonstanten (Abbildung 4-9). Vom reinen  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  bis etwa 65 mol%  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteil ist hier eine näherungsweise als linear zu bezeichnende Abnahme der kubischen a-Gitterkonstanten zu beobachten, die bei weiter wachsendem  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteil jedoch zunehmend flacher verläuft. Insgesamt ergibt dies einen Gitterkonstantenverlauf der unterhalb einer idealen Gerade zwischen den beiden Endpunkten verläuft. Überdies ist im Bereich von 65-100 mol%  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  eine starke Zunahme bei der Streuung der einzelnen Meßwerte zu beobachten – auch bei Synthesen gleicher Zusammensetzung –, die jenseits der errechneten Fehler liegt. Diese Streuung ist auch für die einzelnen Synthesen des reinen  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  zu beobachten.

Dieser Befund sowie die große Ähnlichkeit im kristallchemischen Verhalten von  $\text{Rh}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  war Anlaß den Spinell  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  miteinzubeziehen und die Untersuchung auf das quasiternäre System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-ZnCr}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$  auszuweiten. Hier bot sich die Möglichkeit einerseits die Rh-Cr-Substitution zu studieren und andererseits den Übergang von einem Spinell mit normaler Kationenverteilung zu einer inversen.

Auch die beiden quasibinären Randsysteme  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$  und  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-ZnCr}_2\text{O}_4$  zeigten unbegrenzte Mischbarkeit und eine kontinuierliche Änderung der Gitterkonstanten. Diese erwies sich jedoch in beiden Fällen als klar linear (Abbildung 4-10 und Abbildung 4-11). Die Mischkristallreihe  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$  zeigt im Gegensatz zum ihrem Rh-Pendant keine starke Streuung der Meßwerte für a bei hohen  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteilen.

Die Proben im System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-ZnCr}_2\text{O}_4$  benötigten bis zur Gleichgewichtseinstellung wesentlich längere Temperzeiten (bis zu 12 Wochen) als die der anderen Systeme. Dies galt besonders für Einwaagen mit einem hohen Anteil von einem der beiden Ausgangsspinelle. Trotz der langen Temperzeiten zeigten Diffraktogramme von Proben mit ansteigendem  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -Anteil zunehmend verbreiterte Reflexe bei hohen Winkeln  $2\theta$ , was als ein Zeichen für eine noch nicht vollständig abgeschlossene Reaktion angesehen werden kann, aber wie aus Abbildung 4-11 ersichtlich, ohne Einfluß auf den Verlauf der gemessenen Gitterkonstanten blieb. Die Halbwertsbreiten bei Diffraktogrammen des reinen  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  sind hingegen denen des  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  vergleichbar. Derartige Schwierigkeiten bei der Gleichgewichtseinstellung sind für Mischkristallreihen mit Rh-Cr-Substitution auch in anderen Strukturtypen aus der Literatur bekannt (z.B.  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , KHANOLKAR, 1961; SHAPLYGIN et al., 1981; ZHANG et al., 1988; NEININGER, 1991). Die Ergebnisse hängen hierbei offenbar stark von der jeweils verwendeten Synthesemethode ab.

Angesichts des so gegensätzlichen Verhaltens der beiden Mischkristallreihen  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$  und  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$  bezüglich des kubischen Gitterparameters a bei gleichzeitiger lückenloser Substituierbarkeit von Rh bzw. Cr durch Zn und Ti wurden zur Untersuchung des Übergangs vom Rhodium- zum Chromspinell vier weitere Schnitte mit schrittweiser Veränderung des Rh/Cr-Verhältnisses durch das Phasensystem gelegt. Den Verlauf

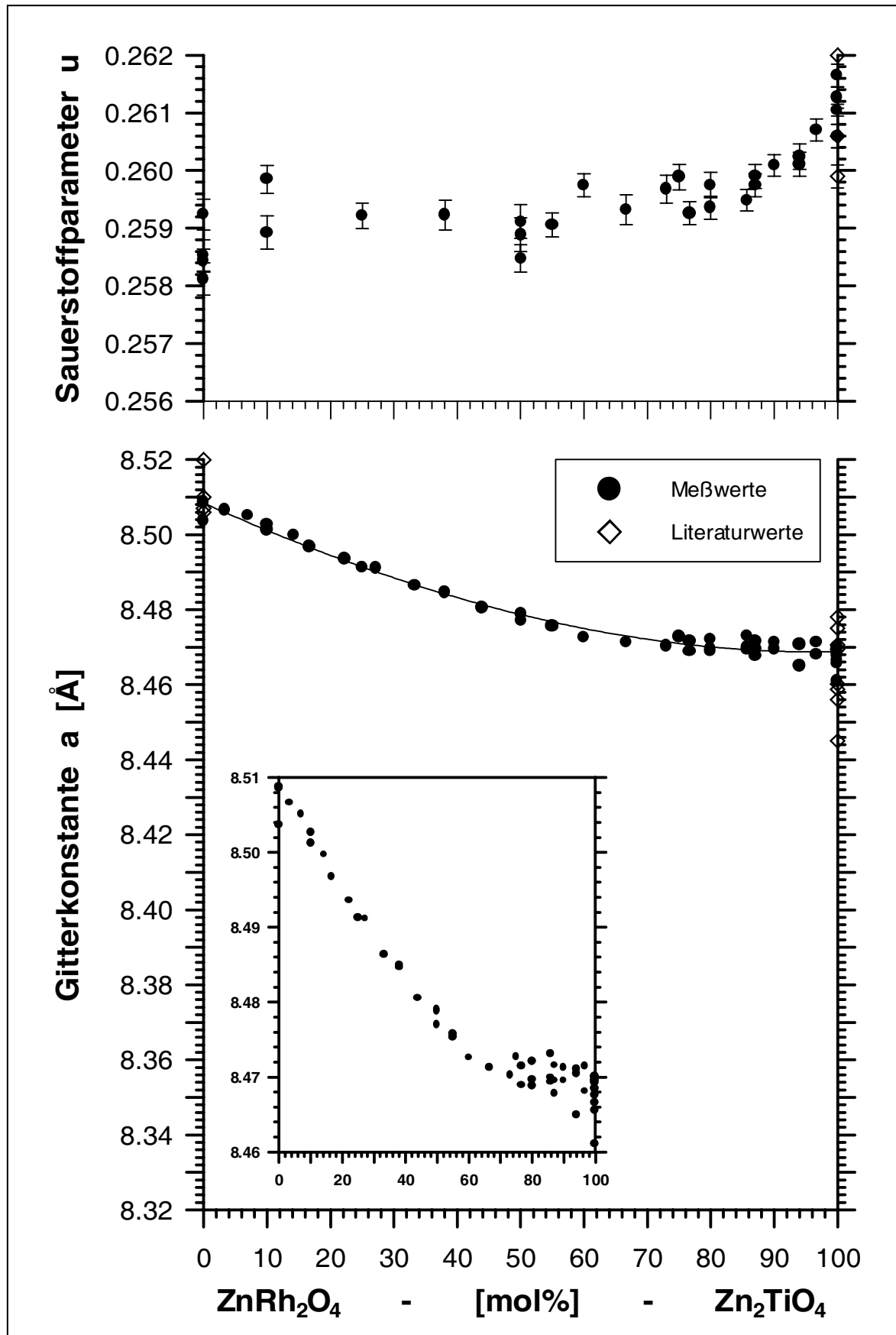


Abbildung 4-9 Gitterkonstantenverlauf und Sauerstoffparameter  $u$  im quasibinären System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  -  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Für die Gitterkonstanten sind alle errechneten Fehler kleiner als die verwendeten Symbole. Die Literaturwerte für  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  und  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  finden sich in den Tabellen 4-2 und 4-3 bzw. 4-7 und 4-8.



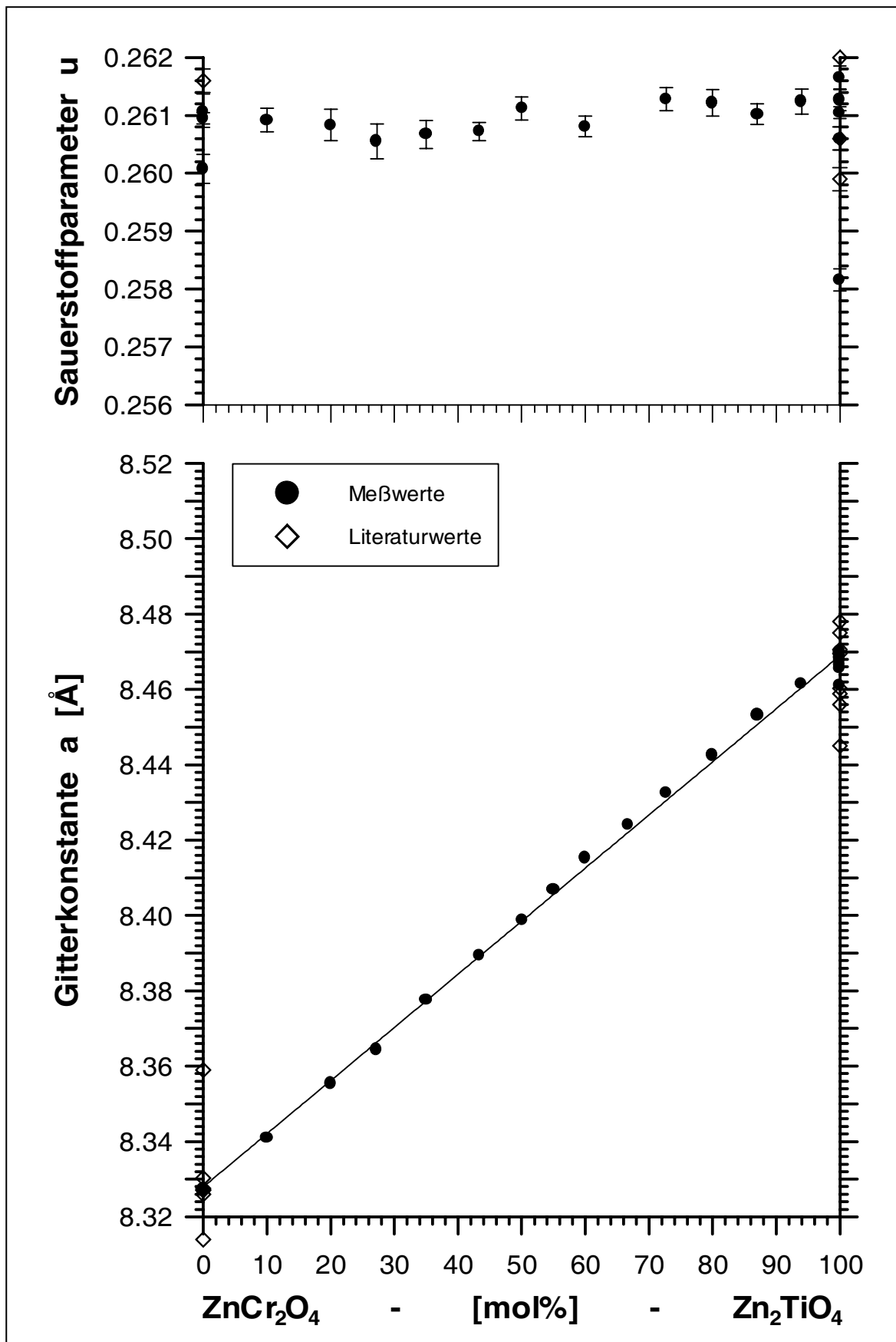


Abbildung 4-10 Gitterkonstantenverlauf und Sauerstoffparameter  $u$  im quasibinären System  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Für die Gitterkonstanten sind alle errechneten Fehler kleiner als die verwendeten Symbole. Die Literaturwerte für  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  finden sich in den Tabellen 4-5 und 4-6 bzw. 4-7 und 4-8.

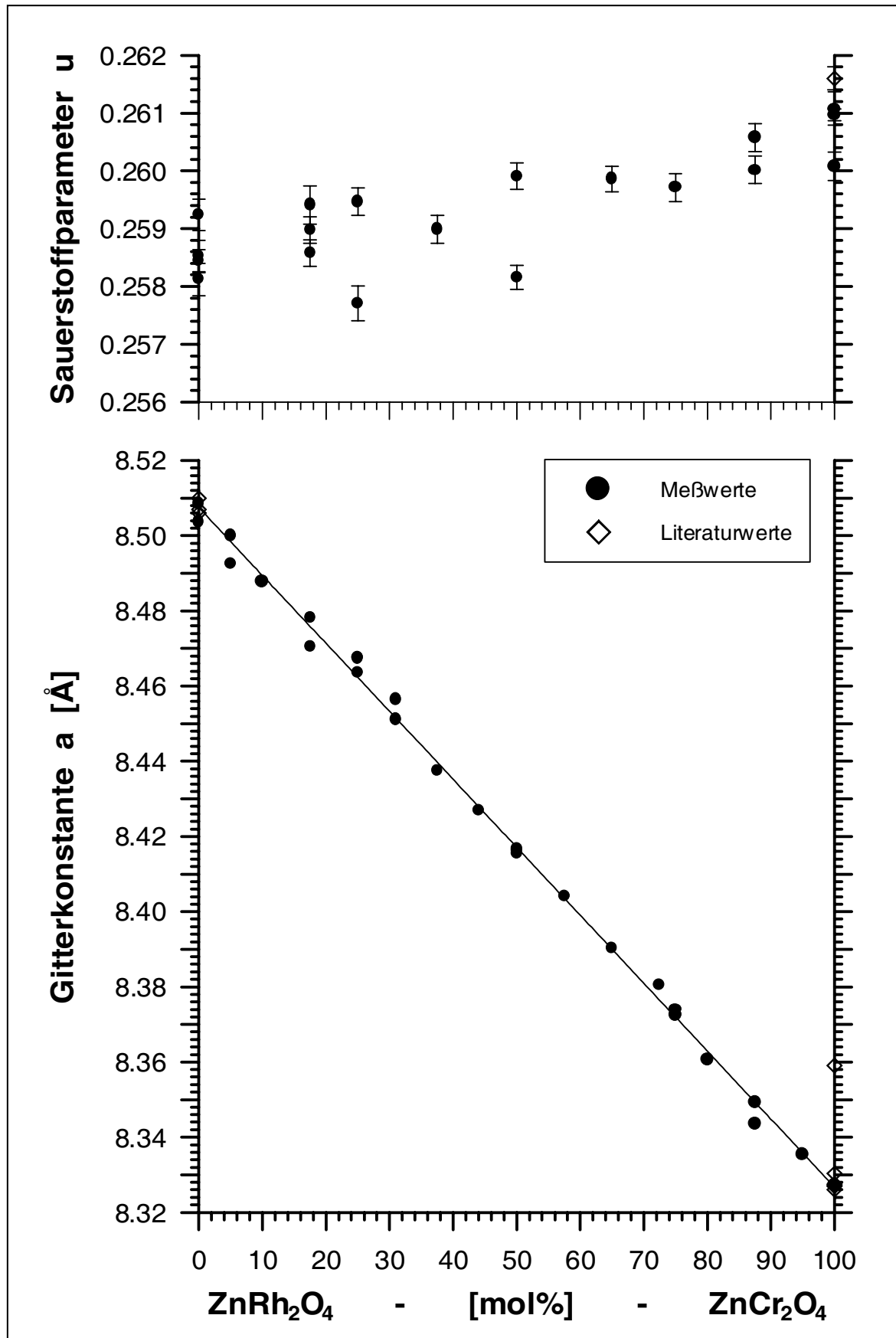


Abbildung 4-11 Gitterkonstantenverlauf und Sauerstoffparameter  $u$  im quasibinären System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$ . Für die Gitterkonstanten sind alle errechneten Fehler kleiner als die verwendeten Symbole. Die Literaturwerte für  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  und  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  finden sich in den Tabellen 4-2 und 4-3 bzw. 4-5 und 4-6.

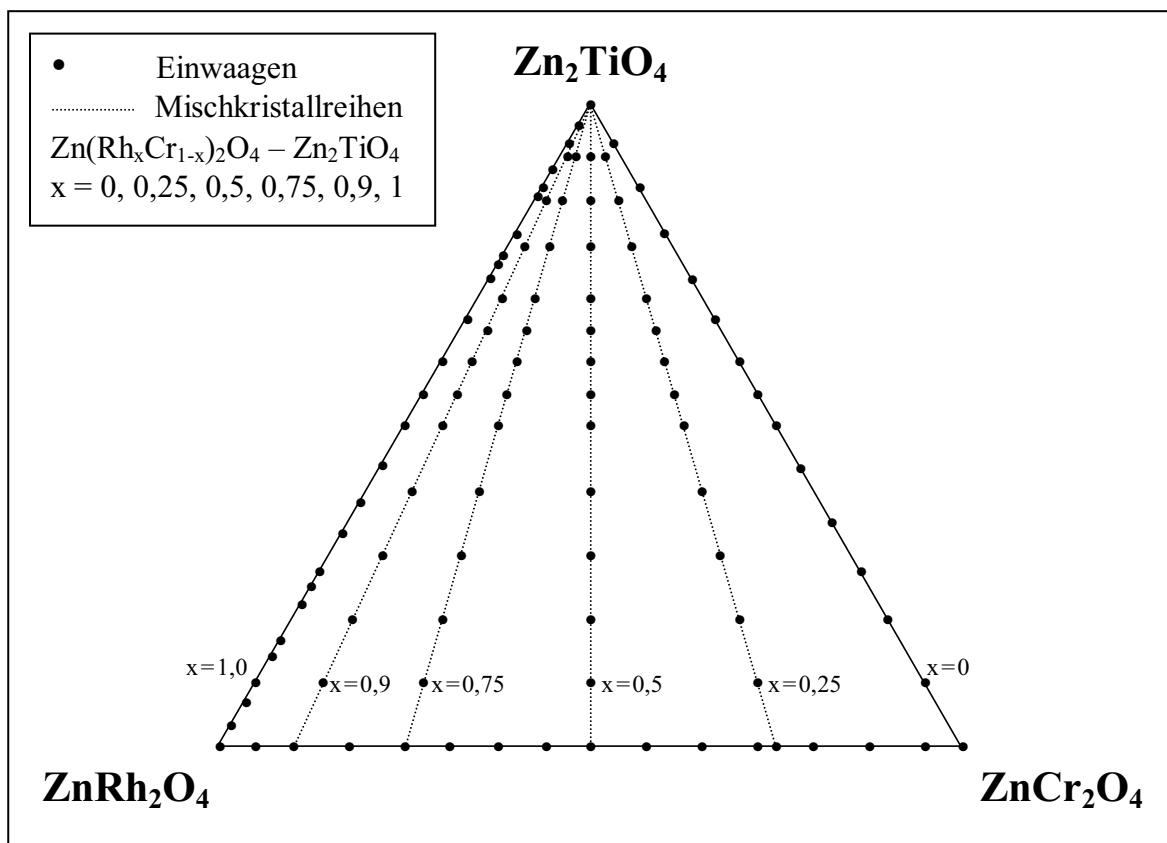


Abbildung 4-12 Einwaagen im quasiternären Phasensystem  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Alle Einwaagen wurden an Luft (1bar) bei  $1000^\circ\text{C}$  getempert.

dieser Mischkristallreihen  $\text{Zn}(\text{Rh}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  mit  $x = 0,25, 0,5, 0,75$  und  $0,9$  im quasiternären System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  zeigt Abbildung 4-12. Für alle Schnitte, mithin also für das gesamte System, wurde ebenfalls unbegrenzte Mischbarkeit der Spinnelle gefunden. Die Gitterkonstantenverläufe dieser Mischkristallreihen (Abbildung 4-13 und Abbildung 4-14) zeigen mit zunehmender Substitution des Rhodiums durch Chrom eine kontinuierlich Annäherung an die Gerade des Systems  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  bei gleichzeitiger Abnahme der Krümmung.

Angesichts des direkten Zusammenhangs von Rhodium-Anteil im Normalspinnell und der Abweichung der Gitterkonstantenverläufe von einer Vegard'schen Gerade mußte als mögliche Ursache auch eine Verschiebung der Probenzusammensetzung infolge von Glühverlusten besonders hinsichtlich des Rh in Betracht gezogen werden. Eine für reines  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  bei  $1000^\circ\text{C}$  an Luft aufgenommene Glühverlustkurve (vgl. Abschn. 3.2, Abb. 3-3) hatte über einen Monat hinweg einen Gesamtverlust von  $0,6$  Gew.% ergeben. Dieser Befund ist jedoch nur von begrenzter Aussagekraft, da eine Erhöhung des Dampfdrucks und damit eine Zunahme des Glühverlusts bei Anwesenheit weiterer Elemente möglich ist. Die für die Einwaagen der Mischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  gemessenen Glühverluste lagen, bezogen auf einen Zeitraum von vier Wochen, zwischen  $0,2$  und  $4\%$ . Ein Zusammenhang mit der Probenzusammensetzung war nicht ersichtlich. Bei der geringen Probengröße ( $0,012 - 0,05\text{g}$ ) gewinnen jedoch Wägefehler (Reproduzierbarkeit) sowie von der Probe beim Mörsern aufgenommene Feuchtigkeit und Staub an Bedeutung.

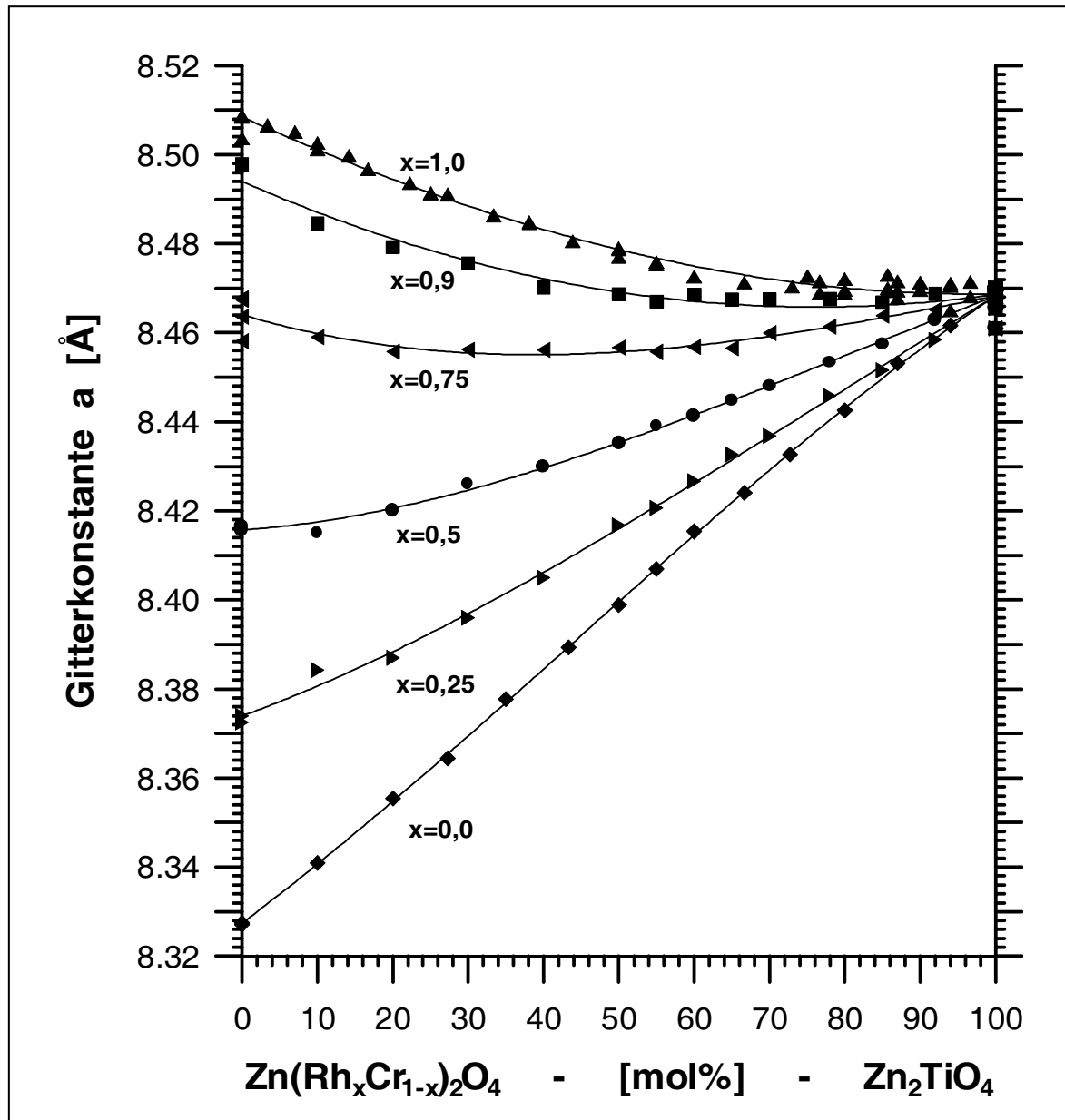


Abbildung 4-13 Gitterkonstantenverläufe der Schnitte  $\text{Zn}(\text{Rh}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  im quasiternären System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Für die Gitterkonstanten wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet, da alle errechneten Fehler kleiner als die benutzten Symbole sind.

Eine theoretische Betrachtung hinsichtlich der für die gefundene Gitterkonstantenverschiebung notwendigen Glühverluste für Proben im System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  ergab jedoch sofort, daß Glühverluste als Begründung für die Abweichung des Gitterkonstantenverlaufs von einer Gerade nicht in Frage kommen. Hierbei wurde vorausgesetzt, daß bei den angewandten Synthesetemperaturen von 1000-1030°C die Glühverluste für  $\text{TiO}_2$  vernachlässigbar klein sind. So entspricht z.B. die gemessene Gitterkonstante eines Mischkristalls mit einer Zusammensetzung von 45:55 ( $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 : \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , Anteile und mol%) der eines Spinells mit der Zusammensetzung 13:87 (mol%) bezogen auf einen theoretischen linearen Verlauf der Gitterkonstante zwischen den beiden reinen Endgliedern. Bei Vernachlässigung des Glühverlustes von  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  wäre somit ein Verlust von 36,78 (!) der 45 Anteile  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  notwendig, damit eine neue Zusammensetzung 8,22:55 (Anteile) dem theoretisch geforderten Verhältnis von 13:87 (mol%) entsprechen würde. Dies entspräche,

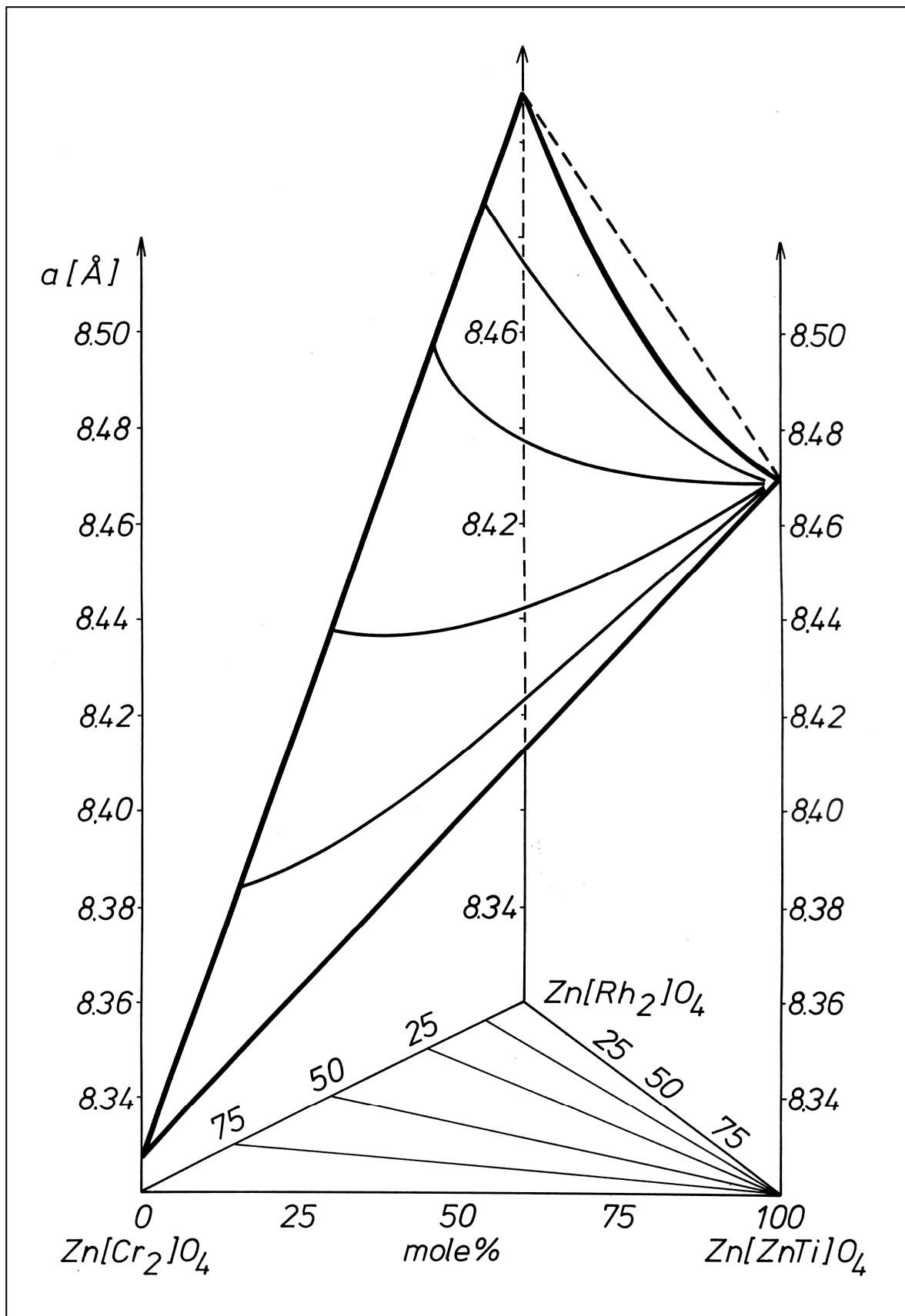


Abbildung 4-14 Dreidimensionale Darstellung der Gitterkonstantenverläufe für die Schnitte  $\text{Zn}(\text{Rh}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  im quasiternären System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ .

bezogen auf eine „komplette“ Verdampfung von  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  einem Verlust von 43,37 Gew.% der ursprünglichen Einwaage. Bezogen auf die eingewogenen Oxide hätte dies bei einer alleinigen Verdampfung des leichten  $\text{ZnO}$  einen Verlust von 10,53 Gew.% für die Gesamtprobe und 23,73 Gew.% des eingewogenen  $\text{ZnO}$  bedeutet. Außerdem hätten in diesem Fall bei Diffraktometermessungen erhebliche Anteile von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  neben den Reflexen des Restspinells auftreten müssen. Diese Variante wird jedoch durch das ternäre System  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-TiO}_2$ , in welches die Mischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  eingebettet ist, nicht zugelassen (Abbildung 4-6). Die bei ausschließlicher Betrachtung des binären Systems  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  auch denkbare Möglichkeit einer alleinigen Verdampfung von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  hätte einen Verlust von 32,84 Gew.% bezogen auf die Gesamtprobe und einen Verlust von 81,73 % des eingewogenen Rhodiumoxids sowie deutliche  $\text{ZnO}$ -Reflexe in den Diffraktogrammen bedeutet. Es waren jedoch weder Gewichtsverluste dieser Größenordnung noch Phasengemische von Spinell und  $\text{ZnO}$  oder  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  zu beobachten.

Als Vorgriff auf die im folgenden beschriebenen Rietveld-Untersuchungen sei angemerkt, daß sich auch hierbei keine Hinweise auf durch Glühverluste bedingte Veränderungen im Chemismus der Proben ergaben. Eine Freigabe der Besetzungen auf den Kationenpositionen, d.h. ein Austausch von  $\text{Rh}^{3+}$  durch  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$ , ergab niemals signifikante Verschiebungen. Die sich ergebenden Veränderungen in der Besetzung lagen grundsätzlich innerhalb ihrer errechneten Fehler. Stichprobenartig bei Verfeinerungen von Hand vorgenommene Verschiebungen der Stöchiometrie um bis zu 25 mol% weg von der eingewogenen Zusammensetzung durch Änderungen an der Besetzung der Oktaederposition, ergaben um bis zu 30% höhere  $R_{\text{WP}}$ - und bis zu vierfach größere  $R_{\text{B}}$ -Werte. Auch die isotropen Temperaturfaktoren reagierten empfindlich auf diese Manipulationen. Bei einer Steigerung des  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteils wurde der isotrope Temperaturfaktor der Oktaederposition sehr schnell kleiner und zuletzt negativ, was ein deutlicher Hinweis darauf ist, daß die vorgegebene Besetzung in diesem Fall zu leicht, d.h. der teilweise vorgegebene Rhodiumanteil zu gering war. Umgekehrt war bei einer Senkung des  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteils ein anomales Wachstum dieses Temperaturfaktors zu beobachten. Die Temperaturfaktoren der Tetraeder- sowie der Sauerstoffposition verhielten sich jeweils gegensätzlich.

#### 4.1.1.3.1.1 Rietvelduntersuchungen im System $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-ZnCr}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$

Um die strukturellen Gründe für das abweichende Verhalten im Verlauf der Gitterkonstanten zu finden bot sich angesichts der ausschließlich in Pulverform vorliegenden Proben die Möglichkeit von Strukturverfeinerungen nach dem Rietveldverfahren an. Die Untersuchungen wurden jedoch auf Spinellproben der begrenzenden Randsysteme  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$  und  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-ZnCr}_2\text{O}_4$  beschränkt. Einerseits, weil Untersuchungen innerhalb des Systems insofern keine besseren Ergebnisse versprachen, da keiner der Schnitte ein noch extremer abweichendes Verhalten als das Randsystem  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$  zeigte, andererseits weil Verfeinerungen dort durch ein weiteres Kation auf der Oktaederposition instabiler gewesen wäre, als auch für eine Freigabe der Besetzung sinnvolle Ergebnisse nicht mehr zu erwarten gewesen wären. Im Vorgriff auf die im folgenden dargestellten Verfeinerungsergebnisse muß jedoch festgestellt werden, daß diese – ganz im Gegensatz zu den überwiegend sehr „glatten“ Verläufen der gemessenen Gitterkonstanten – einer ganz erheblichen Schwankungsbreite, i.a. weit außerhalb der errechneten Fehler, unterliegen. Dies betrifft nicht nur Verfeinerungsergebnisse unterschiedliche Probenansätze mit gleicher Stöchiometrie sondern auch Wiederholungsmessungen und Neuverfeinerungen bereits bearbeiteter Proben. Im letztgenannten Fall traten solche Schwankungen

auch auf, obwohl für alle Proben streng auf möglichst gleichartige Präparation, Meßbedingungen und Verfeinerungsstrategie geachtet wurde. Hinsichtlich der Schwankungen von Ergebnissen unterschiedlicher Proben innerhalb einer Mischkristallreihe könnten als Ursache auch verschieden lange Temperzeiten für die einzelnen Proben mit einem möglicherweise dementsprechend unterschiedlich weiten Fortschritt bei der Gleichgewichtseinstellung als Ursache angeführt werden. Dem kann einerseits der i.a. sehr gleichmäßige Gitterkonstantenverlauf als auch der Umstand daß nur röntgenographisch reine Proben für die Strukturuntersuchungen herangezogen wurden, entgegengehalten werden. Infolge dieser hohen Schwankung bei den erhaltenen Strukturdaten wurde auf resultierende Kurven verzichtet. Nichtsdestotrotz sind Trends für die Verläufe der einzelnen Parameter innerhalb einer Mischkristallreihe meist eindeutig erkennbar.

Alle drei Ausgangsspinelle  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  gehören dem unverzerrten kubischen Grundtyp der Spinellstruktur an und sind aus der Literatur hinlänglich bekannt. Im folgenden sind diese – altersbedingt – doch mitunter stark voneinander abweichenden Literaturdaten den eigenen Ergebnissen gegenübergestellt. Lagen hierbei Ergebnisse von Strukturverfeinerungen an mehreren Synthesen gleicher Zusammensetzung vor, so wurde unter Außerachtstellung offensichtlicher Ausreißer daraus ein Mittelwert erstellt. Die Ergebnisse aller zugrundeliegenden Strukturverfeinerungen einzelner Synthesen, die die Basis dieser gemittelten „Idealspinelle“ bilden, finden sich in tabellarischer Form zusammengefaßt in Anhang A.

Für  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  existieren neben einigen Angaben zu Gitterkonstanten (Tabelle 4-2) in der Literatur praktisch keine Kristallstrukturdaten, abgesehen von einer nicht verifizierbaren Angabe in einem Lehrbuch (EVANS, 1964, 1966, 1974; Originalquelle konnte nicht ermittelt werden), was ohne Zweifel ganz allgemein mit der Schwierigkeit zusammenhängt von oxidischen Rhodiumverbindungen Kristalle zu erhalten. Der einzige, bislang nicht veröffentlichte Datensatz (TOVAR, 1999, persönliche Mitteilung) beruht daher auch auf der Verfeinerung einer Pulverdiffraktometermessung und ist in Tabelle 4-3 aufgeführt. Eigene Verfeinerungsergebnisse mehrerer  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ -Ansätze sowie ein hieraus gemittelter Datensatz für einen „idealen“  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ -Spinell sind in Tabelle 4-4 aufgeführt (s.a. Abbildung 4-15). Für den dort aufgeführten Strukturdatensatz mit der Bezeichnung „ZnRh\_2“ muß angemerkt werden, daß es sich hierbei um die Verfeinerung einer von Herrn Michael To-var zur Verfügung gestellten Diffraktometermessung einer von ihm synthetisierten  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ -Probe handelt, die auch der in Tabelle 4-3 aufgeführten Strukturverfeinerung von TOVAR (1999, persönliche Mitteilung) zugrunde liegt. Die Abweichungen zwischen beiden Verfeinerungsergebnissen beruhen auf der Anwendung unterschiedlichen Verfeinerungsstrategien, z.B. bei der Art der Untergrundanpassung. Angesichts der guten Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse sowie der von TOVAR (1999, persönliche Mitteilung) mit den Angaben von EVANS (1964, 1966, 1974) ist angesichts des anzunehmenden Alters der hierfür zugrundeliegenden Originalquelle die Tatsache, daß letztere nicht ermittelt werden konnte umso bedauerlicher.

Für  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  finden sich in der Literatur wieder neben einigen Quellen, die sich auf die Angabe der Gitterkonstanten beschränken (Tabelle 4-5) zwei Strukturdatensätze, die in Tabelle 4-6 einem aus eigenen Verfeinerungsergebnissen zweier  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -Ansätze gemittelten Datensatz gegenübergestellt sind (da für einen gemittelten Datensatz keine R-Werte angegeben werden können sei hierfür auf die Tabelle A1-2 im Anhang verwiesen). Bei beiden Literaturquellen handelt es sich um aus Pulvermessungen gewonnenen Datensätzen. Die Übereinstimmung der eigenen Ergebnisse mit den von O'NEILL (1994) kann als gut

Tabelle 4-2 Literaturwerte für  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  (nur Gitterkonstante)

Quelle	a [Å]
RÜDORF et al., 1947	8,52
BERTAUT et al., 1959	8,54
KHANOLKAR, 1961	8,52
ARLETT, 1968	8,506
SHAPLYGIN et al, (1980, 1986)	8,507
SCHULZ, 1989 (ICDD-PDF 41-0134)	8,510
TOVAR, 1999 (persönliche Mitteilung)	8,50878(5)

Tabelle 4-3 Literaturwerte für  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  (Strukturdaten)

Quelle	TOVAR, 1999 (pers. Mitteil.)	EVANS (1964, 1966, 1974) <sup>a)</sup>
a [Å]	8,50878(5)	8,507
$x_{\text{O}}$	0,25823(29)	0,258
$\text{Zn}^{\text{IV}} - \text{O}$ [Å]	1,9635(25)	1,960 <sup>b)</sup>
$\text{Rh}^{\text{VI}} - \text{O}$ [Å]	2,0596(25)	2,061 <sup>b)</sup>
O - $\text{Rh}^{\text{VI}} - \text{O}$ [°] (3×)	86,04(16)	86,96 <sup>b)</sup>
" (3×)	93,96(17)	93,85 <sup>b)</sup>
$B_{\text{MIV}}$ [Å <sup>2</sup> ]	0,23(3)	k.A.
$B_{\text{MVI}}$ [Å <sup>2</sup> ]	0,04(1)	k.A.
$B_{\text{O}}$ [Å <sup>2</sup> ]	0,41(7)	k.A.
$R_{\text{Bragg}}$	2,47	k.A.
$R_{\text{WP}}$	13,5	k.A.
GoF	1,25	k.A.

a) Lehrbuch; Originalquelle nicht angegeben und konnte auch nicht ermittelt werden.

b) Abstände und Winkel wurden aus Gitterkonstante und x-Parameter neu berechnet

bezeichnet werden. In beiden Fällen liegen die erhaltenen Bindungslängen etwas unter den theoretischen von 2,00 Å für die Zn-O- und 2,015 Å für die Cr-O-Bindungslänge. Es sei noch angemerkt, daß unter den zur Verfügung stehenden Meßbedingungen (Siemens D500, für die Geräteparameter vgl. Tab. 2-8) Pulverdiffraktogramme von chromhaltigen Proben einen hohen, vom Chromanteil der jeweiligen Probe abhängigen, auf Fluoreszenzstrahlung beruhenden Untergrund aufwiesen. Dieser Untergrund bewirkte bei Verfeinerungen anomal niedrige  $R_{\text{WP}}$ -Werte. In extremen Fällen erwies es sich als notwendig eine Reduzierung des Untergrunds (zusätzlich zur Untergrundkorrektur durch die Rietveld-Software) um einen fixen Betrag vor Beginn der Verfeinerung vorzunehmen um eine solche zu ermöglichen.



Tabelle 4-4 Strukturparameter, Gütekriterien sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel für ZnRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Parameter		ZnRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
Probe/Messung		XIII40Lc	XIII40_4L	ZnRh_2	Mittelwert
a [Å]	Si	8,5085(5)	8,5085(7)	—	8,5085(7)
	Rietv.	8,50656(3)	8,50995(3)	8,50877(5)	8,50843(5)
x <sub>O</sub>		0,2585(3)	0,2592(3)	0,2581(3)	0,2586(3)
B <sub>MIV</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,60(3)	0,34(2)	0,23(2)	0,4
B <sub>MVI</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,42(1)	0,15(1)	0,06(1)	0,2
B <sub>O</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,83(8)	0,49(8)	0,56(8)	0,6
R <sub>Bragg</sub>		1,848	1,34	2,226	—
R <sub>WP</sub>		11,8	14,6	14,1	—
GoF		1,19	1,23	1,28	—
M <sup>IV</sup>	Occ.	Zn	Zn	Zn	Zn
M <sup>IV</sup> – O	[Å]	1,967(2)	1,979(2)	1,962(2)	1,969(2) <sup>b)</sup>
M <sup>IV</sup> -O <sub>theoret.</sub>	[Å] <sup>a)</sup>	2,00	2,00	2,00	2,00
M <sup>VI</sup>	Occ.	Rh	Rh	Rh	Rh
M <sup>VI</sup> – O	[Å]	2,057(2)	2,052(2)	2,060(2)	2,056(2) <sup>b)</sup>
M <sup>VI</sup> -O <sub>theoret.</sub>	[Å] <sup>a)</sup>	2,065	2,065	2,065	2,065
O – M <sup>VI</sup> – O	[°] (3×)	85,9(2)	85,5(2)	86,1(2)	85,8(2) <sup>b)</sup>
"	(3×)	94,1(2)	94,5(2)	93,9(2)	94,2(2) <sup>b)</sup>

a) Nach SHANNON, 1976

b) Abstände und Winkel wurden aus gemittelter Gitterkonstante und x-Parameter neu berechnet

Die für den inversen Spinell Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> in der Literatur verfügbaren Strukturdaten differieren – nicht nur altersbedingt – relativ stark (vgl. Tabelle 4-7 und Tabelle 4-8). Der Grund hierfür liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in einer nicht perfekten Stöchiometrie des jeweils untersuchten Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. In der Literatur wird hierfür sowohl eine gewisse Löslichkeit von ZnO, als auch von TiO<sub>2</sub> in Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> als Grund genannt. So berichten SHEINKMAN et al. (1977) von einphasigen Spinellen bis hin zu einem ZnO:TiO<sub>2</sub>-Verhältnis (abhängig von der Synthesetemperatur) von 2,238 bei gleichzeitiger Abnahme der Gitterkonstante. MARIN et al. (1994) schildern ebenfalls spurenförmige TiO<sub>2</sub>-Verunreinigungen in Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>-Synthesen, die sie auf Glühverluste von ZnO zurückführen, was bei den beschriebenen Synthesetemperaturen von maximal 1000°C nach eigenen Erfahrungen eher unwahrscheinlich erscheint. Daneben wird bei stöchiometrischen Einwaagen auch von Resten freien, neben der Spinellphase in der Probe vorliegenden ZnOs nach dem Tempern berichtet (z.B. DULIN et al., 1961; MILLARD et al. 1995), was auf eine gewisse Löslichkeit von TiO<sub>2</sub> im Orthozinktitanat zurückgeführt wird (BARTRAM et al., 1961). Bei den im Rahmen dieser Arbeit unternommenen, insgesamt 18 Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>-Syntheseversuchen, bei de-

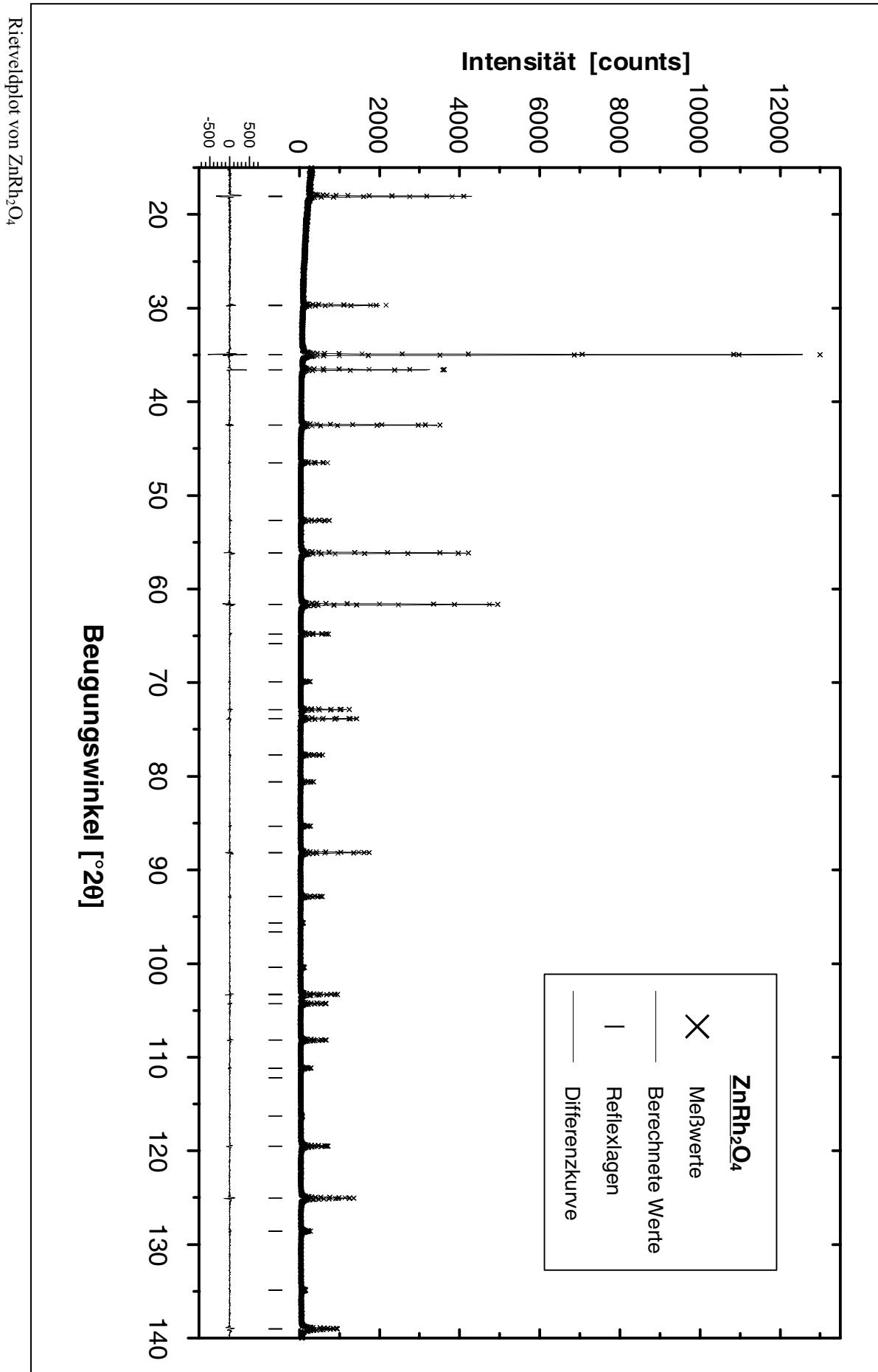
Abbildung 4-15 Rietveldplot von  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$

Tabelle 4-5 Literaturwerte für  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (nur Gitterkonstante)

Quelle	a [Å]
BAYER, 1972	8,3303
FADEEVA et al., 1978	8,326
LECCABUE et al., 1986	8,359
JEBARATHINAM et al, 1994	8,314
NBS (U.S.), 1971 (ICDD-PDF 22-1107)	8,3275

Tabelle 4-6 Strukturparameter für  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  (Literaturwerte und eigene Ergebnisse)

Quelle	RACCAH et al., 1966	O'NEILL et al., 1994	Diese Arbeit (Mittelwert)
a [Å]	8,321	8,3271(2)	8,3273(4)
$x_{\text{O}}$	0,2649	0,2615(2)	0,2607(2)
$\text{Zn}^{\text{IV}} - \text{O}$ [Å]	2,016 <sup>a)</sup>	1,9687(17) <sup>a)</sup>	1,9574(17)
$\text{Cr}^{\text{VI}} - \text{O}$ [Å]	1,964 <sup>a)</sup>	1,9906(17) <sup>a)</sup>	1,9966(18)
O - $\text{Cr}^{\text{VI}}$ - O [°] (3×)	82,55 <sup>a)</sup>	84,36(11) <sup>a)</sup>	84,77(12)
" (3×)	97,45 <sup>a)</sup>	95,64(12) <sup>a)</sup>	95,23(13)
$B_{\text{MIV}}$ [Å <sup>2</sup> ]	k.A.	0,31(2)	0,30(4)
$B_{\text{MVI}}$ [Å <sup>2</sup> ]	k.A.	0,02(2)	0,04(3)
$B_{\text{O}}$ [Å <sup>2</sup> ]	k.A.	0,48(4)	0,30(8)
$R_{\text{Bragg}}$	3,6	3,44	— <sup>b)</sup>
$R_{\text{WP}}$	—	—	— <sup>b)</sup>
GoF	—	—	— <sup>b)</sup>

a) Abstände und Winkel wurden aus Gitterkonstante und x-Parameter neu berechnet

b) Die Gütekriterien sowie die Ergebnisse der Originalverfeinerungen, die diesen Mittelwerten zugrunde liegen finden sich im Anhang in Tab. A-2

nen die Synthesebedingungen jeweils nach Temperatur, Verweilzeit im Ofen, eingesetzter  $\text{TiO}_2$ -Modifikation, Hersteller der eingesetzten Rohstoffe sowie auch nach Tiegelmaterial variiert wurde, trat ausschließlich  $\text{ZnO}$  als Verunreinigung unterschiedlich stark neben der Spinellphase auf. Diese Verunreinigung konnte durch Erhöhung der Synthesetemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  bzw.  $1030^\circ\text{C}$  auf  $1200^\circ\text{C}$  oder  $1350^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Tage bis zur Grenze der röntgenographischen Nachweisbarkeit reduziert werden. Ob dies jedoch auf eine Reaktion und Einbau des  $\text{ZnO}$  in die Spinellphase oder einfache Glühverluste des freien  $\text{ZnO}$  zurückzuführen ist, konnte nicht abschließend beantwortet werden. Letzteres ist jedoch, auch gemäß DULIN et al. (1961), wahrscheinlicher. Von 14 der erhaltenen  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Spinellphasen wurde die Gitterkonstante mittels Guinieraufnahmen bestimmt. Die Ergebnisse liegen in einem Bereich zwischen  $8,4610(2)$  Å und  $8,4701(7)$  Å mit einer starken Häufung im Bereich zwischen  $8,468$  Å und  $8,470$  Å. Unter Auslassung von drei „Ausrei-

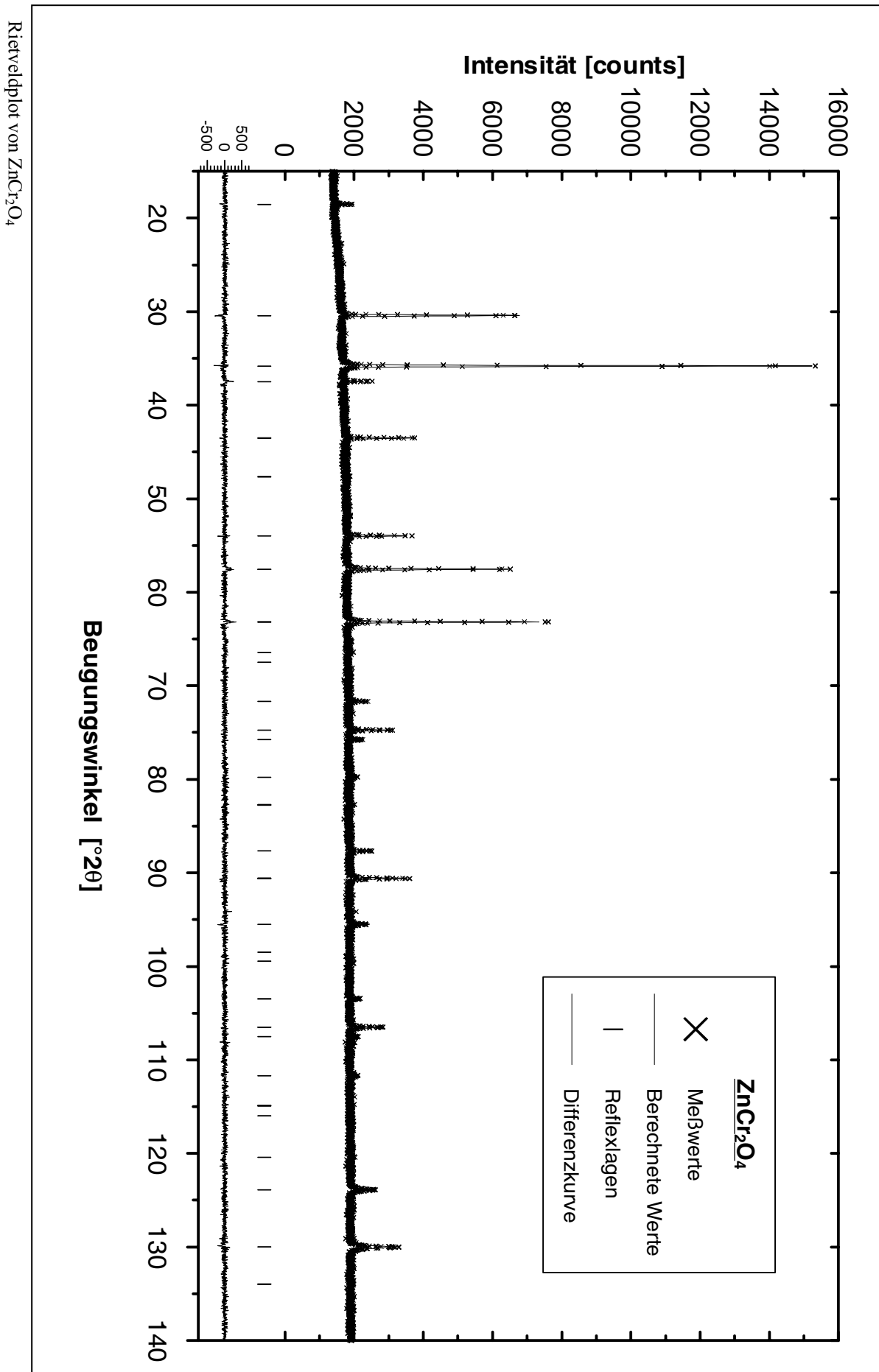
Abbildung 4-16 Rietveldplot von  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

Tabelle 4-7 Literaturwerte für  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (nur Gitterkonstante)

Quelle	a [Å]
BAYER, 1972	8,4588
GRIGORIAN et al., 1989	8,478
GRIGORIAN et al., 1991	8,475(15)
NBS (U.S.), 1975 (ICDD-PDF 25-1164)	8,4602

Tabelle 4-8 Strukturparameter für  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  (Literaturwerte und eigene Ergebnisse)

Quelle	VERWEY et al., 1947	BARTRAM et al., 1961	MILLARD et al., 1995	Diese Arbeit (Mittelwert)
a [Å]	8,445	8,456(8)	8,46948(2)	8,4695(4)
$x_{\text{O}}$	0,255(5)	0,262	0,2606(2)	0,2611(2)
$\text{Zn}^{\text{IV}} - \text{O}$ [Å]	1,902(42) <sup>a)</sup>	2,007(1) <sup>a)</sup>	1,989(2) <sup>a)</sup>	1,9971(14)
$(\text{ZnTi})^{\text{VI}} - \text{O}$ [Å]	2,070(42) <sup>a)</sup>	2,018(2) <sup>a)</sup>	2,032(2) <sup>a)</sup>	2,0274(14)
$\text{O} - \text{M}^{\text{VI}} - \text{O}$ [°] (3×)	87,6(28) <sup>a)</sup>	84,1(1) <sup>a)</sup>	84,8(1) <sup>a)</sup>	84,55(10)
" (3×)	92,9(28) <sup>a)</sup>	95,9(1) <sup>a)</sup>	95,2(1) <sup>a)</sup>	95,45(10)
$B_{\text{MIV}}$ [Å <sup>2</sup> ]	k.A.	k.A.	0,21(2)	0,42(2)
$B_{\text{MVI}}$ [Å <sup>2</sup> ]	k.A.	k.A.	0,31(2)	0,64(2)
$B_{\text{O}}$ [Å <sup>2</sup> ]	k.A.	k.A.	0,92(4)	1,29(6)
$R_{\text{Bragg}}$	k.A.	3,9	3,39	— <sup>b)</sup>
$R_{\text{WP}}$	k.A.	k.A.	11,50	— <sup>b)</sup>
GoF	k.A.	k.A.	1,49	— <sup>b)</sup>

a) Abstände und Winkel wurden aus Gitterkonstante und x-Parameter neu berechnet

b) Die Gütekriterien sowie die Ergebnisse der Originalverfeinerungen, die diesen Mittelwerten zugrundeliegen finden sich im Anhang in Tab. A-1

bern“ mit Werten kleiner als 8,467 Å ergibt sich aus den restlichen 11 Werten eine mittlere Gitterkonstante 8,4693 Å (bei Einbeziehung aller Werte liegt das arithmetischen Mittel bei 8,4683 Å). Von ZnO-freien bzw. mit möglichst wenig ZnO verunreinigten Synthesen wurden insgesamt fünf Strukturverfeinerungen gerechnet. Eine testweise Verfeinerung der Zn/Ti-Besetzung der Oktaederposition (Ersatz von jeweils 2 Zn durch 1 Ti) führte hierbei tatsächlich in 4 von 5 Fällen zu gegenüber dem Zn leicht erhöhten Ti-Anteilen. Es ergaben sich, ausgehend von einem Zn:Ti-Verhältnis von 1:1 Werte zwischen 0,956:1,023 und 0,847:1,076. Inwieweit diese errechneten Verschiebungen in der Besetzung der Oktaederposition aber angesichts der hohen Schwankungsbreite bei den Ergebnissen der Strukturverfeinerungen insgesamt letztlich signifikant sind bleibt fraglich. In Tabelle 4-8 ist ein aus den Ergebnissen der im Rahmen dieser Arbeit gerechneten  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Verfeinerungen erstellter „gemittelter“  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Strukturdatensatz (da für einen gemittelten Datensatz keine

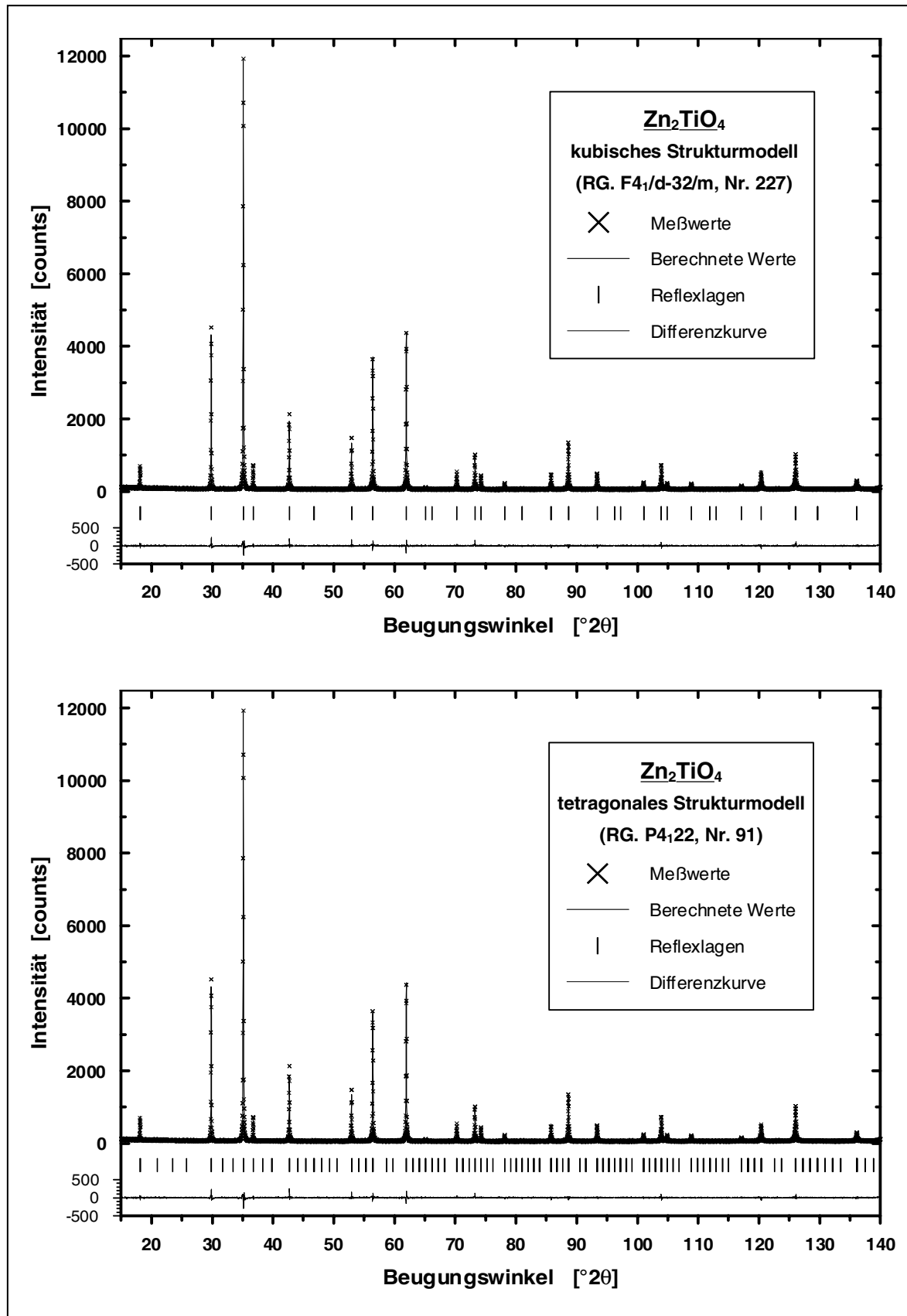


Abbildung 4-17 Rietveldplots von  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Strukturverfeinerungen nach kubischem „Standard“-Spinellstrukturmodell (oben) und nach tetragonal verzerrtem Spinellstrukturmodell (MILLARD et al., 1995; unten)

R-Werte angegeben werden können sei hierfür auf die Tabelle A-1 im Anhang verwiesen, in der die diesem „idealen“  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Datensatz zugrundeliegenden Verfeinerungsergebnisse aufgeführt sind) drei Strukturdatensätzen aus der Literatur gegenübergestellt, wobei der aktuellste von diesen (MILLARD et al., 1995) ebenfalls eine Strukturverfeinerung eines Pulverdatensatzes darstellt und gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt. In beiden Fällen liegen die gefundenen Bindungsabstände leicht unter den nach SHANNON (1976) zu erwartenden theoretischen Werten von 2,00 Å für Zn-O und 2,073 Å für Zn/Ti-O. Weiterhin wurde auch die Möglichkeit von Ordnungseffekten innerhalb der Spinellstruktur als Erklärung für die relativ weite Streuung bei den Gitterkonstanten des  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  in Betracht gezogen. Als Modell wurde hierfür die tetragonale Modifikation des  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  gewählt (Raumgruppe  $P4_122$ , Nr. 91), bei der eine Aufspaltung der Oktaederposition stattfindet. Eine Verfeinerung ergab, ausgehend von einem vorgegebenen Zn:Ti-Verhältnis von 1:1 auf beiden Oktaederpositionen insgesamt, sowie auf jedem der beiden Oktaeder (eine gleichzeitige Verfeinerung des Gesamt-Zn:Ti-Verhältnisses auf den beiden Oktaederpositionen UND der Zn:Ti-Verteilung zwischen beiden ließ die verwendete Software nicht zu), zwar eine geringfügige Verteilungsänderung hin zu einem Verhältnis von 0,991:1,009 (und umgekehrt), jedoch konvergierte sie nicht. Für die Tetraederposition wurde hierbei weiter von einer Vollbesetzung durch Zn ausgegangen, da vorangegangene Verfeinerungsversuche hier meist zu einem Programmabbruch geführt hatten. Die gemittelten Bindungslängen lagen für diese Verfeinerung bei 1,9544(4) Å für das Tetraeder und 2,0573(4) Å bzw. 2,0464(4) Å für die beiden Oktaederpositionen. Außerdem lagen für die Verfeinerung mit diesem Strukturmodell – trotz hervorragender Gütekriterien – die errechneten Fehler der isotropen Temperaturfaktoren beider Oktaederlagen um eine Größenordnung über der der anderen Atomlagen wie auch über denen der entsprechenden „kubischen“ Strukturverfeinerung. Eine weitere Verfolgung dieses Ansatzes erschien daher nicht sinnvoll.

Die Mischkristallreihen in den drei untersuchten Randsystemen des quasiternären Systems  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ - $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  zeigen hinsichtlich ihrer Gitterkonstantenverläufe wie in den diesen zugrundeliegenden Bindungslängen und -winkeln der beiden Koordinationspolyeder unterschiedliches Verhalten:

Das System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ - $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  zeigt hinsichtlich der Verläufe von Gitterkonstanten und der Größenparameter der die Struktur aufbauenden Koordinationspolyeder (Abbildung 4-9 und Abbildung 4-18) unter den hier untersuchten Mischkristallsystemen das differenzierteste Verhalten. Mit zunehmendem  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteil nimmt der Gitterparameter  $a$  ab. Bemerkenswert hierbei ist, daß bereits bei einem  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteil von etwa 60-65 mol% sich die Gitterkonstante  $a$  in einem praktisch linearen Verlauf dem  $a$  des reinen  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  weitgehend angenähert hat und sich von dort an nur noch wenig ändert. Diese Teilung in zwei deutlich getrennte Bereiche setzt sich in den Verläufen des Sauerstoffparameters  $u$  sowie der Bindungslängen bzw.-Winkeln der Koordinationspolyeder fort. Im Bereich des in linearem Verlauf abnehmenden  $a$ , also zwischen 1 bis ca. 65 mol%  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ , ist ein nur sehr geringfügiger Anstieg des Sauerstoffparameters  $u$  zu beobachten, der mit einer nahezu konstant bleibenden, allenfalls nur sehr geringfügig wachsenden  $\text{Zn}^{\text{IV}}$ -O-Bindungslänge und einer hingegen stärker schrumpfenden  $\text{M}^{\text{VI}}$ -O-Bindungslänge korrespondiert. Im zweiten Teilbereich der Mischkristallreihe bei  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteilen über 65 mol% ist kaum noch eine Änderung des Zellparameters  $a$  zu erkennen, die weiterhin zunehmende Substitution des Rh durch Zn bzw. Ti auf der Oktaederposition wird ausschließlich durch eine

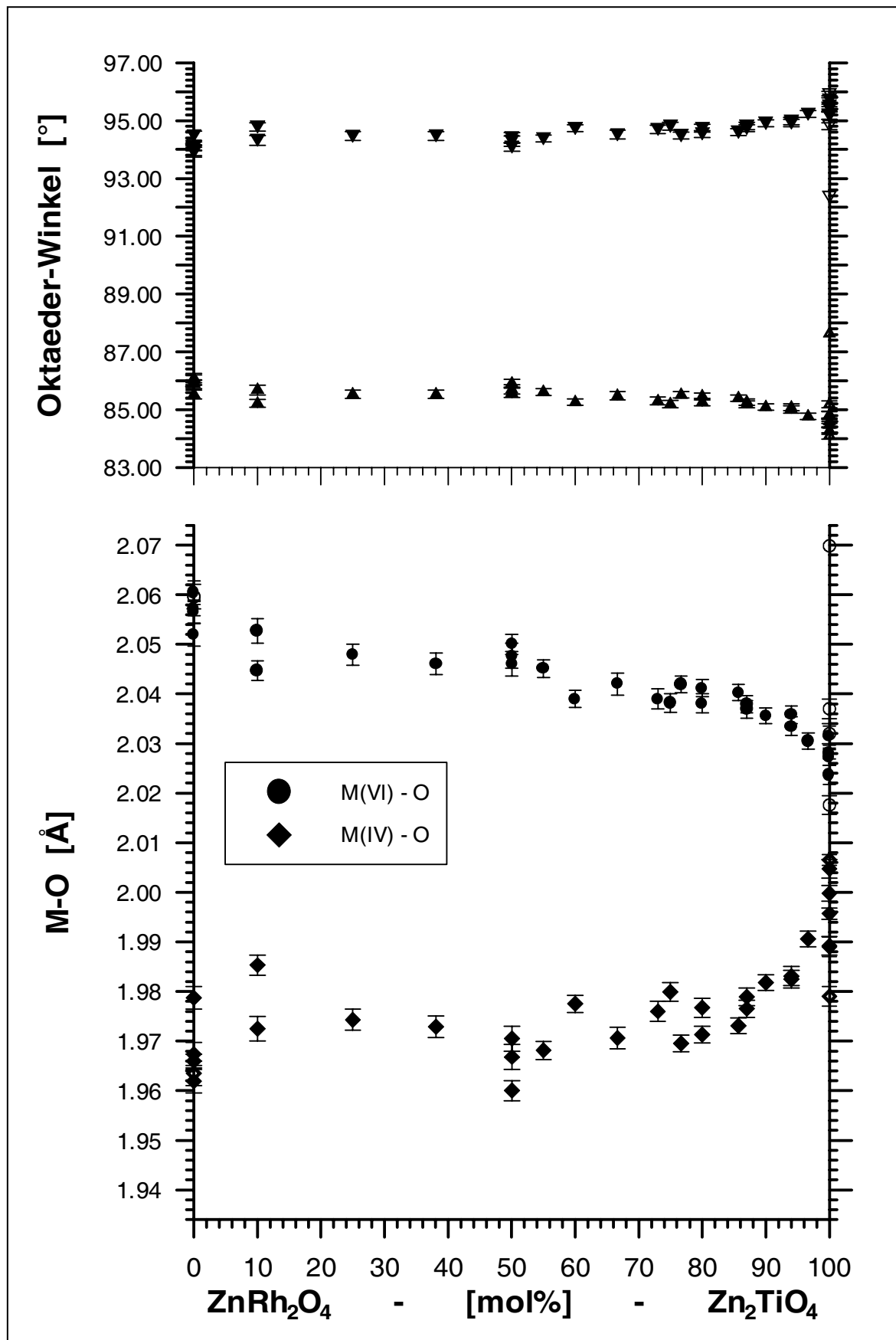


Abbildung 4-18 Bindungslängen im Tetraeder ( $\text{M}^{\text{IV}}$ ) und Oktaeder ( $\text{M}^{\text{VI}}$ ) sowie Bindungswinkel im Oktaeder für das quasibinäre System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Literaturwerte sind als „offene“ Symbole wiedergegeben.



Änderung der Größenverhältnisse von Tetraeder und Oktaeder untereinander kompensiert. Hierbei nimmt der Sauerstoffparameter  $u$  mit steigendem  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteil überproportional zu, was sich in einer ebenfalls stark wachsenden Zn-O-Bindungslänge im Tetraeder wie einer gleichzeitig in ebensolcherweise abnehmenden M-O-Bindungslänge im Oktaeder, einschließlich einer Zunahme der Deformation desselben, äußert. Hierbei nähern sich die M-O-Abstände von Tetraeder und Oktaeder weitgehend an.

Auffallend ist auch die im Bereich von  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteilen über 65 mol% anzutreffende hohe Schwankungsbreite der gemessenen Gitterkonstanten  $a$  sowie der Strukturparameter aus den Verfeinerungen. Eine Abhängigkeit der Schwankungen vom sporadischen spurenförmigen Auftreten von freiem ZnO in den Diffraktogrammen war nicht erkennbar. Der Versuch auch hier mittels Verfeinerungen nach dem tetragonalen Strukturmodell an zwei Einwaagen ( $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ : $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Verhältnisse 50:50 und 40:60) Aufschluß über mögliche Ordnungseffekte zu erhalten erbrachte keine brauchbaren Ergebnisse. In beiden Fällen erwies sich eine Verfeinerung der Verteilung als nicht möglich. Die isotropen Temperaturfaktoren der beiden Oktaederpositionen wiesen auch, wie bei der in gleicher Weise verfeinerten  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Probe hier Fehlerwerte auf, die um eine Größenordnung über denen der anderen Positionen lagen. Durch eine „von Hand“ vorgenommene schrittweise Verschiebung in der Besetzung der  $\text{M}^{\text{VI}}$ -Positionen bei der Probe mit 60 mol%  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  konnte zwar eine weitgehende Angleichung der ursprünglich stark unterschiedlichen  $B_{\text{iso}}$  beider Atomlagen herbeigeführt werden ( $\text{Rh}_{0,435}\text{Zn}_{0,283}\text{Ti}_{0,283}$  für  $\text{M}(1)^{\text{VI}}$  und  $\text{Rh}_{0,365}\text{Zn}_{0,318}\text{Ti}_{0,318}$  für  $\text{M}(2)^{\text{VI}}$ ), doch änderte sich hierbei nichts an den anomal hohen  $B_{\text{iso}}$ -Fehlern der beiden  $\text{M}^{\text{VI}}$ -Lagen. Zu diesem Ergebnis muß jedoch angemerkt werden, daß der große Unterschied zwischen den  $B_{\text{iso}}$  beider Oktaederlagen ( $0,61 \text{ \AA}^2$  für  $\text{M}(1)^{\text{VI}}$  und  $1,24 \text{ \AA}^2$  für  $\text{M}(2)^{\text{VI}}$ ) erst infolge der Koppelung der  $B_{\text{iso}}$  beider Sauerstofflagen im tetragonalen Spinell-Strukturmodell aufgetreten war, die sich wiederum als notwendig erwiesen hatte, da eine der beiden Sauerstoff- $B_{\text{iso}}$  negative Werte aufwies. Angesichts dessen sollte das Ergebnis dieses Versuchs einer Verteilungs-„verfeinerung“ mit großer Vorsicht betrachtet werden.

Letztlich konnten Ordnungseffekte auf diesem Wege nicht schlüssig nachgewiesen werden und es kann nur angenommen werden, daß im Mischkristallbereich von 65-100 mol%  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  mit einer hohen Wahrscheinlichkeit ähnliche Effekte für die gefundene Streuung der Strukturparameter verantwortlich sind wie beim reinen  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ .

Im System  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ - $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  steht ein klar linearer Gitterkonstantenverlauf mit einem vom Chromspinell zum Orthozinktitanat hin anwachsenden kubischen Gitterparameter  $a$  einem über die ganze Mischkristallreihe hinweg relativ konstant bleibenden Sauerstoffparameter  $u$  gegenüber (Abbildung 4-10). Die der Struktur zugrundeliegenden Koordinationspolyeder verhalten sich hierbei entsprechend den durch die Struktur vorgegebenen geometrischen Erfordernissen. Sowohl das  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraeder wie auch das  $[(\text{Cr}_{1-x}\text{Zn}_{1/2x}\text{Ti}_{1/2x})\text{O}_6]$ -Oktaeder zeigen gleichermaßen eine stetige Zunahme der M-O-Bindungslänge bei annähernd konstanten Bindungswinkeln im Oktaeder (Abbildung 4-19), wobei die Bindungswinkel im Oktaeder über die ganze Mischkristallreihe hinweg annähernd konstant bleiben. Die Größenzunahme des Oktaeders ist hier klar durch den vermehrten Platzbedarf der das Chrom ( $\text{Cr}^{3+,\text{VI}}\text{-O}=2,015 \text{ \AA}$ ; SHANNON, 1976) ersetzenden Zink und Titan ( $(\text{Zn}^{2+}\text{Ti}^{4+})^{\text{VI}}\text{-O}=2,073 \text{ \AA}$ ; SHANNON, 1976) begründet. Für die gleichzeitige, nicht durch Substitution größerer Kationen zu begründende Aufweitung des Tetraeders von  $1,96 \text{ \AA}$  im  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  hin zu  $2,00 \text{ \AA}$  im  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  kann als Ursache eine generelle Aufweitung der kubisch dichtesten Sauerstoffpackung der Spinellstruktur durch die

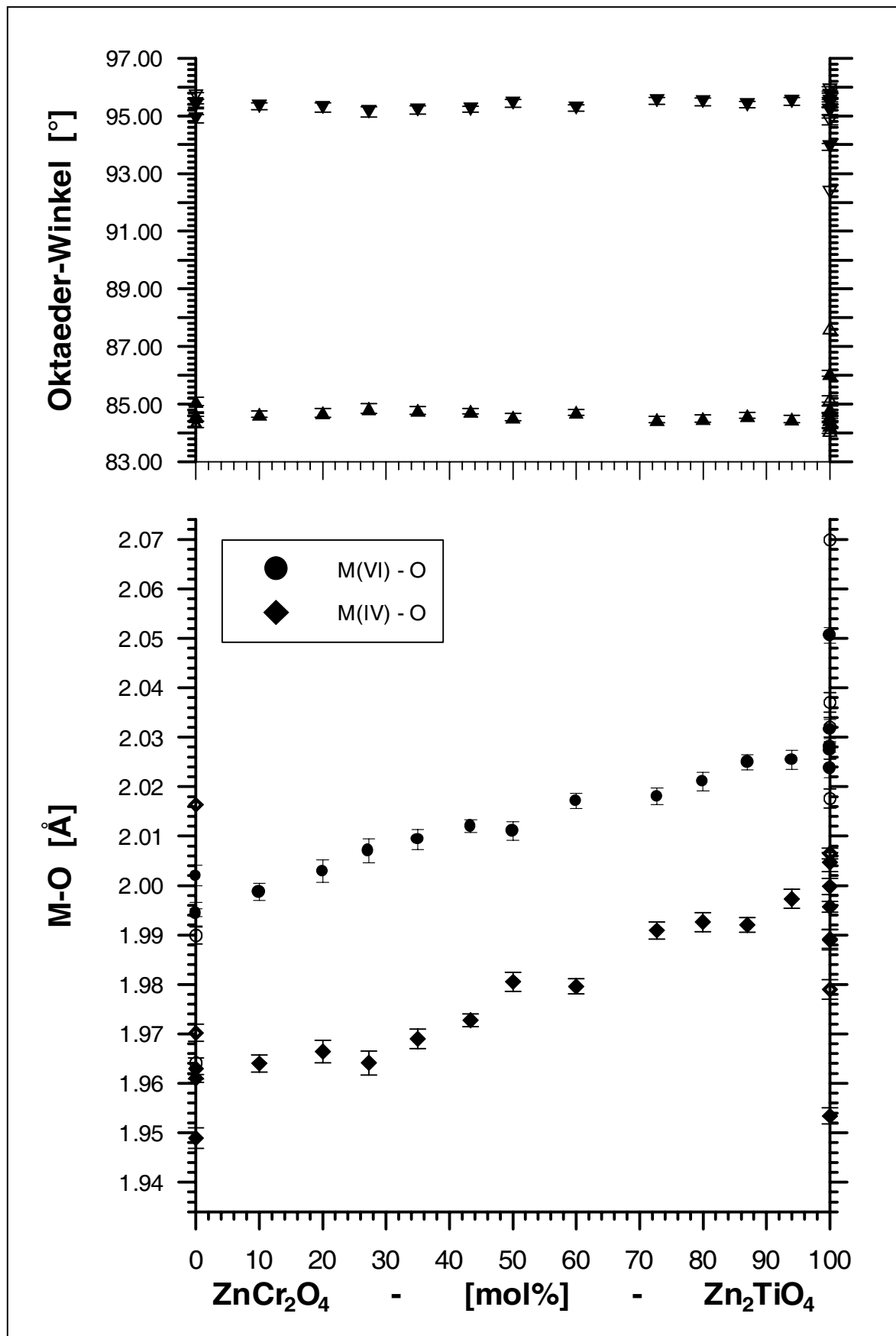


Abbildung 4-19 Bindungslängen im Tetraeder ( $\text{M}^{\text{IV}}$ ) und Oktaeder ( $\text{M}^{\text{VI}}$ ) sowie Bindungswinkel im Oktaeder für das quasibinäre System  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ . Literaturwerte sind als „offene“ Symbole wiedergegeben.

Substitution größerer Kationen im Oktaeder angenommen werden. Inwieweit ein in Abbildung 4-10 möglicherweise erkennbarer leicht wellenförmiger Verlauf von  $u$  mit einem Minimum bei einem  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{:Zn}_2\text{TiO}_4$ -Verhältnis von etwa 7:3 und einem Maximum bei etwa 2:8 tatsächlich signifikant ist oder letztlich im Bereich der erheblichen Schwankungsbreite der Verfeinerungsergebnisse liegt kann hier nicht abschließend beantwortet werden. Hierfür müßten mehr Datenpunkte vorliegen. Eine starke Streuung der Gitterkonstanten sowie der Polyederparameter im Bereich hoher  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteile, wie im System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ , ist nicht zu beobachten. Alle Mischkristalleinwaagen – bis auf zwei nachträglich hinzugefügte (bei 20 bzw. 35 mol%  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$ -Anteil), die für 19 Tage bei  $1000^\circ\text{C}$  und anschließend für 14 Tage bei  $1030^\circ\text{C}$  getempert wurden – verblieben bei  $1000^\circ\text{C}$  79 bzw. 80 Tage im Ofen. Ein Einfluß dieser unterschiedlichen Behandlung der Proben auf den Gitterkonstantenverlauf sowie die Ergebnisse der Verfeinerungen ist nicht zu erkennen. Die gemessenen Glühverluste liegen über alle Proben hinweg relativ konstant bei 0,7 bis 0,9%, wobei kein Zusammenhang von Glühverlusthöhe und Probenzusammensetzung erkennbar war.

Auffällig im System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-ZnCr}_2\text{O}_4$  ist die trotz eines klar linearen Gitterkonstantenverlaufs sehr hohe Schwankungsbreite der Ergebnisse der Rietvelduntersuchungen (Abbildung 4-11 und Abbildung 4-20), die höchste im Vergleich aller drei hier untersuchten Systeme. Bereits bei den „klassisch“ mittels Guinieraufnahmen mit Si als internem Standard bestimmten Gitterkonstanten zeigen sich für Einwaagen gleicher Zusammensetzung Abweichungen weit jenseits der errechneten Fehler (Abbildung 4-11), die mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine nicht abgeschlossene Gleichgewichtseinstellung bzw. eine nicht abgeschlossene Reaktion hindeuten. Trotzdem sind eindeutige Trends in den Verläufen der einzelnen Parameter erkennbar. Mit zunehmendem  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -Anteil und gleichzeitig stark abfallender Gitterkonstante nimmt der Sauerstoffparameter stetig zu. Die Abnahme des Gitterparameters  $a$  wird hierbei vor allem von einem starken Schwinden der Bindungslänge im Oktaeder sowie einer zunehmenden Deformation desselben getragen, wie dies auch angesichts der theoretischen Bindungslängen  $\text{Rh}^{3+,VI}\text{-O}=2,065 \text{ \AA}$  und  $\text{Cr}^{3+,VI}\text{-O}=2,015 \text{ \AA}$  (SHANNON, 1976) zu erwarten ist, während gleichzeitig die des  $[\text{ZnO}_4]$ -Tetraeders mit ansteigendem  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ -Anteil dabei nur sehr wenig abnimmt bzw. konstant bleibt.

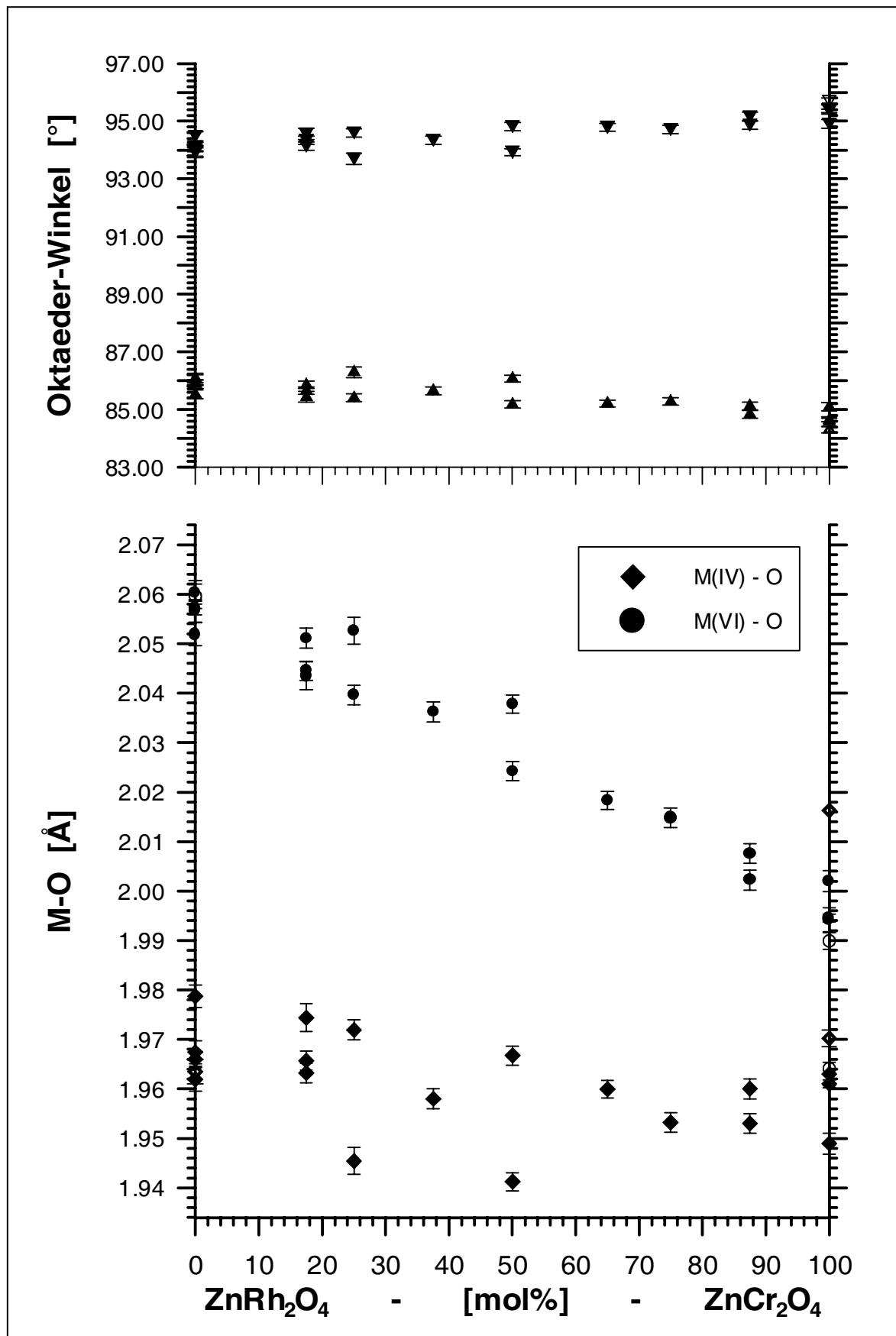


Abbildung 4-20 Bindungslängen im Tetraeder ( $M^{IV}$ ) und Oktaeder ( $M^{VI}$ ) sowie Bindungswinkel im Oktaeder für das quasibinäre System  $ZnRh_2O_4 - ZnCr_2O_4$ . Literaturwerte sind als „offene“ Symbole wiedergegeben.

4.1.1.3.2 Das Mischkristallsystem  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{GeO}_4$ 

Bei der Untersuchung des ternären Systems  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-ZnO-GeO}_2$  (vgl. Abschn. 4.1.1.2) trat zwischen den beiden binären Verbindungen  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  („Normal“-Spinell) und  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  (Phenakit-/Willemite-Struktur) begrenzte Mischbarkeit auf, die sich in einer erheblichen Abnahme des Spinell-Gitterparameters äußert (Abbildung 4-21) und in einem linearen Zusammenhang zum Mischungsverhältnis steht. Die Einbaugrenze von  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  in  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  wurde bei ca. 60 Mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  gefunden. Danach liegen Spinell- und Willemite-Phase nebeneinander in den Proben vor. Der Mischbarkeit von kubischem  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ -Spinell und rhomboedrischem  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ -Willemite ist mit der Existenz einer weiteren  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ -Modifikation mit kubischer Spinellstruktur zu erklären, die – als Reinphase – allerdings erst unter höherem Druck (30 kbar, ICDD-PDF 25-1018) stabil wird. Bei Spinellmischkristallen mit einem Anteil von mehr als 50 mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  könnte hier also auch von einem durch  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ -Einbau unter Normaldruck stabilisierten  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ -Spinell gesprochen werden. Dementsprechend weist der Verlauf der Gitterkonstanten in Abhängigkeit zum Mischungsverhältnis der beiden Verbindungen – bei Verlängerung über die bestehende Mischkristallreihe hinaus – mit einiger Genauigkeit auf den für den  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ -Spinell bekannten Wert von 8,350 Å (ICDD-PDF 25-1018). An den beiden Endpunkten der Mischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  (Tabelle 4-4 und Abbildung 4-15) sowie am vorletzten einphasig erhaltenen Mischkristall (41,86 mol%  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 \times 58,14$  mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ , vgl. Tabelle 4-9, Probe I34\_L) wurden Strukturverfeinerungen durchgeführt. Im Falle von  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  standen hierfür Messungen dreier unterschiedlicher Proben zur Verfügung, die zu Vergleichszwecken sämtlich verfeinert wurden.

Bemerkenswerterweise ist auch im Zweiphasenbereich mit über 60 mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  eine weitere, allerdings nur noch schwache Abnahme der Spinellgitterkonstante (0,09% zwischen 59,2 und 93 mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ ) zu beobachten. Gleichzeitig nehmen beide Gitterkonstanten des  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ -„Willemits“ – ausgehend von etwa 0,07 - 0,06 % kleineren Werten – mit steigendem  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ -Anteil zu, um bei 100 mol %  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  ihren höchsten Stand zu erreichen, der gut mit den Werten aus der ICDD-Pulverdatenbank (NAT. BUR. STAND. (U.S.), 1960, ICDD-PDF 11-0687) übereinstimmt.

Worin die Ursache dieses Befundes liegt ist unklar. Da die Willemite-Struktur nur tetraedrisch von Sauerstoffen koordinierte Kationen-Positionen aufweist ist ein Rh-Einbau unwahrscheinlich. Ein Austausch von  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{Ge}^{4+}$ -Kationen zwischen beiden Phasen könnte angesichts der unterschiedlichen  $\text{M}^{\text{IV}}\text{-O-}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ : 2,00Å,  $\text{Ge}^{4+}$ : 1,79Å) und  $\text{M}^{\text{VI}}\text{-O-}$  Bindungslängen ( $\text{Zn}^{2+}$ : 2,14Å;  $\text{Ge}^{4+}$ : 1,93Å; SHANNON, 1976) hierfür eine Erklärung darstellen. Hierbei wäre für die Willemitephase bei 60 mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  von einem etwas niedrigeren als durch die Summenformel vorgegebenen Zn/Ge-Verhältnis auszugehen (beim Spinell hingegen von einem höheren) welches sich bei fortschreitender Erhöhung des  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ -Anteils der Gesamtprobe durch Austausch mit der Spinellphase auf den Idealwert zubewegt. In der Spinellphase hingegen müßte bei 60 mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  auf der Oktaederposition ein höheres Zn/Ge-Verhältnis als 1 vorliegen.

In Anbetracht der unterschiedlichen Wertigkeiten beider Kationen ist dieser Erklärungsansatz aber eher unwahrscheinlich. Im Falle der „Willemite“-Phase wäre ein Ausgleich eines durch einen höheren Ge-Anteils verursachten Überschusses positiver Wertigkeiten nur über Leerstellen im Gitter denkbar. In der Spinellphase hingegen wäre ein Ausgleich fehlender positiver Wertigkeiten durch das Rhodium, für das einige Fallbeispiele mit „gebrochenen“ Wertigkeiten literaturbekannt sind, immerhin möglich. Freies ZnO oder  $\text{GeO}_2$  konnte in keiner Probe beobachtet werden.

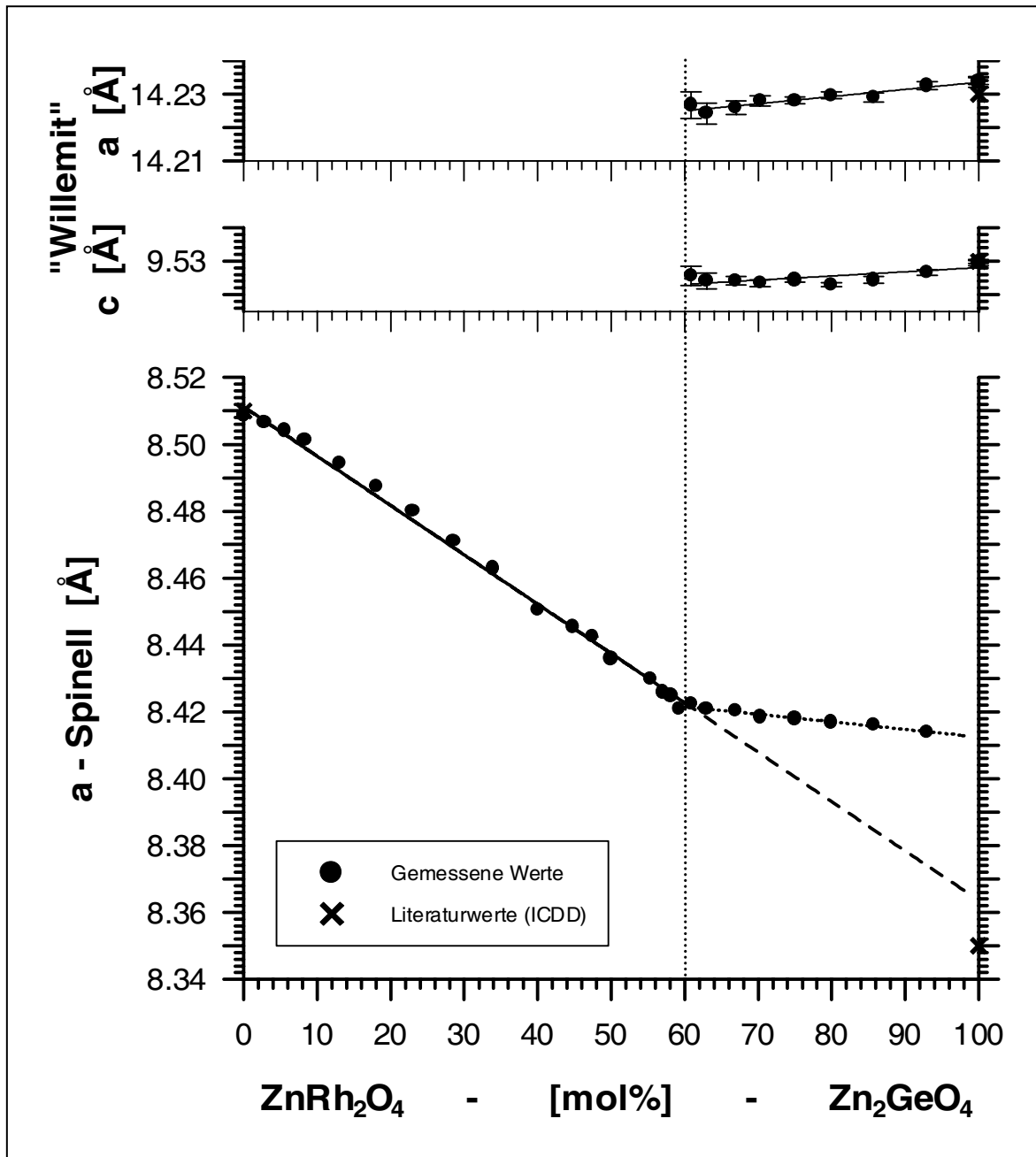


Abbildung 4-21 Gitterkonstantenverläufe im quasibinären System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{GeO}_4$ . Für die Spinellphase wurde auf die Darstellung von Fehlerbalken verzichtet, da alle errechneten Fehler kleiner als die verwendeten Symbole sind. Bei den genannten Literaturwerten handelt es sich um die ICDD-PDFs 41-0134 ( $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ ,  $a=8,510 \text{ \AA}$ ; SCHULZ, EYSEL, 1989), 25-1018 ( $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ , kub. Spinell-Struktur,  $a=8,350 \text{ \AA}$ ; SYONO ET AL., 1971) und 11-0687 ( $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ , Willemit-Struktur,  $a=14,231 \text{ \AA}$  und  $c=9,530 \text{ \AA}$ ; NAT. BUR. STAND. (U.S.), 1960).

Zur Klärung dieses Problems wurde auch eine Strukturverfeinerung an der Spinellphase der Einwaage mit der Zusammensetzung von 20 mol%  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  : 80 mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Verfeinerungen sind in Tabelle 4-9 (Einwaage I49\_L) und Abbildung 4-22 zusammengefaßt.

Eine Analyse der tatsächlichen Verteilung von eingebautem Germanium bzw. Zink auf die Tetraeder- bzw. Oktaederpositionen mittels Strukturverfeinerung ist direkt nicht möglich, da die Kationen  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Ge}^{4+}$  jeweils über die gleiche Gesamtelektronenzahl verfügen und somit auch dasselbe Streuvermögen aufweisen. Aussagen über die Verteilung sind

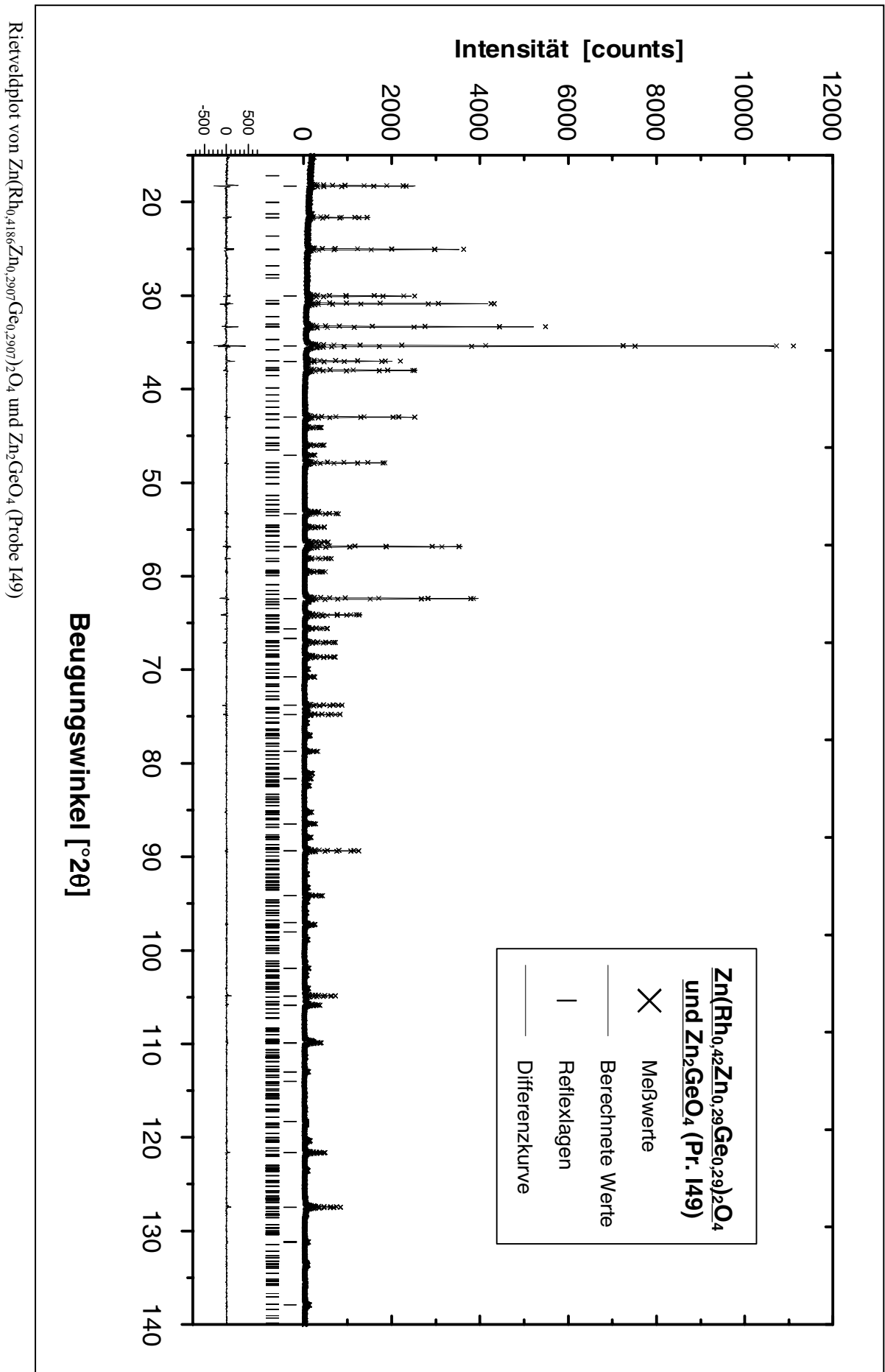
Tabelle 4-9 Strukturparameter, Gütekriterien sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel für 2 Spinelle aus dem quasibinären System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{GeO}_4$ 

Probe/Messung		I34_L	I49_L (Spinellphase)
Einwaage $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 : \text{Zn}_2\text{GeO}_4$		162 : 225	1 : 4
[mol %]		41,86 : 58,14	20 : 80
Zusammensetzung der Spinellphase		$\text{Zn}(\text{Rh}_{0,4186}\text{Zn}_{0,2907}$ $\text{Ge}_{0,2907})_2\text{O}_4$	$\text{Zn}(\text{Rh}_{0,4186}\text{Zn}_{0,2907}$ $\text{Ge}_{0,2907})_2\text{O}_4$
Probe/Messung		I34_L	I49_L (Spinellphase)
a [Å]	Si	8,4249(2)	8,4170(3)
	Rietv.	8,42512(5)	8,41763(4)
$x_{\text{O}}$		0,2585(3)	0,2592(3)
$B_{\text{MIV}}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,86(3)	0,86(3)
$B_{\text{MVI}}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,55(2)	0,80(1)
$B_{\text{O}}$	[Å <sup>2</sup> ]	1,30(9)	1,32(1)
$R_{\text{Bragg}}$		4,352	3,358
$R_{\text{WP}}$		16,5	12,7
GoF		1,28	1,26
$M^{\text{IV}}$	Occ.	Zn	Zn
$M^{\text{IV}} - \text{O}$	[Å]	1,977(2)	1,971(2)
$M^{\text{IV}} - O_{\text{theoret.}}$	[Å] <sup>a)</sup>	2,00	2,00
$M^{\text{VI}}$ Occ. (vorg.)	Rh	6,69767	6,69767
	Zn, Ge	4,65116	4,65116
$M^{\text{VI}} - \text{O}$	[Å]	2,022(2)	2,022(2)
$M^{\text{VI}} - O_{\text{theoret.}}$	[Å] <sup>a)</sup>	2,048	2,048
O - $M^{\text{VI}}$ - O	[°] (3×)	84,9(2)	85,0(2)
"	(3×)	95,1(2)	95,0(2)

a) Nach SHANNON, 1976

hier allenfalls über einen Vergleich der bei einer Strukturverfeinerung erhaltenen Bindungslängen mit denen der Reinphasen bzw. mit den aus der Literatur (SHANNON, 1976) bekannten Ionenradien errechneten theoretischen Werten möglich.

Bei Betrachtung der Resultate der Strukturverfeinerungen fällt auf, daß sämtliche erhaltenen Bindungslängen geringfügig kleiner als die theoretischen Werte sind. Der Fehlbeitrag, durchschnittlich 0,02Å, ist jedoch von so hoher Konstanz, daß von einem systematischen Fehler ausgegangen werden kann. Auch insofern als derselbe Fehler sich ebenso in allen hier beschriebenen Strukturverfeinerungen wiederfindet. Einschränkend muß auch

Abbildung 4-22 Rietveldplot von  $\text{Zn}(\text{Rh}_{0,4186}\text{Zn}_{0,2907}\text{Ge}_{0,2907})_2\text{O}_4$  und  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  (Probe I49)



auf die nicht unbeträchtlichen Schwankungen bei den Verfeinerungsergebnissen von Messungen unterschiedlicher Synthesen gleicher Einwaage (z.B. bei  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ ) hingewiesen werden, die trotz des Versuchs einer weitgehenden Standardisierung von Meßbedingungen und Verfeinerungsstrategie auftraten und für die Ergebnisse eine erheblich höhere Fehlerbreite als die errechnete nahelegen.

Im Vergleich zur durchschnittlichen Bindungslänge im Zn-O-Tetraeder von  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  (Tabelle 4-4) lassen die entsprechenden Werte der beiden Mischkristalle (Tabelle 4-9) keine für einen Ge-Einbau zu erwartende Verkürzung des Zn-O-Abstands erkennen. Für die  $\text{M}^{\text{VI}}\text{-O}$ -Abstände auf der Oktaederposition ist hingegen, wie zu erwarten, eine deutliche Abnahme zu beobachten. Auch eine geringfügig stärkere Deformation der Oktaeder gegenüber dem reinen  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  ist erkennbar.

Hinsichtlich der weiteren schwachen, aber kontinuierlichen Abnahme der Spinellgitterkonstanten im Bereich über 60 mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  lassen die Ergebnisse der Verfeinerungen der beiden Spinellmischkristalle (Tabelle 4-9) keinen Schluß auf die Ursache, etwa eine Verschiebung im Zn/Ge-Verhältnis, zu. Für die Oktaeder beider Spinelle ergaben sich gleiche Bindungslängen. Auch die Unterschiede bei den Zn-O-Abständen der beiden Mischkristalle liegen innerhalb der Streuung, die für das reine  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  gefunden wurden und sind daher kaum als aussagekräftig zu betrachten.

Die Ergebnisse für die  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ -Phase mit Willemitstruktur bei 80mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  (Probe I49\_L), wie auch die für eine Einwaage ohne  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  zeigen hinsichtlich der Gitterkonstanten gute Übereinstimmung mit den Werten aus dem ICDD-PDF, wohingegen die entsprechenden Werte aus den Strukturbestimmungen von ORIBE et al. (1987) und HANG et al. (1970) durchweg größer sind (Tabelle 4-10). Die gefundenen mittleren Bindungslängen für das  $[\text{GeO}_4]^{4-}$ - und die beiden  $[\text{ZnO}_4]^{6-}$ -Tetraeder sind im Rahmen der errechneten Fehler mit den Literaturwerten vergleichbar und lassen keine auf Substitution beruhende erkennbare Größenänderung erkennen.

Auch die Möglichkeit einer Verschiebung der Probenzusammensetzung durch unterschiedlich hohe Glühverluste für die eingewogenen Oxide scheidet mit hoher Wahrscheinlichkeit aus, da kein Zusammenhang zwischen den anähernd linearen Gitterkonstantenverläufen, sowohl für die bestehende Mischkristallreihe bis 60 mol%  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ , als auch für den darauf folgenden zweiphasigen Bereich (Abbildung 4-21), und den teilweise stark un-

Tabelle 4-10 Gitterkonstanten und ausgewählte Bindungslängen von  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  (I49\_L) und Literaturdaten für  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$

Herkunft	$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ (Probe I49_L, 20 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ : 80 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$	$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ (Probe Pt2, 0 $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ : 100 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$	ORIBE et al., 1987	HANG et al., 1970	NBS, 1960 (ICDD-PDF 11-0687)
a [Å]	14,2314(1)	14,2340(12)	14,284(1)	14,270(1)	14,231
c [Å]	9,5235(1)	9,5299(7)	9,547(1)	9,581(1)	9,530
$\text{Ge}^{\text{IV}}\text{-O}_\emptyset$ [Å]	1,732(40)	—	1,749	1,763	—
$\text{Ge}^{\text{IV}}\text{-O}_{\text{theor.}}$ [Å] <sup>a)</sup>	1,79	—	1,79	1,79	—
$\text{Zn}^{\text{IV}}\text{-O}_\emptyset$ [Å]	1,970(40)	—	1,965	1,965	—
$\text{Zn}^{\text{IV}}\text{-O}_{\text{theor.}}$ [Å] <sup>a)</sup>	2,00	—	2,00	2,00	—

a) Nach SHANNON, 1976



Abbildung 4-23 Verweilzeiten im Ofen sowie Glühverluste („LoI“, absolut und normiert auf 30 Tage) für das quasibinäre System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{GeO}_4$

terschiedlichen Verweilzeiten im Ofen bzw. den gemessenen Glühverlusten (Abbildung 4-23) erkennbar ist. Hier sollte noch angemerkt werden, daß die Bestimmung der Glühverluste infolge der geringen Probengrößen (abhängig vom  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -Gehalt 0,01-0,03g Gesamt-einwaage) stark fehlerbehaftet ist.

Die Beziehungen der Mischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{GeO}_4$  zu ihren Nachbarphasen im System  $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{GeO}_2$  sind in Abschnitt 4.1.1.2 erläutert.

### 4.1.2 Das „ternäre“ System $\text{Rh}_2\text{O}_3$ – Kupferoxid – $\text{Bi}_2\text{O}_3$

Das quasiternäre System  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  –  $\text{CuO}$  –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde ansatzweise erstmals in Rahmen der Diplomarbeit NEININGER (1991) bei  $800^\circ\text{C}$  untersucht. Hierbei traten unbekannte, bislang nicht beschriebene Phasen auf, was den Anlaß für weitere, tiefergehende Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit bot. Das System kann eigentlich nicht als ternär bezeichnet werden, da in diesem System, unter den gegebenen Synthesebedingungen ( $750$ - $800^\circ\text{C}$ , an Luft, offene Goldtiegel), sowohl Kupfer als auch Rhodium in unterschiedlichen Wertigkeiten ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  bzw.  $\text{Rh}^{3+}$ - $\text{Rh}^{4+}$ ) auftreten. Während jedoch Rhodium offenbar zu einem fast als „fließend“ zu bezeichnenden Übergang zwischen seiner drei- und seiner vierwertigen Form in der Lage ist und daher jeweils nur eine Verbindung mit „gebrochenen“ Wertigkeit bildet (z.B. im Bi-Rh-Pyrochlor  $\text{Rh}^{+3,33}$ , LONGO et al., 1972, bzw.  $\text{Rh}^{+3,91}$ , KENNEDY, 1997) lagen für die beiden Wertigkeitsstufen des Kupfers in weiten Teilen des Systems jeweils 2 Verbindungen in den Proben nebeneinander vor. Die Temperaturschwelle für die Reduktion  $\text{Cu}^{2+}$  zu  $\text{Cu}^+$  ( $1023^\circ\text{C}$  an Luft für reines  $\text{CuO}$  zu  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; LAMBERT, 1988) scheint hier durch die anderen beteiligten Elemente Bi und vor allem Rh stark gesenkt worden zu sein. Im binären System Kupferoxid- $\text{Rh}_2\text{O}_3$  liegen bereits bei  $800^\circ\text{C}$   $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  und  $\text{CuRhO}_2$  nebeneinander vor (NEININGER, 1991). Angesichts der Temperaturabhängigkeit des Anteils von einwertigem Cu in den Synthesen wurde, im Unterschied zu den Untersuchungen von Neininger (1991), die Synthesetemperatur auf  $750^\circ\text{C}$  abgesenkt und die eingewogenen Proben einige Tage bei  $700^\circ\text{C}$  vorgetempert. Trotzdem lagen in allen ternären Einwaagen mindestens vier Phasen nebeneinander vor und eine Gleichgewichtseinstellung konnte auch bei langen Temperzeiten nicht erreicht werden. Eine versuchsweise Erhöhung der Synthesetemperatur führte bei ternären Einwaagen erwartungsgemäß fast immer zu einem Anwachsen des  $\text{CuRhO}_2$ -Anteils in der Probe.

Die binären Randsysteme des untersuchten Systems sind bekannt. Im System „ $\text{CuO}$ “- $\text{Rh}_2\text{O}_3$  existieren  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  mit tetragonal verzerrter Spinellstruktur und  $\text{CuRhO}_2$  mit Delafossitstruktur. Beide Phasen sind hinlänglich bekannt und strukturell gut untersucht (u.a. TOVAR, 1999). Für das System „ $\text{CuO}$ “- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ist nur eine Verbindung mit der Zusammensetzung  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  bekannt. Im System  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ist – für die genannten Synthesebedingungen – nur eine Verbindung mit Pyrochlorstruktur bekannt, für die in der Literatur leicht unterschiedliche Zusammensetzungen angegeben werden:  $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_{6,8}$  (LONGO et al., 1972),  $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_{6,0\pm 0,1}$  (SHAPLYGIN et al., 1987) und  $\text{Bi}_{1,95}\text{Rh}_2\text{O}_{6,83}$  (KENNEDY, 1997). Außerdem berichtet NEININGER (1991) vom Auftreten einer Phase mit kubischer Sillenit-Struktur für Einwaagen mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen zwischen 4:1 und 3:1, auch mit der Pyrochlorphase koexistierend, jedoch nicht bei höheren, für Sillenite typischen Verhältnissen von 9:1 oder 12:1, bei denen wieder  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  neben der Pyrochlorphase vorliegt. Angesichts der für Sillenite recht hohen Gitterkonstante von  $a=10,2654(4)$  Å, die dem des reinen  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit  $a=10,2670(2)$  (WIES, 1993) sehr nahe kommt, geht NEININGER (1991) hier daher von  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit etwas gelöstem  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  aus. Hinsichtlich ternärer Phasen berichtet NEININGER (1991) vom Vorhandensein zweier ternärer Phasen bei etwa 49 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , 49 mol%  $\text{CuO}$  und 2 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sowie 50 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , 37,5 mol%  $\text{CuO}$  und 12,5 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , die beide jedoch nicht rein erhalten und näher charakterisiert werden konnten.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit im System gemachten Einwaagen sind in Abbildung 4-24 dargestellt. Aufgrund von Unsicherheiten infolge der Schwierigkeiten bei der Gleichgewichtseinstellung der Proben wurden die vorgeschlagenen Konoden in diesem

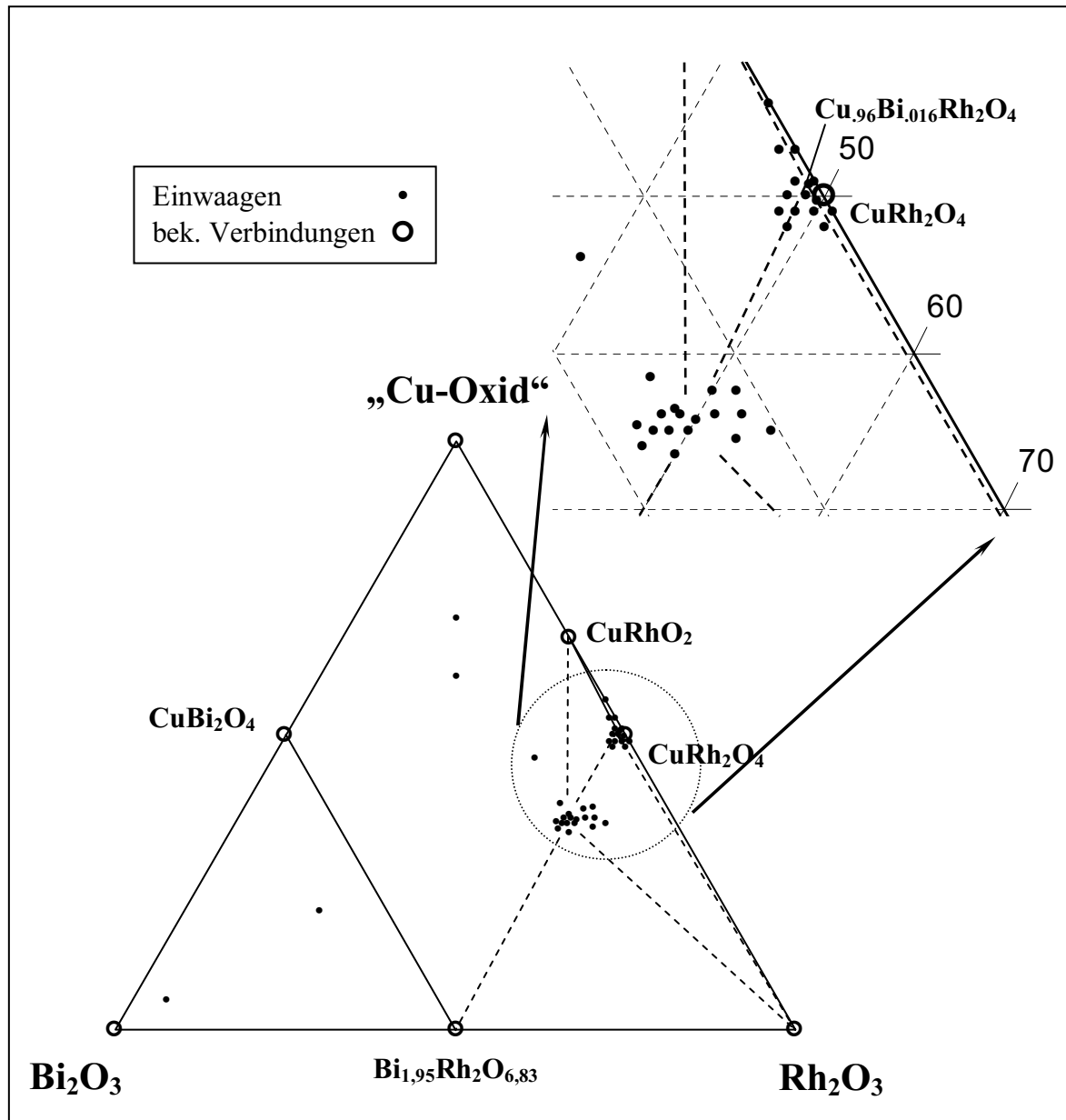


Abbildung 4-24 Phasendiagramm  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -Kupferoxid- $\text{GeO}_2$  bei  $750^\circ\text{C}$  und 1 bar. Nicht gesicherte Konoden mit hohem Wahrscheinlichkeitsgrad wurden gestrichelt gezeichnet.

System nur gestrichelt eingezeichnet.

Nicht alle Aussagen NEINIGERS (1991) konnten bestätigt werden. Insbesondere im Subdreieck  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_{1,95}\text{Rh}_2\text{O}_{6,83} - \text{CuBi}_2\text{O}_4$  wurden andere Ergebnisse erhalten. In der Einwaage mit der Zusammensetzung 5 mol%  $\text{CuO}$ , 5 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und 90 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  war die bei weitem vorherrschende Phase ein Sillenit mit der Gitterkonstante  $10,2666(4) \text{ \AA}$ , was im Rahmen des errechneten Fehlers mit der Gitterkonstante des kubischen  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ( $10,2670(2) \text{ \AA}$ , WIES, 1993) übereinstimmt. Daneben traten als untergeordnete Phasen der Pyrochlor  $\text{Bi}_{1,95}\text{Rh}_2\text{O}_{6,83}$ , ein weiterer Sillenit mit deutlich kleinerer Gitterkonstante ( $10,1388(9) \text{ \AA}$ ) und  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  auf, wobei letztere beide erheblich geringere Reflexintensitäten als die beiden erstgenannten aufwiesen. In der Einwaage mit der Zusammensetzung 20 mol%  $\text{CuO}$ , 20 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und 60 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  war die vorherrschende Phase  $\text{Bi}_{1,95}\text{Rh}_2\text{O}_{6,83}$ . Als Nebenphasen traten  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$  und der bereits bekannte Sillenit mit der Gitterkonstante von  $10,1388(9) \text{ \AA}$  auf, beide mit ähnlicher Intensität. Aufgrund der im

Vergleich zu der des  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  deutlich kleineren Gitterkonstante kann für den in beiden Einwaagen auftretenden Sillenit von einem klassischen Sillenit des Formeltyps  $\text{Bi}_{12}\text{XO}_{20}$  (für ein 2-wertiges Kation) ausgegangen werden, wobei es sich hier – auch in Anbetracht der Intensitätsverhältnisse der in den Einwaagen angetroffenen Phasen – mit großer Wahrscheinlichkeit um  $\text{Bi}_{12}\text{CuO}_{20}$  handeln muß, für den bislang keine Literaturdaten vorliegen. Für einen hypothetischen Rhodiumsillenit liegen zwar bislang ebenfalls keine Literaturdaten vor, wohl aber für das dem Rhodium nahe stehende Ruthenium: Hier wird von einer Gitterkonstante von 10,255(4) (ICDD-PDF 43-950) berichtet, was deutlich über dem gefundenen Wert liegt.

Hinsichtlich der beiden unbekanntern ternären Phasen konnte die von NEININGER (1991) etwa bei 50 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , 37,5 mol%  $\text{CuO}$  und 12,5 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  lokalisierte Verbindung zwar beobachtet, aber infolge mangelnder Gleichgewichtseinstellung (i.a. fünfphasige Proben selbst nach mehrwöchigem Tempern) und schlechter Intensitäten bei der röntgendiffraktometrischen Untersuchung nicht näher bestimmt werden. Die mit 49 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , 49 mol%  $\text{CuO}$  und 2 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  angegebene zweite ternäre Phase konnte jedoch als  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  bestimmt und strukturell charakterisiert werden.

#### 4.1.2.1 Die Verbindung $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$

Die Verbindung  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  konnte erstmals für die Einwaage  $127 \text{ CuO} \times 122 \text{ Rh}_2\text{O}_3 \times 1 \text{ Bi}_2\text{O}_3$  bei einer Temperzeit von 5 Tagen bei  $700^\circ\text{C}$  und anschließend 4 Wochen bei  $750^\circ\text{C}$  mit mehrfachem zwischenzeitlichem Mörsern in einem Goldtiegel an Luft röntgenographisch nahezu rein erhalten werden. Indizierungsversuche mit Hilfe der Programme ITO Vers. 13 (VISSER, 1969) und TREOR90 (WERNER, 1985) an den aus einem Pulverdiffraktogramm gewonnenen Reflexlagen führten letztlich zu einer rhombischen Zelle mit nur einer möglichen Raumgruppe (Tabelle 4-12). Der Versuch mittels einer pyknometrischen Dichtebestimmung die Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle zu bestimmen erbrachte aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Probenmenge und deren feinpulvriger Form keine brauchbaren Ergebnisse. Daher wurde in Anlehnung an die hinsichtlich ihrer Summenformel wie auch ihres Zellvolumens sehr ähnliche Verbindung  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  (tetragonal verzerrte Spinellstruktur,  $a=6,1740(1) \text{ \AA}$ ,  $c=7,9023(2) \text{ \AA}$ ,  $V=301,222 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ ; TOVAR, 2000) und aufgrund der Tatsache, daß die gefundene Raumgruppe  $P2_12_12_1$  nur eine vierzählige Position aufweist, von vier Formeleinheiten in der Elementarzelle ausgegangen.

Da von der Verbindung keine Einkristalle vorlagen, mußte eine Strukturbestimmung anhand von Pulverdaten versucht werden. Zahlreiche Versuche die Struktur mit Hilfe der Programme SIRPOW.92 (ALTOMARE et al, 1994) bzw. XLENS (RIUS, 1996) zu lösen scheiterten. Erst mit dem Programm TOPAS V2.0 (BRUKER AXS, 2000) gelang eine Strukturbestimmung (Tabelle 4-11, Tabelle 4-12 und Tabelle 4-13). Hierbei wurde, die Summenformel vereinfachend, zu Beginn von 1 Cu-Position, 2 Rh- und 4 O-Positionen ausgegangen. Nach der Auffindung und Fixierung dieser sieben Atomlagen konnte auch die fehlende achte Bi-Position in einem zweiten Durchlauf gefunden werden. Eine letzte Verfeinerung aller Struktur- und Atomlagenparameter nach dem Rietveldverfahren ergab hervorragende Gütekriterien sowie sinnvolle Bindungslängen und Koordinationspolyeder. Hierbei wurde für die Rh- und die O-Positionen von Vollbesetzung ausgegangen. Eine versuchsweise Verfeinerung der Besetzung der Bi-Position führte zu nicht sinnvollen Werten jenseits des eingewogenen Anteils und mußte daher auf den ursprünglichen Wert fixiert werden. Die Verfeinerung der Besetzung der Cu-Position ergab mit 0,958(5) einen

Tabelle 4-11 Meßbedingungen, Verfeinerungsparameter und Gütekriterien für  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$

Meßbedingungen	
Diffraktometer	Siemens D500, Standardeinstellung (vgl. Tab. 2-8)
Detektor	Szintillationszähler
Präparation	Si-Träger, Flachpräparat
Meßbereich	$10^\circ - 140^\circ 2\theta$
Schrittweite	$0,02^\circ 2\theta$
Meßzeit / Schritt	38 s
Strukturlösung und Verfeinerung	
Programm	TOPAS V2.0 (BRUKER AXS, 2000)
Verfeinerte Parameter gesamt.	53
Atomparameter	32
Profilparameter	7
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrundparameter	5
Gütekriterien der Strukturbestimmung	
$R_{\text{Bragg}}$	2,55
$R_{\text{WP}}$	11,815
$R_{\text{exp.}}$	8,609
GoF	1,372

Wert, der dem aus dem Bi-Anteil zu errechnenden von maximal 0,984 sehr nahe kommt.

Der sehr geringe Bi-Anteil und der Umstand, daß sich Cu und Bi aufgrund der großen Nähe ihrer Positionen in der Struktur quasi ersetzen, erzwangen jedoch eine Koppelung der isotropen Temperaturfaktoren beider Positionen. Für alle anderen Rh- bzw. O-Atomlagen erwies sich eine unabhängige Verfeinerung der B-Faktoren als möglich. Der Versuch einer Verfeinerung der Besetzungsfaktoren beider Rhodiumpositionen ergab keine signifikanten Veränderungen im Vergleich zur Vollbesetzung, so daß im folgenden auf eine Freigabe dieser Besetzungsfaktoren bei der Strukturverfeinerung verzichtet werden konnte.

Trotz der großen Ähnlichkeit zu  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  mit tetragonal verzerrter Spinellstruktur hinsichtlich der Summenformel ergibt sich durch den sehr geringen Bismuth-Anteil für  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  eine völlig neue, vom Spinelltyp grundverschiedene Struktur (Abbildung 4-25)! Das Grundgerüst dieser neuen Struktur bilden Doppelketten alternierender, miteinander kantenverknüpfter  $[\text{Rh-O}_6]$ -Oktaeder entlang  $[100]$ . Diese Doppelketten wiederum sind gegeneinander verkippt, untereinander eckenverknüpft und schließen

Tabelle 4-12 Strukturparameter und Atompositionen von  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$ 

$\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$						
Raumgruppe		P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Nr. 19)				
Verfahren		Rietveld		Guinier / Si		
a [Å]		3,07622(4)		3,0767(1)		
b [Å]		9,0924(1)		9,0949(2)		
c [Å]		10,5771(1)		10,5733(3)		
V [Å <sup>3</sup> ]		295,843(7)		295,87(1)		
Z		4				
Dichte (calc.) [g/cm <sup>3</sup> ]		7,482		7,508		
M [g/mol]		333.267		—		
Atom	Wyck.-Pos.	x	y	z	Occ.	B <sub>iso</sub> [Å <sup>3</sup> ]
Cu	4a	0,4699(27)	0,5008(3)	0,8265(2)	0,958(5)	0,77(7)
Bi	4a	0,2438(76)	-0,0087(29)	0,6719(23)	0,016 (fix)	0,77(7)
Rh(1)	4a	0,0001(24)	0,8533(1)	0,4065(1)	1,0 (fix)	0,99(3)
Rh(2)	4a	0,9987(23)	0,7903(1)	0,8803(1)	1,0 (fix)	1,01(3)
O(1)	4a	-0,0588(82)	0,1681(10)	0,7839(8)	1,0 (fix)	1,1(3)
O(2)	4a	0,5217(196)	0,6630(10)	0,9366(9)	1,0 (fix)	0,9(2)
O(3)	4a	0,5078(181)	0,9259(10)	0,8382(8)	1,0 (fix)	0,5(2)
O(4)	4a	-0,0163(182)	0,1410(10)	0,0353(8)	1,0 (fix)	0,8(2)

große Kanäle entlang [100] ein, in denen sich die Cu- und Bi-Positionen in abwechselnder Reihenfolge befinden (Abbildung 4-25 und Abbildung 4-26).

Das [CuO<sub>4</sub>]-Polyeder läßt sich als ein stark deformiertes, nahezu planares Tetraeder beschreiben, bei dem das Cu-Kation aus dem Zentrum heraus in eine der Begrenzungsflächen verschoben ist (Abbildung 4-26). Die gefundene durchschnittliche Cu-O-Bindungslänge von 2,00 Å stimmt gut mit der theoretischen von 1,97 Å (SHANNON, 1976) überein. Auch sind derartig stark deformierte Koordinationspolyeder für Kupfer nicht ungewöhnlich (TOVAR, 2000).

Die oktaedrische Sauerstoffkoordination der beiden Rhodiumlagen ist ebenfalls nicht ideal. Abweichungen der Bindungswinkel von den idealen 90° bzw. 120° um 10° und mehr sind die Regel. Die gemittelten Bindungslängen von 2,05 Å für Rh(1) und 2,02 Å für Rh(2) liegen etwas unter dem theoretischen von 2,065 Å (SHANNON, 1976).

Trotz seines nur sehr geringen Anteils an der Summenformel der Verbindung konnte eine von 7 Sauerstoffen (9, bei Einbeziehung von zwei Sauerstoffen mit Bindungsabständen von 3,03 Å bzw. 3,05 Å) unregelmäßig koordinierte Position für das Bi gefunden werden, die von diesem aber nur zu 1,6% – in statistischer Verteilung – besetzt wird. Die er-

Tabelle 4-13 Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$ 

$\text{Cu}^{\text{IV}} - \text{O}(1)$	[Å]	2,297(17)	$\text{O}(1) - \text{Cu} - \text{O}(2)$	[°]	80,9(14)
– O(2)	[Å]	1,885(11)	$\text{O}(1) - \text{Cu} - \text{O}(3)$	[°]	77,8(13)
– O(3)	[Å]	1,872(9)	$\text{O}(1) - \text{Cu} - \text{O}(4)$	[°]	146,2(13)
– O(4)	[Å]	1,950(9)	$\text{O}(2) - \text{Cu} - \text{O}(3)$	[°]	148,9(9)
$\text{Cu}^{\text{IV}} - \text{O}_{\text{av.}}$	[Å]	2,001	$\text{O}(2) - \text{Cu} - \text{O}(4)$	[°]	93,0(7)
$\text{Cu}^{\text{IV}} - \text{O}_{\text{theoret.}}^{\text{a)}}$	[Å]	1,97	$\text{O}(3) - \text{Cu} - \text{O}(4)$	[°]	117,1(7)
$\text{Rh}(1)^{\text{VI}} - \text{O}(1)$	[Å]	1,888(20)	$\text{O}(1) - \text{Rh}(1) - \text{O}(1)'$	[°]	98,6(18)
– O(1)'	[Å]	2,162(22)	$\text{O}(1) - \text{Rh}(1) - \text{O}(3)$	[°]	81,7(14)
– O(3)	[Å]	2,134(9)	$\text{O}(1) - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)$	[°]	97,4(15)
– O(4)	[Å]	2,027(9)	$\text{O}(1) - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)'$	[°]	86,3(14)
– O(4)'	[Å]	2,018(42)	$\text{O}(1) - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)''$	[°]	174,6(30)
– O(4)''	[Å]	2,093(43)	$\text{O}(1)' - \text{Rh}(1) - \text{O}(3)$	[°]	83,7(15)
$\text{Rh}(1)^{\text{VI}} - \text{O}_{\text{av.}}$	[Å]	2,054	$\text{O}(1)' - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)$	[°]	94,4(15)
$\text{Rh}^{\text{VI}} - \text{O}_{\text{theoret.}}^{\text{a)}}$	[Å]	2,065	$\text{O}(1)' - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)'$	[°]	173,5(29)
			$\text{O}(1)' - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)''$	[°]	77,8(14)
			$\text{O}(3) - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)$	[°]	177,8(8)
			$\text{O}(3) - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)'$	[°]	101,3(20)
			$\text{O}(3) - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)''$	[°]	101,9(21)
			$\text{O}(4) - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)'$	[°]	80,7(21)
			$\text{O}(4) - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)''$	[°]	78,9(21)
			$\text{O}(4)' - \text{Rh}(1) - \text{O}(4)''$	[°]	96,9(37)
$\text{Rh}(2)^{\text{VI}} - \text{O}(1)$	[Å]	2,070(9)	$\text{O}(1) - \text{Rh}(2) - \text{O}(2)$	[°]	90,3(21)
– O(2)	[Å]	1,962(46)	$\text{O}(1) - \text{Rh}(2) - \text{O}(2)'$	[°]	82,6(19)
– O(2)'	[Å]	2,070(48)	$\text{O}(1) - \text{Rh}(2) - \text{O}(2)''$	[°]	158,5(8)
– O(2)''	[Å]	1,984(9)	$\text{O}(1) - \text{Rh}(2) - \text{O}(3)$	[°]	102,2(19)
– O(3)	[Å]	1,999(43)	$\text{O}(1) - \text{Rh}(2) - \text{O}(3)'$	[°]	94,2(17)
– O(3)'	[Å]	2,042(43)	$\text{O}(2) - \text{Rh}(2) - \text{O}(2)'$	[°]	99,4(42)
$\text{Rh}(2)^{\text{VI}} - \text{O}_{\text{av.}}$	[Å]	2,021	$\text{O}(2) - \text{Rh}(2) - \text{O}(2)''$	[°]	81,5(24)
$\text{Rh}^{\text{VI}} - \text{O}_{\text{theoret.}}^{\text{a)}}$	[Å]	2,065	$\text{O}(2) - \text{Rh}(2) - \text{O}(3)$	[°]	82,3(19)
			$\text{O}(2) - \text{Rh}(2) - \text{O}(3)'$	[°]	174,9(40)
			$\text{O}(2)' - \text{Rh}(2) - \text{O}(2)''$	[°]	79,1(23)
			$\text{O}(2)' - \text{Rh}(2) - \text{O}(3)$	[°]	174,9(40)
			$\text{O}(2)' - \text{Rh}(2) - \text{O}(3)'$	[°]	78,7(18)
			$\text{O}(2)'' - \text{Rh}(2) - \text{O}(3)$	[°]	96,5(23)
			$\text{O}(2)'' - \text{Rh}(2) - \text{O}(3)'$	[°]	93,2(22)
			$\text{O}(3) - \text{Rh}(2) - \text{O}(3)'$	[°]	99,1(38)

Fortsetzung auf der nächsten Seite



Fortsetzung von Tabelle 4-13					
Bi <sup>VII</sup> – O(1)	[Å]	2,203(29)	Bi <sup>IX</sup> – O(1)''	[Å]	3,030(28)
– O(1)'	[Å]	2,930(31)	– O(2)'	[Å]	3,049(53)
– O(2)	[Å]	2,067(34)	Bi <sup>IX</sup> – O <sub>av.</sub>	[Å]	2,579
– O(3)	[Å]	2,928(49)	Bi <sup>VIII</sup> – O <sub>theoret.</sub> <sup>a)</sup>	[Å]	2,57
– O(3)'	[Å]	2,026(34)			
– O(4)	[Å]	2,923(49)			
– O(4)'	[Å]	2,059(35)			
Bi <sup>VII</sup> – O <sub>av.</sub>	[Å]	2,448			

a) Nach SHANNON, 1976

rechnet durchschnittliche Bindungslänge von 2,45 Å für die 7-fache bzw. 2,67 Å für die 9-fache Koordination mit Sauerstoffen kommt dem theoretischen Wert von 2,57 Å (für 8-fache Koordination, SHANNON, 1976) sehr nahe. Angesichts der großen Nähe zu den in [100]-Richtung benachbarten beiden Cu-Positionen, die beide entweder ganz oder zumindest teilweise innerhalb des postulierten Bi-O-Koordinationspolyeders (Cu-Bi-Abstand 0,88 Å bzw. 2,20 Å) liegen, wobei alle vier die Kupferatome umgebenden Sauerstoffe auch Teil der Bi-Umgebung sind (Abbildung 4-26), muß davon ausgegangen werden, daß die Besetzung einer Bi-Position nur möglich ist, wenn gleichzeitig die beiden benachbarten Cu-Positionen nicht besetzt werden.

Eine dichteste Kugelpackung der Sauerstoffe, möglicherweise auch verzerrt und unter Einbeziehung der großen Bi-Kationen, scheint nicht vorzuliegen.

Die durch die Nähe der Bi- und Cu-Positionen bei Bi-Einbau erzwungene Unterbesetzung auf der Cu-Position führt dazu, daß den sich aus der Summenformel ergebenden 8 negativen Wertigkeiten der vier Sauerstoffe nur 7,968 positive der Kationen gegenüberstehen. Es darf jedoch angenommen werden, daß der Wertigkeitsausgleich – wenn man von einer Vollbesetzung der Sauerstofflagen ausgeht – vom Rhodium vorgenommen wird, für das Beispiele für „gebrochene“ Wertigkeiten zwischen +3 und +4 aus der Literatur (z.B. Bi<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>O<sub>6,8</sub>: Rh<sup>+3,33</sup>, LONGO et al. 1972; Bi<sub>1,95</sub>Rh<sub>2</sub>O<sub>6,83</sub>: Rh<sup>+3,905</sup>, KENNEDY 1997) bekannt sind. Letzlich kann diese Frage aber auch angesichts des Umstandes, daß hinsichtlich des exakten Chemismus der Verbindung – die Besetzung der Bi-Position beruht auf einer Annahme, die der Cu-Position auf einer Verfeinerung und überdies finden sich im benutzten Röntgendiffraktogramm der Probe auch drei sehr schwache aber nicht identifizierbare Reflexe mit den d-Werten 3,348, 3,353 und 2,748 – noch gewisse Unsicherheiten bestehen, nicht abschließend beantwortet werden. Ebenfalls unklar ist die Möglichkeit der Existenz eines – allerdings mit hoher Wahrscheinlichkeit eng begrenzten – über die gegebene Summenformel hinausreichenden Stabilitätsbereichs der Phase infolge eines gekoppelten Austausches von Cu und Bi gemäß Cu<sub>1-2(y+x)</sub>Bi<sub>y+x</sub>Rh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wobei „y“ für die Mindestmenge an Bi steht, die zur Stabilisierung der Struktur notwendig ist.

Nichtsdestotrotz wurden für Cu<sub>0,96</sub>Bi<sub>0,016</sub>Rh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> die Präzisionspulverdaten bestimmt und zur Veröffentlichung in der Pulverdatenbank des ICDD eingereicht.

Da für Rhodium und Chrom jeweils zwei isotype oxidische Verbindungen mit Cu, ein tetragonal verzerrter Spinell (CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bzw. CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) und ein Delafossit (CuRhO<sub>2</sub> bzw. CuCrO<sub>2</sub>), vorliegen, lag der Versuch einer Substitution des Rh durch Cr auch im vorliegenden Cu<sub>0,96</sub>Bi<sub>0,016</sub>Rh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nahe. Bei gleichen Synthesebedingungen konnte hier jedoch nur der CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinell erhalten werden. Ein Ersatz des Rh durch Cr erwies sich selbst in

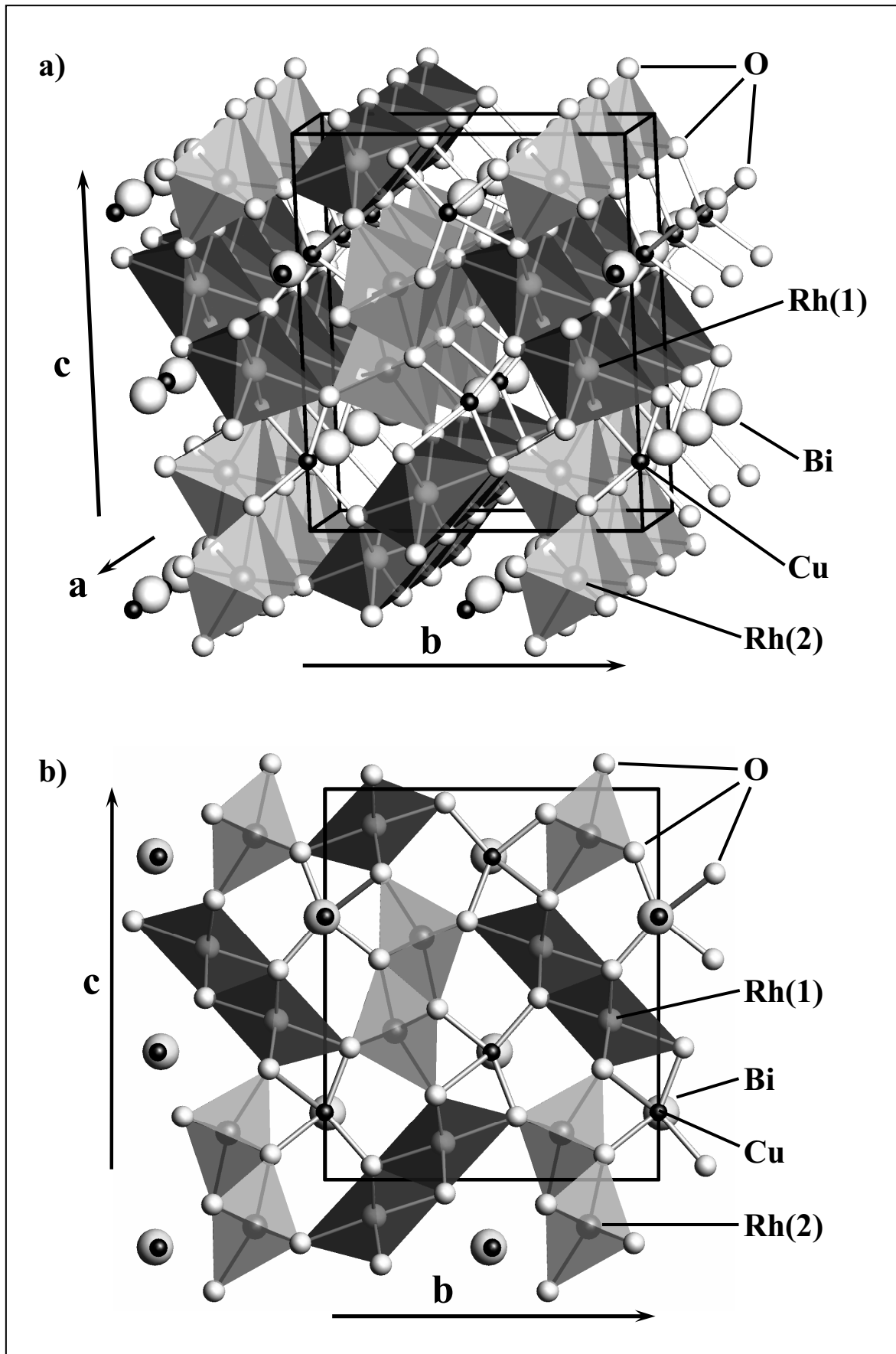


Abbildung 4-25 Kristallstruktur von  $\text{Cu}_{0.96}\text{Bi}_{0.016}\text{Rh}_2\text{O}_4$ . a) Übersichtsdarstellung, b) Projektion entlang  $[100]$

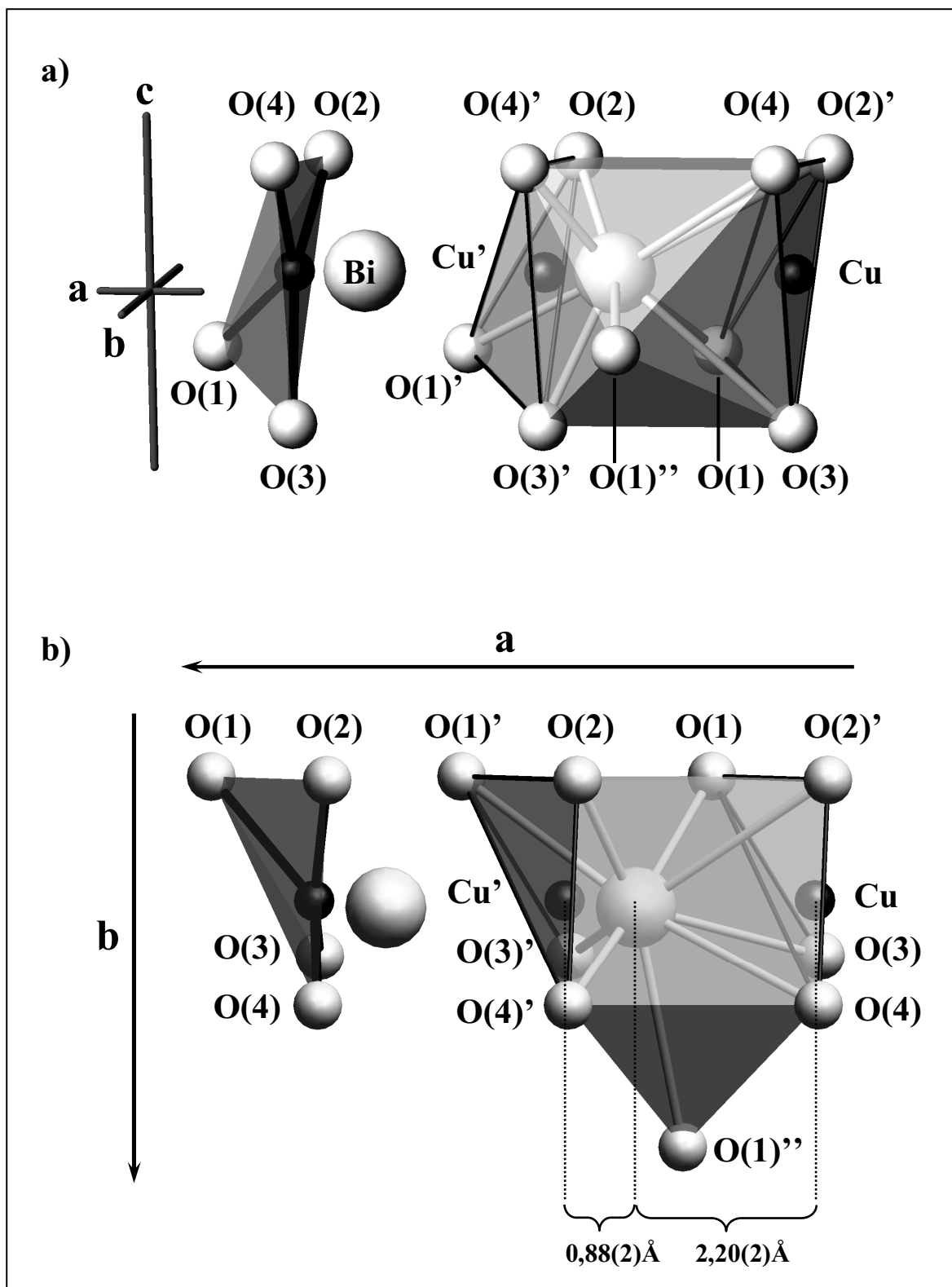
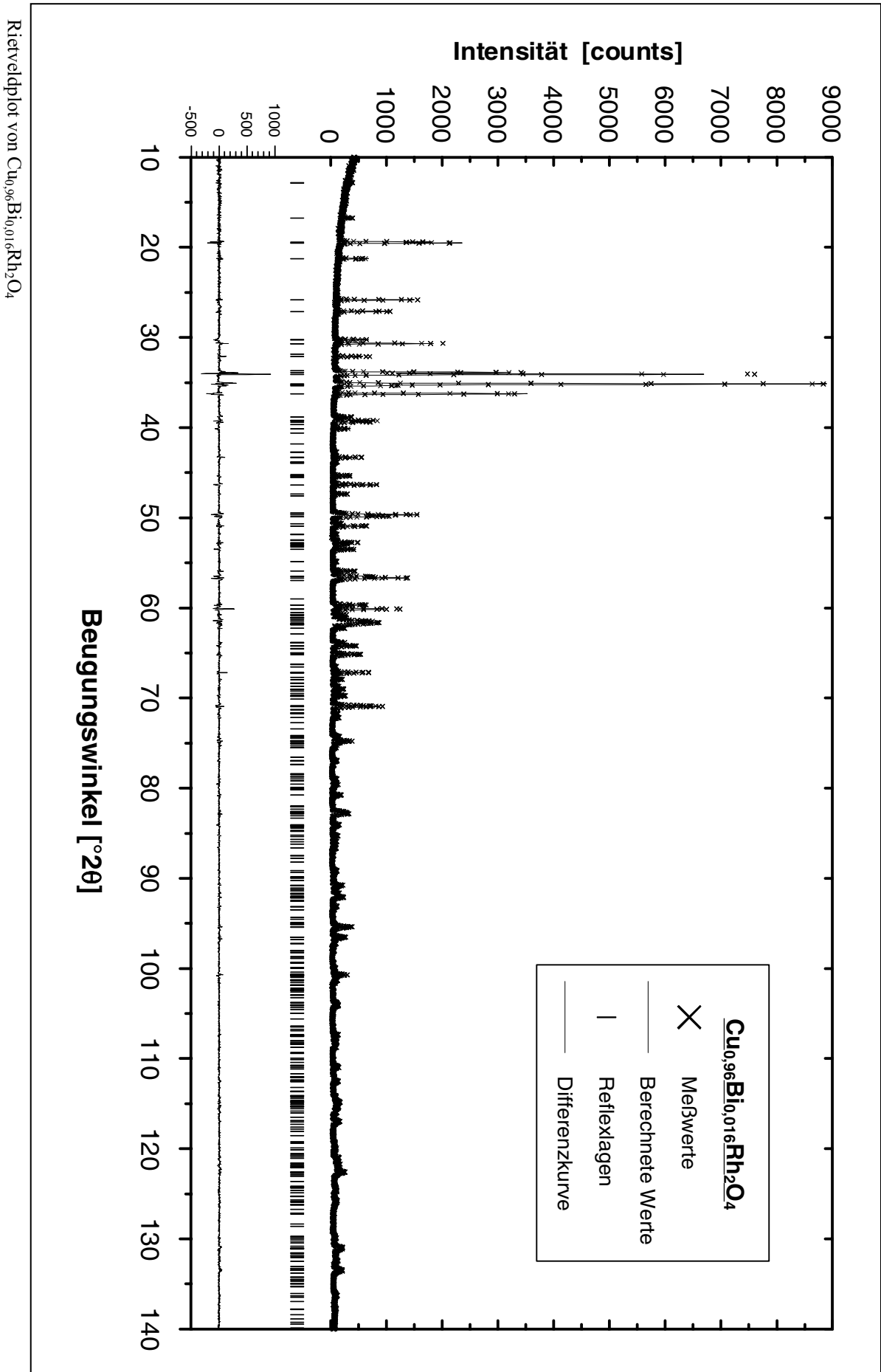


Abbildung 4-26 Detaildarstellung der  $[CuO_4]$ - und  $[BiO_9]$ -Koordinationspolyeder in  $Cu_{0,96}Bi_{0,016}Rh_2O_4$ .  
a) Übersichtsdarstellung. b) Projektion entlang  $[001]$

Bruchteilen (min. 5%) als unmöglich. Im Ergebnis lagen in den Proben – bei gleichen Synthesebedingungen – jeweils  $Cu_{0,96}Bi_{0,016}Rh_2O_4$  und eine  $Cu(Rh,Cr)_2O_4$ -Spinellphase nebeneinander vor, wobei der Anteil der letzteren mit dem Cr-Gehalt der Gesamteinwaage stieg. Eine versuchsweise Erhöhung der Synthesetemperatur auf  $775^\circ\text{C}$  führte ebenfalls nur zu einer weiteren Steigerung des Spinell-Anteils.

Abbildung 4-27 Rietveldplot von  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$

### 4.1.3 Das „binäre“ System $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$

An oxidischen Bismuth-Rhodium-Verbindungen sind bislang zwei literaturbekannt. Zum einen  $\text{BiRhO}_3$  mit einer orthorhombisch verzerrten Perovskit( $\text{GdFeO}_3$ )-Struktur, das allerdings, gemäß LONGO et al. (1972) und SHAPLYGIN et al. (1986), nur unter Hochdruckbedingungen (65-99 kbar, 1000-1300°C) zu synthetisieren ist. Bei Normaldruck ist  $\text{BiRhO}_3$  bis 800°C nur in einer reduzierenden Wasserstoff-Atmosphäre stabil. Bei sämtlichen hier im folgenden beschriebenen Untersuchungen im System  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , die alle an Luft und unter Normaldruck bei 1000°C stattfanden, trat diese Verbindung jedoch niemals auf.

Des weiteren ist im System  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  – bei 800°C – nur eine Verbindung mit Pyrochlorstruktur bekannt, für die in der Literatur leicht unterschiedliche Zusammensetzungen angegeben werden:  $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_{6,8}$  (LONGO et al., 1972),  $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_{6,0\pm 0,1}$  (SHAPLYGIN et al., 1986, 1987) und  $\text{Bi}_{1,95}\text{Rh}_2\text{O}_{6,83}$  (KENNEDY, 1997). Die von LONGO et al. (1972) und SHAPLYGIN et al. (1987) angegebenen Summenformeln beruhen auf dem thermogravimetrisch bestimmtem Gewichtsverlust bei der Zersetzung der Verbindung. Zusätzlich wurde von LONGO et al. (1972) mittels Röntgenfluoreszenz das Bi:Rh-Verhältnis bestimmt. KENNEDY (1997) hingegen erhält die von ihm angegebene Summenformel aus der Verfeinerung der Besetzungen der einzelnen Atomlagen der Struktur. Im Falle der Untersuchungen von LONGO et al. (1972) und KENNEDY (1997) liegen anhand von Pulverdaten erstellte Strukturverfeinerungen vor. Von NEININGER et al. (1991) wurden für diesen Pyrochlor Präzisionspulverdaten erstellt (ICDD PC-PDF 42-0411).

Das quasibinäre System  $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  wurde bereits von SHAPLYGIN et al. (1987) untersucht und das gefundene Phasendiagramm veröffentlicht (Abbildung 4-28). Es zeigt – unterhalb der Zersetzungstemperatur des  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  – die Pyrochlorphase in Koexistenz mit  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  bzw. mit  $\delta$ - oder  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Bismit). Überraschenderweise wurde von NEININGER (1991, persönliche Mitteilung) für eine bei 1000°C getemperte Einwaage mit Pyrochlorzusammensetzung eine unbekante Phase gefunden, was Anlaß für weitergehende Untersuchungen in diesem System im Rahmen dieser Arbeit war. Die von NEININGER (1991) bei der Abklärung des Phasensystems  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-„CuO“-Bi}_2\text{O}_3$  (750°C) sowie auch die im Rahmen dieser Arbeit in diesem System für das Randsystem  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  erhaltenen Ergebnisse bestätigen das Phasendiagramm von SHAPLYGIN et al. (1987) nur für Einwaagen mit mehr als 50 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -Anteil. Für das Teilsystem mit einem überwiegenden  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Anteil berichtet NEININGER (1991) hingegen vom Auftreten einer Phase mit kubischer Sillenit-Struktur für Einwaagen mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Rh}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen zwischen 4:1 und 3:1, auch mit der Pyrochlorphase koexistierend, jedoch nicht bei höheren, für Sillenite typischen Verhältnissen von 9:1 oder 12:1, bei denen wieder  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  neben der Pyrochlorphase vorliegt. Diese Sillenitphase konnte auch bei den im Rahmen dieser Arbeit im System  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{-„CuO“-Bi}_2\text{O}_3$  gemachten Untersuchungen beobachtet werden (vgl. Kap. 4.1.2). Angesichts der für Sillenite recht hohen Gitterkonstante von  $a=10,2666(4)$  Å, die mit dem des reinen  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  mit  $a=10,2670(2)$  (WIES, 1993) innerhalb der errechneten Fehlergrenzen übereinstimmt, kann hier mit großer Wahrscheinlichkeit von  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  mit – vielleicht – etwas gelöstem  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  ausgegangen werden.

Bei der Reaktionstemperatur von 1000°C unterscheiden sich die erhaltenen Ergebnisse signifikant von denen SHAPLYGINS et al. (1987): Ausgehend von einer Probenzusammensetzung von 100 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{Rh}_2\text{O}_3$  lag hier in seiner orthorhombischen Hochtemperaturmodifikation  $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$  vor – konnte eine erste neue, bislang unbekante Phase für eine

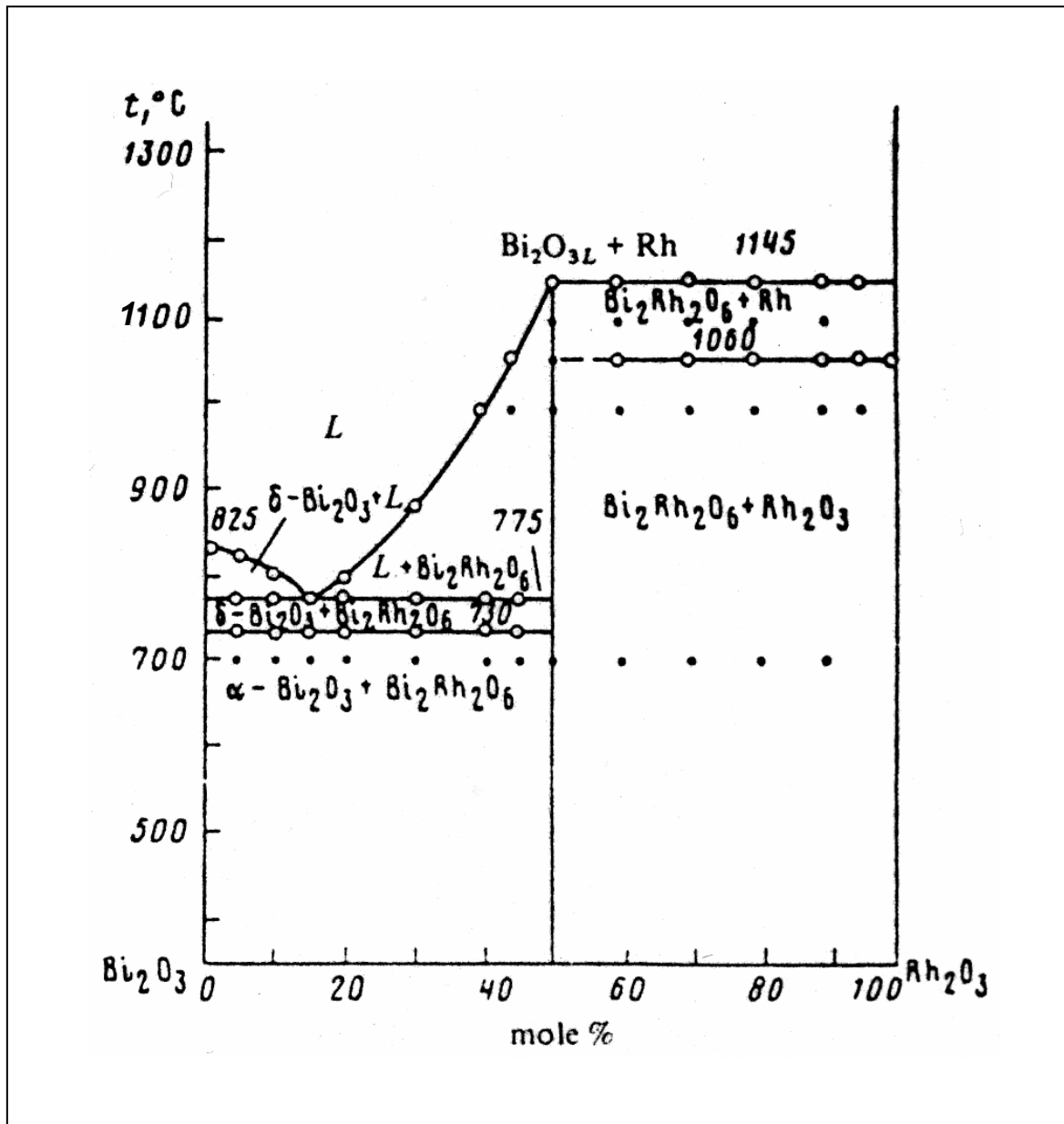


Abbildung 4-28 Phasendiagramm des Systems  $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  nach SHAPLYGIN et al. (1987)

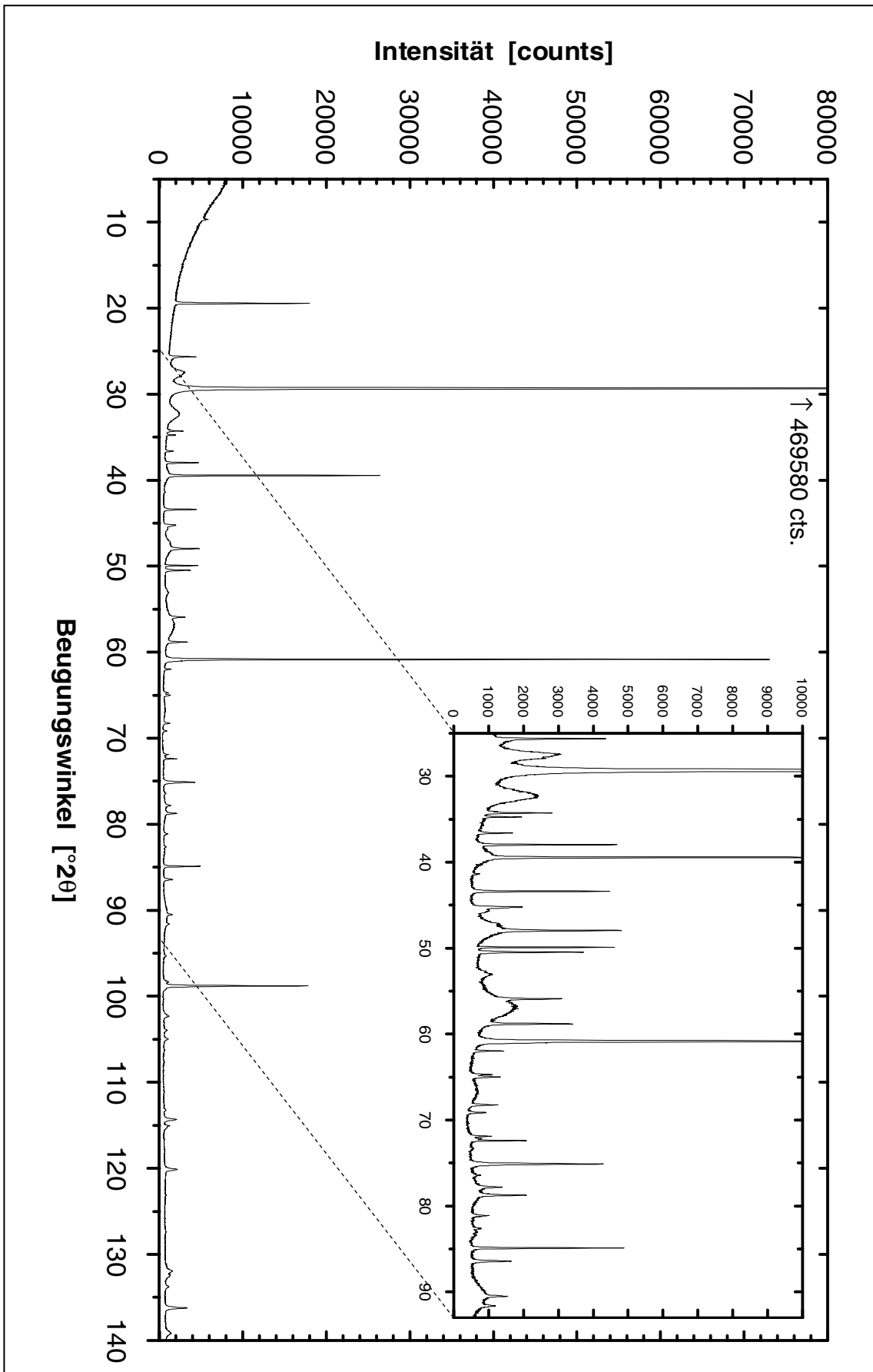
Einwaage mit 65 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und 35 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  erhalten werden. Die bei der Strukturbestimmung letztlich errechnete Zusammensetzung von  $66,66$  mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und  $33,33$  mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  stimmt – unter der Annahme, daß bei einer Synthesetemperatur von  $1000^\circ$  und einer Temperzeit von 16 Stunden Glühverluste praktisch ausschließlich den  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Anteil der Probe betreffen – gut mit den gemessenen Glühverlusten von 1,58 Gew.% überein. Anhand von Pulverdaten konnten die Reflexe der Substanz indiziert, ihre Elementarzelle bestimmt und die Struktur gelöst werden. Ihre Summenformel  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$  wurde anhand der Strukturdaten errechnet. Eine detaillierte Beschreibung ihrer Struktur findet sich in Abschnitt 4.1.3.2.

Bei einer weiteren Steigerung des  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Anteils konnte für eine Probenzusammensetzung von eingangs 44,5 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und 55,5 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  eine weitere Phase nahezu rein erhalten werden, deren Röntgendiffraktogramm nicht mit dem der hier zu erwartenden Pyrochlorphase identisch ist.

Für Einwaagen mit 44,5 – 40,0 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (bzw. 55,5 – 60,0 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) koexistiert die unbekannt Phase ausschließlich mit  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , das bei weiterer Steigerung des  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Anteils durch  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ersetzt wird. Ab 38 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (bzw. 62 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ist  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  bereits die nach Intensität ihrer Reflexe die vorherrschende und bei 30 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (70 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) in den Röntgendiffraktogrammen die alleinige  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Modifikation. Zwischen 25 und 0 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (75 – 100 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) dagegen ist ausschließlich  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (Bismit) neben der unbekannt Phase zu beobachten. Das im Temperaturbereich zwischen 750°C und 800°C und  $\text{Rh}_2\text{O}_3\text{:Bi}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen zwischen 1:3 und 1:4 sowohl von NEININGER (1991) als auch bei den hier in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen Untersuchungen beobachtete  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  mit Sillenit-Struktur konnte hier nur in einer Einwaage mit der Zusammensetzung 80 mol%  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  und 20 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  als untergeordnete Phase beobachtet werden, wobei die Identifizierung infolge der geringen Intensität der Reflexe und starker Überlagerung der Reflexlagen von  $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$  mit denen von  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (Bismit) nicht eindeutig ist.

#### 4.1.3.1 Die unbekannt Bi-Rh-O-Phase

Die bislang unbekannt Bi-Rh-O-Phase, die bei 1000°C an Stelle des erwarteten Pyrochlores auftritt, entsteht binnen weniger Minuten in Form deutlich ausgebildeter Kristallite. Diese sind von schwarzgrauer Farbe und trotz ihrer geringen Größe aufgrund ihres starken metallischen Glanzes und ihrer sehr hohen Lichtreflektion mit bloßem Auge sichtbar. Bei pulverdiffraktometrischen Aufnahmen nach dem Bragg-Brentano-Prinzip von flachen Präparaten zeigt die Substanz extreme Textureffekte (Abbildung 4-29, vgl. hierzu auch Abbildung 4-30). Die Ursache hierfür liegt in einer stark plättchenförmigen Ausbildung der Kristallite, wie ein Anschliff vom Schmelzkuchen eines Kristallzüchtungsversuches zeigt. Im Rahmen einer EMS-Untersuchung (s.u.) dieses Anschliffs gemachte Backscattered-electron-Aufnahmen (Abbildung 4-31) lassen die Querschnitte der in der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Matrix „schwimmenden“ Kristallite erkennen. Lichtmikroskopischen Beobachtungen wie auch eine REM-Aufnahme (Abbildung 4-32) der Kristallite lassen aufgrund von deren Morphologie eine trigonale oder hexagonale Symmetrie der Substanz als sehr wahrscheinlich erscheinen. Auch die vergleichsweise geringe Zahl von Reflexen im Röntgendiffraktogramm (27 eindeutig zuzuordnende Peaks zwischen 5 und 70°  $2\theta$ ) deuten auf eine hohe Symmetrie der Substanz hin. Die Gitterkonstante senkrecht zur texturbestimmenden Fläche konnte mit 9,136 Å aus den „(001)“-Reflexen errechnet werden. Trotz dieser Vorgaben und zahlreicher Ansätze, sowohl unter Heranziehung von unterschiedlichen Datensätzen, als auch verschiedener Indizierungssoftware erwies sich eine befriedigende Indizierung der Substanzreflexe als nicht möglich. Vergleiche mit den Gitterparametern des Pyrochlores ( $a=10,2414$  Å, Raumdiagonale=17,7386 Å) sowie denen anderer Bismuthmischoxide aus der Literatur ergab keine Übereinstimmungen. Dies, wie auch der Umstand, daß die Ursache für die zusätzlich zu den Substanzreflexen in den Diffraktogrammen zu beobachtenden „Modulationen“ des Untergrundes (Abbildung 4-29 und Abbildung 4-30) letztlich nicht schlüssig geklärt werden konnte, stand einer Strukturbestimmung anhand von Pulverdaten aus einer texturfreien Kapillarmessung im Wege. Ursache dieser Untergrundmodulationen könnten sowohl Stapelfehler innerhalb einer geschichteten Struktur der unbekannt Bi-Rh-O-Phase als auch glasige Reste überschüssigen Bismuth-Oxids in den Proben sein. Hierzu muß angemerkt werden, daß infolge der hohen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Glühverluste bei Synthesetemperaturen von 1000°C die röntgenographisch reinsten Messungen nicht für Proben mit der Zusammensetzung 1  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ :1  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sondern für solche mit 89  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ :111  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  erhal-



Pulverdiffraktogramm der unbekanntesten Bi-Rh-O-Phase. In Richtung der Ordinate vergrößerte Darstellung.

Abbildung 4-29 Pulverdiffraktogramm der unbekanntesten Bi-Rh-O-Phase (Siemens D500, OED, step  $0,01^\circ$ , 250 sec./step). In Ordinate-Richtung vergrößert. Der eingeschriebene Ausschnitt ist zur Verdeutlichung der breiten Reflexe im Untergrund stark überhöht dargestellt.



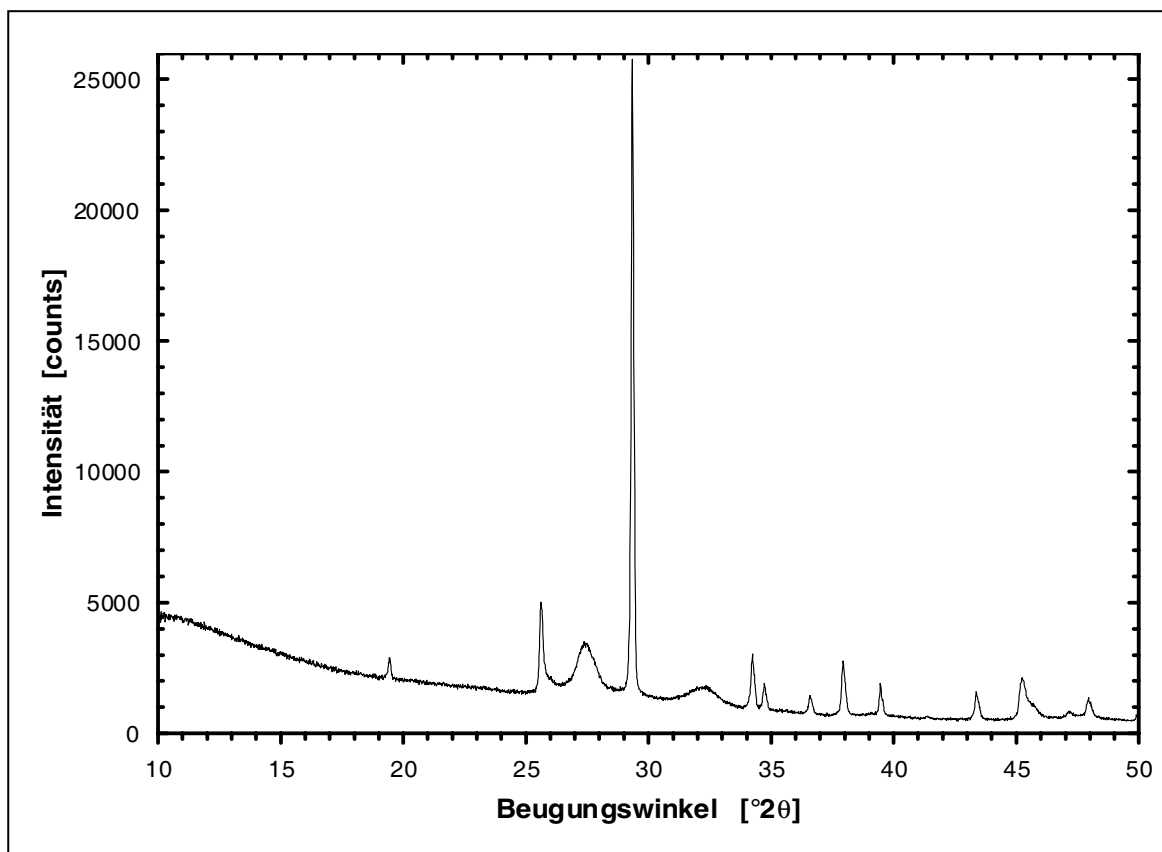


Abbildung 4-30 Texturfreies (Kapillar-) Pulverdiffraktogramm (step 0,014°, 1 sec/step) der unbekannten Bi-Rh-O-Phase.

ten wurden. Für glasige  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Reste spricht sowohl die teilweise Übereinstimmung der breiten Reflexe in ihrer Lage mit denen von  $\delta$ - und  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  als auch die Beobachtung des langsamen Übergangs der breiten Reflexe oberhalb einer Ofentemperatur von  $1060^\circ\text{C}$  in solche des  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Gegen die Annahme von glasigen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Resten spricht die Unmöglichkeit diese durch langsames Abkühlen auszukristallisieren (die diffusen breiten Reflexe bleiben auch hier erhalten) oder auch durch längeres Tempern eine Verschiebung der Probenzusammensetzung und somit eine Entfernung des  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Überschusses durch Glühverluste zu erreichen. Im letzteren Fall ist das Auftreten der ersten  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ -Reflexe zusammen mit den nicht zuzuordnenden breiten Reflexen, bzw. diesen überlagert, zu beobachten. Auch eine Entfernung mittels 25%iger HCl oder einer 1:1-Mischung aus 1-2N HCl und Eisessig ist nicht vollständig möglich. Eine derartige Säurebehandlung bewirkt zwar eine Lösung des überschüssigen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und eine weitgehende Minimierung der breiten Reflexe mit einer gleichzeitigen enormen Steigerung der Textureffekte bei Kontrollmessungen am Diffraktometer, greift jedoch bei längerer Fortführung – noch vor einer restlosen Einebnung der mutmaßlichen glasigen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Reflexe – bereits die unbekannte Bi-Rh-O-Verbindung an. Ebenso sind diese „Untergrundmodulationen“ auch bei Proben der unbekannten Verbindung anzutreffen, die aus einer, röntgenographisch nachgewiesen, gut kristallisierten  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Matrix nach einem Kristallzüchtungsversuch mittels Säure extrahiert worden waren.

Hinsichtlich thermischer Stabilität kann gesagt werden, daß der beginnende Zerfall der Substanz und das Auftreten von el. Rh und  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zwischen  $1070$  und  $1075^\circ\text{C}$  (gemessene Ofentemperatur) zu beobachten und bei  $1080^\circ\text{C}$  binnen 5 Minuten abgeschlossen ist.

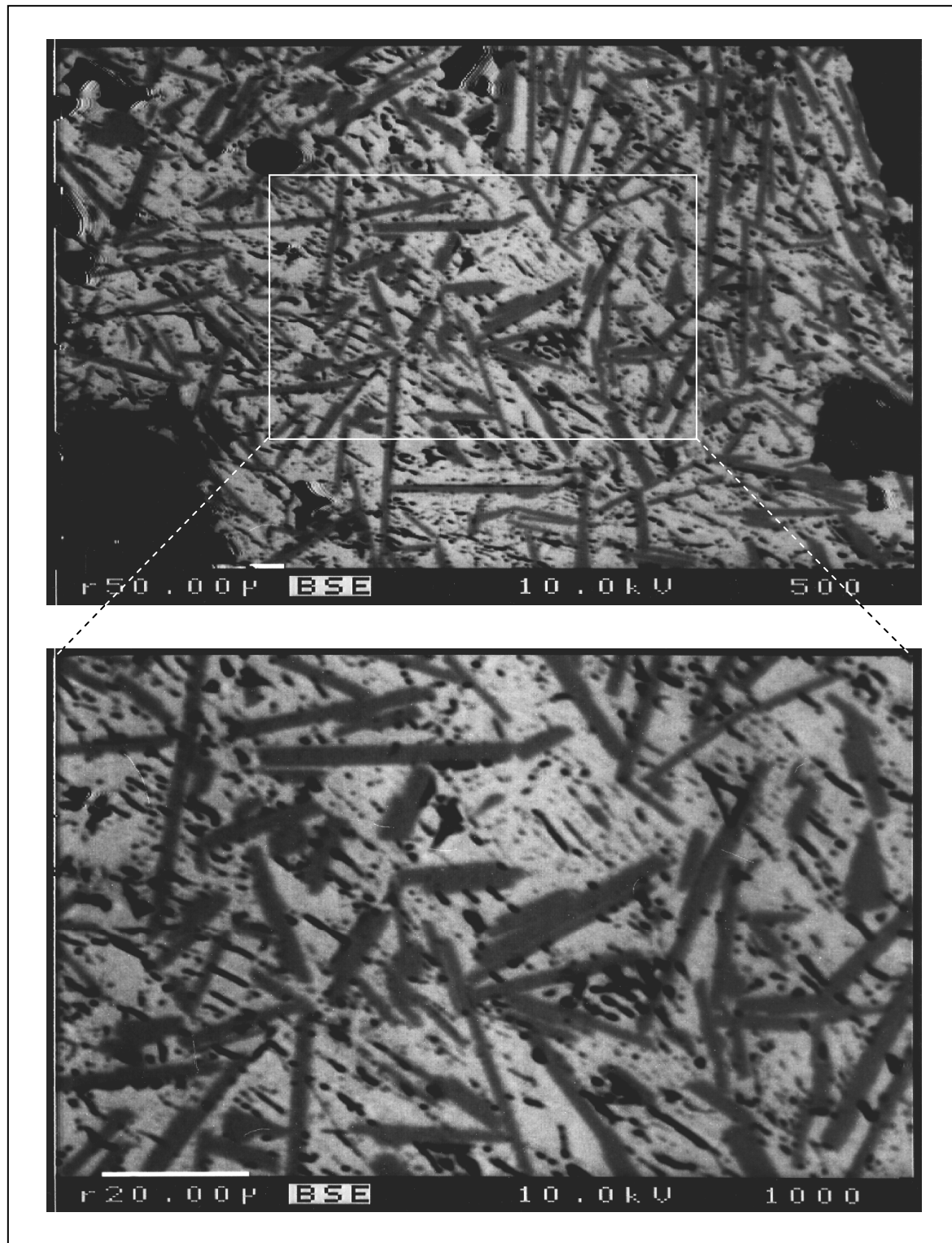


Abbildung 4-31 Querschnitte von Kristalliten der unbekannt Bi-Rh-O-Phase in  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Matrix. Back-scattered-electron-Aufnahmen an der Elektronenstrahlmikrosonde vom Anschliff des Schmelzkuchens eines Kristallzüchtungsversuchs. Maßstab auf den Bildern angegeben.

Eine einfache, schnelle Überführung der unbekannt Verbindung – unter der Annahme eines gleichen Bi:Rh-Verhältnisses von 1:1 – in die Pyrochlorstruktur durch Tempern bei niedrigerer Temperatur ist nicht möglich. Nach dreiwöchiger Verweilzeit im Ofen bei  $800^\circ\text{C}$  wies eine Probe der unbekannt Verbindung (Ausgangszusammensetzung  $89 \text{ Rh}_2\text{O}_3 : 111 \text{ Bi}_2\text{O}_3$ ) neben dem Bi-Rh-Pyrochlor als Hauptphase noch immer einen Rest

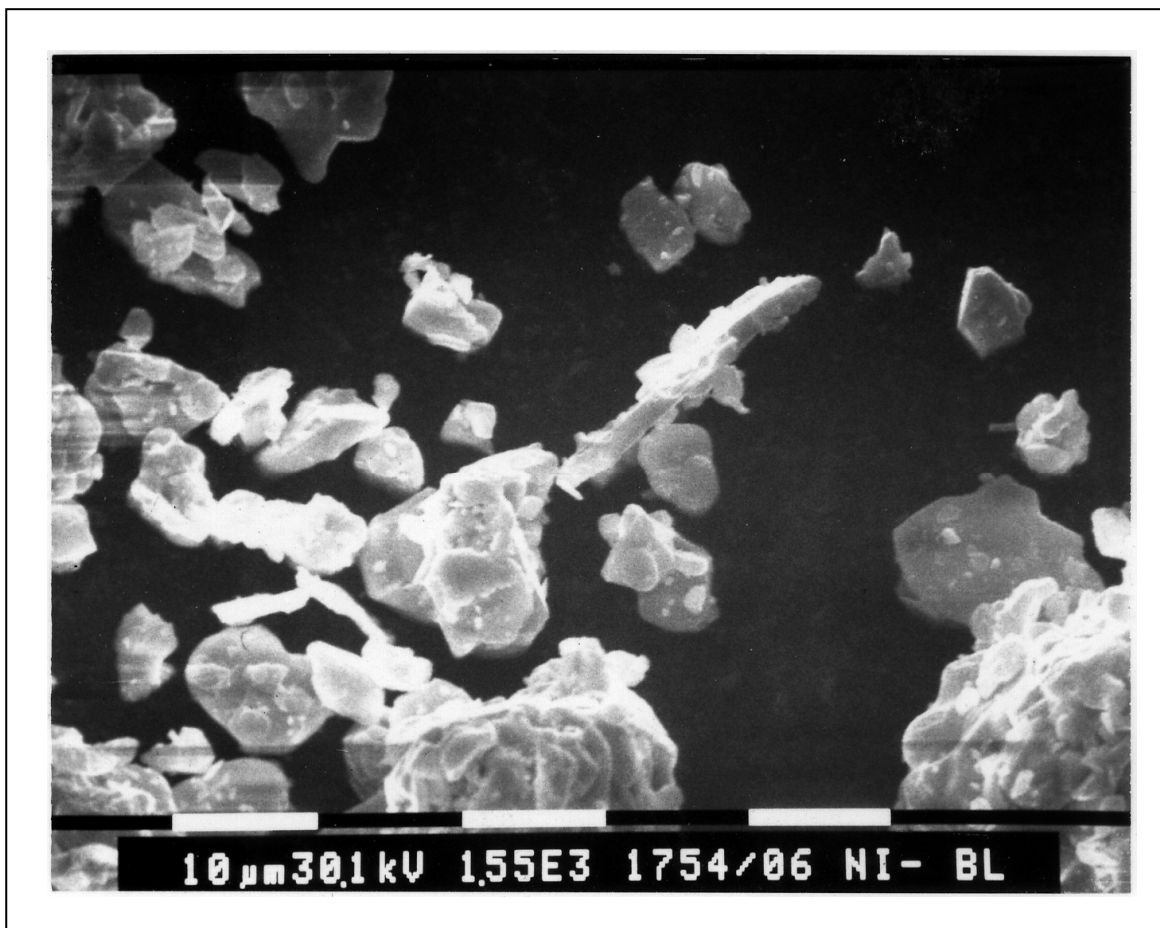


Abbildung 4-32 REM-Aufnahme von Kristalliten der unbekannt Bi-Rh-O-Phase. Maßstab wie auf dem Bild angegeben.

der unbekannt Substanz sowie deutliche, nicht identifizierbare Fremdreflexe auf. In umgekehrter Weise führte die Aufheizung einer Bi-Rh-Pyrochlor-Probe von 800-1000°C mit einer Heizrate von 1°C/h zu einem Phasengemisch bestehend aus der unbekannt Bi-Rh-O-Phase als Hauptphase und einem deutlichen Anteil von  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ .

Versuche, durch längere Verweilzeiten im Ofen in einer  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Schmelze größere Kristalle für eine Bestimmung von Elementarzelle, möglichen Raumgruppen sowie der Struktur zu erhalten schlugen fehl. Bei Verwendung anderer Flußmittel ( $\text{NaWO}_4$ ,  $\text{NaMoO}_4$ ,  $\text{PbO}$ ) kam es zu Reaktionen der Probe mit diesen.

Um Aufschluß über das Bi:Rh-Verhältnis in der unbekannt Verbindung zu erhalten wurden Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde an Anschliffen von bei einem Kristallzüchtungsversuch erhaltenen Schmelzkuchen durchgeführt (vgl. Abbildung 4-31). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4-14 zusammengefaßt. Auffallend ist hier die verhältnismäßig hohe Schwankungsbreite der Ergebnisse. Ob diese auf realen Unterschieden im Chemismus der einzelnen Kristallite oder auf Meßfehlern beruht ist unklar. Die Meßergebnisse für die prozentualen Atomanteile, die für die  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Matrix (vgl. Tabelle 4-14) sowie das als Standard verwendete  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (Mittelwert für Atom% Rh = 39,982(19)) erhalten wurden, kommen jedoch den realen Werten sehr nahe. Es muß daher von der Korrektheit der für die Substanz erhaltenen Meßwerte ausgegangen werden. Das aus diesen gemittelte Bi:Rh-Verhältnis von 21,65:18,29 (=1,184) legt daher eine Zusammensetzung abweichend vom Pyrochlor (1:1) nahe. Denkbare, möglichst einfache Verhältnisse wären 7:6 (=1,667), 6:5 (=1,200) und 11:9 (=1,222) wobei letzteres

Tabelle 4-14 Mikrosonden-Meßergebnisse für unbekannte Bi-Rh-O-Phase in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix

Messung	Bi [Atom%]	Rh [Atom%]	O <sub>calc</sub> [Atom%]	Σ Atom%	Bi/Rh
br4 (Matrix)	39,771	0,121	59,985	101,37	—
br7 (Matrix)	39,852	0,097	59,996	99,13	—
∅	39,812	0,109	59,991	99,912	—
<i>Soll</i>	<i>40,000</i>	<i>0,000</i>	<i>60,000</i>	<i>100,00</i>	—
br1	21,723	18,246	60,000	98,75	1,19
br2	21,547	18,432	59,995	97,25	1,17
br3	21,683	18,241	60,009	98,02	1,19
br5	21,787	18,091	60,015	98,41	1,20
br6	21,515	18,440	59,989	99,11	1,17
∅	21,651	18,290	59,989	99,93	1,18

(55 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 45 mol% Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dem der Ausgangseinwaage von 111:89 (=1,247), bzw 55,5 mol% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 44,5 mol% Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – unter Einbeziehung eines gewissen Glühverlustes für den Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil der Einwaage während der Synthese – am nächsten kommt. Über den Sauerstoffanteil der unbekanntes Verbindung, der hier nur berechnet wurde, kann auf Grund der Fähigkeit des Rhodiums Wertigkeiten zwischen +3 und +4 anzunehmen bis zur endgültigen Klärung der Struktur keine Aussage getroffen werden. Für ein gegenüber der 1:1-Zusammensetzung des Pyrochlors hin zu einem höheren Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil verschobenenes Bi:Rh-Verhältnis bei der unbekanntes Verbindung spricht auch das Ergebnis des oben erwähnten Versuchs der Aufheizung einer Pyrochlor-Probe von 800°C auf 1000°C, die ein Phasengemisch bestehend aus der unbekanntes Verbindung und einem deutlichen Anteil von Bi<sub>6</sub>Rh<sub>12</sub>O<sub>29</sub>, der in seinem Ausmaß kaum auf Glühverluste beim Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückzuführen ist, zum Ergebnis hatte. Hingegen spricht für eine 1:1-Zusammensetzung die Nähe der Einwaagezusammensetzungen, für die die unbekanntes Phase am reinsten erhalten werden konnte, zu dieser sowie die allgemeine Tendenz derartiger „einfacher“ Mischoxide zu Verhältnissen aus möglichst kleinen ganzen Zahlen, ganz besonders im Hinblick auf die anzunehmende relativ hohe trigonale, bzw hexagonale Symmetrie.

#### 4.1.3.2 Die Verbindung Bi<sub>6</sub>Rh<sub>12</sub>O<sub>29</sub>

Die Verbindung konnte erstmals bei 1000°C und einer Temperzeit von 16 Stunden an Luft in einem Goldtiegel mit mehrfachem zwischenzeitlichem Mörsern röntgenographisch rein erhalten werden. Zum Ausgleich des hohen Glühverlustes von Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei dieser Synthesetemperatur wurde hierbei für die Einwaage ein Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 13:7 (65:35 mol%) gewählt. Die Indizierung der Reflexe im Pulverdiffraktogramm der Substanz mit Hilfe der Programme ITO (aktuellste Version von 1988, VISSER, 1969) und TREOR90 (neuere Version von TREOR, WERNER et al., 1985) führte zu einer monoklinen Zelle mit den Gitterparametern a=20,8979(10) Å, b= 12,2450(6) Å, c=9,5223(4) und β=109,569(4)° (Tabelle 4-15). Eine Überprüfung der erhaltenen Indizes auf systematische Auslöschungen

Tabelle 4-15 Strukturparameter für  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ 

$\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$		
Raumgruppe	I 12/m1 (Nr. 12)	
Verfahren	Rietveld	Guinier / Si <sup>a)</sup>
a [Å]	20,8996(1)	20,8979(10)
b [Å]	12,24448(7)	12,2450(6)
c [Å]	9,52357(5)	9,5223(4)
$\beta$ [°]	109,5823(4)	109,569(4)
V [Å <sup>3</sup> ]	2296,189	2295,96(13)
Z	4	
Dichte (calc.) [g/cm <sup>3</sup> ]	8,541	—
M [g/mol]	2952,73	—

a) Es wurden nur Reflexe bis  $60,5^\circ 2\theta$  einbezogen.

Tabelle 4-16 Meßbedingungen, Verfeinerungsparameter und Gütekriterien für  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ 

Meßbedingungen	
Diffraktometer	Siemens D500, Standardeinstellung (vgl. Tab. 2-8)
Detektor	OED
Präparation	Si-Träger, Flachpräparat
Meßbereich	$5^\circ - 140^\circ 2\theta$
Schrittweite	$0,01^\circ 2\theta$
Meßzeit / Schritt	40 s
Strukturlösung und Verfeinerung	
Programm	TOPAS V2.0 (BRUKER AXS, 2000)
Verfeinerte Parameter gsmt.	103
Atomparameter	74
Profilparameter	8
Profilfunktion	Pseudo-Voigt
Untergrundparameter	9
Gütekriterien der Strukturbestimmung	
$R_{\text{Bragg}}$	2,31
$R_{\text{WP}}$	8,217
$R_{\text{exp.}}$	4,426
GoF	1,857

ergab für Reflexe der Typen (h00), (0k0) und (00l) nur dann Reflexe, wenn  $h=2n$ ,  $k=2n$  bzw.  $l=2n$  erfüllt war. Ebenso konnten für die Indizes (h0l), (hk0), (0kl) und (hkl) nur für die Bedingungen  $h+l=2n$ ,  $h+k=2n$ ,  $k+l=2n$  bzw.  $h+k+l=2n$  Reflexe beobachtet werden. Dies führte letztlich zu den möglichen Raumgruppen *I121* (Nr. 5), *I1m1* (Nr. 8) und *I12/m1* (Nr. 12). Der Umstand, daß die drei möglichen Raumgruppen nur 2-, 4- und, im letztgenannten Fall auch 8-zählige Positionen zur Verfügung stellen, ließ, auch in Anbetracht der hohen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Glühverluste, ein  $\text{Rh}_2\text{O}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 2:1 ( $66,66:\overline{33,33}$  mol%) wesentlich wahrscheinlicher erscheinen als das von 13:7 (65:35 mol%) der Einwaage zu Beginn der Synthese. Für das Rhodium mußte, aufgrund des Vergleich mit anderen bekannten oxidischen Rhodiumverbindungen, von einer Wertigkeit zwischen +3 und +4 ausgegangen werden, so daß zu diesem Zeitpunkt keine exakte Angabe über die Zahl der Sauerstoffe pro Formeleinheit gemacht werden konnte und daher nur ein Verhältnis von 2 Bi : 4 Rh : 9-11 O angenommen werden konnte. Eine pyknometrische Dichtebestimmung, die Rückschlüsse auf die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle ermöglicht hätte, scheiterte an der Feinpulvrigkeit der zur Verfügung stehenden Probe. Aufgrund der o. g. Stöchiometrie und durch Vergleiche mit den bekannten Bi-Rh-O-Verbindungen war – unter Einbeziehung eines leichten Sauerstoffüberschusses – eine Summenformel von  $\text{Bi}_3\text{Rh}_6\text{O}_{14}$ , bzw.  $\text{Bi}_{24}\text{Rh}_{48}\text{O}_{112}$  für die gesamte Elementarzelle, sehr wahrscheinlich.

Auf der Grundlage dieser Vorgaben wurde mit Hilfe des Programms TOPAS 2.0 (BRUKER AXS, 2000) ein Strukturversuch anhand der Pulverdaten unternommen. Für alle drei möglichen Raumgruppen wurde am Röntgendiffraktogramm ein Pawley-Fit (PAWLEY, 1981) ohne Strukturvorgabe durchgeführt, wobei die beste Anpassung für die Raumgruppe *I12/m1* erreicht wurde, die dann der Strukturbestimmung zugrundegelegt wurde. Die Strukturbestimmung ergab eine asymmetrische Einheit mit 31 unterschiedlichen Atomlagen: 4 Bi-, 9 Rh- und 18 O; 16 Atome (2 Bi, 3 Rh, 11 O) auf allgemeinen 8-zähligen Lagen sowie 15 (2 Bi, 6 Rh, 7 O) auf 4-zähligen speziellen Lagen, mit insgesamt 188 Atomen in der Elementarzelle (Tabelle 4-16, Tabelle 4-17). Für alle gefundenen Atomlagen wurde zur Prüfung eine Verfeinerung der Besetzungsfaktoren durchgeführt, die jedoch beim letzten Durchlauf auf 1 fixiert wurden. Eine Verfeinerung der isotropen Temperaturfaktoren für einzelne Atomlagen erwies sich nur bei den vier Bi-Positionen als möglich, wohingegen die der Rh- und O-lagen jeweils zusammengefaßt werden mußten (Tabelle 4-17). Die Verfeinerung (Abbildung 4-33) resultierte in sehr guten Gütekriterien (Tabelle 4-16) sowie sinnvollen Bindungslängen (Tabelle 4-18) und Koordinationspolyedern (auf eine Aufführung aller Bindungswinkel wurde hier verzichtet). Strukturversuche mit den anderen beiden möglichen Raumgruppen ergaben keine vergleichbar guten Ergebnisse.

Die Struktur (Abbildung 4-34, Abbildung 4-35) besteht aus sich schneidenden Lagen kantenverknüpfter  $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder parallel (100) und (10 $\bar{1}$ ), wobei der Abstand zwischen parallelen Oktaederlagen jeweils etwa das Dreifache der Dicke einer Oktaederlage beträgt. So beträgt die Dicke der Oktaederlage parallel (10 $\bar{1}$ ), die Rhodiumpositionen Rh(2), Rh(3), Rh(4), Rh(6) und Rh(7) umschließend, etwa 2,36 Å ( $=d_{10\bar{1}}/4$ ) mit einem Abstand zur nächsten Lage von  $\approx 7,09$  Å. Die analogen Werte für die Oktaederschichten parallel (100) (Rhodiumpositionen Rh(1), Rh(5), Rh(8) und Rh(9)) lauten  $\approx 2,46$  Å ( $=d_{100}/8$ ) und  $\approx 7,38$  Å. Entlang der Schnittlinien in [010]-Richtung sind die Lagen unterbrochen und die hier nur eckenverknüpften  $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder umschließen einen leeren „Kanal“ unbesetzter oktaedrisch koordinierter Lücken, die in ihrer Größe den sie umgebenden Rhodiumkoordinierten

Tabelle 4-17 Atomlagen von Bi<sub>6</sub>Rh<sub>12</sub>O<sub>29</sub>

Bi <sub>6</sub> Rh <sub>12</sub> O <sub>29</sub>						
Atom	Wyck. -Pos.	x	y	z	Occ.	B <sub>iso</sub> [Å <sup>3</sup> ]
Bi(1)	8j	0,5869(1)	0,8332(2)	0,7339(2)	1,0 (fix)	2,44(8)
Bi(2)	8j	0,9337(1)	0,8376(2)	0,0921(2)	1,0 (fix)	2,56(8)
Bi(3)	4i	0,8940(1)	0	0,7093	1,0 (fix)	2,52(9)
Bi(4)	4i	0,5729(1)	0	0,4001(1)	1,0 (fix)	2,36(9)
Rh(1)	8j	0,2664(2)	0,1258(3)	0,5413(3)	1,0 (fix)	1,77(7)
Rh(2)	4i	0,3649(5)	0	0,8766(10)	1,0 (fix)	1,77(7)
Rh(3)	4h	0,5	0,3788(8)	0	1,0 (fix)	1,77(7)
Rh(4)	8j	0,3673(2)	0,7489(3)	0,8722(3)	1,0 (fix)	1,77(7)
Rh(5)	8j	0,2372(2)	0,8751(3)	0,9661(3)	1,0 (fix)	1,77(7)
Rh(6)	4h	0,5	0,8739(4)	0	1,0 (fix)	1,77(7)
Rh(7)	4i	0,1340(3)	0	0,6399(5)	1,0 (fix)	1,77(7)
Rh(8)	4f	0,75	0,25	0,75	1,0 (fix)	1,77(7)
Rh(9)	4i	0,2539(5)	0	0,2564(10)	1,0 (fix)	1,77(7)
O(1)	4i	0,1896(16)	0	0,0337(40)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(2)	4i	0,4243(36)	0	0,3148(73)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(3)	4i	0,0322(17)	0	0,6686(36)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(4)	4i	0,2793(34)	0	0,9182(74)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(5)	4i	0,2169(17)	0	0,5894(41)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(6)	8j	0,0370(12)	0,2451(18)	0,6314(26)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(7)	8j	0,2255(12)	0,7323(17)	0,5897(28)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(8)	8j	0,6954(10)	0,8764(19)	0,7951(22)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(9)	8j	0,0540(10)	0,1323(19)	0,1501(22)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(10)	8j	0,4144(11)	0,8750(19)	0,0228(23)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(11)	8j	0,2911(11)	0,6279(19)	0,1720(22)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(12)	8j	0,1581(11)	0,8781(17)	0,7758(23)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(13)	8j	0,3397(10)	0,8686(18)	0,7352(22)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(14)	8j	0,9066(11)	0,8748(18)	0,5091(24)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(15)	8j	0,6912(11)	0,7466(18)	0,5156(25)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(16)	8j	0,0605(10)	0,6768(22)	0,9476(22)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(17)	4i	0,5383(18)	0	0,1430(38)	1,0 (fix)	1,82(12)
O(18)	4i	0,3016(34)	0	0,4646(72)	1,0 (fix)	1,82(12)

Tabelle 4-18 Bindungslängen für Bi<sub>6</sub>Rh<sub>12</sub>O<sub>29</sub>

Bi(1) <sup>VI</sup> – O(2) [Å]	2,09(2)	Bi(2) <sup>VIII</sup> – O(1) [Å]	3,16(7)
– O(8) [Å]	2,21(5)	– O(3) [Å]	2,93(3)
– O(9) [Å]	2,61(3)	– O(6) [Å]	2,69(3)
– O(10) [Å]	2,38(3)	– O(9) [Å]	2,41(5)
– O(16) [Å]	2,60(2)	– O(9)' [Å]	2,43(2)
– O(16)' [Å]	2,99(5)	– O(12) [Å]	2,67(4)
Bi(1) <sup>IX</sup> – O(6) [Å]	3,43(4)	– O(15) [Å]	2,67(6)
– O(11) [Å]	3,48(4)	– O(16) [Å]	2,02(3)
– O(14) [Å]	3,50(2)	Bi(2) <sup>VIII</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,62
Bi(1) <sup>VI(IX)</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,48 (2,81)	Bi <sup>VIII</sup> – O <sub>theoret.</sub> <sup>a)</sup> [Å]	2,57
Bi <sup>VI(VIII)</sup> – O <sub>theoret.</sub> <sup>a)</sup> [Å]	2,43 (2,57)		
Bi(3) <sup>VIII</sup> – O(3) [Å]	3,04(7)	Bi(4) <sup>VIII</sup> – O(2) [Å]	2,70(6)
– O(5) [Å]	3,01(8)	– O(2)' [Å]	2,93(17)
– O(9) [Å] (2×)	2,15(3)	– O(13) [Å] (2×)	3,03(3)
– O(11) [Å] (2×)	2,59(3)	– O(16) [Å] (2×)	2,25(3)
– O(14) [Å] (2×)	2,53(2)	– O(17) [Å]	2,31(5)
Bi(3) <sup>IX</sup> – O(1) [Å]	3,45(4)	– O(18) [Å]	2,51(17)
Bi(3) <sup>VIII(IX)</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,57 (2,67)	Bi(4) <sup>VIII</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,62
Bi <sup>VIII</sup> – O <sub>theoret.</sub> <sup>a)</sup> [Å]	2,57	Bi <sup>VIII</sup> – O <sub>theoret.</sub> <sup>a)</sup> [Å]	2,57
Rh(1) <sup>VI</sup> – O(5) [Å]	1,99(4)	Rh(2) <sup>VI</sup> – O(4) [Å]	1,96(15)
– O(7) [Å]	2,06(3)	– O(10) [Å] (2×)	2,10(5)
– O(11) [Å]	1,98(4)	– O(13) [Å] (2×)	2,05(3)
– O(13) [Å]	1,97(5)	– O(17) [Å]	2,09(8)
– O(15) [Å]	1,96(3)	Rh(2) <sup>VI</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,06
– O(18) [Å]	1,95(6)	Rh <sup>VI</sup> – O <sub>theoret.</sub> <sup>a)</sup> [Å]	2,065
Rh(1) <sup>VI</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	1,99		
Rh <sup>VI</sup> – O <sub>theoret.</sub> <sup>a)</sup> [Å]	2,065		
Rh(3) <sup>VI</sup> – O(3) [Å] (2×)	2,12(4)	Rh(4) <sup>VI</sup> – O(6) [Å]	2,01(6)
– O(6) [Å] (2×)	1,95(3)	– O(7) [Å]	2,10(6)
– O(14) [Å] (2×)	1,98(5)	– O(10) [Å]	2,11(5)
Rh(3) <sup>VI</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,02	– O(12) [Å]	2,05(3)
Rh <sup>VI</sup> – O <sub>theoret.</sub> <sup>a)</sup> [Å]	2,065	– O(13) [Å]	1,92(3)
		– O(14) [Å]	1,99(3)
		Rh(4) <sup>VI</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,03
		Rh <sup>VI</sup> – O <sub>theoret.</sub> <sup>a)</sup> [Å]	2,065

Fortsetzung auf der nächsten Seite

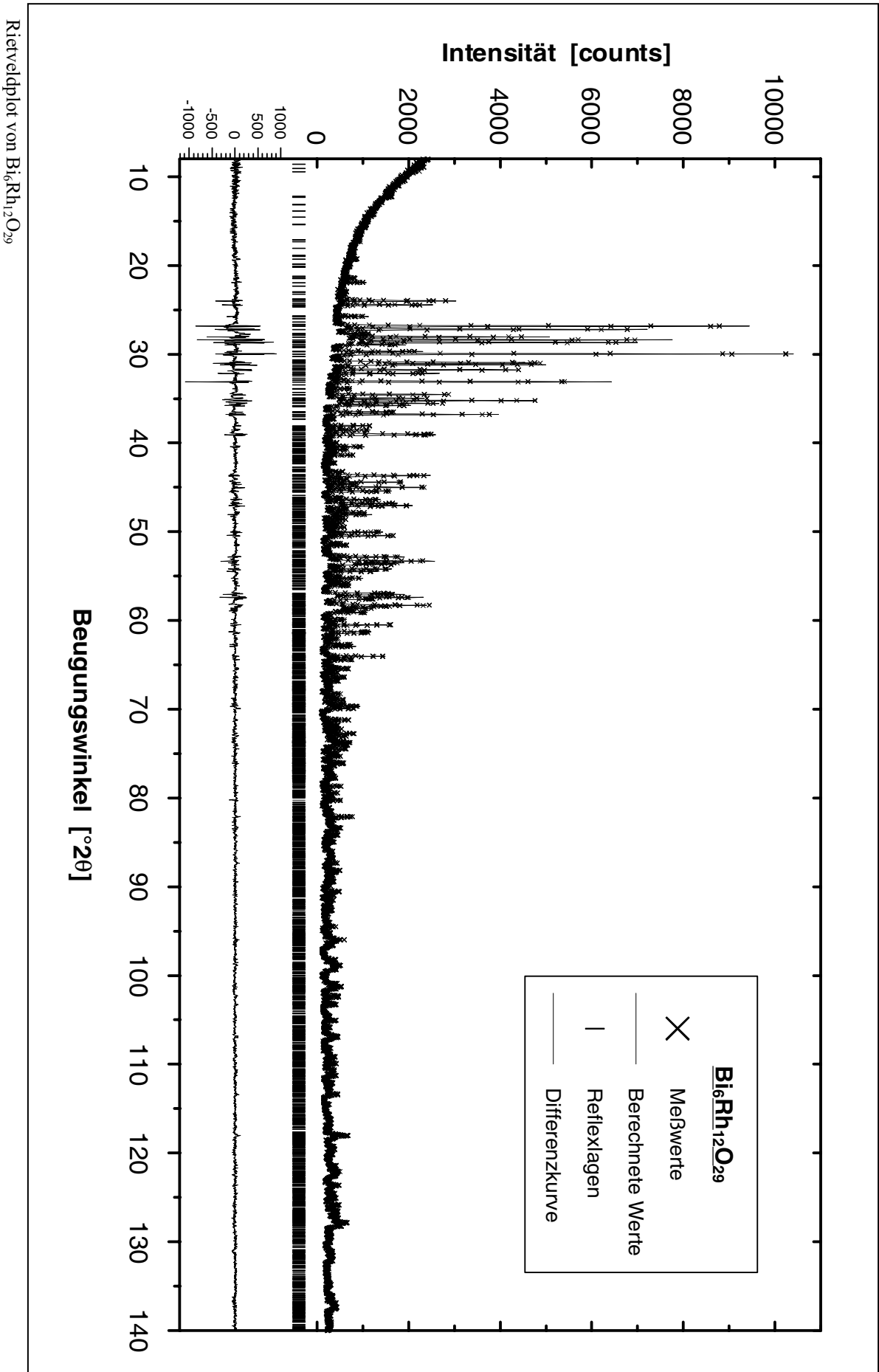


Fortsetzung von Tabelle 4-18				
Rh(5) <sup>VI</sup> – O(1)	[Å]	2,04(4)	Rh(6) <sup>VI</sup> – O(6)	[Å] (2×) 2,00(3)
– O(4)	[Å]	1,90(7)	– O(10)	[Å] (2×) 1,87(7)
– O(7)	[Å]	1,70(3)	– O(17)	[Å] (2×) 2,04(4)
– O(8)	[Å]	2,24(4)	Rh(6) <sup>VI</sup> – O <sub>av.</sub>	[Å] 1,97
– O(12)	[Å]	2,00(6)	<i>Rh<sup>VI</sup> – O<sub>theoret.</sub><sup>a)</sup></i>	[Å] 2,065
– O(15)	[Å]	1,92(3)		
Rh(5) <sup>VI</sup> – O <sub>av.</sub>	[Å]	1,97		
<i>Rh<sup>VI</sup> – O<sub>theoret.</sub><sup>a)</sup></i>	[Å]	2,065		
Rh(7) <sup>VI</sup> – O(3)	[Å]	2,23(7)	Rh(8) <sup>VI</sup> – O(8)	[Å] (2×) 2,05(3)
– O(5)	[Å]	1,95(8)	– O(11)	[Å] (2×) 1,99(3)
– O(12)	[Å] (2×)	1,93(3)	– O(15)	[Å] (2×) 2,16(4)
– O(14)	[Å] (2×)	2,07(3)	Rh(8) <sup>VI</sup> – O <sub>av.</sub>	[Å] 2,07
Rh(7) <sup>VI</sup> – O <sub>av.</sub>	[Å]	2,03	<i>Rh<sup>VI</sup> – O<sub>theoret.</sub><sup>a)</sup></i>	[Å] 2,065
<i>Rh<sup>VI</sup> – O<sub>theoret.</sub><sup>a)</sup></i>	[Å]	2,065		
Rh(9) <sup>VI</sup> – O(1)	[Å]	2,10(7)		
– O(8)	[Å] (2×)	2,00(3)		
– O(11)	[Å] (2×)	2,06(3)		
– O(18)	[Å]	1,90(11)		
Rh(9) <sup>VI</sup> – O <sub>av.</sub>	[Å]	2,02		
<i>Rh<sup>VI</sup> – O<sub>theoret.</sub><sup>a)</sup></i>	[Å]	2,065		

a) Nach SHANNON, 1976

nationspolyedern entsprechen und Sauerstoff-, „Kation“-Bindungslängen (halber Abstand sich gegenüberliegender Sauerstoffe) zwischen 1,972 Å und 2,204 Å mit einem Durchschnitt von 2,067 Å aufweisen. Alle [RhO<sub>6</sub>]-Oktaeder sind unterschiedlich stark verzerrt. Die Rh-O-Bindungslängen variieren zwischen 1,702 Å und 2,238 Å (beide Extremwerte im [Rh(5)O<sub>6</sub>]-Koordinationspolyeder) mit einem Durchschnittswert über alle Bindungen von 2,010 Å, was zwischen die beiden theoretischen Werte von 2,065 Å für Rh<sup>3+</sup> bzw. 2,000 Å für Rh<sup>4+</sup> in oktaedrischer Koordination mit Sauerstoffen (SHANNON, 1976) fällt. Bei Vollbesetzung aller gefundenen Atomlagen ergibt sich für Rhodium eine formale Wertigkeit von +3,33, für die man aus den o.g. theoretischen Werten eine Bindungslänge von 2,043 Å erhält. Die Bindungswinkel zwischen benachbarten Sauerstoff-Liganden in den [RhO<sub>6</sub>]-Oktaedern (in Tabelle 4-18 nicht explizit aufgeführt) liegen im Bereich 69,45°–80,09° (76,96° im Durchschnitt) bzw. 97,87°–108,36° (101,87° im Durchschnitt). Für einander gegenüberliegende Sauerstoffe variieren die Winkel zwischen 165,30° und 180,00° bei einem Durchschnitt von 170,82°.

Die Bismuth-Kationen nehmen Plätze mit ausnahmslos unregelmäßiger Sauerstoff-Koordination in den von den Rhodium-Oktaederlagen parallel (100) und (10 $\bar{1}$ ) eingeschlossenen Zwischenräumen entlang [010] ein. Bei Vorgabe einer maximalen Bindungslänge von 3,2 Å wurden 6- bis 8-fache Koordinationen mit Sauerstoff gefunden. Die Bindungslängen variieren hierbei in einem Bereich von 2,017 Å – 3,155 Å mit einem Durchschnittswert über alle Bi-O-Bindungen von 2,566 Å. Die Bi-O-Koordinationspolyeder sind in

Abbildung 4-33 Rietveldplot von  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$

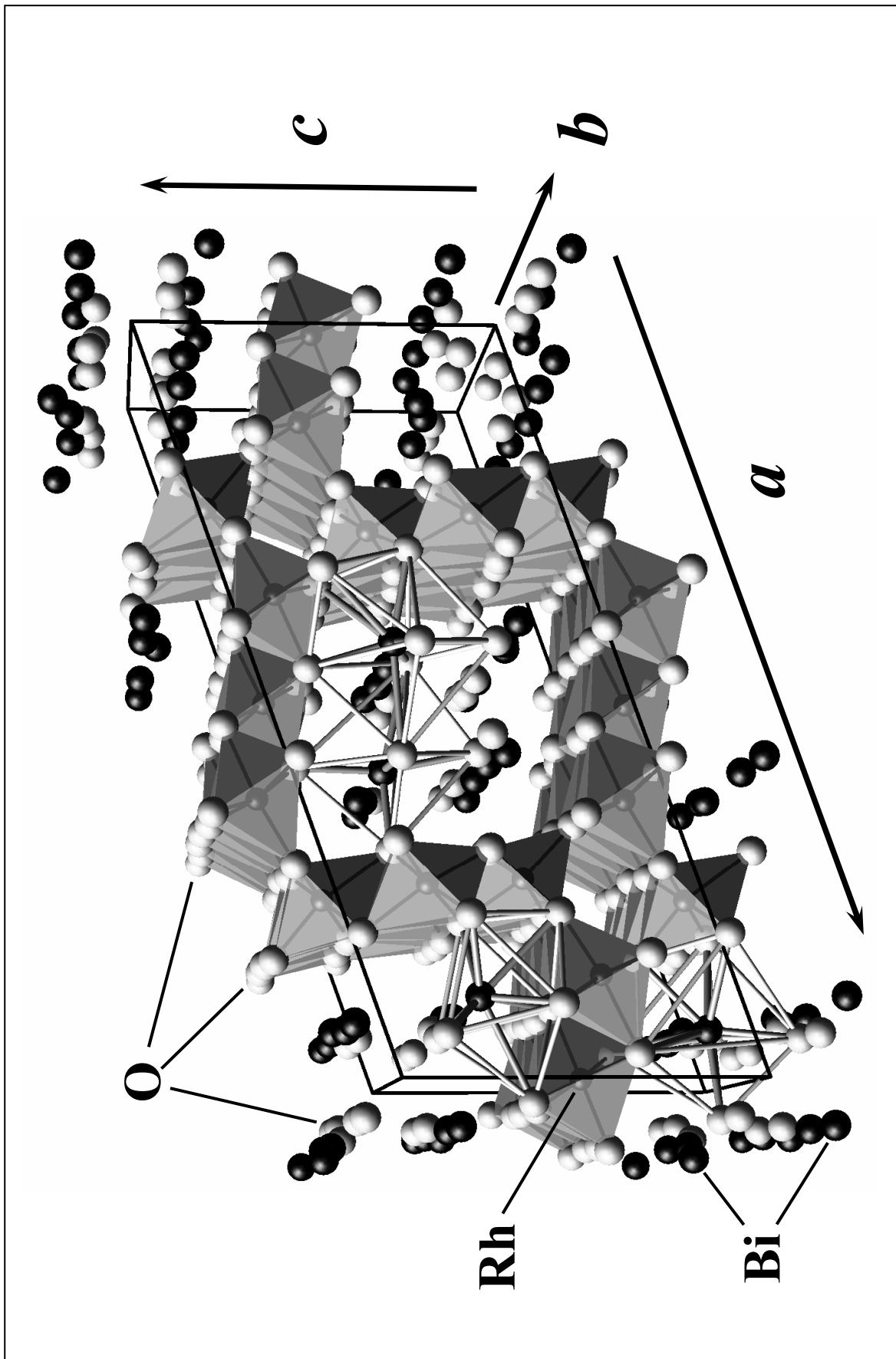


Abbildung 4-34 Struktur von  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ . Perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Zur besseren Übersichtlichkeit ist jeweils nur eines der vier unterschiedlichen Bi-O-Koordinationspolyeder komplett dargestellt

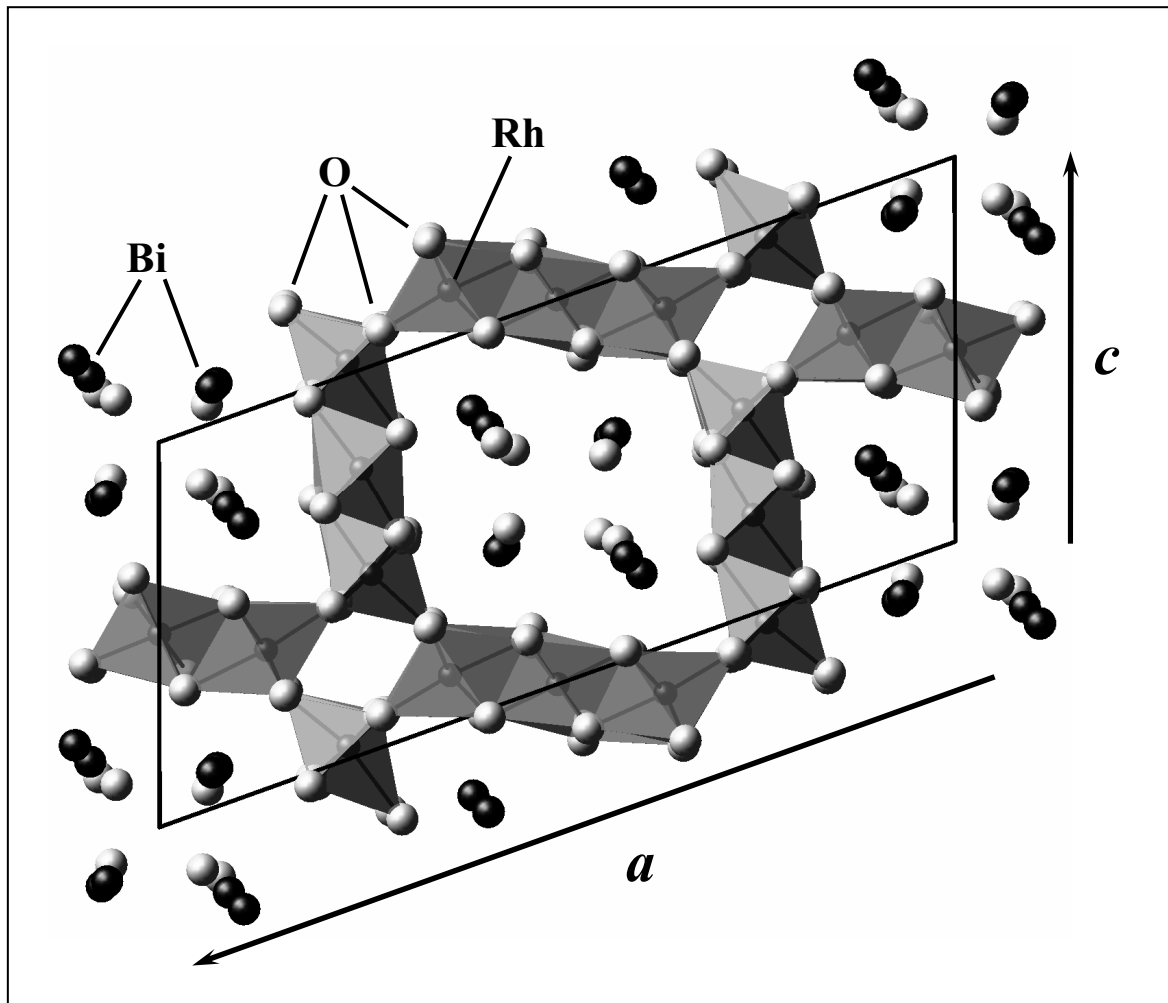


Abbildung 4-35 Struktur von  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ . Projektion der Elementarzelle entlang [010].

Abbildung 4-36 dargestellt. Für die Bi(1)-Position wurde – unter Vorgabe einer maximalen Bindungslänge von  $3,2 \text{ \AA}$  – eine 6-fache, stark verzerrte oktaedrische Koordination gefunden (Abbildung 4-36). Die durchschnittliche Bindungslänge von  $2,479 \text{ \AA}$  befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von  $2,43 \text{ \AA}$ , gemäß SHANNON (1976) für  $\text{Bi}^{3+}$  in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung. Drei weitere Sauerstoffe finden sich in einer Entfernung von  $3,427\text{-}3,504 \text{ \AA}$ . Angesichts dessen, daß, die durchschnittliche Bindungslänge von  $2,809 \text{ \AA}$  für diese 9-fache Sauerstoff-Koordination erheblich über dem höchsten theoretischen Wert von  $2,57 \text{ \AA}$  für  $\text{Bi}^{3+}$  (SHANNON, 1976) liegt, sich zwischen den Bindungslängen der oktaedrischen und der äußeren drei Sauerstoffliganden eine Lücke von  $\approx 0,5 \text{ \AA}$  auftut und das nächste benachbarte Kation, ein Rh(8), nur  $3,511 \text{ \AA}$  entfernt liegt, ist hier eine 9-fache Koordination des Bi mit Sauerstoffen doch eher als unwahrscheinlich zu betrachten und es muß hier, trotz der Größe des  $\text{Bi}^{3+}$ -Kations von einer, wenn auch verzerrten, oktaedrischen Koordination ausgegangen werden. Für Bi(2) wurde eine unregelmäßige Umgebung aus 8 Sauerstoffen gefunden (Abbildung 4-36), deren durchschnittliche Bindungslänge von  $2,62 \text{ \AA}$  nur geringfügig über dem von SHANNON (1976) angegebenen Wert von  $2,57 \text{ \AA}$  für  $\text{Bi}^{3+, \text{VIII}}$  liegt. Die Anordnung der Sauerstoffe läßt keinerlei Symmetrie erkennen und zeigt auf einer Seite des zentralen Bi(2)-Kations eine große Lücke, die als eine Folge des stereochemisch aktiven einsamen  $6s$ -Elektronenpaares von  $\text{Bi}^{3+}$  gedeutet werden könnte. Im Vergleich zu den Umgebungen von Bi(1), Bi(2) und

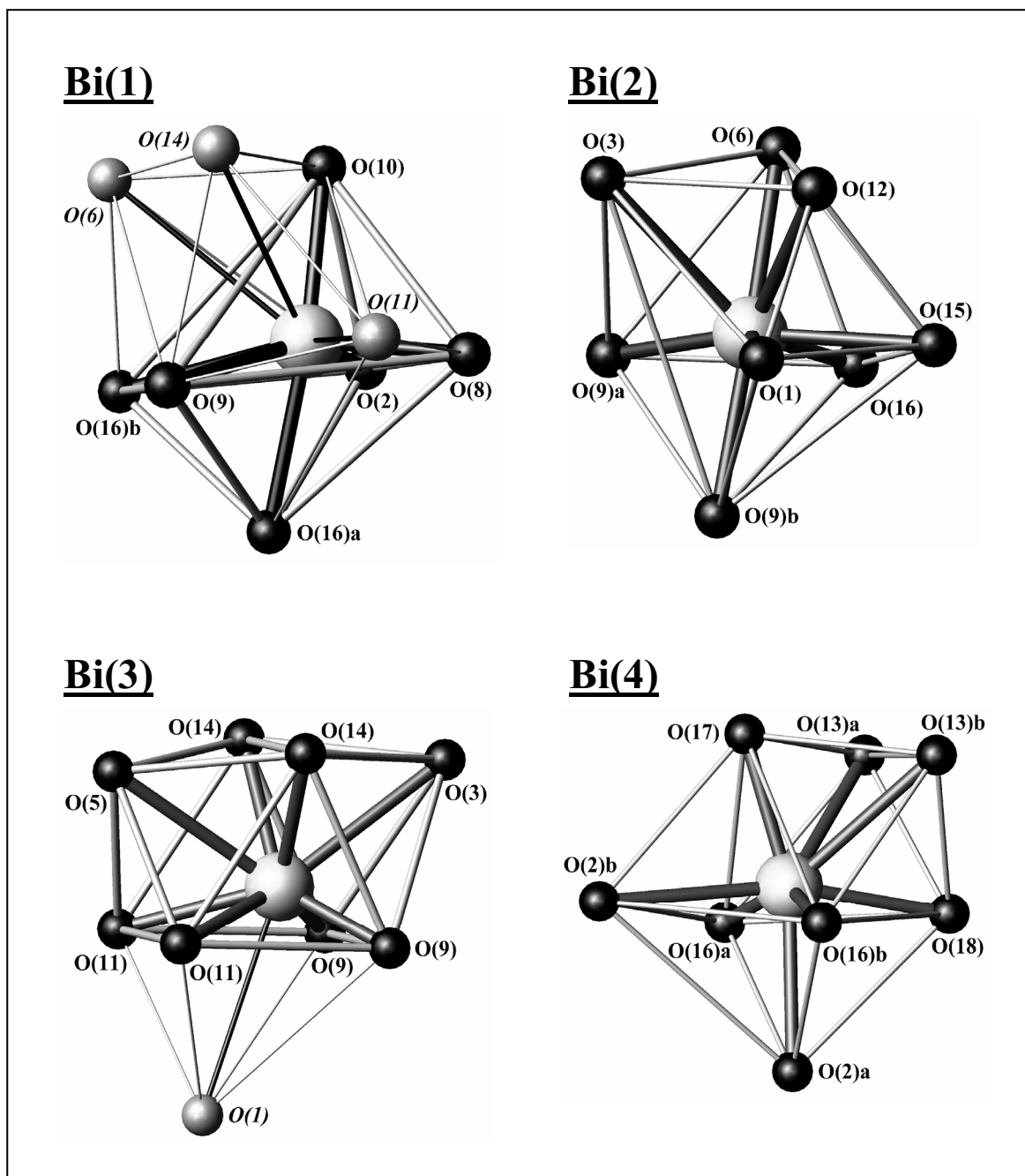


Abbildung 4-36 Bi-O-Koordinationspolyeder in  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ . Sauerstoff-Anionen mit einem Bi-O-Abstand  $> 3,2 \text{ \AA}$  sind heller dargestellt und kursiv beschriftet. Die Ausrichtung der einzelnen Polyederabbildungen zu den Kristallachsen ist unterschiedlich und orientiert sich ausschließlich an einer bestmöglichen Übersichtlichkeit der Darstellung.

Bi(4) ist das Koordinationspolyeder aus 8 Sauerstoffen um Bi(3) herum relativ symmetrisch (Abbildung 4-36). Es kann als verzerrtes tetragonales Antiprisma beschrieben werden, in dem das zentrale Bi(3)-Kation stark zu einer der „Grundflächen“ hin verschoben ist, was ebenfalls als eine Auswirkung des einsamen 6s-Elektronenpaares angesehen werden kann. Die durchschnittliche Bindungslänge dieser acht Sauerstoffe zu Bi(3) beträgt  $2,57 \text{ \AA}$  und stimmt damit exakt mit dem von SHANNON (1976) für eine achtfache Sauerstoffkoordination bei  $\text{Bi}^{3+}$  angegebenen Wert überein. Ein weiteres, neuntes Sauerstoff-Anion findet sich in  $3,45 \text{ \AA}$  Entfernung zum zentralen Bi(3) gegenüber derjenigen „Grundfläche“ des verzerrten tetragonalen Antiprismas, zu der hin das zentrale Bi-Kation ver-

schoben ist. Die nächsten benachbarten Kationen, ein Rh(7) und ein Rh(9), sind 3,177 Å bzw. 3,217 Å von Bi(3) entfernt. Bi(4) verfügt über die regelmäßigtste Koordinationspolyeder, bestehend aus 8 Sauerstoffen, aller vier Bi-Positionen. Eine Lücke, verursacht durch das einsame Elektronenpaar des  $\text{Bi}^{3+}$ , wie bei Bi(2) und Bi(3), ist nicht sichtbar. Auch bei Bi(4) kann das Koordinationspolyeder, vergleichbar zu Bi(3), als ein verzerrtes tetragonales Antiprisma beschrieben werden, bei dem O(2)a, O(13)a, O(16)a, O(18) bzw. O(2)b, O(13)b, O(16)b, O(17) die Grundflächen bilden.

Insgesamt betrachtet kann die Struktur auch als eine verzerrte hexagonal dichteste Kugelpackung, aufgebaut aus den Sauerstoff-Anionen und den großen Bismuth-Kationen in Schichten parallel  $(10\bar{1})$ , beschrieben werden (Abbildung 4-37a). Innerhalb der Schichtung bilden jeweils 4 Sauerstoff- bzw. Sauerstoff-Bismuth-Lagen in  $aba'b'$ -Abfolge eine Einheit, die gegenüber den darüber- und darunterliegenden  $aba'b'$ -Einheiten leicht ( $\approx 1,205$  Å) in  $[101]$ -Richtung verschoben ist (Abbildung 4-37a). Ein solches  $aba'b'$ -Schicht„paket“ besteht aus einer gemischten Lage aus Sauerstoffen und Bismuth-Kationen ( $\gg a \ll$ ), gefolgt von 2 reinen, relativ ungestörten Sauerstoffschichten ( $\gg b+a' \ll$ ) und endet mit einer wieder gemischten Lage aus Sauerstoffen und Bismuth-Kationen ( $\gg b' \ll$ ). Die Bismuth-Kationen nehmen hierbei sowohl reguläre („Sauerstoff“-) Positionen (Bi(1), Bi(2)) innerhalb der hcp ein, als auch Zwischengitterplätze (Bi(3), Bi(4)), wobei sie infolge ihrer Größe jeweils benachbarte Sauerstoff-Anionen aus ihrer regulären Position verschieben (Abbildung 4-37b). Die Rhodiumkationen, die die Oktaederlagen parallel  $(10\bar{1})$  bilden liegen bei dieser Betrachtungsweise zwischen den Sauerstofflagen  $\gg a \ll$  und  $\gg b' \ll$ , die in den Oktaederlagen parallel  $(100)$  in freien Oktaederlücken bei  $x \approx 0,25$  bzw.  $0,75$ .

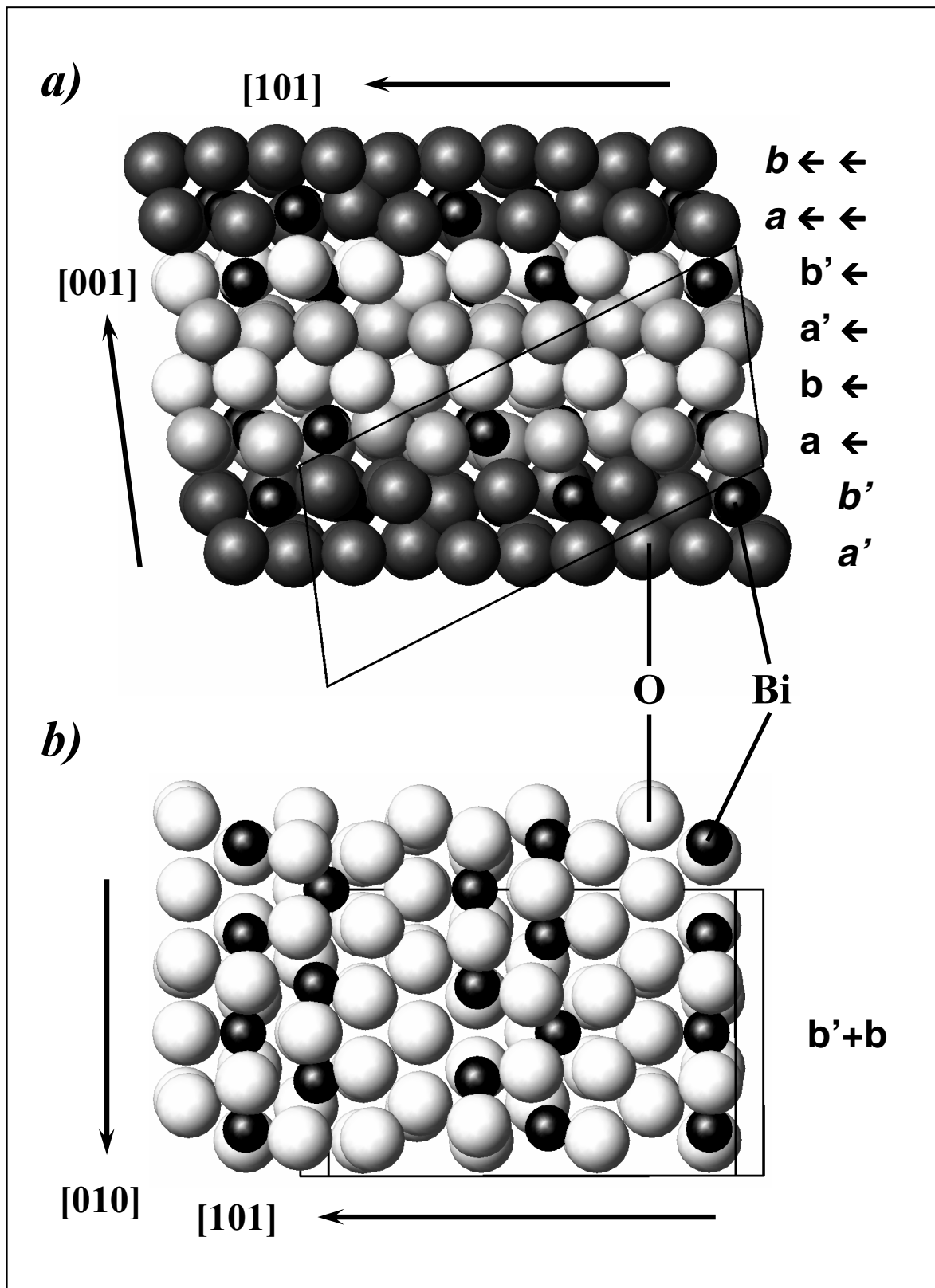


Abbildung 4-37 Annähernd hexagonal dichteste Packung von Sauerstoffen und Bismuth parallel (10-1). Zur besseren Orientierung wurde die Elementarzelle eingezeichnet.  
 a) Projektion entlang der b-Achse. Dargestellt ist die Verschiebung eines „Schichtpakets“, bestehend aus einer Abfolge von vier alternierenden Sauerstofflagen (aba'b'), gegenüber den darunter- und darüberliegenden „Schichtpaketen“.  
 b) Projektion senkrecht zu (10-1). Vergleichende Darstellung der aus der hcp isolierten beiden „analogen“ Schichten b' (oben) und b (darunter), die – ausgehend von der obigen Darstellung entlang [010] – um 90° in Richtung auf den Betrachter zu verkippt wurde.

## 4.2 Strukturfamilien

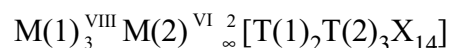
Der Schwerpunkt der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen liegt auf dem Versuch der Synthese neuer Rhodate durch Substitution in bekannten Strukturtypen. Hierfür wurden vor allem Strukturtypen mit oktaedrisch koordinierten Positionen in geeigneter Größe ausgewählt, die durch zahlreiche bekannte Vertreter hohe Flexibilität und Stabilität beweisen. Besondere Aufmerksamkeit galt hierbei Verbindungen mit  $\text{Cr}^{3+}$ , das in seiner Wertigkeit und seiner ausschließlich oktaedrischen Koordination dem  $\text{Rh}^{3+}$  gleicht und in der Größe ( $r_{\text{Rh}(3+)}=0,665\text{Å}$ ;  $r_{\text{Cr}(3+)}=0,615\text{Å}$ ) und chemischem Verhalten ähnelt. Auch Strukturtypen, für die bereits Rh-Vertreter vorlagen wurden in die Untersuchungen mit einbezogen. Von Anfang an wurden bei den Versuchsreihen zu Vergleichszwecken auch bekannte sowie möglich erscheinende  $\text{Cr}^{3+}$ -Verbindungen mitberücksichtigt.

### 4.2.1 „Langasite“

Einen besonderen Schwerpunkt bei der Suche nach neuen Rhodaten durch Substitution in bekannten Strukturtypen stellten Syntheseveruche zu Verbindungen des Formeltyps  $\text{M}_{5-p}\text{T}_{4+p}\text{O}_{14}$  ( $p=0$  oder  $1$ ) dar, die in drei verwandten Strukturtypen, zwei monoklinen und einem trigonalen, kristallisieren (EYSEL et al., 1992).

Der trigonale Strukturtyp, dessen Vertreter die überwiegende Mehrheit aller bekannten Verbindungen dieser Strukturfamilie ausmachen, wird in der Literatur vorwiegend als „Langasit“-Struktur (nicht zu verwechseln mit „Langisit“,  $(\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2})\text{As}$ ), aber auch „Calciumgallogermanat“- oder kurz als „CGG“-Struktur benannt. Die Bezeichnung „Langasit“ leitet sich vom Chemismus der intensiv auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersuchten Verbindung „ $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ “ ab. Ein natürliches Mineral dieses Namens existiert nicht. Die letzteren beiden Bezeichnungen beziehen sich auf  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ , die erste bekannte Verbindung dieses Strukturtyps (BELOKONEVA et al., 1980, 1981). Der einzige in der Natur gefundene Vertreter, für den bislang eine Strukturbestimmung vorliegt, ist das Mineral Dugganite ( $\text{Pb}_3\text{Te}^{6+}\text{Zn}_3\text{As}_2\text{O}_{14}$ , LAM et al., 1998). Zwei weitere Minerale, Cheremnykhite ( $\text{Pb}_3\text{Te}^{6+}\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_{14}$ ) und Kuksite ( $\text{Pb}_3\text{Te}^{6+}\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ), beide beschrieben von KIM et al. (1990), sind mit großer Wahrscheinlichkeit isotyp zur Langasit-Struktur.

Die Langasite kristallisieren in der Raumgruppe P321 und bestehen aus Schichten eckenverknüpfter Tetraeder  ${}^2_\infty[\text{T}_5\text{O}_{14}]$  parallel (001), die durch Schichten aus oktaedrisch und unregelmäßig achtfach koordinierten Kationen in c-Richtung miteinander verbunden sind. Ihre allgemeine Strukturformel gemäß der Silikat-Nomenklatur von LIEBAU (1985) lautet:





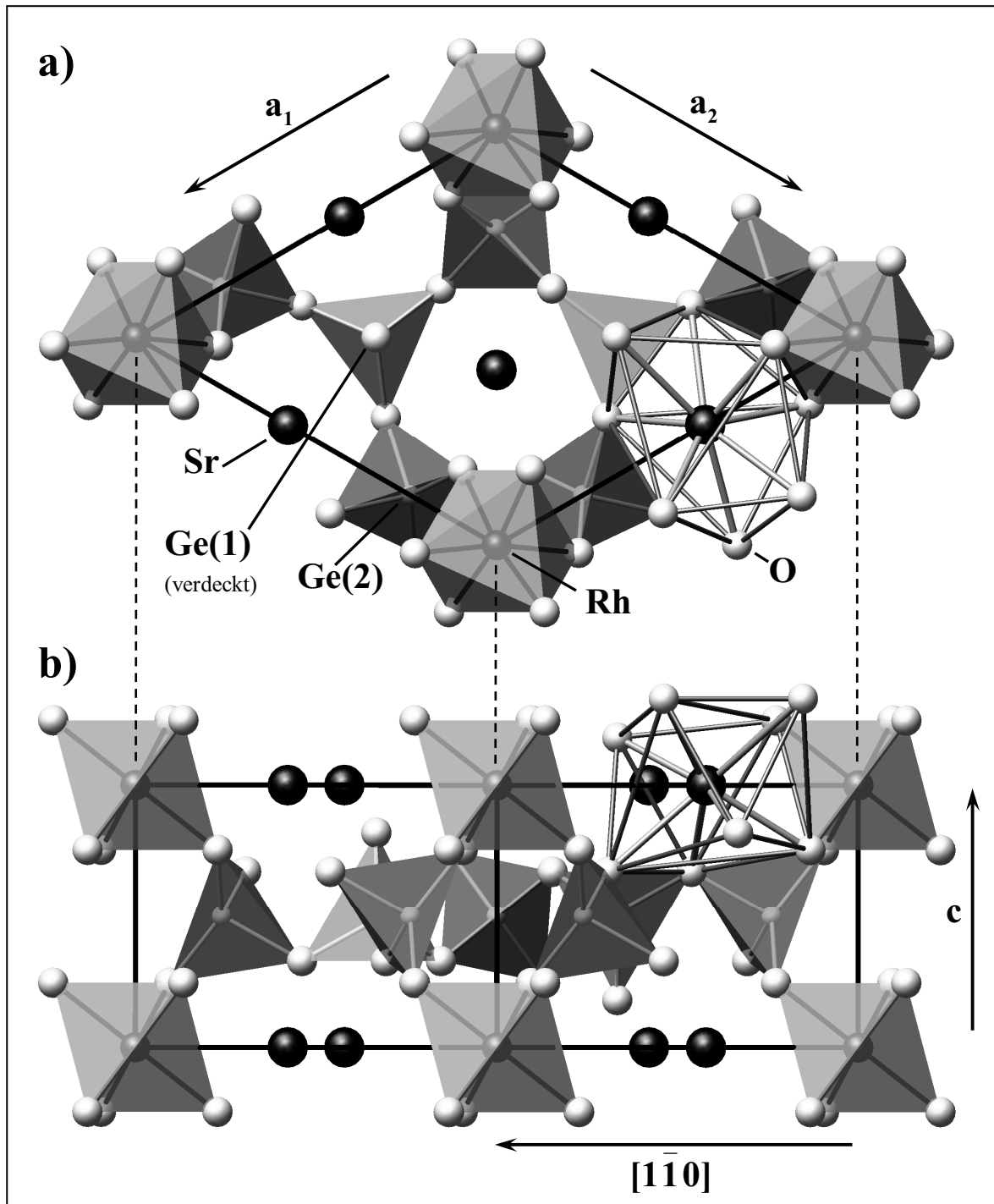
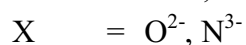
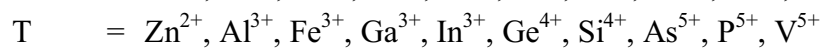
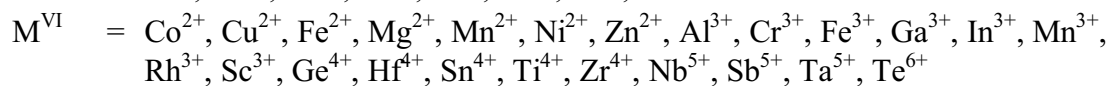
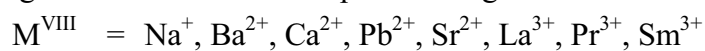


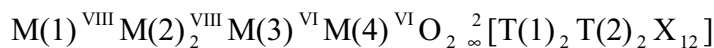
Abbildung 4-38 „Langsit“-Struktur am Beispiel von  $\text{Sr}_3\text{RhGaGe}_4\text{O}_{14}$ . a) Projektion entlang c, b) Projektion entlang  $[\bar{1}10]$ . Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur ein Sr-O-Polyeder komplett dargestellt.

Die Verbindungen des Strukturtyps weisen eine ungewöhnlich hohe kristallchemische Variationsbreite auf. Für die bislang bekannten Vertreter wurden folgende mögliche Besetzung der einzelnen Kationenpositionen gefunden:



Eine uneingeschränkte Kombination aller oben angeführten Ionen auf den in der Struktur vorhandenen Positionen ist jedoch nicht möglich. Der entscheidende Faktor für die Substitutionsmöglichkeiten scheint in der von den jeweils vorhandenen T-Kationen abhängigen Metrik der Tetraederschichten zu liegen, die wiederum ursächlich die Größe der  $M^{\text{VIII}}$ - und  $M^{\text{VI}}$ -Lücken und damit der möglichen Kationen bestimmt. Sowohl  $M^{\text{VIII}}$ - als auch  $M^{\text{VI}}$ -Kationen müssen also zu demselben Abstand zwischen den Tetraederschichten und zur Lückengröße kompatibel sein. So findet man für Verbindungen mit einem hohen Anteil kleiner  $\text{Si}^{\text{IV}}$ -Kationen in den Tetraederschichten vor allem kleinere Zwischenschichtkationen, wie  $\text{Na}^{\text{VIII}}$ ,  $\text{Ca}^{\text{VIII}}$  und  $\text{Ge}^{\text{VI}}$ . Größere  $\text{Ga}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ -Tetraederschichten hingegen bevorzugen entsprechend größere Kationen in den Zwischenschichtlücken, wie  $\text{Sr}^{\text{VIII}}$ ,  $\text{Ba}^{\text{VIII}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{VIII}}$ ,  $\text{La}^{\text{VIII}}$ , bzw.  $\text{Co}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ,  $\text{In}^{\text{VI}}$ , etc.. Die unterschiedliche Größe der in die Zwischenschichtlücken eingebauten achtfach koordinierten Kationen schlägt sich hierbei signifikant in der Größe der a-Gitterkonstante nieder, hat aber nur wenig Einfluß auf die c-Gitterkonstante. Die große Mehrheit der bekannten Vertreter dieses Strukturtyps (MILL' et al., 1982, 1983; EYSEL et al., 1992) sind Gallate und Germanate, Silikate bilden die Ausnahme.  $\text{Al}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  und  $\text{Zn}^{\text{IV}}$  konnten bislang nur in Mengen bis maximal 60% in die Tetraederschichten eingebaut werden,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{P}^{\text{IV}}$  und  $\text{As}^{\text{IV}}$  überhaupt nicht (MILL' et al., 1982, 1983, 1998b). Diesbezüglich stellen also die oben angeführten in Natur gefundenen Minerale Dugganite, Cheremnikhit und Kuksit eine große Ausnahme dar. Eine Sonderstellung unter den ansonsten rein oxidischen Langasiten nehmen auch einige wenige Verbindungen ein, bei den bis zu zwei der 14 Sauerstoffe pro Formeleinheit durch Stickstoff ersetzt sind (z.B. bei  $\text{Ln}_3\text{Al}_{3,5}\text{Si}_{2,5}\text{O}_{12,5}\text{N}_{1,5}$  mit  $\text{Ln}=\text{Nd}$  oder  $\text{La}$ ). Diese Verbindungen wurden als untergeordnete Nebenphasen in SIALON-Keramiken gefunden (KÄLL et al., 1991a, 1991b).

Von der monoklinen Variante sind bislang nur sieben synthetische Vertreter bekannt, sechs Germanate (EYSEL et al., 1992) und ein unter Hochdruck dargestelltes Silikat (MOORE et al., 1979). In ihr sind die Tetraederschichten des trigonalen Strukturtyps zu Viereinfachketten  ${}^1[\text{T}_4\text{O}_{12}]$  parallel b – entsprechend [110] im trigonalen Fall – aufgelöst und verbindende Tetraeder innerhalb der Schicht durch Oktaeder ersetzt. Dies hat auch Änderungen in den Koordinationspolyedern und teilweise in den Positionen der  $M^{\text{VIII}}$ -Kationen zur Folge. Die resultierende Strukturformel nach LIEBAU (1985) lautet:



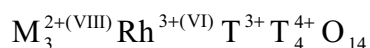
Ein Phasenübergang zwischen monoklinem und trigonalem Strukturtyp müßte infolge der strukturellen Unterschiede rekonstruktiver Art, bzw. erster Ordnung sein. Beispiele für einen derartigen Strukturwechsel konnten bislang nicht gefunden werden.

Für eine einzige weitere Verbindung dieses Formeltyps ( $\text{Pb}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ ) wird ein zweiter monokliner Strukturtyp beschrieben (LAMBERT, 1988; EYSEL et al., 1992). Obwohl die exakte Struktur dieser Verbindung bislang nicht geklärt werden konnte, legen die sehr ähnliche chemische Summenformel sowie ein Vergleich der Gitterkonstanten eine enge Verwandtschaft sowohl zu den beiden zuvor beschriebenen Strukturtypen, als auch zur Familie der Melilithe und den zu diesen homöotypen Strukturen nahe. Angesichts fehlender Strukturinformation kann für  $\text{Pb}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  keine Aussage über die Koordination der Al-, bzw. Ge-Kationen gemacht werden.

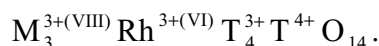
Eine Regel, die eine direkte Voraussage des resultierenden Strukturtyps anhand des zugrundeliegenden Chemismus' ermöglicht, existiert bislang nicht. Zudem liegt allen bekannten Verbindungen dieser Strukturfamilie derselbe Typ chemischer Summenformel zugrunde. Insofern sind Versuche gezielt neue Vertreter einer der drei Strukturtypen zu synthetisieren kaum möglich. Im Vorgriff auf die nachstehend beschriebenen Untersuchungsergebnisse sei jedoch angemerkt, daß bei allen erfolgreichen Syntheseversuchen ausschließlich Vertreter des trigonalen Typs das Ergebnis waren.

#### 4.2.1.1 Syntheseversuche

Aufgrund der Tatsache, daß bereits drei Verbindungen mit  $\text{Cr}^{3+}$  auf der Oktaederposition bekannt waren, lag der Versuch des Rh-Einbaus nahe. Gleichzeitig wurde versucht in einer analogen Versuchsreihe die Zahl der bekannten Chromvertreter zu erweitern. Angesichts der einerseits enormen kristallchemischen Variabilität dieses Strukturtyps bei gleichzeitigem Fehlen klarer Gesetzmäßigkeiten für die letztlich möglichen Kombinationen mußte die Auswahl der Versuchsansätze nach Erfahrungswerten erfolgen. Für den Einbau von  $\text{Rh}^{3+}$ , bzw.  $\text{Cr}^{3+}$  auf die einzig verfügbare oktaedrisch koordinierte Position stehen zwei Formeltypen zur Verfügung:



oder



Auch eine Mischung beider Formeltypen durch gekoppelten Ersatz auf  $\text{M}^{\text{VIII}}$ - und T-Positionen ist möglich. An zweiwertigen Kationen für die  $\text{M}^{\text{VIII}}$ -Position stehen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  zur Verfügung. Als dreiwertige Kationen stehen die Seltenerdelemente  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  und  $\text{Nd}^{3+}$  (mit abnehmender Zahl der bekannten Vertreter) zu Verfügung. Auf Substitutionsversuche mit  $\text{Sm}^{3+}$  wurde verzichtet, da hier bislang nur eine Verbindung bekannt ist. Zur möglichen Besetzung der Tetraederplätze wurden  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , bzw.  $\text{Ge}^{4+}$  und  $\text{Si}^{4+}$  verwendet. Auf die Mischung unterschiedlicher, aber hinsichtlich ihrer Ladung gleichwertiger Elemente wurde hier, mit Ausnahme der  $\text{M}^{\text{VIII}}$ -Positionen, jedoch verzichtet. Eine komplette Besetzung aller Tetraederpositionen mit  $\text{Si}^{4+}$  ist bislang nur unter Hochdruckbedingungen möglich (GASPARIK et al., 1995) und unter Normaldruck können maximal 2/3 der zur Verfügung stehenden Tetraederplätze mit  $\text{Si}^{4+}$  gefüllt werden (MILL' et al., 1983). Auf den Versuch eines  $\text{Si}^{4+}$ -Einbaus in Verbindungen mit 4  $\text{T}^{4+}$ -Positionen wurde daher von vornherein verzichtet. Eine Variation des Verhältnisses von drei- und vierwertigen Tetraederkationen kann jedoch durch einen gekoppelten Ersatz von zwei- und dreiwertigen Kationen auf der  $\text{M}^{\text{VIII}}$ -, bzw. drei- und vierwertigen Kationen auf den T-Positionen erreicht werden. Für  $\text{M}^{\text{VIII}}$  fiel die Wahl hierbei auf  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Pr}^{2+}$ , da für diese Kombination zu Beginn dieser Versuchsreihe bereits eigene erfolgreiche Synthesen vorlagen. Für den Formeltyp  $\text{Ln}_3\text{M}^{\text{VI}}\text{T}_4^{3+}\text{T}^{4+}\text{O}_{14}$  ( $\text{M}^{\text{VI}}=\text{Rh}, \text{Cr}$ ) blieben die Versuchsansätze auf  $\text{T}^{3+}=\text{Ga}$  beschränkt, da Verbindungen mit einem Einbau von Al, bzw. Fe für T in diesem Umfang bislang nie erfolgreich synthetisiert werden konnten (MILL et al., 1982, 1998b).

Eine Auflistung aller  $\text{Rh}^{3+}$ -Versuchsansätze, der Synthesebedingungen und der erhaltenen Reaktionsprodukte findet sich in Tabelle 4-19. Die entsprechenden Angaben zur analogen  $\text{Cr}^{3+}$ -Versuchsreihe sind in Tabelle 4-20 zusammengefaßt. Hierbei sind die mit „(?)“ gekennzeichneten Nebenphasen in ihrer Identifizierung fragwürdig, entweder aufgrund

Tabelle 4-19 Syntheserversuche von Rh<sup>3+</sup>-Verbindungen mit Langasit-Struktur

Hypothetische Verbindung	Temp. [°C] / Zeit	Ergebnis <sup>a)</sup>
Ca <sub>3</sub> RhAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/19d, 1080/60d	Ca <sub>3</sub> (Al,Rh) <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ca <sub>2</sub> Ge <sub>7</sub> O <sub>16</sub> , Rh el.(wenig)
Ca <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/19d, 1080/60d	Ca <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ca <sub>3</sub> (Rh,Ga)GaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> , Rh el.(wenig)
Ca <sub>3</sub> RhFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/19d, 1080/60d	Ca <sub>3</sub> (Rh,Fe) <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , unbk. Ph. (wng.)
Sr <sub>3</sub> RhAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/9d, 1030/42d	Sr <sub>3</sub> RhAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
"	1000/12d, 1050/9d, 1080/7d	Sr <sub>3</sub> Rh <sub>1-x</sub> AlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> , Rh el. (deutlich), unbk. Phase (?)
Sr <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/9d, 1030/42d	Sr <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
"	1000/12d, 1050/9d, 1080/7d	Sr <sub>3</sub> Rh <sub>1-x</sub> GaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> , Rh el. (deutlich)
Sr <sub>3</sub> RhFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/9d, 1030/42d	Sr <sub>3</sub> RhFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
"	1000/24d, 1080/18d	Sr <sub>3</sub> Rh <sub>1-x</sub> FeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> , Rh el. (?)
„Sr <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub> “	1000/12d, 1050/9d, 1080/24d	Rh el., SrGeO <sub>3</sub> , unbk. Phase
___ d)	___ d)	___ d)
___ d)	___ d)	___ d)
Ba <sub>3</sub> RhAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/58d	BaGeO <sub>3</sub> , BaAl <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , unbk. Phase
Ba <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/9d, 1030/42d	Ba <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
"	1000/12d, 1050/9d, 1080/7d	Ba <sub>3</sub> Rh <sub>1-x</sub> GaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> , Rh el. (wenig), unbk. Phase (sehr wenig)
Ba <sub>3</sub> RhFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/105d	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub> , unbk. Phase
„Ba <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub> “	1000/12d, 1050/9d, 1080/24d	BaGeO <sub>3</sub> , GeO <sub>2</sub> , Rh el.(?), unbk. Phase
Pb <sub>3</sub> RhAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> <sup>b) [1][2]</sup>	___ b)	___ b)
Pb <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> <sup>b) [1][2]</sup>	___ b)	___ b)
Pb <sub>3</sub> RhFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	800/77d	unbek. Phasen

Fortsetzung von Tabelle 4–19 auf der übernächsten Seite

Tabelle 4-20 Syntheseveruche von Cr<sup>3+</sup>-Verbindungen mit Langasit-Struktur

Hypothetische Verbindung	Temp. [°C] / Zeit	Ergebnis <sup>a)</sup>
Ca <sub>3</sub> CrAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/36d, 1150/43d	Ca <sub>3</sub> (Cr,Al) <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
Ca <sub>3</sub> CrGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/13d,1050/15d, 1200/4d, 1150/36d	Ca <sub>3</sub> (Cr,Ga) <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ca <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
Ca <sub>3</sub> CrFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/36d, 1150/43d	Ca <sub>3</sub> (Cr,Fe) <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ca <sub>3</sub> GeO <sub>5</sub> (?), unbek. Phase(?)
Sr <sub>3</sub> CrAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> <sup>c)</sup> [1][2]	___ c)	___ c)
___ c)	___ c)	___ c)
Sr <sub>3</sub> CrGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> <sup>c)</sup> [1][2]	___ c)	___ c)
___ c)	___ c)	___ c)
Sr <sub>3</sub> CrFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/13d,1050/15d, 1200/18d	Sr <sub>3</sub> CrFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
___ c)	___ c)	___ c)
„Sr <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub> “ <sup>c)</sup> [1][3]	___ c)	___ c)
Sr <sub>2,5</sub> CrGe <sub>5</sub> O <sub>14</sub> <sup>[3]</sup>	1030/86h,1230/20h, 1210/117h, 1050/3d	Langasitphase, SrGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (wenig), unbek. Phase (wenig)
Sr <sub>2,70</sub> Cr <sub>0,88</sub> Ge <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	1030/3d, 1130/4d, 1200/16d, 1050/2d	Langasitphase, SrGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (sehr wenig)
Ba <sub>3</sub> CrAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	1000/76d	BaGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , BaGeO <sub>3</sub> , BaCrO <sub>4</sub> , BaAl <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , unbek. Phase
Ba <sub>3</sub> CrGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> <sup>b)</sup> [1][2]	___ b)	___ b)
___ b)	___ b)	___ b)
Ba <sub>3</sub> CrFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	950/13d, 1000/76d	Ba <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub> , BaCrO <sub>4</sub> , BaGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
„Ba <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub> “ <sup>b)</sup> [1][2]	___ b)	___ b)
Pb <sub>3</sub> CrAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	750/5d, 740/5d, 730/17d, 720/9d, 700/81d	Pb <sub>2</sub> CrO <sub>5</sub> , PbGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> (?), Pb <sub>3</sub> GeO <sub>5</sub> (?), unbek. Phase
Pb <sub>3</sub> CrGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> <sup>b)</sup> [1][2]	___ b)	___ b)
Pb <sub>3</sub> CrFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub> <sup>b)</sup> [1][2]	___ b)	___ b)

Fortsetzung von Tabelle 4–20 auf der übernächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle 4-19 (Rh <sup>3+</sup> -Langasite)		
Hypothetische Verbindung	Temp. [°C] / Zeit	Ergebnis <sup>a)</sup>
PrSr <sub>2</sub> RhAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/19d, 1080/21d	Sr <sub>2</sub> Pr <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub> , SrSiO <sub>3</sub> , SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Rh el., PrRhO <sub>3</sub> (?)
PrSr <sub>2</sub> RhAl <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/9d, 1050/22d, 1080/60d, 1090/16d	PrSr <sub>2</sub> (Rh,Al)(Al,Ge) <sub>5</sub> O <sub>14</sub> ., Rh el., unbek. Phase, SrRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (?)
PrSr <sub>2</sub> RhGa <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/19d, 1080/21d	Sr <sub>2</sub> Pr <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub> , Sr <sub>2</sub> Ga <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> , Rh el., SrSiO <sub>3</sub> , unbek. Phase
PrSr <sub>2</sub> RhGa <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/19d, 1080/21d	PrSr <sub>2</sub> (Rh,Ga)Ga <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> , Rh el., unbek. Phase, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?), Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?)
"	1030/97d	PrSr <sub>2</sub> (Rh,Ga)Ga <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> , β-Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , unbek. Phase
PrSr <sub>2</sub> RhFe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/9d, 1050/22d, 1080/60d, 1090/16d	unbek. Phase, Sr <sub>2</sub> Pr <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub> , SrSiO <sub>3</sub> , PrRhO <sub>3</sub> (?)
PrSr <sub>2</sub> RhFe <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/9d, 1050/22d, 1080/60d, 1090/16d	PrSr <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> , PrRhO <sub>3</sub> (?), SrFeO <sub>3-x</sub> (?), unbek. Phase
La <sub>3</sub> RhGa <sub>4</sub> SiO <sub>14</sub>	1000/9d, 1050/22d, 1080/60d, 1090/16d	La <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> SiO <sub>14</sub> , LaRhO <sub>3</sub> , Rh el.(?), unbek. Phase
La <sub>3</sub> RhGa <sub>4</sub> GeO <sub>14</sub>	1000/9d, 1050/22d, 1080/60d, 1090/16d	La <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> GeO <sub>14</sub> , LaRhO <sub>3</sub> , Rh el.(?)
Pr <sub>3</sub> RhGa <sub>4</sub> SiO <sub>14</sub>	1000/9d, 1050/22d, 1080/60d, 1090/16d	Pr <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PrRhO <sub>3</sub> (?)
Pr <sub>3</sub> RhGa <sub>4</sub> GeO <sub>14</sub>	1000/9d, 1050/22d, 1080/60d, 1090/16d	Pr <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> GeO <sub>14</sub> , PrRhO <sub>3</sub> (?), Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?), unbek. Phase
Nd <sub>3</sub> RhGa <sub>4</sub> SiO <sub>14</sub>	1000/9d, 1050/22d, 1080/60d, 1090/16d	Nd <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NdRhO <sub>3</sub> (?)
Nd <sub>3</sub> RhGa <sub>4</sub> GeO <sub>14</sub>	1000/9d, 1050/22d, 1080/60d, 1090/16d	Nd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> GeO <sub>14</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NdRhO <sub>3</sub> (?), GeO <sub>2</sub> (?), unbek. Phase

- a) Bei Phasengemischen sind die gefundenen Phasen in der Reihenfolge abnehmender Intensität im Röntgendiffraktogramm aufgeführt.  
 b) Kein Syntheseversuch, da Verbindung nicht existent.  
 c) Kein Syntheseversuch, da bereits in der Literatur beschrieben und Substanz vorliegt.  
 d) Keine weiteren Syntheseversuche, da nichtstöchiometrische Sr-Rh-Ge-Langasitphase nicht existent.

[1] EYSEL et al., 1992

[2] MAYER, B., 1990

Fortsetzung von Tabelle 4–20 (Cr <sup>3+</sup> -Langasite)		
Hypothetische Verbindung	Temp. [°C] / Zeit	Ergebnis <sup>a)</sup>
PrSr <sub>2</sub> CrAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/36d, 1150/43d	Sr <sub>2</sub> Pr <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub> , SrSiO <sub>3</sub> , SrAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , unbek. Phase
PrSr <sub>2</sub> CrAl <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/13d, 1050/16d, 1200/99d	Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub> , (Pr,Sr)(Al,Cr)O <sub>3</sub> , GeO <sub>2</sub> (?)
PrSr <sub>2</sub> CrGa <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/36d, 1150/43d	Sr <sub>2</sub> Pr <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub> , SrSiO <sub>3</sub> , (Pr,Sr)(Cr,Ga)O <sub>3</sub> , unbek. Phase
PrSr <sub>2</sub> CrGa <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/13d, 1050/16d, 1200/51d	PrSr <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> , (Pr,Sr)(Cr,Ga)O <sub>3</sub>
___ b)	___ b)	___ b)
PrSr <sub>2</sub> CrFe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/36d, 1150/43d	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> , SrSiO <sub>3</sub> , Sr <sub>2</sub> Pr <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub> , unbek. Phase
PrSr <sub>2</sub> CrFe <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	1000/13d, 1050/16d, 1200/99d	PrSr <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> , (Pr,Sr)(Cr,Fe)O <sub>3</sub>
La <sub>3</sub> CrGa <sub>4</sub> SiO <sub>14</sub>	1000/36d, 1150/12d, 1200/37d	La <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> SiO <sub>14</sub> , LaCrO <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?)
La <sub>3</sub> CrGa <sub>4</sub> GeO <sub>14</sub>	1000/9d, 1200/81d	La <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> GeO <sub>14</sub> , La(Cr,Ga)O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?)
Pr <sub>3</sub> CrGa <sub>4</sub> SiO <sub>14</sub>	1000/36d, 1150/43d	Pr <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> SiO <sub>14</sub> , Pr(Cr,Ga)O <sub>3</sub> , Pr <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pr <sub>3</sub> CrGa <sub>4</sub> GeO <sub>14</sub>	1000/9d, 1200/81d	Pr <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> GeO <sub>14</sub> , Pr(Cr,Ga)O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?)
Nd <sub>3</sub> CrGa <sub>4</sub> SiO <sub>14</sub>	1000/36d, 1150/43d	Nd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Nd(Cr,Ga)O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nd <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (?)
Nd <sub>3</sub> CrGa <sub>4</sub> GeO <sub>14</sub>	1000/9d, 1200/81d	Nd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> GeO <sub>14</sub> , Nd(Cr,Ga)O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Nd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (wenig)

a) Bei Phasengemischen sind die erhaltenen Phasen in der Reihenfolge abnehmender Intensität im Röntgendiffraktogramm aufgeführt.

b) Kein Syntheseversuch, da Verbindung nicht existent.

c) Kein Syntheseversuch, da bereits in der Literatur beschrieben und Substanz vorliegt.

[1] EYSEL et al., 1992

[2] MAYER, B., 1990

[3] RENKENBERGER, 1989

abweichender Reflexlagen oder aufgrund der geringen Zahl und Intensität der im Röntgendiffraktogramm sichtbaren Reflexe. Doppelt aufgeführte Versuchsansätze resultieren aus der Wiederholung von Synthesversuchen unter variierten Temperatur- und Zeitbedingungen. Alle Versuche wurden bei Normaldruck an Luft und in Tiegeln aus Sinterkorund durchgeführt.

Die Ergebnisse für die Versuchsansätze mit ausschließlich zweiwertigen Kationen auf  $M^{VIII}(M_3^{2+(VIII)}Rh_3^{3+(VI)}T^{3+}T_4^{4+}O_{14})$  bestätigen weitgehend das bekannte Bild. Unter diesen stellt das  $Sr^{2+}$  gegenüber  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  und  $Pb^{2+}$  die weitaus größte Zahl an Vertretern. So konnten auch hier alle drei möglichen Rh-Varianten ( $T^{3+}=Al, Ge, Fe$ ) und das noch nicht literaturbekannte  $Sr_3CrFeGe_4O_{14}$  dargestellt werden. Die analogen  $Ca^{2+}$ -Versuchsansätze hingegen erbrachten nur für  $M^{VI}=Rh$  und  $T^{3+}=Ga$  eine Langasit-, jedoch in allen Fällen Granatphasen. Der erhaltene Langasit, in Koexistenz mit  $Ca_3Rh_2Ge_3O_{12}$  (bei etwa gleicher Intensität der jeweils stärksten Reflexe im Röntgendiffraktogramm), weist, im Vergleich zu  $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$ , leicht erhöhte d-Werte auf, was auf einen geringen Rhodium-Einbau unbekanntem Umfangs hindeutet. Die Proben mit  $M^{VIII}=Ba$  ergaben nur in einem Fall –  $Ba_3RhGaGe_4O_{14}$  – das erwünschte Ergebnis. Auch für  $M^{VIII}=Pb$  erwies sich ein Einbau von Rh oder Cr auf  $M^{VI}$  als nicht möglich. Der erfolgreiche Synthese aller Sr-Vertreter im Vergleich zu den Ergebnissen bei den Ca-Proben beruht höchstwahrscheinlich auf dem Fehlen von konkurrierenden, in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlichen Granatphasen. Auch eine Stabilisierung der Struktur durch das im Vergleich zum  $Ca^{2+}$  ( $r^{VIII}=1,12\text{\AA}$ ) größere  $Sr^{2+}$  ( $r^{VIII}=1,26\text{\AA}$ ) ist anzunehmen.  $Ba^{2+}$  ( $r^{VIII}=1,42\text{\AA}$ ) hingegen scheint infolge seiner Größe nur noch mit größeren T-Kationen wie  $Ga^{3+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Fe^{3+}$  oder  $In^{3+}$  (sic!) kompatibel zu sein. Insofern bestätigen die erfolglosen Versuche zum Einbau von Rh, bzw. Cr in Kombination mit Al in Ba-Langasite frühere Beobachtungen (EYSEL et al., 1992), die einen Einbau von Al in die Tetraederschichten auch in Kombination mit  $Ga^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  oder  $In^{3+}$  als nicht möglich erwiesen. Daß die Größenverhältnisse der beteiligten Kationen zueinander jedoch nicht der allein ausschlaggebende Faktor sein können, zeigen die Ergebnisse der Pb-Versuchsansätze. Trotz des gegenüber dem  $Sr^{2+}$  nur geringfügig größeren Ionenradius' des zweiwertigen Pb ( $r^{VIII}=1,29\text{\AA}$ ) konnte keine der angestrebten Verbindungen dargestellt werden. Dieses von den drei Erdalkalien abweichende Verhalten steht möglicherweise mit der Tatsache in Zusammenhang, daß die Mehrzahl der bekannten Bleiverbindungen Vertreter der monoklinen Variante des Formeltyps  $Pb_3^{VIII}M^{VI}Ge_5O_{14}$  mit  $M^{VI} = Mg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$  sind, während die analogen Strontiumverbindungen  $Sr_3^{VIII}M^{VI}Ge_5O_{14}$  mit derselben Besetzung für  $M^{VI}$  dem trigonalen Typ angehören.

Hinsichtlich des bislang nicht geklärten dritten Strukturtyps – nur vertreten durch  $Pb_3Al_2Ge_4O_{14}$  – erschien, nach zahlreichen, erfolglosen Versuchen zur Züchtung von Einkristallen sowie zur Strukturbestimmung aus Röntgenpulverdaten, der Ansatz durch Substitution Informationen über die Koordination der beteiligten Kationen zu erhalten vielversprechend. Vorversuche das  $Al^{3+}$  zunächst durch das gleichwertige Gallium, das sowohl zu tetraedrischer als auch zu oktaedrischer Koordination fähig und in seiner Größe dem Chrom sehr ähnlich ist, zu substituieren, führten bereits bei Einwaagen mit einer Zusammensetzung von  $Pb_3Al_{1,75}Ga_{0,25}Ge_4O_{14}$  zu deutlich zweiphasigen Proben. Bei 50%igem Ersatz des Al liegt dann bereits der trigonale Strukturtyp rein vor ( $Pb_3AlGaGe_4O_{14}$ , ICDD 41-0353). Weiterhin ist bekannt (MAYER, 1990; EYSEL et al., 1992), daß Verbindungen der



Zusammensetzung  $\text{Pb}_3\text{CrGaGe}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{Pb}_3\text{RhAlGe}_4\text{O}_{14}$  und  $\text{Pb}_3\text{RhGaGe}_4\text{O}_{14}$  nicht existieren. Daher wurde hier auf weitere Versuche eines Rhodium-, bzw. Chrom-Einbaus verzichtet.

Die auf den ersten Blick kristallchemisch wie strukturell unsinnigen Versuchsansätze des Formeltyps  $\text{M}_3^{2+(\text{VIII})}\text{M}_2^{3+}\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  mit  $\text{M}^{2+(\text{VIII})}=\text{Sr}, \text{Ba}$  und  $\text{M}^{3+}=\text{Rh}, \text{Cr}$  beruhen auf früheren Untersuchungen (RENKENBERGER, 1989), die für eine Einwaage mit der Zusammensetzung  $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  ein Phasengemisch bestehend aus einem Langasit unbekannter Zusammensetzung als Hauptphase und zwei mengenmäßig untergeordneten Nebenphasen –  $\text{SrGeO}_3$  und eine nicht identifizierbare Verbindung – erbrachten. Das Vorhandensein der Nebenphasen sowie Überlegungen zum Ladungsausgleich bei der Besetzung aller zur Verfügung stehenden Positionen mit den vorhandenen Kationen ( $\text{M}^{\text{VIII}}=\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{M}^{\text{VI}}=\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{T}=\text{Ge}^{4+}$ ) legen nahe, daß eine Langasitphase hier nur mit Unterbesetzungen bei der Belegung der Kationenpositionen denkbar ist. Für die Kombination von  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ge}^{2+}$  mit  $\text{In}^{3+}$  oder  $\text{Sc}^{3+}$  liegen Berichte über die Existenz ähnlicher Verbindungen vor (MILL', 1983; RENKENBERGER, 1989; EYSEL et al., 1992). Die Versuche derartige defekte Langasite auch mit  $\text{M}^{\text{VI}}=\text{Rh}$  für  $\text{M}^{\text{VIII}}=\text{Ba}$  oder  $\text{Sr}$  und mit  $\text{M}^{\text{VI}}=\text{Cr}$  in Kombination mit  $\text{Ba}$  auf  $\text{M}^{\text{VIII}}$  im Rahmen dieser Arbeit zu synthetisieren ergaben nur Phasengemische ohne Langasite. Weitere Versuche, die tatsächliche Zusammensetzung eines solchen nicht-stöchiometrischen Langasits zu klären, konnten daher hier nur für die Kombination Sr-Cr-Ge durchgeführt werden. Mit Hilfe einer Strukturverfeinerung an der Probe mit der Zusammensetzung  $\text{Sr}_{2,5}\text{CrGe}_5\text{O}_{14}$  wurde eine mögliche Zusammensetzung von  $\text{Sr}_{2,70}\text{Cr}_{0,88}\text{Ge}_5\text{O}_{14}$  errechnet, deren Einwaage zwar keinen einphasigen Langasit, aber eine erhebliche Reduzierung der Nebenphasen erbrachte und erneut einer Strukturverfeinerung unterzogen wurde. Die Details und Ergebnisse der Strukturverfeinerungen sind im anschließenden Abschnitt 4.2.1.2 „Strukturverfeinerungen an Langasiten“ zusammengefaßt.

Die Versuche, durch gekoppelten Ersatz von zwei- und dreiwertigen Kationen auf  $\text{M}^{\text{VIII}}$  und drei- und vierwertigen Kationen auf den Tetraederpositionen den Anteil vierwertiger Tetraederkationen zu senken und auf diese Weise den Einbau von Si zu ermöglichen, blieben erfolglos. Die Si-haltigen Einwaagen ergaben sowohl bei der Rhodium- als auch bei der Chromversuchsreihe Phasengemische ohne jegliche Langasitphasen. Die analogen Germaniumoxid-Einwaagen hingegen erbrachten in jedem Fall Langasite. Jedoch war nur in einem Fall – „ $\text{PrSr}_2\text{RhGa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{14}$ “ – ein zumindest teilweiser Einbau von Rhodium, röntgenographisch erkennbar an deutlich vergrößerten d-Werten gegenüber  $\text{PrSr}_2\text{Ga}_3\text{Ge}_3\text{O}_{14}$  (ICDD 44-0423), nachweisbar. In allen anderen Fällen stellten Langasite zwar die vorherrschende Phase, jedoch war die gefundene Übereinstimmung ihrer Reflexlagen einschließlich zugehöriger Intensitäten mit denen bereits bekannter (nicht Rhodium-, bzw. Chrom-haltiger) Langasite so gut, daß ein  $\text{Rh}^{3+}$ -, bzw.  $\text{Cr}^{3+}$ -Einbau in nennenswertem Maßstab ausgeschlossen werden kann. Hierfür spricht auch der überall vorzufindende hohe Anteil koexistierender Chrom-, bzw. Rhodium-haltiger Nebenphasen, zumeist vom Perowskittyp.

Die Synthesversuche zu Verbindungen des Typs  $\text{Ln}_3\text{M}^{\text{VI}}\text{Ga}_4\text{T}^{4+}\text{O}_{14}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ;  $\text{M}^{\text{VI}}=\text{Rh}, \text{Cr}$ ,  $\text{T}=\text{Si}, \text{Ge}$ ) erbrachten in der Mehrzahl der Versuchsansätze zwar Langasitphasen, aber nur im Rahmen von Phasengemischen. Unter den Rh-Ansätzen konnte nur bei  $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$  und  $\text{T}=\text{Si}$  und unter den Cr-Proben nur bei  $\text{Ln}=\text{Nd}$ ,  $\text{T}=\text{Si}$  kein Langasit nachgewiesen werden. Die vorgefundenen Langasite entsprachen wiederum in ihren Reflexla-

gen und -intensitäten bereits bekannten Verbindungen des Typs  $\text{Ln}_3\text{Ga}_5\text{T}^{4+}\text{O}_{14}$ . Ausnahmslos alle Proben enthielten in hohem Maße Rhodium-, bzw. Chrom-Gallium-haltige Seltenerdperowskite. Ein Einbau von Rhodium, bzw. Chrom in die erhaltenen Langasitphasen kann also mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Die Erklärung für die hier fehlende Möglichkeit eines  $\text{Rh}^{3+}$ -Einbaus liegt höchstwahrscheinlich in seiner Größe ( $r^{\text{VI}}=0,665\text{\AA}$ ), mit der es alle anderen *dreiwertigen* Kationen, deren Einbau auf dieser Position in Seltenerd-Gallium-Langasite literaturbelegt ist, übertrifft<sup>3</sup>. Hingegen berichten MILL' ET AL. (1982, 1998a, 1998c) vom möglichen Einbau größerer, aber höher geladener Kationen, wie  $\text{Sn}^{4+}$  ( $r^{\text{VI}}=0,690\text{\AA}$ ),  $\text{Hf}^{4+}$  ( $r^{\text{VI}}=0,71\text{\AA}$ ) und  $\text{Zr}^{4+}$  ( $r^{\text{VI}}=0,72\text{\AA}$ ). Kleinere, aber noch höher geladene Kationen, wie  $\text{Sb}^{5+}$  ( $r^{\text{VI}}=0,60\text{\AA}$ ),  $\text{Nb}^{5+}$  ( $r^{\text{VI}}=0,64\text{\AA}$ ) und  $\text{Ta}^{5+}$  ( $r^{\text{VI}}=0,64\text{\AA}$ ), scheinen die Langasite gegenüber den eng benachbarten Granatphasen zu stabilisieren und ermöglichten MILL' et al. (1998b) erstmalig die Darstellung von Alumina-ten. Nicht erklärbar ist unter diesem Gesichtspunkt jedoch die Unmöglichkeit des Chrom-Einbaus auf der  $\text{M}^{\text{VI}}$ -Position, da oktaedrisch koordiniertes  $\text{Cr}^{3+}$  ( $r^{\text{VI}}=0,615\text{\AA}$ ) nur geringfügig kleiner als  $\text{Ga}^{3+}$  ( $r^{\text{VI}}=0,620\text{\AA}$ ) ist.

Über alle Synthesversuche hinweg, die Verbindungen mit Langasitstruktur – unabhängig davon, ob ein  $\text{Rh}^{3+}$ - oder  $\text{Cr}^{3+}$ -Einbau gelang oder nicht – erbrachten, ist für diesen Strukturtyp die Tendenz zu einer möglichst einfachen 3-Komponenten-Verbindung, ähnlich den z.T. korrespondierenden Granatphasen, zu beobachten. Mit zunehmender Zahl unterschiedlicher Kationen, deren Einbau in die Struktur angestrebt wird, nimmt die Wahrscheinlichkeit der Entstehung einer Langasitphase ab und der Anteil der Nebenphasen zu. Dies gilt auch, wenn die Zahl der beteiligten Elemente sowie ihr Anteil der vorhandenen kristallographischen Positionen entspricht und keine Mischung unterschiedlicher Kationen auf derselben Position angestrebt wird. Eine Beobachtung, die von MILL' et al. (1998c) in ähnlicher Weise gemacht wurde. Diesbezüglich scheint eine Mischung unterschiedlicher Kationen auf der  $\text{M}^{\text{VIII}}$ -Position für die Struktur noch am tolerabelsten zu sein.

#### 4.2.1.2 Strukturverfeinerungen an Langasiten

An allen rein erhaltenen Rh-, bzw. Cr-Langasiten, die synthetisiert werden konnten, wurden Strukturuntersuchungen durchgeführt. In diese Untersuchungen wurden auch jene Rh-, bzw. Cr-Langasite mit einbezogen, bei denen die Anwesenheit von Nebenphasen zwar eine Abweichung der Zusammensetzung des erhaltenen Langasits von der ursprünglich eingewogenen belegen, aber angesichts vergrößerter d-Werte und verschobener Reflexintensitäten von einem zumindest teilweisen Rh-, bzw. Cr-Einbau ausgegangen werden mußte. Weiterhin wurde auch der nichtstöchiometrische Sr-Cr-Ge-Langasit zur Klärung seiner Zusammensetzung einer Strukturverfeinerung unterzogen.

Alle hier beschriebenen Strukturverfeinerungen – mit Ausnahme des nichtstöchiometrischen Sr-Cr-Ge-Langasits – unterlagen denselben Bedingungen.

So wurde grundsätzlich von einer Vollbesetzung der  $\text{M}^{\text{VIII}}$ -Positionen ausgegangen. Wo eine Verfeinerung der Besetzung testhalber durchgeführt wurde, blieben die Verschiebun-

<sup>3</sup> Der Einbau noch erheblich größerer dreiwertiger Kationen, wie  $\text{Sc}^{3+}$  ( $r^{\text{VI}}=0,745\text{\AA}$ ) und  $\text{In}^{3+}$  ( $r^{\text{VI}}=0,800\text{\AA}$ ) auf die  $\text{M}^{\text{VI}}$ -Position ist erst wieder in Kombination mit  $\text{M}^{\text{VIII}}$ -Zwischenschichtkationen möglich, die größer als  $\text{La}^{3+}$  ( $r^{\text{VIII}}=1,16\text{\AA}$ ) sind. Hierfür kommen bislang nur  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r^{\text{VIII}}=1,26\text{\AA}$ ) oder  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r^{\text{VIII}}=1,42\text{\AA}$ ) in Frage (EYSEL et al., 1992).

gen innerhalb der errechneten Fehlergrenzen. Da bei den nicht phasenrein erhaltenen, also nicht der eingewogenen Stöchiometrie entsprechenden Langasiten eine *gleichzeitige* Verfeinerung der Gesamtbesetzung der  $M^{VIII}$ -Position *und* der Anteile von  $Pr^{3+}$ - und  $Sr^{2+}$ -Kationen an dieser Gesamtbesetzung unmöglich war, wurde auch bei diesen Verbindungen von einer Vollbesetzung dieser Position ausgegangen und stattdessen nur eine Verfeinerung der Anteile der beteiligten Kationen versucht.

Ebenso wurde bei allen phasenrein erhaltenen Langasiten von einer Vollbesetzung der  $M^{VI}$ -Positionen mit  $Rh^{3+}$ , bzw.  $Cr^{3+}$  ausgegangen. Eine Verfeinerung der Besetzung wurde nur bei den Rh-haltigen Langasiten testhalber versucht. Im Falle der praktisch rein erhaltenen Verbindungen (vgl. Tabelle 4-19 und Tabelle 4-23;  $\beta$ - $Rh_2O_3$  andeutungsweise im Untergrund von Röntgendiffraktogrammen mit langer Meßzeit) führte dies nur zu geringfügigen Abnahmen in der Besetzung, jedoch zu „unsinnigen“, d.h. im Vergleich zu denen der übrigen Kationen viel zu kleinen  $B_{iso}$ -Faktoren für die mit Rh besetzte  $M^{VI}$ -Position.

In den Fällen, in den zwar größere Anteile an Nebenphasen in den Proben vorlagen, jedoch – anhand von Verschiebungen bei d-Werten und Reflexintensitäten – von einem zumindest teilweisen Einbau von Rh, bzw. Cr ausgegangen werden mußte, wurde, bei angenommener Vollbesetzung der  $M^{VI}$ -Position, der fehlende Rhodium-Anteil durch das im jeweiligen Versuchsansatz korrespondierende dreiwertige Kation aufgefüllt und eine Verfeinerung der Anteile beider Kationen versucht.

Hinsichtlich der Tetraederbesetzung erwies sich eine Verfeinerung der Anteile der beteiligten Kationen in allen Fällen als nicht durchführbar. So sind die Kationen  $Ga^{3+}$  und  $Ge^{4+}$  röntgenographisch nicht unterscheidbar, da beide Kationen über die gleich Zahl von Elektronen verfügen und somit das gleiche Streuvermögen gegenüber Röntgenstrahlung aufweisen. In diesem Fall ist jedoch aufgrund des größeren Ionenradius' des  $Ga^{3+}$  (vgl. Tabelle 4-21) von einer Konzentration desselben im größeren der beiden Tetraeder auszugehen. Für die Kombinationen  $Al^{3+}/Ge^{4+}$  und  $Fe^{3+}/Ge^{4+}$  ergab die Freigabe der Besetzungsfaktoren bei den Strukturberechnungen entweder nicht sinnvolle Überbesetzungen oder führte zu Programmabstürzen.

Tabelle 4-21 Theoretische Bindungslängen

Theoretische Bindungslängen in Oxiden gemäß SHANNON, 1976 (alle Angaben in [Å]; $r_{O^{2-}} = 1,40\text{Å}$ )			
8-fach koord. Kationen		Oktaedr. koord. Kationen	
$Ba^{2+}$	2,82	$In^{3+}$	2,20
$Sr^{2+}$	2,66	$Rh^{3+}$	2,065
$Pr^{3+}$	2,526	$Ga^{3+}$	2,02
Tetraedr. koord. Kationen		$Cr^{3+}$	2,015
$Fe^{3+}$	1,89	$Fe^{3+}$	1,95
$Ga^{3+}$	1,87	$Al^{3+}$	1,935
$Ge^{4+}$	1,79	$Ge^{4+}$	1,93
$Al^{3+}$	1,79		

Wo sich eine Verfeinerung der Anteile der zur Verfügung stehenden Kationen auf die vorhandenen Positionen als unmöglich erwies, mußte diese Verteilung daher von Hand vorgegeben werden. Die Anteile der Kationen auf den entsprechenden Kationenpositionen wurden hierbei schrittweise verändert, die Struktur neu berechnet und die resultierenden isotropen Temperaturfaktoren sowie die R-Werte betrachtet. Die letztlich als Ergebnis in den Tabellen niedergelegten Verteilungswerte stellen somit jeweils einen Kompromiß zwischen den besten R-Werten, als Gütekriterium für die Anpassung des berechneten an das gemessene Diagramm, und den im Vergleich zu denen der übrigen Kationenpositionen sinnvollsten isotropen Temperaturfaktoren dar. Da in diesen Fällen die Verteilungswerte nicht als „freie“, verfeinerbare Parameter in die Strukturberechnungen mit eingingen, können für sie auch keine Fehler angegeben werden.

Die isotropen Temperaturfaktoren der drei vorhandenen Sauerstoff-Positionen wurden zusammengefaßt und gemeinsam verfeinert, da getrennte Verfeinerungen stark unterschiedliche  $B_{\text{iso}}$  mit zum Teil extrem unterschiedlichen Werten ergeben hatten.

Die Resultate der Strukturverfeinerungen finden sich auf den folgenden Seiten in den Tabellen 4-23 bis 4-29. Hierbei wurden jeweils die Strukturparameter (Gitterkonstanten, asymmetrische Einheit, isotrope Temperaturfaktoren) und die erreichten Gütekriterien (R-Werte, GoF) einerseits (Tabelle 4-23 und Tabelle 4-24) und die sich daraus ergebenden Bindungslängen und -winkel andererseits (Tabelle 4-25 und Tabelle 4-26) für die vollständig substituierten Rh- und Cr-Langasite einander gegenübergestellt. Die entsprechenden Werte für die nur unvollständig mit Rh, bzw. Cr substituierten Langasite sind in Tabelle 4-27 und Tabelle 4-28 zusammengefaßt. Die Ergebnisse für den defekten Langasit  $\text{Sr}_{2,84}\text{CrGe}_{4,82}\text{O}_{14}$  finden sich in Tabelle 4-29.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der vollständig substituierten, also einphasigen erhaltenen Rh- (Tabelle 4-23 und Tabelle 4-25), bzw. Cr-Langasiten (Tabelle 4-24 und Tabelle 4-26) zeigt sich, daß sämtliche erhaltenen Bindungslängen geringfügig kleiner als die theoretischen Werte sind. Der Fehlbetrag, mit ca.  $0,02\text{\AA}$  etwa doppelt so groß wie die errechnete durchschnittliche Standardabweichung, ist jedoch von so hoher Konstanz, daß von einem systematischen Fehler ausgegangen werden kann. Die im Vergleich zu denen der Sr-Rh-Langasite deutlich größeren Fehlerwerte der Kation-Sauerstoff-Abstände bei  $\text{Ba}_3\text{RhGaGe}_4\text{O}_{14}$  können nur mit dem Einfluß erklärt werden, den die erheblich schwereren Bariumkationen auf die Position der leichten Sauerstoffe im Rahmen der Strukturverfeinerungen ausüben. Stellvertretend seien hier die Rietveldplots von  $\text{Ba}_3\text{RhGaGe}_4\text{O}_{14}$  (Abbildung 4-39) und  $\text{Sr}_3\text{CrAlGe}_4\text{O}_{14}$  (Abbildung 4-40) für die Rhodium-, bzw. Chrom-Langasite aufgeführt.

Für die beiden Tetraederpositionen, die zusammen das Grundgerüst der Struktur aufbauen, wurde über alle vorliegenden Verfeinerungen der vollständig substituierten Langasite hinweg ein gleichsinniger Größenunterschied gefunden, d.h. grundsätzlich ist das T(2)-Tetraeder etwas größer als das T(1)-Tetraeder. Ein Verhalten, das, unterschiedlich stark ausgeprägt, auch bei ausnahmslos allen bislang an anderer Stelle veröffentlichten Strukturbestimmungen von Langasiten ebenfalls gefunden wurde. Stehen unterschiedlich große Kationen zur Besetzung der beiden Tetraederpositionen zur Verfügung, dann konzentrieren sich die größeren Kationen auf der mehr Platz bietenden T(2)-Position, die kleineren auf T(1). Dieser Größenunterschied ist jedoch auch bei gleichzeitiger Besetzung von T(1) und T(2) mit demselben Kationentyp zu beobachten. Belegt wird dies durch eine Einkristall-

strukturbestimmung für  $\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$  von KAMINSKII et al. (1984) sowie im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Strukturverfeinerungen an Pulverdaten von  $\text{Sr}_3\text{MgGe}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Pr}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$  und  $\text{Nd}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$ . Die errechneten Kation-Sauerstoff-Bindungslängen für die genannten Verbindungen sind in Tabelle 4-22 zusammengefaßt<sup>4</sup>.

Tabelle 4-22 T(1/2)–O Bindungslängen in Langasiten mit identischer Kationenbesetzung auf den Positionen T(1) und T(2)

Verbindung	$\text{La}_3\text{Nb}_{0,5}\text{Ga}_{5,5}\text{O}_{14}$	$\text{Pr}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$	$\text{Nd}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$	$\text{Sr}_3\text{MgGe}_5\text{O}_{14}$
Occ. T(1/2)	Ga	Ga	Ga	Ge
T – O <sub>theoret.</sub> <sup>a)</sup>	1,87 Å	1,87 Å	1,87 Å	1,79 Å
T(1) – O <sub>av.</sub>	1,829 Å	1,841 Å	1,844 Å	1,757 Å
T(2) – O <sub>av.</sub>	1,857 Å	1,854 Å	1,866 Å	1,771 Å
R <sub>Bragg</sub>	5,3 %	4,36 %	6,76 %	2,80 %
Bemerkung	Einkristallstrukturbestimmung	Strukturverfeinerungen aus Pulverdaten		
Herkunft	Literaturdaten: KAMINSKII et al. (1984)	Mess. u. Verfein. diese Arbeit. Probe von J. HERRMANN, ICDD-PDF 44-428	Mess. u. Verfein. diese Arbeit. Probe von F. STOWASSER, ICDD-PDF 44-651	Probe, Messung und Verfeinerung diese Arbeit, ICDD-PDF 40-389

a) Nach SHANNON, 1976

Aufgrund dieser Ergebnisse muß davon ausgegangen werden, daß der Größenunterschied von T(1) und T(2) in der Hauptsache strukturell begründet ist und nicht durch unterschiedlich große Kationen verursacht, sondern allenfalls verstärkt wird. Anders ausgedrückt: unterschiedlich große Tetraederkationen folgen bei ihrer Verteilung auf T(1) und T(2) nur einem bereits durch die Struktur vorgegebenen Muster. Angesichts dessen ist das Verfahren, aus den erhaltenen mittleren T-O-Bindungslängen auf die Kationenverteilung zurückzurechnen (KAMINSKII et al., 1984) zumindest zweifelhaft, selbst bei Kationenkombinationen (z.B.  $\text{Ga}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$ ), bei denen keine andere Möglichkeit existiert diesbezügliche Aussagen zu gewinnen. In der vorliegenden Arbeit wurde daher auf die Anwendung dieses Verfahrens verzichtet und in diesem Fall das Gallium jeweils vollständig dem größeren T(2)-Tetraeder zugeordnet. Im Falle der Kombinationen  $\text{Al}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$  und  $\text{Fe}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$  wurden nach dem oben beschriebenen empirischen Verfahren – analog zu den in der Literatur beschriebenen Einkristallstrukturdaten – durch eine geeignete Vorgabe der Verteilung

<sup>4</sup> Die Struktur- und Profilparameter sowie die erreichten Gütekriterien für  $\text{Pr}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Nd}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$  und  $\text{Sr}_3\text{MgGe}_5\text{O}_{14}$  finden sich im Anhang. Auf eine vollständige Wiedergabe der errechneten Bindungslängen und -winkel wurde verzichtet. Die zumindest theoretisch bestehende Möglichkeit des Einbaus von  $\text{Ti}^{4+}$ , bzw.  $\text{Mg}^{2+}$  auf der T(1)- oder der T(2)-Position bei gleichzeitiger Besetzung von  $\text{M}^{\text{VI}}$  mit  $\text{Ga}^{3+}$ , bzw.  $\text{Ge}^{4+}$  kann mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Sie hatte bei Verfeinerungsversuchen grundsätzlich erheblich schlechtere Gütekriterien, stark überhöhte  $B_{\text{iso}}$  für die  $\text{M}^{\text{VI}}$ -Position und sehr kleine oder negative  $B_{\text{iso}}$  für die jeweils mit  $\text{Ti}^{4+}$ , bzw.  $\text{Mg}^{2+}$  teilsubstituierte T-Position zur Folge.

Tabelle 4-23 Strukturparameter und Gütekriterien für Rh<sup>3+</sup>-Langasite

Parameter		Sr <sub>3</sub> RhAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Sr <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Sr <sub>3</sub> RhFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Ba <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
Raumgruppe		P 321 (Nr. 150)			
a [Å]	Si	8,2030(3)	8,2243(3)	8,2470(2)	8,4427(2)
	Rietv.	8,20379(9)	8,22251(10)	8,24510(9)	8,44456(9)
c [Å]	Si	5,1399(3)	5,1618(3)	5,1628(2)	5,2698(2)
	Rietv.	5,14091(7)	5,16111(8)	5,16085(7)	5,27385(6)
M <sup>VIII</sup> (3e)	Occ.	Sr	Sr	Sr	Ba
	x	0,4212(2)	0,4214(2)	0,4212(2)	0,4217(2)
	y, z	0, 0	0, 0	0, 0	0, 0
M <sup>VI</sup> (1a)	Occ.	Rh	Rh	Rh	Rh
	x, y, z	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
T(1) (2d)	Occ.	Al <sub>0,55</sub> Ge <sub>1,45</sub>	Ge	Fe <sub>0,3</sub> Ge <sub>1,7</sub>	Ge
	x, y	1/3, 2/3	1/3, 2/3	1/3, 2/3	1/3, 2/3
	z	0,5141(14)	0,5137(13)	0,5173(14)	0,5122(17)
T(2) (3f)	Occ.	Al <sub>0,45</sub> Ge <sub>2,55</sub>	GaGe <sub>2</sub>	Fe <sub>0,7</sub> Ge <sub>2,3</sub>	GaGe <sub>2</sub>
	x	0,7575(3)	0,7604(3)	0,7553(3)	0,7611(4)
	y, z	0, 1/2	0, 1/2	0, 1/2	0, 1/2
O(1) (2d)	x, y	1/3, 2/3	1/3, 2/3	1/3, 2/3	1/3, 2/3
	z	0,1818(31)	0,1804(35)	0,1714(38)	0,1836(45)
O(2) (6g)	x	0,4614(11)	0,4611(13)	0,4649(13)	0,4601(18)
	y	0,3057(11)	0,3070(13)	0,3093(13)	0,2965(16)
	z	0,3268(18)	0,3285(21)	0,3283(23)	0,3449(21)
O(3) (6g)	x	0,2253(9)	0,2273(12)	0,2244(13)	0,2157(16)
	y	0,0974(10)	0,0946(12)	0,0966(12)	0,0931(12)
	z	0,7517(18)	0,7543(22)	0,7503(24)	0,7501(27)
B <sub>M<sup>VIII</sup></sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,60(3)	0,80(3)	0,76(4)	0,66(3)
B <sub>Rh</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,68(4)	0,62(6)	0,66(8)	0,69(7)
B <sub>T(1)</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,50(6)	0,87(5)	0,62(7)	0,49(8)
B <sub>T(2)</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,42(4)	0,76(5)	0,78(6)	0,58(7)
B <sub>O</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	1,27(14)	1,55(17)	1,74(20)	0,81(22)
R <sub>Bragg</sub>	[%]	5,37	5,02	7,07	5,38
R <sub>WP</sub>	[%]	13,7	15,3	7,0	7,9
GoF		1,57	1,70	1,21	1,22

Tabelle 4-24 Strukturparameter und Gütekriterien für Cr<sup>3+</sup>-Langasite

Parameter		Sr <sub>3</sub> CrAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Sr <sub>3</sub> CrGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Sr <sub>3</sub> CrFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
Raumgruppe		P321 (Nr. 150)		
a [Å]	Si	8,2225(4)	8,2472(2)	8,2658(3)
	Rietveld	8,22685(8)	8,25034(4)	8,26807(5)
c [Å]	Si	5,0702(4)	5,0939(2)	5,1003(3)
	Rietveld	5,07188(6)	5,09429(3)	5,10169(4)
M <sup>VIII</sup> (3e)	Occ.	Sr	Sr	Sr
	x	0,4217(1)	0,4215(1)	0,4215(1)
	y, z	0, 0	0, 0	0, 0
M <sup>VI</sup> (1a)	Occ.	Cr	Cr	Cr
	x, y, z	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
T(1) (2d)	Occ.	Al <sub>0,50</sub> Ge <sub>1,50</sub>	Ge	Fe <sub>0,175</sub> Ge <sub>1,825</sub>
	x, y	1/3, 2/3	1/3, 2/3	1/3, 2/3
	z	0,5140(10)	0,5143(6)	0,5175(8)
T(2) (3f)	Occ.	Al <sub>0,50</sub> Ge <sub>2,50</sub>	GaGe <sub>2</sub>	Fe <sub>0,825</sub> Ge <sub>2,175</sub>
	x	0,7592(2)	0,7617(1)	0,7618(2)
	y, z	0, 1/2	0, 1/2	0, 1/2
O(1) (2d)	x, y	1/3, 2/3	1/3, 2/3	1/3, 2/3
	z	0,1756(22)	0,1730(16)	0,1730(21)
O(2) (6g)	x	0,4608(10)	0,4609(7)	0,4586(10)
	y	0,3043(8)	0,3061(6)	0,3066(8)
	z	0,3301(11)	0,3306(8)	0,3235(10)
O(3) (6g)	x	0,2203(7)	0,2192(6)	0,2174(8)
	y	0,0957(7)	0,0912(6)	0,0939(6)
	z	0,7558(15)	0,7553(10)	0,7562(14)
B <sub>M<sup>VIII</sup></sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,44(2)	0,54(2)	0,63(2)
B <sub>Cr</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,31(6)	0,19(4)	0,50(6)
B <sub>T(1)</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,48(4)	0,47(3)	0,49(4)
B <sub>T(2)</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,48(3)	0,55(2)	0,66(3)
B <sub>O</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,87(10)	0,95(8)	0,85(10)
R <sub>Bragg</sub>	[%]	4,18	3,11	5,31
R <sub>WP</sub>	[%]	6,1	5,3	3,2
GoF		1,52	1,32	1,24

Tabelle 4-25 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Rh<sup>3+</sup>-Langasite

Parameter	Sr <sub>3</sub> RhAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Sr <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Sr <sub>3</sub> RhFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Ba <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
M <sup>VIII</sup> (Occ.)	Sr	Sr	Sr	Ba
M <sup>VIII</sup> – O(1) [Å](2×)	2,627(6)	2,630(7)	2,621(7)	2,705(9)
– O(2) [Å](2×)	2,897(9)	2,920(10)	2,930(10)	2,979(12)
– O(2) [Å](2×)	2,572(9)	2,577(11)	2,570(11)	2,755(13)
– O(3) [Å](2×)	2,477(9)	2,450(11)	2,495(12)	2,598(14)
M <sup>VIII</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,643	2,644	2,654	2,759
M <sup>VIII</sup> – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	2,66	2,66	2,66	2,82
M <sup>VI</sup> (Occ.)	Rh	Rh	Rh	Rh
M <sup>VI</sup> – O(3) [Å](6×)	2,051(9)	2,062(10)	2,060(11)	2,060(13)
M <sup>VI</sup> – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	2,065	2,065	2,065	2,065
O(3)–M <sup>VI</sup> –O(3) [°](6×)	85,4(5)	86,1(7)	85,0(8)	83,4(8)
" (3×)	90,1(6)	88,3(7)	90,4(8)	92,2(9)
" (3×)	99,6(6)	100,2(8)	100,1(8)	101,4(9)
T(1) (Occ.)	Al <sub>0,55</sub> Ge <sub>1,45</sub>	Ge	Fe <sub>0,3</sub> Ge <sub>1,7</sub>	Ge
T(1) – O(1) [Å](1×)	1,708(17)	1,719(19)	1,785(21)	1,733(26)
T(1) – O(2) [Å](3×)	1,782(9)	1,789(11)	1,764(11)	1,779(14)
T(1) – O <sub>av.</sub> [Å]	1,764	1,772	1,769	1,768
T(1) – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	1,79	1,79	1,805	1,79
O(1)–T(1)–O(2) [°](3×)	117,3(11)	117,1(13)	116,9(14)	115,1(16)
O(2)–T(1)–O(2) [°](3×)	100,6(8)	100,9(9)	101,2(9)	103,4(12)
T(2) (Occ.)	Al <sub>0,45</sub> Ge <sub>2,55</sub>	GaGe <sub>2</sub>	Fe <sub>0,7</sub> Ge <sub>2,3</sub>	GaGe <sub>2</sub>
T(2) – O(2) [Å](2×)	1,832(9)	1,844(11)	1,843(11)	1,867(14)
T(2) – O(3) [Å](2×)	1,715(9)	1,742(11)	1,727(11)	1,747(13)
T(2) – O <sub>av.</sub> [Å]	1,774	1,793	1,785	1,807
T(2) – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	1,79	1,817	1,813	1,817
O(2)–T(2)–O(2) [°](1×)	101,7(7)	99,8(8)	100,8(8)	101,8(9)
O(2)–T(2)–O(3) [°](2×)	107,0(8)	106,1(9)	107,3(10)	105,0(12)
" (2×)	101,4(7)	101,6(9)	102,4(9)	104,8(11)
O(3)–T(2)–O(3) [°](1×)	134,3(9)	136,4(10)	132,6(11)	131,8(13)

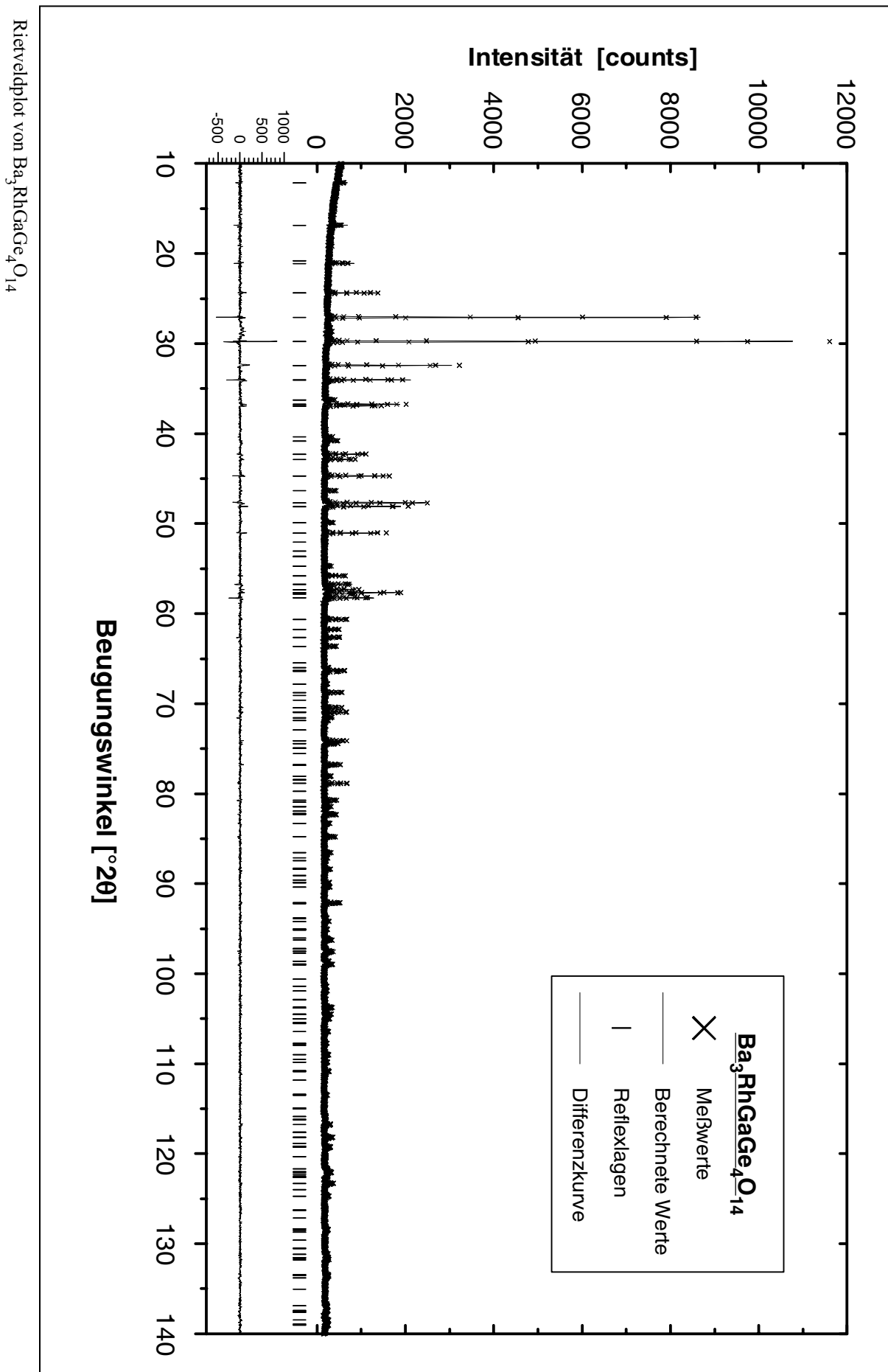
a) Nach SHANNON, 1976



Tabelle 4-26 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Cr<sup>3+</sup>-Langasite

Parameter	Sr <sub>3</sub> CrAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Sr <sub>3</sub> CrGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Sr <sub>3</sub> CrFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
M <sup>VIII</sup> (Occ.)	Sr	Sr	Sr
M <sup>VIII</sup> – O(1) [Å](2×)	2,617(4)	2,621(3)	2,626(4)
– O(2) [Å](2×)	2,893(6)	2,916(5)	2,904(6)
– O(2) [Å](2×)	2,577(7)	2,578(5)	2,557(7)
– O(3) [Å](2×)	2,491(7)	2,483(5)	2,512(7)
M <sup>VIII</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,644	2,649	2,650
M <sup>VIII</sup> – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	2,66	2,66	2,66
M <sup>VI</sup> (Occ.)	Cr	Cr	Cr
M <sup>VI</sup> – O(3) [Å](6×)	2,003(7)	2,008(5)	1,996(7)
M <sup>VI</sup> – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	2,015	2,015	2,015
O(3)-M <sup>VI</sup> -O(3) [°](6×)	85,8(4)	85,5(3)	85,3(4)
" (3×)	89,8(5)	89,0(3)	90,2(5)
" (3×)	99,1(5)	100,7(4)	99,7(5)
T(1) (Occ.)	Al <sub>0,50</sub> Ge <sub>1,50</sub>	Ge	Fe <sub>0,175</sub> Ge <sub>1,825</sub>
T(1) – O(1) [Å](1×)	1,716(12)	1,739(9)	1,758(11)
T(1) – O(2) [Å](3×)	1,774(8)	1,782(6)	1,796(7)
T(1) – O <sub>av.</sub> [Å]	1,759	1,771	1,787
T(1) – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	1,79	1,79	1,799
O(1)-T(1)-O(2) [°](3×)	116,5(8)	116,3(6)	116,8(7)
O(2)-T(1)-O(2) [°](3×)	101,6(6)	101,8(5)	101,2(6)
T(2) (Occ.)	Al <sub>0,50</sub> Ge <sub>2,50</sub>	GaGe <sub>2</sub>	Fe <sub>0,825</sub> Ge <sub>2,175</sub>
T(2) – O(2) [Å](2×)	1,829(7)	1,845(5)	1,851(7)
T(2) – O(3) [Å](2×)	1,713(7)	1,731(5)	1,725(7)
T(2) – O <sub>av.</sub> [Å]	1,771	1,788	1,792
T(2) – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	1,79	1,817	1,818
O(2)-T(2)-O(2) [°](1×)	100,8(5)	99,0(4)	99,7(5)
O(2)-T(2)-O(3) [°](2×)	107,1(6)	107,0(4)	109,6(6)
" (2×)	102,3(5)	102,8(4)	101,2(6)
O(3)-T(2)-O(3) [°](1×)	133,1(7)	133,4(5)	133,2(6)

a) Nach SHANNON, 1976

Abbildung 4-39 Rietveldplot von  $\text{Ba}_3\text{RhGaGe}_4\text{O}_{14}$

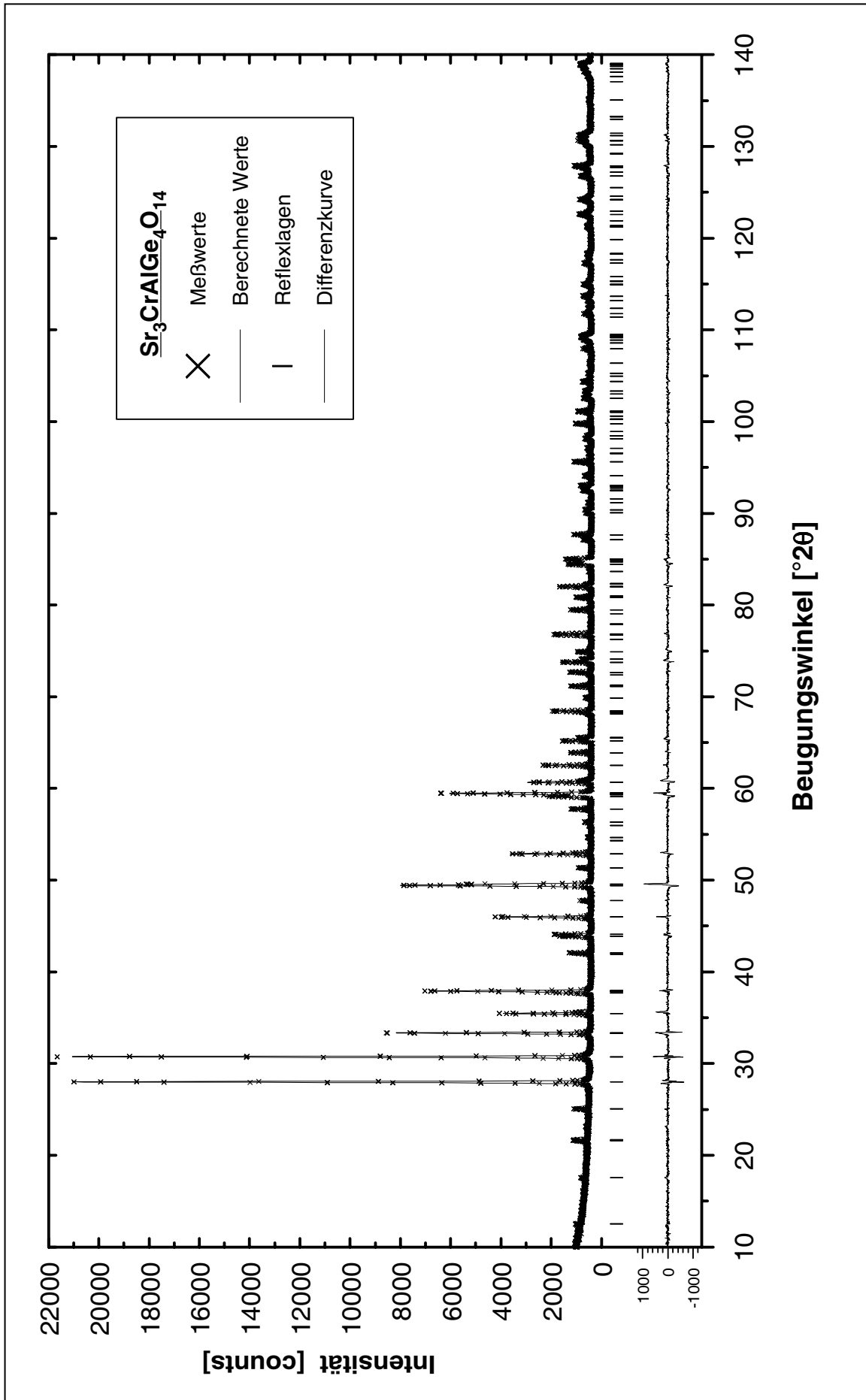


Abbildung 4-40 Rietveldplot von Sr<sub>3</sub>CrAlGe<sub>4</sub>O<sub>14</sub>

auf beide Tetraederpositionen möglichst ähnliche isotrope Temperaturfaktoren für T(1) und T(2) angestrebt. Für die Kombination  $\text{Al}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$  ergab dieses Verfahren immer eine gleiche oder nahezu gleiche Verteilung des  $\text{Al}^{3+}$ -Anteils auf T(1) und T(2), was dem – angesichts der identischen Größe von  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Ge}^{4+}$  ( $r^{\text{IV}}=0,39\text{\AA}$ ; SHANNON, 1976) – theoretisch zu erwartenden Verteilungszustand voll entspricht. Im Widerspruch zur identischen Größe beider Kationen ist auch hier in beiden Fällen ( $\text{Sr}_3\text{RhAlGe}_4\text{O}_{14}$  und  $\text{Sr}_3\text{CrAlGe}_4\text{O}_{14}$ ) ein deutlicher Größenunterschied von T(1) und T(2) festzustellen. Auch für  $\text{Fe}^{3+}/\text{Ge}^{4+}$  bestätigt die empirisch erhaltene Verteilung, eine überwiegende Konzentration des größeren  $\text{Fe}^{3+}$  auf T(2), die Hypothese. Die Bindungslängen innerhalb der von  $\text{Rh}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  besetzten Oktaeder weichen insgesamt weniger von den Literaturwerten ab als die der Tetraeder.

Bei den Strukturverfeinerungen der unvollständig substituierten Langasite (Tabelle 4-27 und Tabelle 4-28) bestand die Schwierigkeit, daß infolge der vorhandenen Nebenphasen von teilweise erheblichen Abweichung ihrer realen Zusammensetzung gegenüber der eingewogenen auszugehen war. Die genaue Kenntnis der Zusammensetzung ist jedoch die Voraussetzung für die Vorgabe der Besetzung der verfügbaren Kationenpositionen. Falsche Besetzungen verursachen abnorme Temperaturfaktoren und wirken sich auf die Positionen der gegenüber den Kationen i. allg. erheblich leichteren Sauerstoffe und somit die erhaltenen Bindungslängen aus. Für eine Bestimmung der exakten Summenformel der Langasite, ausgehend von der eingewogenen Probenzusammensetzung, wäre eine genaue Kenntnis der Nebenphasen, deren Stöchiometrie und der quantitativen Anteile aller beteiligten Phasen einer Probe notwendig gewesen. Die vorhandenen Nebenphasen erwiesen sich jedoch entweder als nicht identifizierbar oder als Mischkristalle, deren genaue Zusammensetzung ebenfalls unbekannt war oder ihre Reflexe waren von so geringer Intensität, daß eine Verfeinerung sich als nicht mehr sinnvoll erwies. Letztlich mußte die Zusammensetzung anhand der Gitterkonstantenverschiebung gegenüber bekannten isotypen Reinphasen, der Intensitätsverhältnisse der Reflexe der beteiligten Phasen untereinander und der Entwicklung der isotropen Temperaturfaktoren im Laufe der Verfeinerung abgeschätzt und die Besetzung der einzelnen Atomlagen danach von Hand angepaßt werden.

Im Falle von „ $\text{PrSr}_2\text{RhAl}_2\text{Ge}_3\text{O}_{14}$ “ wurde angesichts von Rh el. (mitverfeinert) und einer weiteren, nicht klar zu bestimmenden Nebenphase (nicht verfeinert), bei der es sich möglicherweise um  $\text{SrRh}_2\text{O}_4$  handelt, der Anteil von Sr und Rh an der Langasitzusammensetzung reduziert und durch Pr bzw. Al ausgeglichen, was wiederum eine Anhebung des Ge-Anteils auf T(1) und T(2) erforderte. Hierbei wurde von einer Vollbesetzung aller Atomlagen ausgegangen. Die mit Hilfe der  $B_{\text{iso}}$  empirisch ermittelte, ungefähr gleiche Verteilung des Al auf T(1) und T(2) ist in guter Übereinstimmung mit den für  $\text{Sr}_3\text{RhAlGe}_4\text{O}_{14}$  und  $\text{Sr}_3\text{CrAlGe}_4\text{O}_{14}$  ermittelten Verteilungen und bestätigt die theoretischen Erwartungen. Letztlich führte diese Vorgehensweise im vorliegenden Fall aber nur zu einer bedingt befriedigenden Lösung. Die für die einzelnen Atomlagen erhaltenen  $B_{\text{iso}}$  stehen zwar in einem akzeptablen Verhältnis zueinander, jedoch stehen in der resultierenden Summenformel nun 28,9 positive Wertigkeiten den nur 28 negativen der Sauerstoffe gegenüber. Der für die  $M^{\text{VIII}}$ -Lage errechnete Kation-Sauerstoff-Abstand übertrifft den aufgrund der ermittelten Besetzung theoretischen Wert, was auf einen höheren Sr-Anteil hindeutet. Auch fällt auf, daß die für die T(2)-Position erhaltene T(2)-O-Bindungslänge ganz im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit und in der Literatur beschriebenen Langasit-Strukturen kleiner als die T(1)-O-Bindung ausfällt. Insgesamt weist die Verfeinerung unter den hier beschriebenen Langasitverfeinerungen die höchsten  $R_{\text{Bragg}}$ - und GoF-Werte auf, was mit gro-

ßer Wahrscheinlichkeit auf den relativ hohen Anteil (dem höchsten unter den hier beschriebenen Verfeinerungen) einer nicht mitzuverfeinernden Nebenphase in dieser Probe zurückzuführen ist.

Die Probe mit der Ausgangszusammensetzung „PrSr<sub>2</sub>RhGa<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>14</sub>“ (vgl. Tabelle 4-27 und Tabelle 4-28 sowie Abbildung 4-41) enthielt neben Rh el. (mitverfeinert) eine nur kleine Menge einer nicht zu identifizierenden Fremdphase (nicht mitverfeinert) und untergeordnete Anteile von Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deren Mitverfeinerung aufgrund ihrer geringen Reflexintensitäten nicht möglich war. Bemerkenswerterweise erwiesen sich in diesem Fall sowohl die Besetzung der M<sup>VIII</sup>-Position als auch die der M<sup>VI</sup>-Lage (Rh im Austausch gegen das gleichwertige Ga) als verfeinerbar. Auf Manipulationen an den mit Ga<sup>3+</sup> und Ge<sup>4+</sup> besetzten Tetraederpositionen wurde aus den oben genannten Gründen verzichtet. Die für die M<sup>VIII</sup>-Position errechnete Besetzung ergibt zwar einen akzeptablen isotropen Temperaturfaktor, jedoch liegt der erhaltene mittlere M<sup>VIII</sup>-O-Abstand über dem für dieses Pr/Sr-Verhältnis theoretisch zu erwartenden Wert, was auf einen höheren Sr-Anteil auf M<sup>VIII</sup> (Pr<sub>0,7-0,6</sub>Sr<sub>2,3-2,4</sub>) hinweist. Andererseits liegt der für die M<sup>VI</sup>-Lage errechnete Bindungsabstand von 2,003(17)Å erheblich unter dem für diese Kationenkombination (Rh<sub>0,43(1)</sub>Ga<sub>0,57(1)</sub>) theoretischen Wert von 2,039Å. Denkbar wäre hier ein teilweiser oder kompletter Ersatz des im Rahmen der Verfeinerung aus Gründen der Vereinfachung ausschließlich mit Ga<sup>3+</sup> aufgefüllten „Nicht-Rhodium“-Anteils der M<sup>VI</sup>-Lage mit dem hinsichtlich seines Streuvermögens identischen, aber erheblich kleineren Ge<sup>4+</sup> (vgl. Tabelle 4-21), wie von KAMINSKII et al. (1984) für Sr<sub>3</sub>(Ga<sub>0,4</sub>Ge<sub>0,6</sub>)[Ge<sub>2</sub>(Ga<sub>0,53</sub>Ge<sub>0,46</sub>)<sub>3</sub>O<sub>14</sub>] beschrieben. Ein kompletter Ersatz des Gallium-Anteils (Rh<sub>0,43(1)</sub>Ge<sub>0,57(1)</sub>) ergäbe eine M<sup>VI</sup>-O(3)-Bindungslänge von 1,988Å. Die gefundene Länge von 2,003Å (Tabelle 4-28) entspricht einem Ga:Ge-Verhältnis von 3:7, bzw. einer Gesamtbesetzung für M<sup>VI</sup> von Rh<sub>0,43</sub>Ga<sub>0,17</sub>Ge<sub>0,40</sub>.

Die beste Übereinstimmung mit den aufgrund der ermittelten Kationenbesetzungen theoretisch zu erwartenden Bindungslängen sowie die besten Gütekriterien unter den Verfeinerungen der unvollständig substituierten Langasite wurde für die Probe „PrSr<sub>2</sub>CrGaGe<sub>4</sub>O<sub>14</sub>“ erreicht. Mit ziemlicher Sicherheit kann dies darauf zurückgeführt werden, daß sich das Vorhandensein von Fremdphasen in dieser Probe, abgesehen von einigen wenigen sehr kleinen, nicht identifizierbaren Reflexen, auf eine einzige bekannte und gut verfeinerbare Verbindung (Pr(Cr<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>)O<sub>3</sub>) beschränkte. Ein Vergleich der ermittelten T-O-Abstände, sowie der Einbau von Ga sowohl auf M<sup>VI</sup> als auch in Pr(Cr<sub>0,5</sub>Ga<sub>0,5</sub>)O<sub>3</sub>, legt jedoch einen geringeren Ga-Anteil auf T(2) nahe als ursprünglich zugrundegelegt. Die Halbierung des Ga-Anteils würde eine Besetzung von (Ga<sub>0,33</sub>Ge<sub>0,66</sub>)<sub>3</sub> ergeben und mit einer theoretischen T(2)-O-Bindungslänge von 1,817Å dem gemessenen Wert besser entsprechen, ist jedoch unwahrscheinlich da es zur Folge hätte, daß den 28 negativen Wertigkeiten der Sauerstoffe dann insgesamt 28,9 positive der Kationen gegenüberstünden.

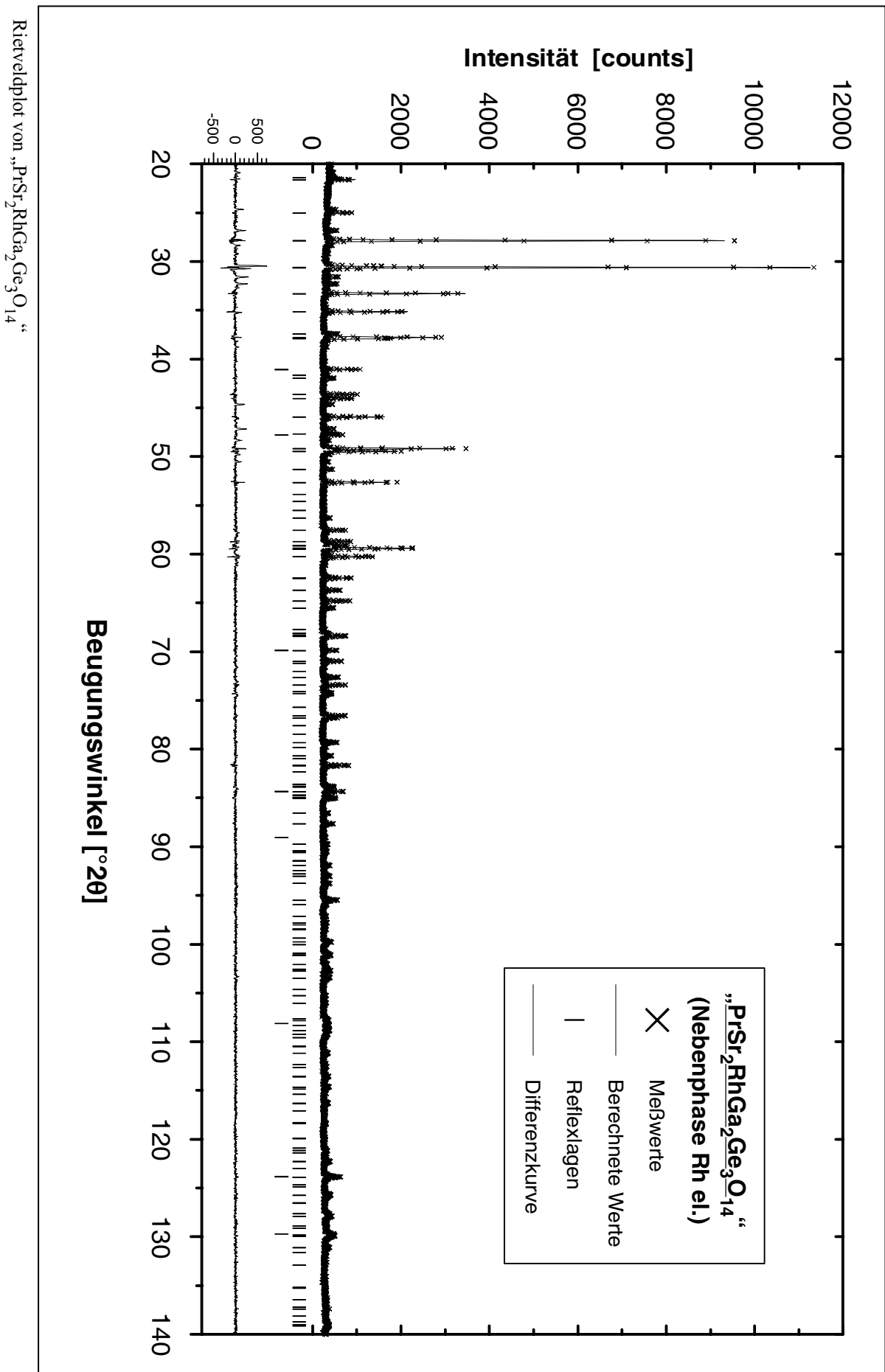
Tabelle 4-27 Strukturparam. u. Gütekriterien für unvollst. substituierte Rh/Cr-Langasite

Parameter		„PrSr <sub>2</sub> RhAl <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> “	„PrSr <sub>2</sub> RhGa <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> “	„PrSr <sub>2</sub> CrGa <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> “
Raumgruppe		P 321 (Nr. 150)		
a [Å]	Si	—	8,2197(2)	—
	Rietveld	8,16223(23)	8,22024(14)	8,22725(10)
c [Å]	Si	—	5,1054(2)	—
	Rietveld	5,04311(16)	5,10341(10)	5,07679(7)
M <sup>VIII</sup> (3e)	Occ.	Pr <sub>1,4</sub> Sr <sub>1,6</sub>	Pr <sub>0,90(1)</sub> Sr <sub>2,10(1)</sub>	Pr <sub>0,9</sub> Sr <sub>2,1</sub>
	x	0,4205(3)	0,4212(3)	0,4204(2)
	y, z	0, 0	0, 0	0, 0
M <sup>VI</sup> (1a)	Occ.	Rh <sub>0,65</sub> Al <sub>0,35</sub>	Rh <sub>0,43(1)</sub> Ga <sub>0,57(1)</sub>	Cr <sub>0,6</sub> Ga <sub>0,4</sub>
	x, y, z	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
T(1) (2d)	Occ.	Al <sub>0,70</sub> Ge <sub>1,30</sub>	Ge	Ge
	x, y	1/3, 2/3	1/3, 2/3	1/3, 2/3
	z	0,5188(32)	0,5194(15)	0,5188(14)
T(2) (3f)	Occ.	Al <sub>1,10</sub> Ge <sub>1,90</sub>	Ga <sub>2</sub> Ge	Ga <sub>2</sub> Ge
	x	0,7611(7)	0,7636(4)	0,7634(4)
	y, z	0, 1/2	0, 1/2	0, 1/2
O(1) (2d)	x, y	1/3, 2/3	1/3, 2/3	1/3, 2/3
	z	0,2023(77)	0,1790(50)	0,1745(40)
O(2) (6g)	x	0,4467(36)	0,4575(24)	0,4592(19)
	y	0,2944(25)	0,3026(19)	0,3068(15)
	z	0,3239(34)	0,3246(26)	0,3208(21)
O(3) (6g)	x	0,2193(25)	0,2188(18)	0,2210(16)
	y	0,0866(18)	0,0863(14)	0,0865(12)
	z	0,7520(49)	0,7559(43)	0,7562(29)
B <sub>MVIII</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,74(7)	0,68(7)	0,72(4)
B <sub>MVI</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,62(14)	0,42(14)	0,37(11)
B <sub>T(1)</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,75(16)	0,65(10)	0,63(8)
B <sub>T(2)</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,72(12)	0,64(9)	0,55(6)
B <sub>O</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	1,46(32)	1,32(24)	1,01(20)
R <sub>Bragg</sub>	[%]	8,60	6,50	4,58
R <sub>WP</sub>	[%]	9,3	9,0	6,3
GoF		1,96	1,57	1,27

Tabelle 4-28 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für unvollständig substituierte Rh/Cr-Langasite

Parameter	„PrSr <sub>2</sub> RhAl <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> “	„PrSr <sub>2</sub> RhGa <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> “	„PrSr <sub>2</sub> CrGa <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> “
M <sup>VIII</sup> (Occ.)	Pr <sub>1,4</sub> Sr <sub>1,6</sub>	Pr <sub>0,90(1)</sub> Sr <sub>2,10(1)</sub>	Pr <sub>0,9</sub> Sr <sub>2,1</sub>
M <sup>VIII</sup> – O(1) [Å](2×)	2,648(15)	2,624(9)	2,618(7)
– O(2) [Å](2×)	2,824(20)	2,877(14)	2,884(12)
– O(2) [Å](2×)	2,595(24)	2,575(17)	2,540(14)
– O(3) [Å](2×)	2,434(22)	2,450(18)	2,428(14)
M <sup>VIII</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,625	2,632	2,617
M <sup>VIII</sup> – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	2,597	2,620	2,620
M <sup>VI</sup> (Occ.)	Rh <sub>0,65</sub> Al <sub>0,35</sub>	Rh <sub>0,43(1)</sub> Ga <sub>0,57(1)</sub>	Cr <sub>0,6</sub> Ga <sub>0,4</sub>
M <sup>VI</sup> – O(3) [Å] (6×)	2,001(21)	2,003(17)	2,013(13)
M <sup>VI</sup> – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	2,020	2,039	2,017
O(3)-M <sup>VI</sup> -O(3) [°](6×)	85,0(13)	85,4(10)	86,1(8)
" (3×)	88,2(16)	87,8(13)	86,8(9)
" (3×)	102,8(16)	102,5(14)	102,1(10)
T(1) (Occ.)	Al <sub>0,70</sub> Ge <sub>1,30</sub>	Ge	Ge
T(1) – O(1) [Å](1×)	1,597(42)	1,737(27)	1,748(21)
T(1) – O(2) [Å](3×)	1,840(24)	1,795(17)	1,803(14)
T(1) – O <sub>av.</sub> [Å]	1,779	1,780	1,789
T(1) – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	1,79	1,79	1,79
O(1)-T(1)-O(2) [°](3×)	115,5(27)	116,3(18)	116,9(14)
O(2)-T(1)-O(2) [°](3×)	102,8(20)	101,8(14)	101,2(12)
T(2) (Occ.)	Al <sub>0,80</sub> Ge <sub>2,20</sub>	Ga <sub>2</sub> Ge	Ga <sub>2</sub> Ge
T(2) – O(2) [Å](2×)	1,761(24)	1,847(17)	1,860(14)
T(2) – O(3) [Å](2×)	1,728(22)	1,752(18)	1,754(13)
T(2) – O <sub>av.</sub> [Å]	1,744	1,799	1,807
T(2) – O <sub>theoret.</sub> [Å] <sup>a)</sup>	1,79	1,843	1,843
O(2)-T(2)-O(2) [°](1×)	104,8(18)	100,5(12)	99,3(9)
O(2)-T(2)-O(3) [°](2×)	106,7(20)	106,9(15)	107,2(12)
" (2×)	102,0(18)	102,2(13)	102,0(11)
O(3)-T(2)-O(3) [°](1×)	132,1(21)	133,7(18)	134,2(12)

a) Nach SHANNON, 1976

Abbildung 4-41 Rietveldplot von „PrSr<sub>2</sub>RhGa<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>14</sub>“

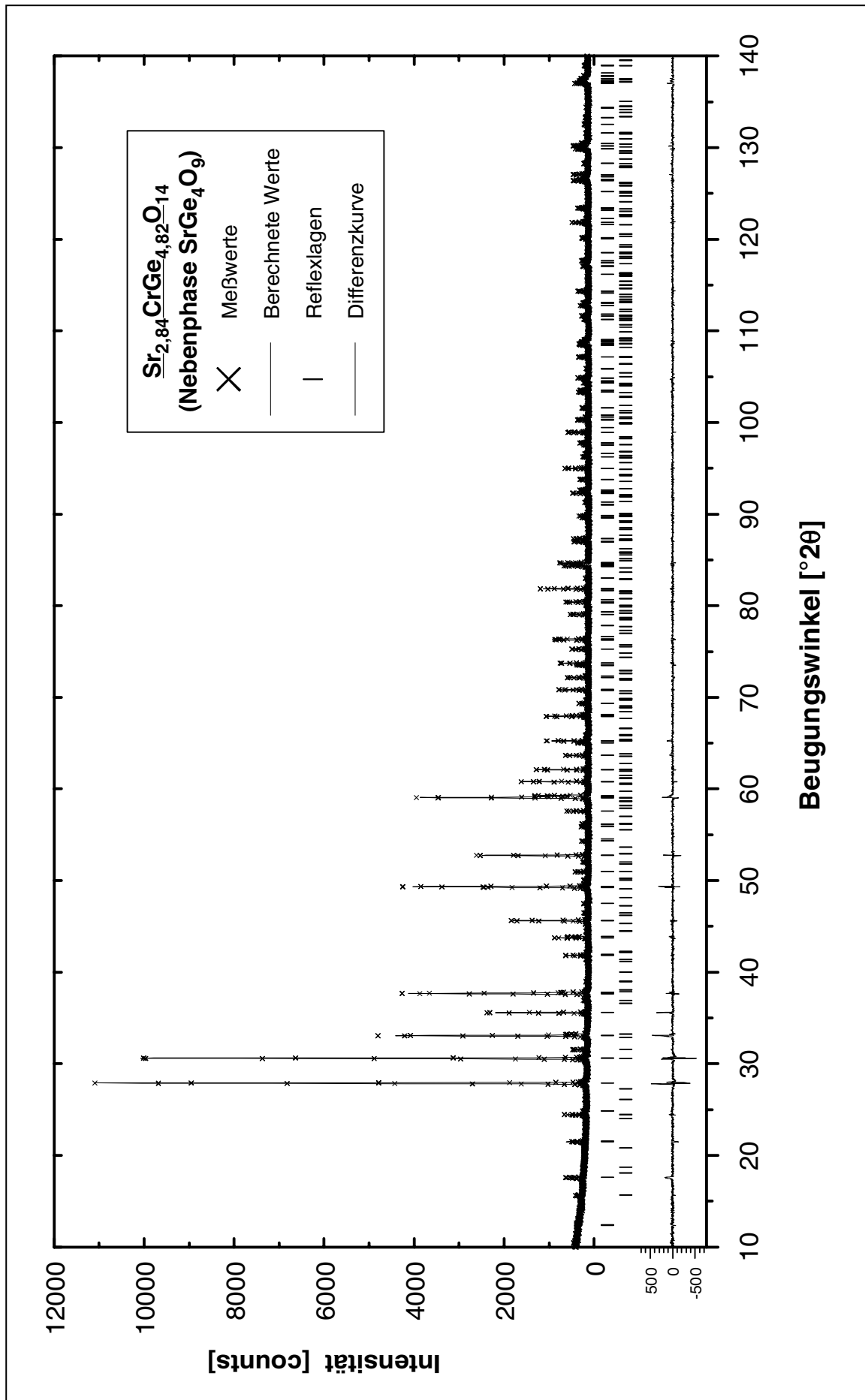


Hinsichtlich des defekten Sr-Cr-Ge-Langasits stellten angesichts der vorhandenen Nebenphasen Besetzungsverfeinerungen die einzige Möglichkeit zur Klärung seiner realen Zusammensetzung dar. Arbeitshypothese hierfür war zunächst die Annahme eine Vollbesetzung aller Sauerstoffpositionen sowie auch eine Vollbesetzung aller Kationenpositionen in den Tetraederschichten, dem strukturellen „Rückgrat“ der Struktur, durch Germanium. Dies beschränkt mögliche Defekte auf die sechs-, bzw. achtfach koordinierten Positionen. Gestützt wurde diese Annahme durch zwei Literaturbelege. So berichten MILL' et al. (1981) von einer gewissen Ausdehnung des Stabilitätsbereichs der Langasitphasen über die durch die Strukturformel vorgegebenen Grenzen hinaus und geben als Beispiel hierfür die Verbindung  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_{4+x}\text{O}_{14+2x}$  an, die über einen Bereich von  $0 \leq x \leq 1$  einphasig sei. Die Erstreckung dieses Homogenitätsbereichs soll jedoch in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des jeweils betrachteten Langasits sehr unterschiedlich sein. Weiterhin geben MILL' et al. (1983) die Summenformel eines ähnlichen defekten Langasits, den sie für diese Zusammensetzung einphasig erhalten haben, mit  $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_6\text{O}_{18}$  an. In beiden Fällen ist eine „Auffüllung“ der Summenformel mit zu tetraedrischer Koordination fähigen Kationen bei gleichzeitiger relativer Abnahme des Anteils der höher koordinierten Kationen zu beobachten. Ausgehend von der Annahme einer Vollbesetzung der Tetraeder ergeben sich somit im vorliegenden Fall grundsätzlich zwei Möglichkeiten für die Anordnung der zum Ladungsausgleich notwendigen Lücken. Das Resultat einer Unterbesetzung auf der  $\text{M}^{\text{VIII}}$ -Position wäre eine Summenformel  $\text{Sr}_{2,5}\square_{0,5}\text{CrGe}_5\text{O}_{14}$ . Lücken nur auf der  $\text{M}^{\text{VI}}$ -Lage ergäben eine Zusammensetzung  $\text{Sr}_3\text{Cr}_{0,66}\square_{0,33}\text{Ge}_5\text{O}_{14}$ . Frühere Versuche (RENKENBERGER, 1989) hatten zwar für beide Versuchsansätze die gesuchte Langasitphase erbracht, waren jedoch nicht einphasig gewesen. Dies ließ auf eine Zusammensetzung zwischen den beiden möglichen Verteilungen schließen. Zur Klärung der tatsächlichen Lückenbesetzung, wurde eine Strukturverfeinerung an der Langasitphase des für die Zusammensetzung  $\text{Sr}_{2,5}\square_{0,5}\text{CrGe}_5\text{O}_{14}$  erhaltenen Phasengemisches gerechnet. Diese Probe enthielt außer  $\text{SrGe}_4\text{O}_9$ , dessen Struktur bekannt, also verfeinerbar ist, nur einen geringen Anteil einer nicht identifizierbaren Phase. Die hierbei errechneten Besetzungen für Sr ( $2,75249 \pm 0,02510$ ) und Cr ( $0,91532 \pm 0,01624$ ) ergeben 28,25 positive Wertigkeiten gegenüber den 28 negativen der vorhandenen 14 Sauerstoffe. Eine Reduzierung dieser überhöhten Besetzungszahlen auf der Grundlage der errechneten Fehler bis zum Ladungsausgleich führte zu einer Zusammensetzung von  $\text{Sr}_{2,70}\text{Cr}_{0,88}\text{Ge}_5\text{O}_{14}$ , deren Einwaage zwar keinen einphasigen Langasit erbrachte, jedoch eine Reduzierung der Nebenphasen auf eine einzige ( $\text{SrGe}_4\text{O}_9$ ) sowie eine erhebliche Abnahme der Intensität ihrer Reflexe. Dies deutet darauf hin, daß der Chromgehalt der realen Langasitphase den der zugrundegelegten Zusammensetzung von  $\text{Sr}_{2,70}\text{Cr}_{0,88}\text{Ge}_5\text{O}_{14}$  übertreffen muß. Das Vorhandensein der Nebenphase  $\text{SrGe}_4\text{O}_9$  auf eine Verschiebung der Probenzusammensetzung durch Glühverluste zurückzuführen ist wenig wahrscheinlich. Bei den angewendeten Temperaturen weist  $\text{GeO}_2$  unter den eingewogenen Oxiden die höchsten Glühverluste auf und es wären somit – ein genau bekannter Chemismus des gesuchten Langasits bei der Einwaage vorausgesetzt – infolge von Glühverlusten eher Sr-Cr-Oxide als Nebenphasen zu erwarten. Eine Steigerung des Chromgehalts gegenüber Strontium und vor allem Germanium ist angesichts des einerseits durch die Struktur und andererseits durch die streng oktaedrische Koordination des  $\text{Cr}^{3+}$  vorgegebenen geringen Spielraums nur noch durch Lücken in der Kationenbesetzung der Tetraederschichten denkbar. Das für die Einwaage  $\text{Sr}_{2,70}\text{Cr}_{0,88}\text{Ge}_5\text{O}_{14}$  erhaltene Phasen-

Tabelle 4-29 Strukturparameter, Gütekriterien sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel für den defekten Langsit  $\text{Sr}_{2,84}\text{CrGe}_{4,82}\text{O}_{14}$ 

Parameter		$\text{Sr}_{2,84}\text{CrGe}_{4,82}\text{O}_{14}$ (orig. Einwaage.: „ $\text{Sr}_{2,70}\text{Cr}_{0,88}\text{Ge}_5\text{O}_{14}$ “)	
Raumgruppe		P 321 (Nr. 150)	
a [Å]	Si	8,2804(4)	
	Rietveld	8,28070(4)	
c [Å]	Si	5,0494(2)	
	Rietveld	5,04992(3)	
$\text{M}^{\text{VIII}}$ (3e)	Occ.	$\text{Sr}_{2,835(17)}$	
	x	0,4174(2)	
	y, z	0, 0	
$\text{M}^{\text{VI}}$ (1a)	Occ.	Cr	
	x, y, z	0, 0, 0	
T(1) (2d)	Occ.	$\text{Ge}_{1,94}$ (fix)	
	x, y	1/3, 2/3	
	z	0,5091(12)	
T(2) (3f)	Occ.	$\text{Ge}_{2,88}$ (fix)	
	x	0,7543(2)	
	y, z	0, 1/2	
O(1) (2d)	x, y	1/3, 2/3	
	z	0,1590(30)	
O(2) (6g)	x	0,4608(12)	
	y	0,3026(11)	
	z	0,3363(14)	
O(3) (6g)	x	0,2241(11)	
	y	0,1022(10)	
	z	0,7605(20)	
$\text{B}_{\text{M}^{\text{VIII}}}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,85(4)	
$\text{B}_{\text{Cr}}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,49(7)	
$\text{B}_{\text{T}(1)}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,55(4)	
$\text{B}_{\text{T}(2)}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,57(4)	
$\text{B}_{\text{O}}$	[Å <sup>2</sup> ]	1,68(14)	
$R_{\text{Bragg}}$		3,98	
$R_{\text{WP}}$		8,3	
GoF		1,20	
Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel			
$\text{M}^{\text{VIII}} - \text{O}(1)$		[Å](2×)	2,613(5)
– O(2)		[Å](2×)	2,897(8)
– O(2)		[Å](2×)	2,634(9)
– O(3)		[Å](2×)	2,469(10)
$\text{M}^{\text{VIII}} - \text{O}_{\text{av.}}$		[Å]	2,653
$\text{M}^{\text{VIII}} - \text{O}_{\text{theoret.}}$		[Å] <sup>a)</sup>	2,66
$\text{M}^{\text{VI}} - \text{O}(3)$		[Å](6×)	2,013(9)
$\text{M}^{\text{VI}} - \text{O}_{\text{theoret.}}$		[Å] <sup>a)</sup>	2,015
O(3)- $\text{M}^{\text{VI}}$ -O(3)		[°](6×)	87,6(6)
"		(3×)	89,3(7)
"		(3×)	95,7(7)
T(1) – O(1)		[Å](1×)	1,768(16)
T(1) – O(2)		[Å](3×)	1,774(10)
T(1) – $\text{O}_{\text{av.}}$		[Å]	1,773
T(1) – $\text{O}_{\text{theoret.}}$		[Å] <sup>a)</sup>	1,79
O(1)-T(1)-O(2)		[°](3×)	116,1(10)
O(2)-T(1)-O(2)		[°](3×)	102,1(8)
T(2) – O(2)		[Å](2×)	1,800(9)
T(2) – O(3)		[Å](2×)	1,721(9)
T(2) – $\text{O}_{\text{av.}}$		[Å]	1,760
T(2) – $\text{O}_{\text{theoret.}}$		[Å] <sup>a)</sup>	1,79
O(2)-T(2)-O(2)		[°](1×)	102,5(7)
O(2)-T(2)-O(3)		[°](2×)	106,2(8)
"		(2×)	102,6(8)
O(3)-T(2)-O(3)		[°](1×)	133,2(9)

a) Nach SHANNON, 1976

Abbildung 4-42 Rietveldplot von  $\text{Sr}_{2,84}\text{CrGe}_{4,82}\text{O}_{14}$

gemischt wurde erneut einer Strukturverfeinerung unterzogen, bei der nun von einer Vollbesetzung von  $M^{VI}$  durch  $Cr^{3+}$  und Lücken auf  $M^{VIII}$  und den tetraedrisch koordinierten Kationen ausgegangen wurde. Hierbei erwies sich die  $Sr^{2+}$ -Besetzung auf  $M^{VIII}$  als verfeinerbar. Die Fehlbesetzung für die Tetraederpositionen mußte anhand der Besetzungen von  $M^{VIII}$ ,  $M^{VI}$  und einer angenommenen Vollbesetzung der Sauerstoffpositionen auf der Grundlage des Ladungsausgleichs errechnet werden. Nach der oben beschriebenen Methode eines weitestmöglichen Abgleichs der  $B_{iso}$  wurde dann die Lückenverteilung auf T(1) und T(2) von Hand ermittelt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Strukturverfeinerung, der Verteilungsrechnungen für die Fehlbesetzungen und ausgewählte Bindungslängen und -winkel findet sich in Tabelle 4-29. Während die errechneten mittleren Bindungslängen für  $M^{VIII}$  und  $M^{VI}$  eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten aufweisen, liegen die der Tetraederplätze z. T. deutlich darunter. Außerdem fällt auf, daß – entgegen dem von allen anderen exakt bekannten Langasitstrukturen bekannten Muster – das T(2)-Tetraeder kleiner ausfällt als das T(1)-Tetraeder. Auffällig ist hier besonders die sehr kurze T(2)-O(3)-Bindungslänge, die gleichbedeutend mit einer relativ kleinen T(2)- $M^{VI}$ -Distanz ist. Die Ursache hierfür ist möglicherweise in einer noch immer nicht völlig korrekten Bestimmung der realen Zusammensetzung, bzw. der realen Besetzung aller Positionen des Langasits zu vermuten. Eine längere T(2)-O(3)-Bindungslänge ist – geht man von einer unveränderlichen Position für das T(2)-Kation aus – nur durch eine Verkürzung der  $M^{VI}$ -O(3)-Bindung, im vorliegenden Falle also durch eine teilweise Substitution des  $Cr^{3+}$  durch das kleinere  $Ge^{4+}$  (vgl. Tabelle 4-21), zu erreichen. Für einen hieraus resultierenden Überschuß an freiem Chromoxid oder chromhaltigen Phasen wurde jedoch in den Röntgendiffraktogrammen kein Anzeichen gefunden. Auf eine Überprüfung der ermittelten Zusammensetzung von  $Sr_{2,84}CrGe_{4,82}O_{14}$  durch einen erneuten Syntheseversuch im Rahmen dieser Arbeit wurde verzichtet.

#### 4.2.1.3 Diskussion

Die im Rahmen dieser Untersuchungen synthetisierten und strukturell untersuchten Langasitreihen lassen angesichts ihres gleichförmigen Formeltyps und der geringen Auswahl der substituierbaren Kationen nur eingeschränkt Aussagen hinsichtlich der Auswirkung unterschiedlicher Besetzungen auf die Gittermetrik zu. Von den unvollständig substituierten Langasiten wurde nur  $Sr_{2,84}CrGe_{4,82}O_{14}$  in den Vergleich mit einbezogen, da nur hier einigermaßen verlässliche Angaben über die Stöchiometrie und damit auch über die Besetzung der einzelnen Positionen der Verbindung gemacht werden können.

In Abbildung 4-43 bis Abbildung 4-46 sind die mittleren gemessenen, als auch die theoretischen Polyedergrößen (SHANNON, 1976) für  $M^{VIII}$ ,  $M^{VI}$ , T(1) und T(2) gegen die Zellparameter  $a$ ,  $c$ , das Volumen oder das Achsenverhältnis  $a/c$  aufgetragen. In Abbildung 4-47 sind diese Zellparameter noch einmal gesondert für Verbindungen der Reihe  $Sr_3M^{VI}[AlGe_4O_{14}]$  (mit  $M^{VI} = Al, Cr, Rh, In$ ) – einschließlich des Sonderfalls  $Sr_{2,84}CrGe_{4,82}O_{14}$  – der Bindungslänge  $M^{VI}$ -O gegenübergestellt<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> Hinsichtlich der Verbindung  $Sr_3InAlGe_4O_{14}$  sei angemerkt, daß für die Verfeinerung, abweichend von den üblichen Meßbedingungen ( $10-140^\circ 2\theta$ , 10000-11000 counts für den höchsten Reflex) nur eine Messung von  $10-100^\circ 2\theta$  und mit ca. 5500 counts für den höchsten Reflex, einschließlich einer mitverfeinerten Nebenphase Aluminium (Probensträger) zur Verfügung stand. Für  $Sr_3Al_2Ge_4O_{14}$  ergab die Verfeinerung zwar eine gemischte Besetzung für  $M^{VI}$  ( $Al_{0,4}Ge_{0,6}$ ) und dementsprechend höhere Aluminium-Anteile auf

Hinsichtlich der Auswirkungen unterschiedlich großer  $M^{VIII}$ -Kationen auf die Gittermetrik kann eine, wie nicht anders zu erwarten, sehr deutliche Änderung beider Zellachsen und natürlich des Volumens festgestellt werden. Trotz ihres maßgebenden Einflusses auf die Größe der möglichen substituierbaren  $M^{VIII}$ -Kationen zeigen sich die Tetraederschichten von diesen nicht unbeeinflusst. Die zum Einbau größerer Kationen notwendige „Dehnung“ der Tetraederschichten bewirkt dann, selbst bei formal gleicher Besetzung aller übrigen Positionen wie im Falle von  $M_3^{VIII}RhGaGe_4O_{14}$  ( $M^{VIII}=Sr$  bzw.  $Ba$ ), eine meßbare Änderung der mittleren Tetraedergrößen ( $Sr_3RhGaGe_4O_{14}$ : 1,784Å;  $Ba_3RhGaGe_4O_{14}$ : 1,792Å). Andererseits beeinflußt bei gleicher Besetzung von  $M^{VIII}$  – im vorliegenden Fall mit  $Sr^{2+}$  – die Besetzung der Tetraeder mit unterschiedlich großen Kationen ihrerseits geringfügig die Größe der  $M^{VIII}$ -Polyeder. So ist ein leichter Anstieg der mittleren  $Sr^{VIII}$ -O-Bindungslänge mit einem gleichzeitigen Anwachsen von  $a$  und der mittleren Größe der Tetraeder, also abhängig vom Radius der in die Tetraeder eingebauten Kationen (s. u.) zu verzeichnen (vgl. Abbildung 4-43).

Ein geringfügige Zunahme der mittleren Bindungslänge im  $M^{VIII}$ -Polyeder (bei gleicher Besetzung) mit der  $c$ -Achse oder dem Zellvolumen ist nur jeweils innerhalb der Chrom- bzw. Rhodium-Langasitreihen zu erkennen (vgl. Abbildung 4-44 und Abbildung 4-45). Ein gleichzeitiges Wachstum der Tetraeder ist hier nur für die Chromreihe belegt. Hingegen bekräftigt der aus Abbildung 4-46 hervorgehende leichte Anstieg der mittleren  $M^{VIII}$ -O-Bindungslänge mit dem  $a/c$ -Verhältnis noch einmal den überwiegenden Einfluß der Größe des  $M^{VIII}$ -Polyeders auf den Zellparameter  $a$ .

Die Besetzung der  $M^{VI}$ -Position übt erwartungsgemäß starken Einfluß auf die Größe von  $c$  und das Zellvolumen aus, weniger auf  $a$  (Abbildung 4-47). Bei gleicher Summenformel bewirkt die Substitution von Aluminium durch Chrom, Rhodium und Indium ein stetiges Wachstum von  $c$  und Volumen. So ist für den Ersatz von Chrom durch Rhodium eine Verlängerung der  $c$ -Achse um ca. 0,067Å (Abbildung 4-44) und eine Volumenzunahme um ca.  $2,4\text{Å}^3$  (Abbildung 4-45) zu beobachten. Hinsichtlich der  $a$ -Achse ist nur innerhalb der Reihe  $Sr_3M^{VI}AlGe_4O_{14}$  ( $M^{VI}=Al, Cr, Rh$ ) eindeutig eine Schrumpfung derselben mit wachsendem  $M^{VI}$ -Kationenradius, ca. 0,021Å bei Ersatz des Chrom durch Rhodium (vgl. Abbildung 4-43 und Abbildung 4-47), zu erkennen. Die Folge ist zudem ein kontinuierlich sinkendes Achsenverhältnis, das bei den Rh-Langasiten signifikant kleiner ausfällt als bei den entsprechenden Cr-Vertretern (Abbildung 4-46 und Abbildung 4-47). Für das im Falle des Zellparameters  $a$  und des Achsenverhältnis'  $a/c$  stark abweichende Verhalten von  $Sr_3InAlGe_4O_{14}$  wäre – angesichts der guten Übereinstimmungen bei  $c$  und dem Volumen – bei Überschreiten eines bestimmten Ionenradius für  $M^{VI}$  ebenfalls ein ähnlicher „Dehnungs“-Effekt hinsichtlich der Tetraederschichten – wie für  $M^{VIII}$  beobachtet – als Erklärung denkbar. Dementsprechend erreichen die für  $Sr_3InAlGe_4O_{14}$  errechneten mittleren Bindungslängen von T(1) mit 1,775(16) Å und T(2) mit 1,803(13) Å jeweils die zweithöchsten Werte unter allen hier verfeinerten Langasiten und kommen denen von  $Ba_3RhGaGe_4O_{14}$  (T(1)=1,768(17) ; T(2)=1,807(14)) sehr nahe.

---

den Tetraederpositionen (T(1)= $Al_{0,4}Ge_{0,6}$ ; T(2)= $Al_{1,2}Ge_{1,8}$ ), was jedoch angesichts der nahezu identischen Ionenradien von  $Al^{3+}$  und  $Ge^{4+}$ , sowohl für oktaedrische wie für tetraedrische Koordination, im Rahmen der Meßgenauigkeiten für die hier angestellten Betrachtung ohne Bedeutung bleibt. Die Verbindung  $Sr_3AlGaGe_4O_{14}$  wurde nicht in den Vergleich mit einbezogen, da – angesichts der Präferenz des  $Al^{3+}$  für eine oktaedrische Koordination – davon auszugehen ist, daß das größere  $Ga^{3+}$  mehrheitlich auf den Tetraederpositionen eingebaut wird, so daß eine gleichartige Besetzung, bezüglich des Ionenradius der eingebauten Kationen, aller Tetraederpositionen, wie bei den anderen Substanzen des Vergleichs, nicht mehr gegeben schien.

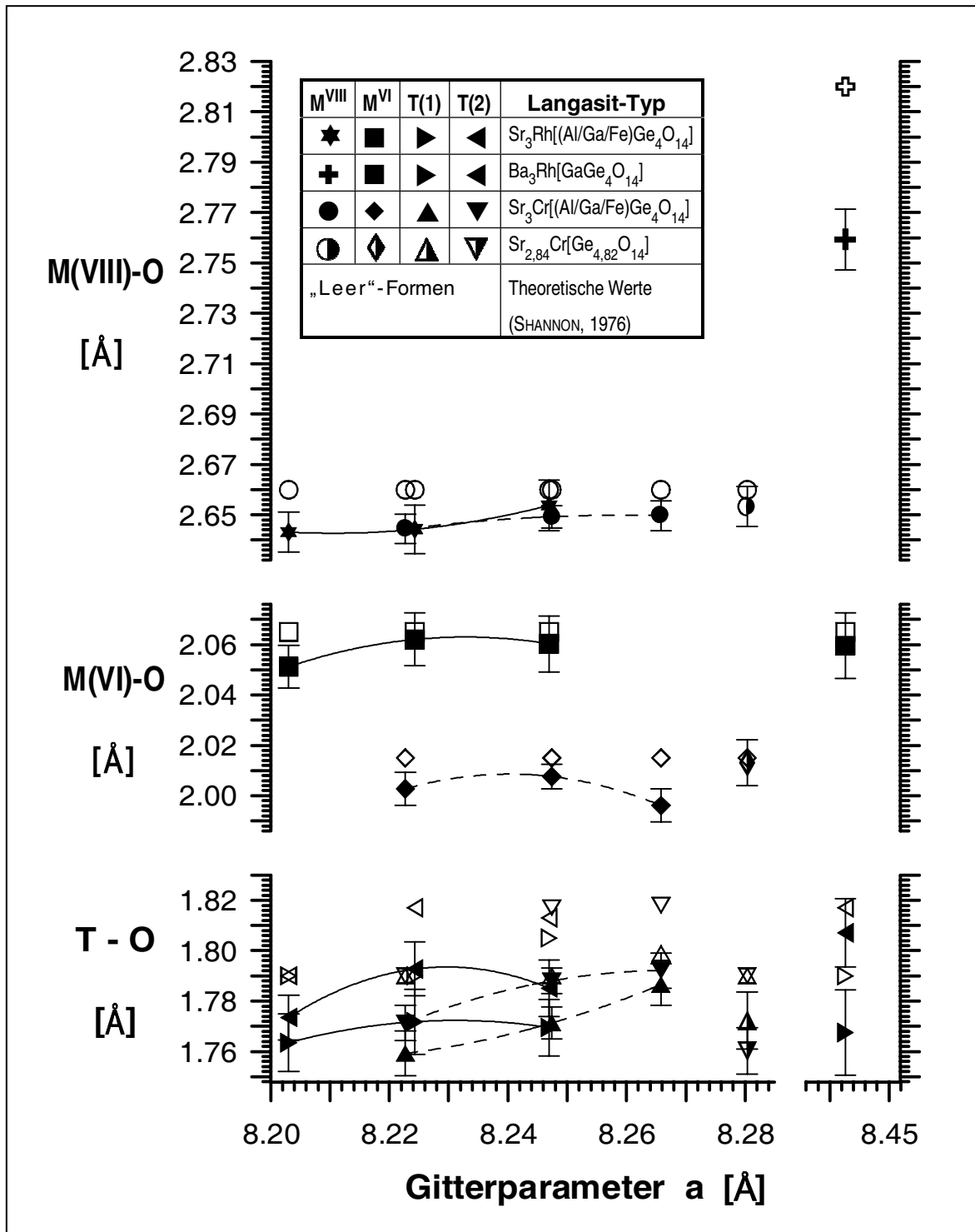


Abbildung 4-43 Der Gitterparameter „a“ in Abhängigkeit von den mittleren Bindungslängen der unterschiedlichen Koordinationspolyeder

Bemerkenswerterweise bleibt bei Substitution von Sr durch Ba auf M<sup>VIII</sup> das Achsenverhältnis im wesentlichen erhalten (Abbildung 4-46). Das zur Kompensation der durch das voluminöse Ba erzwungenen Längenzunahme von „a“ notwendige Wachstum von „c“ wird hier angesichts der konstanten Größe des Rh-Oktaeders (im Vergleich zum entsprechenden Sr-Langasit) allein durch eine Vergrößerung der gleich besetzten Tetraeder erreicht (vgl. Abbildung 4-44). Für das Rh- bzw. Cr-Oktaeder ist – analog zum Sr-Polyeder auf M<sup>VIII</sup> – eine leichte Größenzunahme mit der Substitution von Al durch Ga im Tetraeder

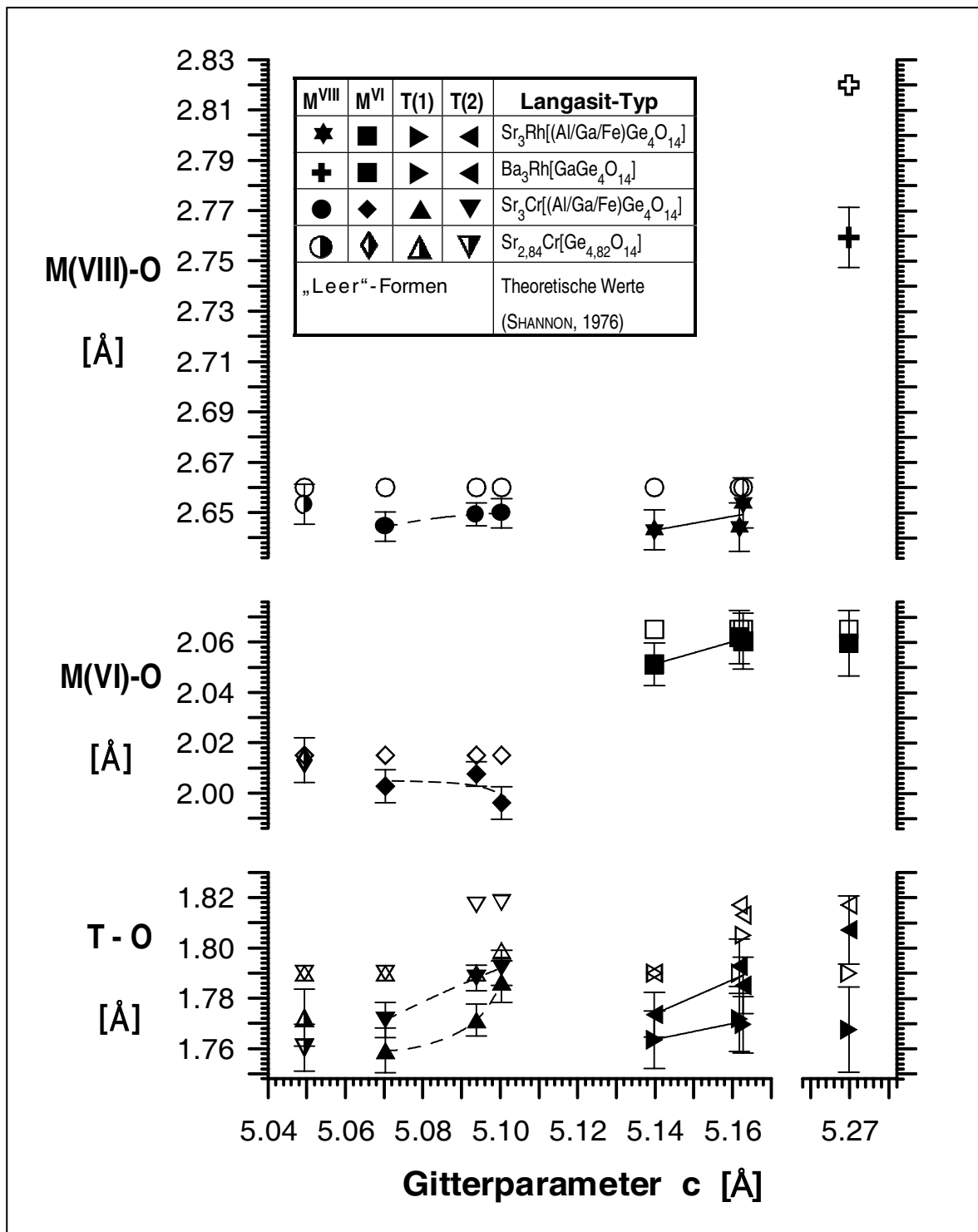


Abbildung 4-44 Der Gitterparameter „c“ in Abhängigkeit von den mittleren Bindungslängen der unterschiedlichen Koordinationspolyeder

zu erkennen, während der Einbau von Fe ins Tetraeder eine – bei Cr signifikante, bei Rh minimale – Größenabnahme des Oktaeders bewirkt. Die Ursache hierfür könnte in den – zumindest im Falle von Sr<sub>3</sub>CrFeGe<sub>4</sub>O<sub>14</sub> – durch den Fe-Einbau deutlich größeren Tetraedern liegen, die eine „Quetschung“ des Oktaeders bewirken. Entsprechend einer kleineren Vergrößerung der Fe-substituierten Tetraeder bei Sr<sub>3</sub>RhFeGe<sub>4</sub>O<sub>14</sub> ist die dort gefundene Reduzierung des Rh-Oktaeders nur gering. Eine andere Erklärung könnte der mögliche Einbau des gegenüber Cr<sup>3+</sup> und Rh<sup>3+</sup> kleinere Fe<sup>3+</sup> (Tabelle 4-21) ins Oktaeder sein. Wäh-

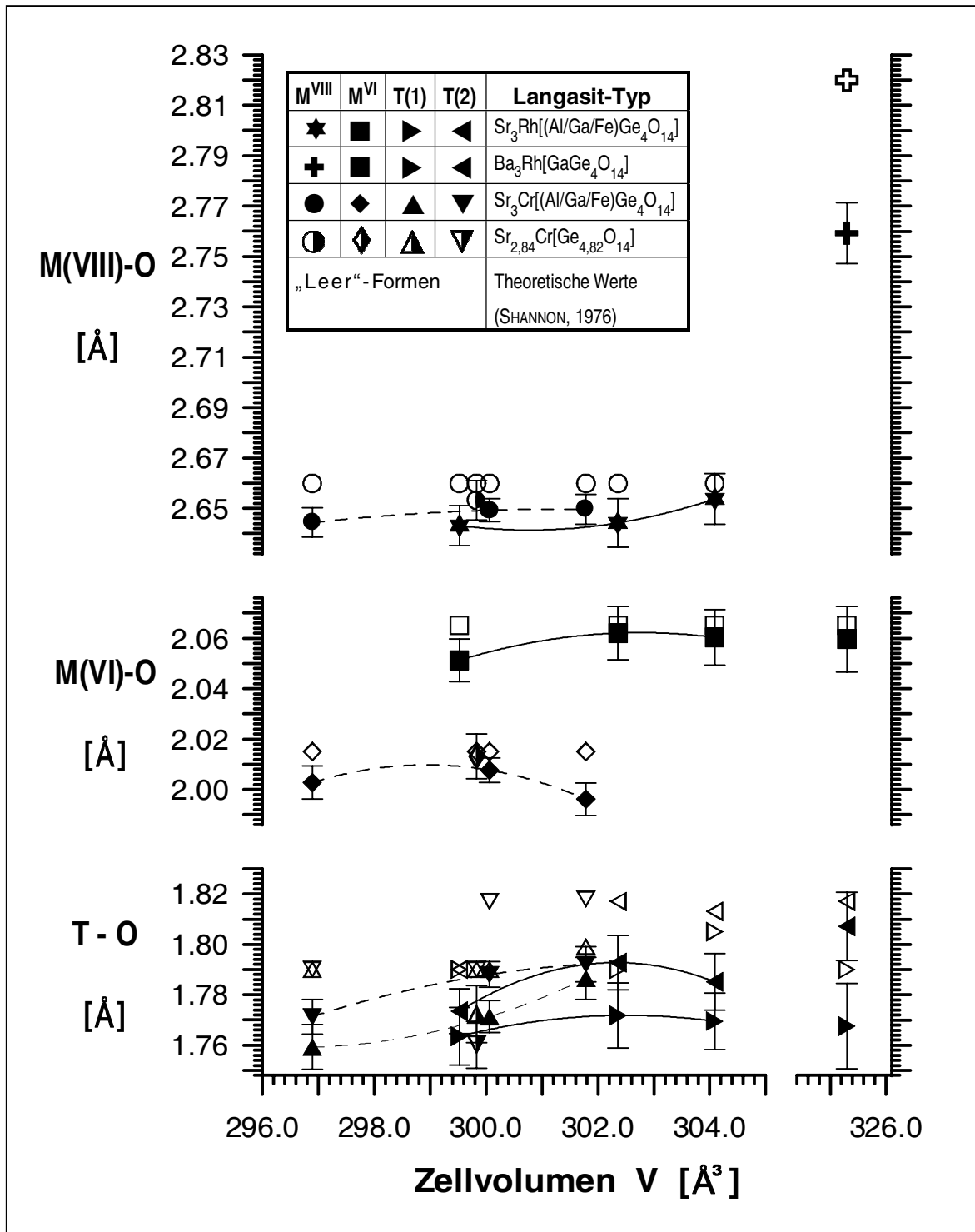


Abbildung 4-45 Das Zellvolumen in Abhängigkeit von den mittleren Bindungslängen der unterschiedlichen Koordinationspolyeder

rend  $\text{Fe}^{3+}$  sowohl zu tetraedrischer als auch zu oktaedrischer Koordination fähig ist, gilt dies nicht für  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Rh}^{3+}$ , die eine streng oktaedrische Koordination verlangen. Durch substituiertes Eisen verdrängtes Chrom oder Rhodium müßte aber in Form von Nebenphasen in den Röntgendiffraktogrammen sichtbar sein, was nicht der Fall war.

Hinsichtlich der Tetraeder ist innerhalb der Chrom- bzw. Rhodiumreihen (bei gleicher Besetzung auf  $\text{M}^{\text{VIII}}$ ) ein klarer Zusammenhang von mittlerer gefundener Bindungslänge, Größe der eingebauten Kationen ( $r_{\text{Ge}}=r_{\text{Al}} < r_{\text{Ga}} < r_{\text{Fe}}$ ) und den Längen von  $a$  und  $c$  zu erkennen



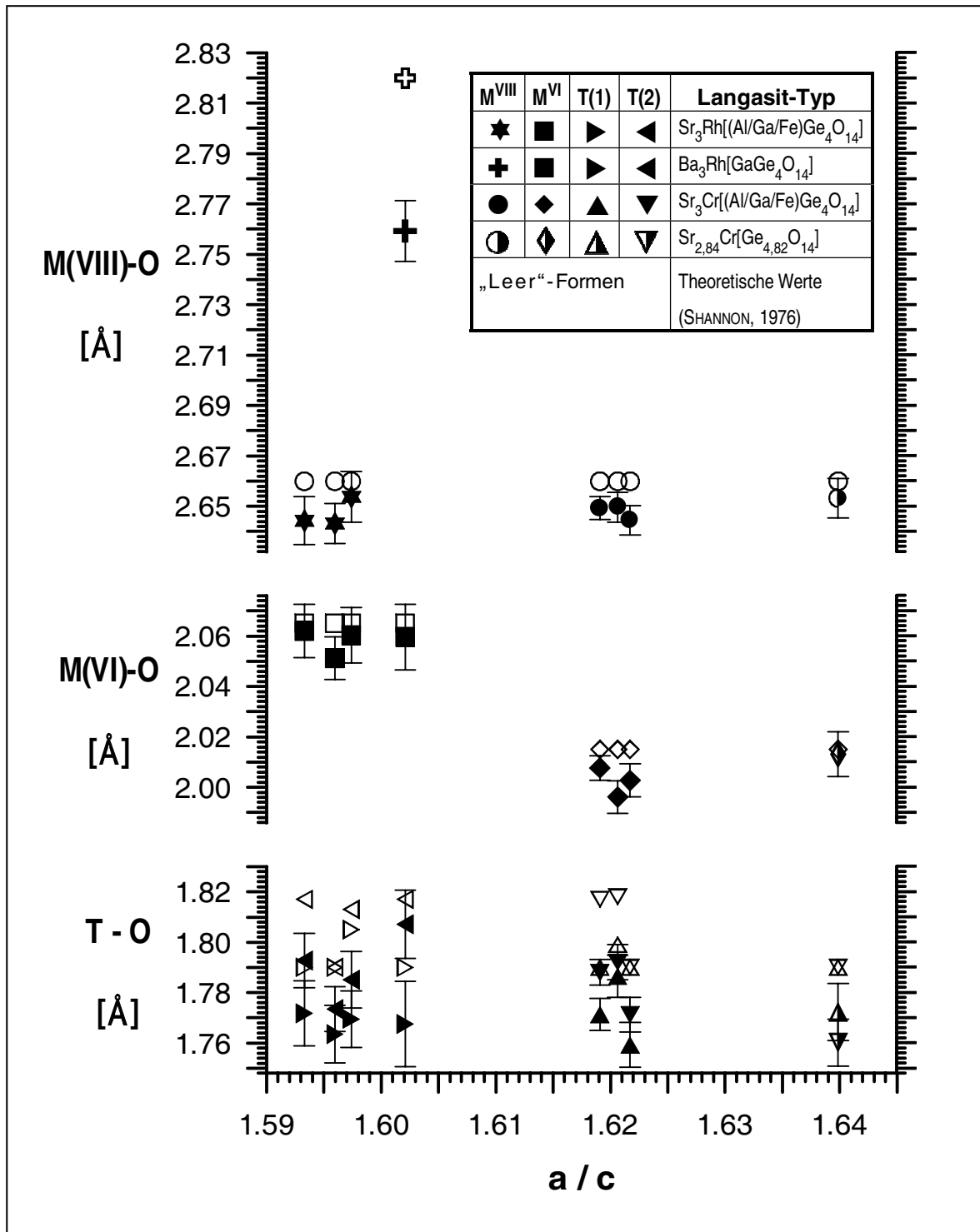


Abbildung 4-46 Das Gitterkonstantenverhältnis  $a/c$  in Abhängigkeit von den mittleren Bindungslängen der unterschiedlichen Koordinationspolyeder

(vgl. Abbildung 4-43 und Abbildung 4-44). Bemerkenswert ist jedoch die – bei ansonsten unveränderter Summenformel – Vergrößerung der mittleren Bindungslängen in den Tetraedern, die durch Substitution eines größeren Kations auf  $M^{\text{VIII}}$  erzwungene Aufweitung der Tetraederschichten möglich machen.

Einen Sonderfall hinsichtlich ihrer Gittermetrik stellt die nichtstöchiometrische Verbindung  $\text{Sr}_{2,84}\text{CrGe}_{4,82}\text{O}_{14}$  dar. Bei Außerachtlassung der Lücken ( $5,3\%$  Fehlstellen auf  $M^{\text{VIII}}$ ,

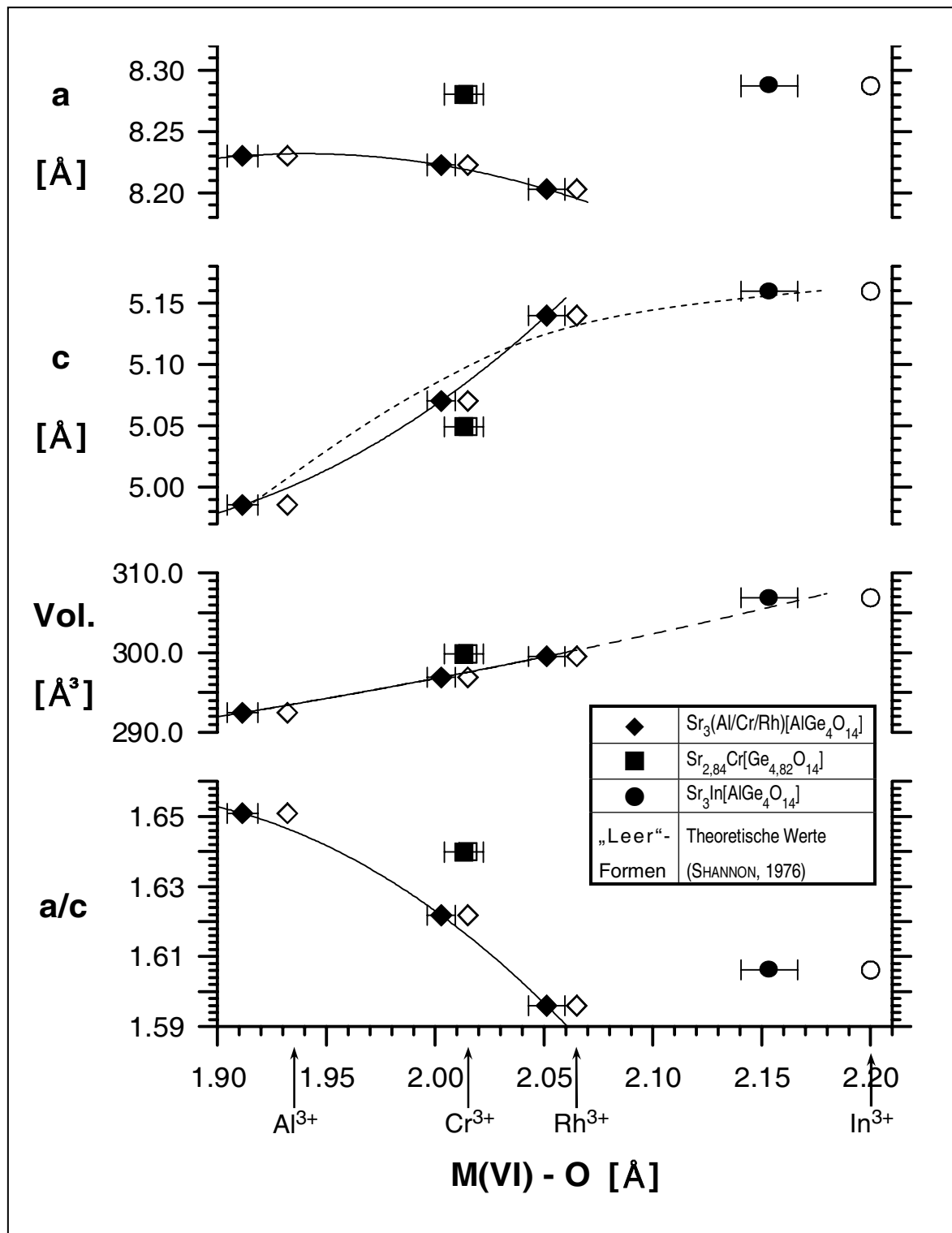


Abbildung 4-47 Verhalten der Langasit-Gitterparameter in Abhängigkeit von der Besetzung der  $M^{VI}$ -Position

3,6% auf T) wären hier angesichts der nach SHANNON (1976) identischen Größen von  $Al^{3+}$  und  $Ge^{4+}$  in tetraedrischer Koordination ( $r^{VI}=0,39\text{\AA}$ , vgl. auch Tabelle 4-21) gleiche oder zumindest sehr ähnliche Gitterkonstanten zu  $Sr_3CrAlGe_4O_{14}$  zu erwarten gewesen. Gefunden wurden jedoch die in der Reihe der Sr-Cr-Langasite längste a- und die kürzeste c-Achse und ein Zellvolumen, welches dem von  $Sr_3CrGaGe_4O_{14}$  sehr nahe kommt (vgl. Abbildung 4-43, Abbildung 4-44 und Abbildung 4-45). Das Achsenverhältnis (Abbildung

4-46) ist das höchste von allen hier untersuchten Cr- bzw. Rh-Langasiten und setzt sich deutlich von dem der anderen Sr-Cr-Langasite ab. Nur bei Betrachtung der Gitterparameter in Abhängigkeit von der  $M^{VI}$ -O-Bindungslänge bei gleichem Formeltyp in Abbildung 4-47 ist für  $c$  eine vergleichbare Größe wie für  $Sr_3CrAlGe_4O_{14}$  zu erkennen. Die lange  $a$ -Zellkonstante ist gemäß den oben genannten Gesetzmäßigkeiten nur mit der größten mittleren Bindungslänge, die hier für das  $Sr^{VIII}$ -Polyeder im Vergleich zu allen anderen Sr-Cr-Langasiten gefunden wurde, zu erklären. Dementsprechend leicht vergrößerte Tetraeder im Vergleich zu den beiden hinsichtlich der theoretischen Tetraedergrößen gleichartigen Langasiten  $Sr_3CrAlGe_4O_{14}$  und  $Sr_3RhAlGe_4O_{14}$  wurden aber nicht festgestellt. Die gefundenen mittleren Bindungslängen in den Tetraedern stimmen bei beiden genannten Langasitvertretern und  $Sr_{2,84}CrGe_{4,82}O_{14}$  gut überein. Die extrem kurze  $c$ -Achse kann hier angesichts der im Vergleich zu allen anderen Cr-Langasiten größten  $Sr^{VIII}$ - bzw.  $Cr^{VI}$ -Polyeder nur mit der geringen Größe der Tetraeder erklärt werden. Eine endgültige Erklärung für die im Vergleich zu den anderen Sr-Cr-Langasiten ungewöhnliche Gittermetrik kann daher anhand der vorliegenden Verfeinerungsergebnisse nicht gegeben werden. Eine mögliche Ursache könnte in der nicht völlig geklärten Stöchiometrie der Verbindung und der damit zusammenhängenden Mehrphasigkeit der Probe liegen, die eine perfekte Strukturverfeinerung unmöglich machen. Ein Indiz hierfür könnte die erhaltene Umkehrung im Größenverhältnis der Tetraeder ( $T(1) > T(2)$ ) sein, die dem in allen anderen bekannten Langasitstrukturen gefundenen ( $T(1) < T(2)$ ) entgegensteht.

### 4.2.2 Granate

Verbindungen mit der kubischen Granatstruktur (Abbildung 4-48) weisen neben 8-fach und tetraedrisch koordinierten Kationenpositionen auch solche mit oktaedrischer Sauerstoffkoordination auf ( $M_3^{VIII} M_2^{VI} [TO_4]_3$ , Raumgruppe  $I a \bar{3} d$ ) und verfügen über eine große chemische Variabilität bei der Besetzung dieser Positionen. Granate mit ganzer oder teilweiser Chrombesetzung auf der Oktaederposition sind sowohl als natürliche Minerale, wie z.B. Knorringit ( $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ ) und Uwarowit ( $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ ), als auch als synthetisch dargestellte Verbindungen bekannt. Daneben existieren auch bereits zwei Rh-Granate,  $Ca_3Rh_2Ge_3O_{12}$  und  $Cd_3Rh_2Ge_3O_{12}$  (MILL', 1965). Versuche, weitere Rh-Verbindungen mit Granatstruktur zu synthetisieren erschienen daher sowohl in struktureller wie auch in kristallchemischer Hinsicht sinnvoll.

Hinsichtlich der Synthesebedingungen sind die Literaturangaben sehr unterschiedlich. Die für chromhaltige Granate, sowie für solche der Typen YAG, YGG oder YIG beschriebenen Synthesetemperaturen liegen – für Tempern an Luft über einige Stunden oder wenige Tage – bei 1100-1500°C, so z.B.:  $Y_3(Cr,Fe)_2Fe_3O_{12}$  1400°C und  $Y_3(Cr,Ga)_2Ga_3O_{12}$  1525°C (ESPINOSA, 1964),  $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$  1400°C (GELLER et al., 1959) oder  $Ca_3Cr_2Ge_3O_{12}$  1050-1250°C (TAUBER et al., 1958). Bei silikatischen Granaten wird auch von Hochdruck- oder Hydrothermalsynthese ( $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ , IRIFUNE et al., 1982) berichtet. Die Anwendung derartiger Temperatur- und Temperaturbedingungen auf Proben, die Rhodium in oxidischer Bindung enthalten hat jedoch i. allg. – in Abhängigkeit von vorhandenen Reaktionspartnern – die Reduktion desselben zu elementarem Rhodium zur Folge. Hingegen wird die Synthesetemperatur für die oben genannten Rh-Granate von MILL' (1965) mit 1050°C angegeben und CARDA et al. (1994) gibt für einen, allerdings nach einer Precursor-Metho-

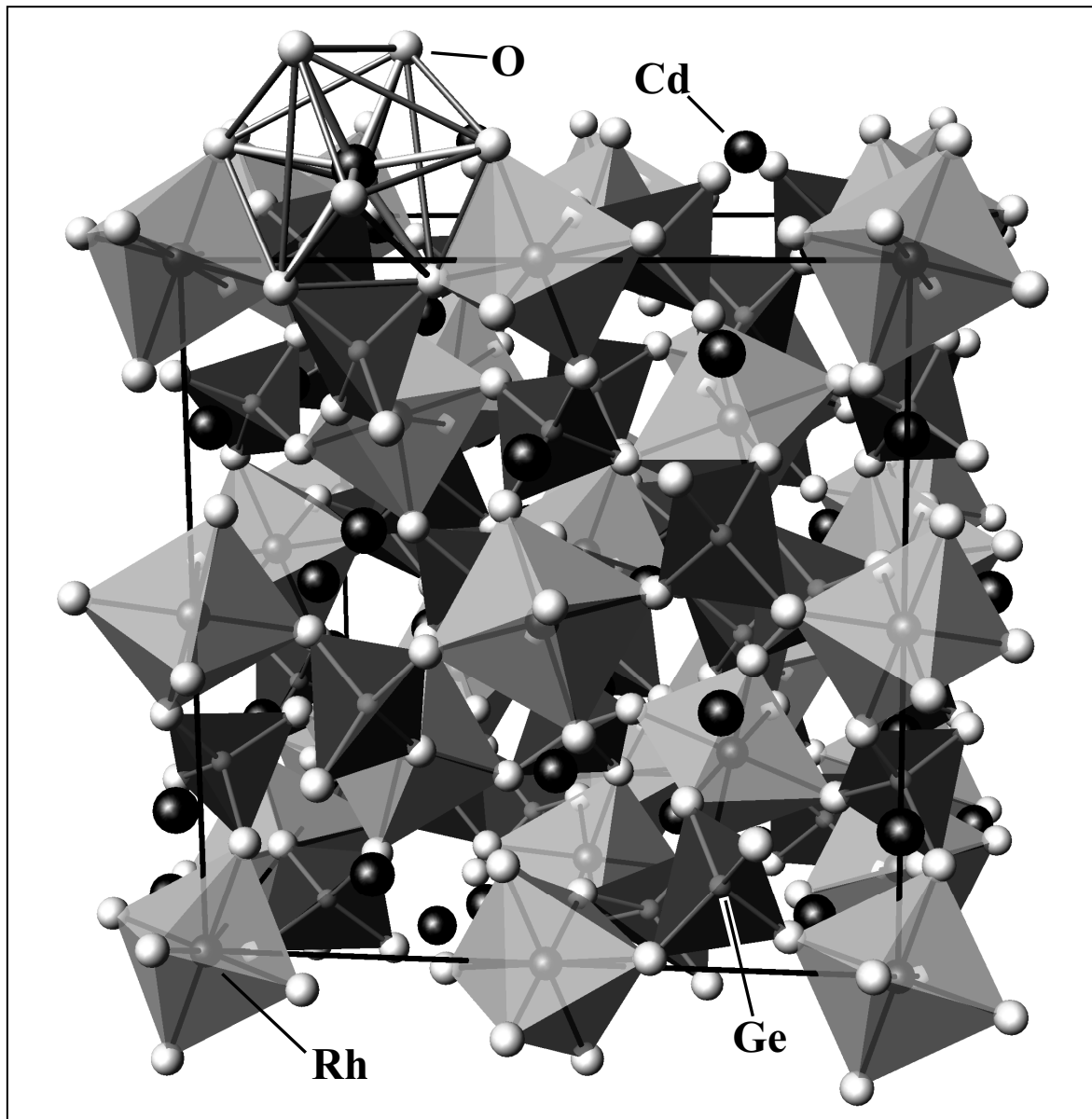


Abbildung 4-48 Granatstruktur am Beispiel von  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . Perspektivische Darstellung der Elementarzelle. Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur ein Cd-O-Polyeder komplett dargestellt

de dargestellten Uwarowit eine Ofentemperatur von nur  $1000^\circ\text{C}$  an. KOMURO et al. (1992) berichten von Cr-substituierten polykristallinen Bi-YIG-Filmen, die durch *rf-sputtering* auf Glassubstrat und anschließendes Tempern bei  $640^\circ\text{C}$  (!) über wenige Stunden synthetisiert wurden. Dies ließ die Synthese von weiteren Rh-Granaten auch bei Temperaturen bis maximal  $1050^\circ\text{C}$ , kompensiert durch längere Verweilzeiten im Ofen, zunächst als möglich erscheinen.

Es wurde hier versucht, in zwei analogen Versuchsreihen die Zahl der bekannten  $\text{Rh}^{3+}$ - und  $\text{Cr}^{3+}$ -Granate durch Substitution sowohl von Si durch Ge auf der Tetraederposition, als auch durch von Mg, Ca, Sr und Cd auf der 8-fach koordinierten Position zu erweitern. Hierbei wurde jedoch bei Verbindungen, deren Existenz durch die Literatur hinreichend gesichert ist und für die bereits Präzisionspulverdaten im ICDD-PDF vorliegen auf ein Neusynthese verzichtet. Weiterhin wurde der Versuch des Rh-, bzw. Cr-Einbaus in Granate der Typen YAG, YGG und YIG als auch in Granate vom Bi-YIG- sowie vom Bi-YGG-

Typ unternommen. Eine Auflistung aller  $\text{Rh}^{3+}$ -Versuchsansätze, der Synthesebedingungen und der erhaltenen Reaktionsprodukte findet sich in Tabelle 4-30. Die entsprechenden Angaben zur analogen  $\text{Cr}^{3+}$ -Versuchsreihe sind in Tabelle 4-31 zusammengefaßt.

Wie aus Tabelle 4-30 ersichtlich führten die Syntheseversuche für  $\text{Rh}^{3+}$ -Granate unterhalb der Zersetzungstemperatur des  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  trotz langer Verweilzeiten der Proben im Ofen nur im Falle des bereits bekannten  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  zum Erfolg. Nach Anhebung der Temperatur darüberhinaus war in fast allen Versuchsansätzen elementares Rhodium röntgenographisch deutlich nachweisbar. Wo sich Granatphasen bildeten war eine auf Rh-Einbau hinweisende Verschiebung der Reflexlagen in den Diffraktogrammen nicht erkennbar.

$\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  erwies sich als erst in einem Temperaturbereich darstellbar, in dem bereits ein erheblicher Cd-Glühverlust auftritt. Wie aus Abb. 4-2, Kap. 4.1.1.1 hervorgeht, konnte im quasiternären Phasensystem  $\text{CdO-Rh}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  der Granat bei  $860^\circ\text{C}$  noch nicht gefunden werden. Bei  $920^\circ\text{C}$  verläuft die Reaktion noch sehr träge und nach 18 Tagen war  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  zwar deutlich nachweisbar, ein Gleichgewichtszustand jedoch noch nicht erreicht. Hingegen konnte bei der von MILL' (1965) angegebenen Reaktionstemperatur von  $1050^\circ\text{C}$  der Granat innerhalb von 20 Stunden – mit mehrmaligem zwischenzeitlichem Homogenisieren und nachträglichem Ersatz von verdampftem CdO in Höhe von insgesamt 13 Gew.% – nahezu rein synthetisiert werden. Eine geringe Menge von  $\text{CdRh}_2\text{O}_4$  blieb als Nebenphase jedoch röntgenographisch nachweisbar. Die von  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  erstellten Präzisionspulverdaten (vgl. Anhang, Tab. B-5) wurden zur Veröffentlichung bei ICDD eingereicht.

Die Syntheseversuche zu den Cr-Granaten des Formeltyps  $\text{M}_3^{2+}\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , bzw.  $\text{M}_3^{2+}\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  mit  $\text{M} = \text{Mg, Sr, Cd}$  erbrachten in keinem Fall eine Granatphase. Auch wurde bei der Einwaage „ $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ “ trotz eng benachbarter Stöchiometrie und vergleichbarer Synthesebedingungen (vgl. Tabelle 4-20) die nichtstöchiometrische Langasitphase  $\text{Sr}_{2,85}\text{CrGe}_{4,85}\text{O}_{14}$  nicht beobachtet. Ein meßbarer Einbau von  $\text{Cr}^{3+}$  in Granate vom Typ YAG, YGG oder YIG wurde nur im Fall von  $\text{Y}_3(\text{Cr}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  gefunden, wie von ESPINOSA (1964) beschrieben. Die an gleicher Stelle beschriebene teilweise Substitution von  $\text{Cr}^{3+}$  im YIG-Granat konnte hingegen nicht beobachtet werden. Trotz Anwendung vergleichbarer Synthesebedingungen (ESPINOSA, 1964:  $1200^\circ\text{C}/1\text{-}2\text{h}$ ,  $1400^\circ\text{C}/\approx 16\text{h}$ ) trat hier eine Granatphase nur untergeordnet auf. Eine Verschiebung ihrer Reflexe zu höheren  $2\theta$ -Werten gemäß der von ESPINOSA (1964) für den Cr-Einbau beschriebenen Absenkung der Gitterkonstante  $a$  wurde nicht festgestellt. Die von KOMURO et al. (1992) als Filme auf Glassubstrat beschriebenen Bi-YI-Cr-Granate konnten auch trotz Anwendung erheblich höherer Temperaturen ( $800\text{-}850^\circ\text{C}$ ) mit der keramischen Methode nicht synthetisiert werden. Ab  $900^\circ\text{C}$  und darüber war bei den Proben entweder eine starke Schrumpfung der Probenmasse oder bereits eine Teilaufschmelzung zu beobachten. Auf eine weitere Steigerung der Temperatur über  $900^\circ\text{C}$  hinaus wurde daher, auch im Hinblick auf die stark zunehmenden Glühverluste des  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und den Schmelzpunkt des als Tiegelmateriale verwendeten Goldes (vgl. Kapitel 2.2), verzichtet.

Die Gründe für die Nichtsynthetisierbarkeit dürften bei den meisten Rh-Granateinwaagen angesichts der existierenden Vertreter weniger in der größeren Rh-O-Bindungslänge als in der durch die Zersetzung des Rhodiumoxids unter Normaldruck bei

Tabelle 4-30 Syntheseveruche von Rh<sup>3+</sup>-Verbindungen mit Granatstruktur

Hypothetische Verbindung	Temp. [°C] / Zeit	Ergebnis
Ca <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1000 / 141d	CaRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CaSiO <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
"	+ 1080 / 30d	Rh el., CaSiO <sub>3</sub>
Ca <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> * [1][2]	— *	— *
Mg <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1000 / 141d	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgSiO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
"	+ 1080 / 30d	Rh el., MgSiO <sub>3</sub>
Mg <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1000 / 141d	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgGeO <sub>3</sub>
"	+ 1080 / 30d	Rh el., MgGeO <sub>3</sub>
Sr <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1000 / 141d	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SrGeO <sub>3</sub> , Sr <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> (?)
"	+ 1080 / 30d	Rh el., SrGeO <sub>3</sub> , unbek. Phase
Cd <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	860 / 69d	CdRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CdSiO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
"	+ 1050 / 13,5h	CdRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , CdSiO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
Cd <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>12</sub> [1]	860 / 134d	CdGeO <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CdRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (?)
"	860 / 51d, 920 / 18d	Cd <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , CdRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cd <sub>2</sub> Ge <sub>7</sub> O <sub>16</sub> , CdGeO <sub>3</sub>
"	1050 / 20h	Cd <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , CdRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Y <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1000 / 17d	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YRhO <sub>3</sub> (?), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?)
"	+ 1100 / 7d	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh el., Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YRhO <sub>3</sub> , Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (?)
Y <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1000 / 17d	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y(Ga,Rh)O <sub>3</sub> (?)
"	+ 1100 / 7d	Y <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Rh el., Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YRhO <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (?)
Y <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1000 / 17d	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y(Fe,Rh)O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
"	+ 1100 / 56d	Y(Fe,Rh)O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
Bi <sub>2</sub> YRhGa <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	800 / 1d, 850 / 45d, 900 / 2d	Y <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Bi <sub>2</sub> Ga <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , unbek. Phase
Bi <sub>2</sub> YRhFe <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	800 / 1d, 850 / 45d, 900 / 2d	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi(Fe,Rh)O <sub>3</sub> (?), unbek. Phase
Bi <sub>2</sub> YRh <sub>0,5</sub> Fe <sub>4,5</sub> O <sub>12</sub>	800 / 1d, 850 / 45d, 900 / 2d	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Bi(Fe,Rh)O <sub>3</sub> (?), unbek. Phase
Bi <sub>1,7</sub> Y <sub>1,3</sub> Rh <sub>0,4</sub> Fe <sub>4,6</sub> O <sub>12</sub>	800 / 1d, 850 / 41d, 900 / 2d	Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , YFeO <sub>3</sub> , BiRhO <sub>3</sub> , unbek. Phase

\*) Kein Syntheseveruch, da hinreichende Literaturdaten vorhanden

[1] MILL', 1965

[2] ICDD 41-0355

Tabelle 4-31 Synthesversuche von Cr<sup>3+</sup>-Verbindungen mit Granatstruktur

Hypothetische Verbindung	Temp. [°C] / Zeit	Ergebnis
Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> * <sup>[1]</sup> <sup>[2]</sup> <sup>[3]</sup> <sup>[4]</sup>	— *	— *
" *	— *	— *
Ca <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> * <sup>[5]</sup> <sup>[6]</sup>	— *	— *
Mg <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> * <sup>[7]</sup>	— *	— *
" *	— *	— *
Mg <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1200 / 20d	MgGeO <sub>3</sub> , MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> GeO <sub>5</sub>
"	—	—
Sr <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	1200 / 20d	SrGeO <sub>3</sub> , Sr <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> , SrGe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (?), unbek. Phase
"	—	—
Cd <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	790 / 20d	CdSiO <sub>3</sub> , CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> (?)
"	+ 1200 / 1,33h	CdSiO <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , CdCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Cd <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub> * <sup>[5]</sup> <sup>[8]</sup>	— *	— *
" *	— *	— *
" *	— *	— *
Y <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>12</sub> <sup>[9]</sup>	1000 / 1d, 1200 / 2d	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , YCrO <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
"	+ 1350 / 3d, 1500 / 6h	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (?), YAlO <sub>3</sub> (?), YCrO <sub>3</sub>
Y <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub> <sup>[9]</sup> <sup>[10]</sup>	1000 / 1d, 1200 / 2d	Y <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , YCrO <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
"	+ 1350 / 3d, 1500 / 6h	Y <sub>3</sub> (Cr,Ga) <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Y(Cr,Ga)O <sub>3</sub>
Y <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>12</sub> <sup>[10]</sup>	1000 / 1d, 1200 / 2d	YCrO <sub>3</sub> , (Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
"	+ 1350 / 7d, 1500 / 6h	Y(Cr,Fe)O <sub>3</sub> , Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , (Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Bi <sub>2</sub> YCrGa <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	800/1d, 850/45d, 900 / 2d	Y <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Bi <sub>16</sub> (Cr,Ga)O <sub>30</sub> , Bi <sub>2</sub> Ga <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
Bi <sub>2</sub> YCrFe <sub>4</sub> O <sub>12</sub> <sup>[11]</sup>	800/1d, 850/45d, 900 / 2d	Bi <sub>1,7-1,9</sub> (Y,Fe,Cr) <sub>0,3-0,1</sub> O <sub>3</sub> , (Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
Bi <sub>2</sub> YCr <sub>0,5</sub> Fe <sub>4,5</sub> O <sub>12</sub> <sup>[11]</sup>	800/1d, 850/45d, 900 / 2d	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , Bi <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , YFeO <sub>3</sub> , Bi <sub>1,7-1,9</sub> (Y,Fe,Cr) <sub>0,3-0,1</sub> O <sub>3</sub>
Bi <sub>1,7</sub> Y <sub>1,3</sub> Cr <sub>0,4</sub> Fe <sub>4,6</sub> O <sub>12</sub> <sup>[11]</sup>	800/1d, 850/41d, 900 / 2d	Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , (Fe,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BiFeO <sub>3</sub> , Bi <sub>1,7-1,9</sub> (Y,Fe,Cr) <sub>0,3-0,1</sub> O <sub>3</sub>

\*) Kein Synthesversuch, da hinreichende Literaturdaten vorhanden

[1] GELLER &amp; MILLER, 1959

[2] CARDA et al., 1994

[3] ESTEVE et al., 1996

[4] ICDD 11-0696

[5] TAUBER et al., 1958

[6] ICDD 10-0090

[7] ICDD 35-0536

[8] ICDD 13-0008

[9] SCHMITZ-DUMONT et al., 1962

[10] ESPINOSA, 1964

[11] KOMURO et al, 1992

ca. 1080°C stark eingeschränkten Synthesetemperatur liegen. Bei den Einwaagen des Formeltyps  $M_3^{2+}(\text{Rh/Cr})_2\text{T}_3\text{O}_{12}$  kann für  $M = \text{Ca}, \text{Mg}$  oder  $\text{Cd}$  – angesichts der Darstellbarkeit von  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Cd}_3(\text{Rh/Cr})_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{Ca}_3(\text{Rh/Cr})_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  unter Normal-, und  $\text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  unter Hochdruck, die Bildung der Rh-Vertreter unter Hochdruck angenommen werden. Im Falle von  $M^{\text{VIII}} = \text{Sr}$  dürfte der Grund für den Fehlschlag der Syntheseveruche allerdings in den zu geringen Kation-O Bindungslängen von Rh und Cr liegen, die erheblich unter der anderer für diese Position in Sr-Ge-Granaten in der Literatur belegten Kationen ( $\text{Sc}^{3+}=2,145\text{\AA}$ ;  $\text{In}^{3+}=2,20\text{\AA}$ ;  $\text{Lu}^{3+}=2,261\text{\AA}$ ;  $\text{Y}^{3+}=2,30\text{\AA}$ ) liegen. Auch hinsichtlich der Versuche zur Substitution von Rhodium in Granate des Typs YAG, YGG und YIG dürfte der Grund für die Nichtsynthetisierbarkeit sowohl in der zu geringen möglichen Synthesetemperatur als auch in der größeren Rh-O-Bindungslänge liegen. Hingegen ist der zumindest teilweise der Ersatz von Al, Ga oder Fe durch Cr in der Literatur belegt. Hier ist der Grad des Cr-Einbaus offensichtlich stark von der Reaktionskinetik und damit auch von der verwendeten Synthesemethode und -temperatur abhängig. So berichten SCHMITZ-DUMONT et al. (1962 und 1964) von komplettem Cr-Einbau in  $\text{Y}_3\text{Cr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{Y}_3\text{Cr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  unter Anwendung einer Precursor-Methode, während ESPINOSA (1964) mit der einfachen keramischen Methode aus den Ausgangsoxiden nur eine teilweise Substitution von Chrom auf der Oktaederposition erreichte ( $\text{Y}_3(\text{Cr}_{0,5}\text{Ga}_{0,5})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  und  $\text{Y}_3(\text{Cr}_{0,25}\text{Fe}_{0,75})_2\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ ), was den hier erhaltenen Ergebnissen sehr nahe kommt. Hinsichtlich der fehlgeschlagenen Versuche Bi-YIG-Granate, zumindest mit teilweiser Chromsubstitution, zu erhalten, dürfte die Ursache auch hier hauptsächlich in den, durch den hohen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Anteil der Einwaagen erzwungenen, niedrigen Synthesetemperaturen liegen. Daneben könnte die Ursache auch in dem ungewöhnlich hohen Bi-Anteil auf  $M^{\text{VIII}}$  liegen, für den KOMURO et al. (1992) berichten noch einphasige Granate erhalten zu haben.

Vom Rhodium-Granat  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  und der bei der Einwaage „ $\text{Y}_3\text{Cr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ “ erhaltenen Granatphase wurden Strukturverfeinerungen aus Pulverdaten gerechnet. Die Strukturparameter, Gütekriterien sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4-32 zusammengefasst. In beiden Fällen wurde bei den Verfeinerungen von einer Vollbesetzung aller Positionen ausgegangen.

Die für  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  gefundenen Kation-Sauerstoff-Bindungslängen für  $\text{Ge}^{4+}$  und  $\text{Rh}^{3+}$  liegen geringfügig unter den theoretischen Werten gemäß SHANNON (1976) und sind sowohl diesbezüglich als auch hinsichtlich ihrer absoluten Werte den bei den Rh-Ge-Langasiten gefundenen direkt vergleichbar. Auffällig ist das im Vergleich zum theoretischen Wert erheblich kleinere Cd-O-Koordinationspolyeder. Gestützt wird dieser Befund durch eine von MILL' et al. (1977) an  $\text{Cd}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  durchgeführte Strukturverfeinerung, die mittlere Bindungslängen von  $1,759\text{\AA}$  für das Ge-O-,  $2,093\text{\AA}$  für das Sc-O- (theoret.  $2,145\text{\AA}$ ) und  $2,400\text{\AA}$  für das Cd-O-Koordinationspolyeder ergab. Der Wert für das Cd-O-Polyeder ist hier angesichts des im Vergleich zu Rh noch größeren Sc-Oktaeders sogar noch etwas kleiner als bei  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

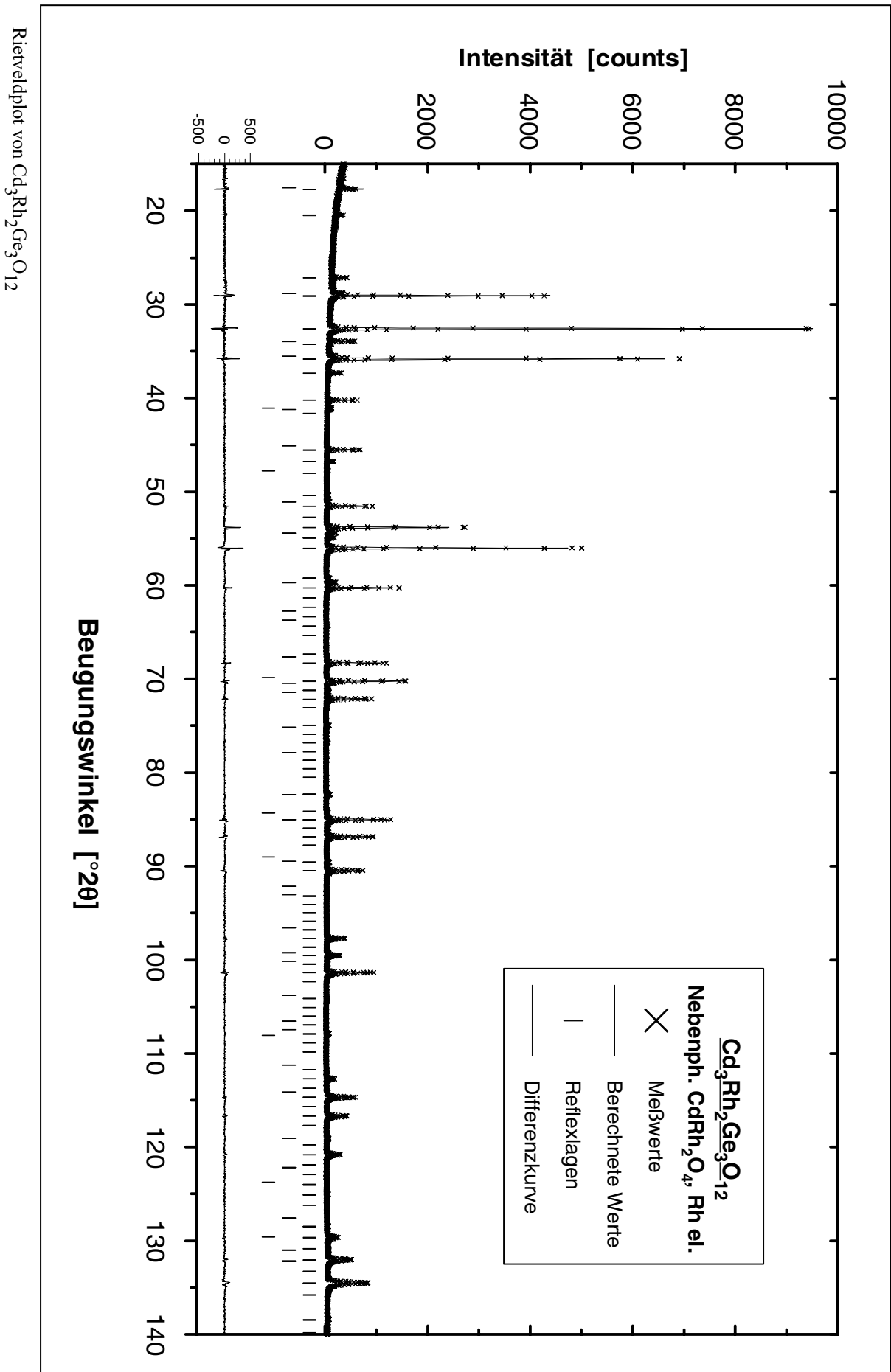
Beim nur unvollständig substituierten Granat  $\text{Y}_3(\text{Cr}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  war eine Abschätzung des Umfangs der Cr-Substitution auf  $M^{\text{VI}}$  anhand eines Gitterkonstantenvergleichs mit den Reinphasen infolge stark widersprüchlicher Literaturdaten nicht möglich. So schwanken die Angaben für den kubischen Zellparameter  $a$  von  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  zwischen  $12,270(1)\text{\AA}$  (ICDD-PDF 43-512),  $12,273(1)\text{\AA}$  (NAKATSUKA et al., 1995),  $12,274\text{\AA}$  (ESPINOSA, 1964),  $12,277\text{\AA}$  (ICDD-PDF 12-759, ersetzt durch 43-512),  $12,279\text{\AA}$  (SCHMITZ-DUMONT, 1962) und  $12,280(4)\text{\AA}$  (EULER et al., 1965). Für  $\text{Y}_3\text{Cr}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  geben SCHMITZ-



Tabelle 4-32 Strukturparameter, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie Gütekriterien für  $\text{Rh}^{3+}$ - und  $\text{Cr}^{3+}$ -Granate

Parameter		$\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$	$\text{Y}_3(\text{Cr}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$
Raumgruppe		I $4_1/a \bar{3} 2/d$	
a [Å]	Si	12,2762(3)	12,2718(4)
	Rietveld	12,27509(7)	12,27093(6)
$\text{M}^{\text{VIII}}$ (24c)	Occ.	Cd	Y
	x,y,z	1/8, 0, 1/4	
$\text{M}^{\text{VI}}$ (16a)	Occ.	Rh	$\text{Cr}_{12,00(4)}\text{Ga}_{4,00(4)}$
	x,y,z	0, 0, 0	
T (24d)	Occ.	Ge	Ga
	x,y,z	3/8, 0, 1/4	
O (96h)	x	-0,0330(4)	-0,0281(3)
	y	0,0547(4)	0,0548(3)
	z	0,1551(5)	0,1505(4)
$B_{\text{M}^{\text{VIII}}}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,46(2)	0,21(3)
$B_{\text{M}^{\text{VI}}}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,24(2)	0,28(4)
$B_{\text{T}}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,20(3)	0,33(4)
$B_{\text{O}}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,83(14)	0,51(11)
$\text{M}^{\text{VIII}} - \text{O}$	[Å] (2×)	2,360(5)	2,340(4)
$- \text{O}$	[Å] (2×)	2,459(5)	2,440(4)
$\text{M}^{\text{VIII}} - \text{O}_{\text{av.}}$	[Å]	2,410	2,390
$\text{M}^{\text{VIII}} - \text{O}_{\text{theoret.}}$	[Å] <sup>a)</sup>	2,50	2,419
$\text{M}^{\text{VI}} - \text{O}$	[Å] (6×)	2,059(5)	1,995(4)
$\text{M}^{\text{VI}} - \text{O}_{\text{theoret.}}$	[Å] <sup>a)</sup>	2,065	2,016
$\text{O} - \text{M}^{\text{VI}} - \text{O}$	[°] (6×)	86,8(3)	84,6(3)
"	(6×)	93,2(4)	95,4(3)
T - O	[Å] (1×)	1,756(5)	1,833(4)
T - O <sub>theoret.</sub>	[Å] <sup>a)</sup>	1,79	1,87
O - T - O	[°] (4×)	114,4(4)	114,9(3)
O - T - O	[°] (3×)	100,0(4)	99,1(3)
$R_{\text{Bragg}}$		3,58	2,78
$R_{\text{WP}}$		12,2	7,0
GoF		1,28	1,04

a) Nach SHANNON, 1976

Abbildung 4-49 Rietveldplot von  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

DUMONT (1962) einen Wert von  $a=12,271\text{\AA}$  an, bei kontinuierlichem, linearem Abfall der  $a$ -Gitterkonstante mit steigendem Cr-Anteil auf der  $M^{\text{VI}}$ -Position, was auf die gegenüber Gallium ( $\text{Ga-O} = 2,02\text{\AA}$ ) geringfügig kleinere Kation-Sauerstoff-Bindungslänge des Cr ( $2,015\text{\AA}$ ) zurückgeführt werden kann. Somit ist, angesichts des für den Mischkristall gefundenen  $a$  von  $12,2718\text{\AA}$ , für den reinen YGG ein Wert zwischen  $12,273$  und  $12,280\text{\AA}$  zu erwarten, mithin also der im aktuellen ICDD-PDF-Datensatz 43-512 gegebene Wert von  $12,270\text{\AA}$  zu niedrig angesetzt. Die im vorliegenden Fall gefundene Bindungslänge im Oktaeder läßt, da kürzer als die theoretischen Bindungslängen von  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$ , daher keinen Rückschluß auf deren Anteile auf  $M^{\text{VI}}$  zu. Somit blieb nur die Möglichkeit die Anteile von Chrom und Gallium solange zu variieren (eine Verfeinerung erwies sich als unmöglich) bis sich optimale Gütekriterien und eine zu vergleichbaren YGG-Mischkristallen ähnliches Größenverhältnis der isotropen Temperaturfaktoren ( $B_{\text{M}^{\text{VIII}}} < B_{\text{M}^{\text{VI}}} < B_{\text{T}} < B_{\text{O}}$ ) einstellten. Diese Vorgehensweise ergab letztlich ein Cr:Ga-Verhältnis von 3:1 auf  $M^{\text{VI}}$ . Die für  $M^{\text{VI}}$  errechnete Kation-Sauerstoff-Bindungslänge ist kürzer als die theoretische nach SHANNON (1976), entspricht aber sehr gut den, infolge der sehr ähnlichen Kationenradien von  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$ , vergleichbaren Literaturwerten für den reinen YGG von  $1,995\text{\AA}$  (EULER et al., 1965) bzw.  $1,980\text{\AA}$  (NAKATSUKA et al., 1995). Die Bindungslängen der reinen Cr-Oktaeder in den im Rahmen dieser Arbeit verfeinerten Cr-Langasiten sind jedoch geringfügig größer. Gleiches gilt für den gefundenen mittleren Y-O-Abstand von  $2,390\text{\AA}$ , der zwar kleiner als der theoretische ist, sich aber in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten ( $2,383\text{\AA}$ , EULER et al., 1965;  $2,390\text{\AA}$ , NAKATSUKA et al., 1995) für den YGG befindet. Die errechnete T-O-Bindungslänge von  $1,833\text{\AA}$  liegt sowohl unter dem theoretischen Wert von  $1,87\text{\AA}$  als auch unter den von EULER et al. (1965) und NAKATSUKA et al. (1995) gefundenen Werten von  $1,849$  bzw.  $1,847\text{\AA}$ .

### 4.2.3 Hexagonale Bariumtitanatstruktur

Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{BaM}^{\text{VI/4+}}\text{O}_3$  kristallisieren oft als Stapelvarianten der kubischen Perowskitstruktur. Für eine der Strukturvarianten, das hexagonale Bariumtitanat, eine 6L-Stapelvariante, Raumgruppe  $P6_3/\text{mmc}$  (Nr. 194), sind aus der Literatur zahlreiche Beispiele für den Einbau von Edelmetallkationen bekannt. Die Struktur (Abbildung 4-50) besteht aus einer Wechselfolge von sechs dichtest gepackten  $\text{BaO}_3$ -Schichten kubischer und hexagonaler Anordnung entlang der hexagonalen  $c$ -Achse mit der Schichtfolge  $ABACBC$ . Hierbei schließen sich einer hexagonalen Folge  $ABA(CBC)$  jeweils zwei kubische  $BAC$ ,  $ACB$  (bzw.  $BCA$ ,  $CAB$ ) an. Die Barium-Atome sind, als integraler Bestandteil der dichtesten Sauerstoffpackung, zwölfmal von Sauerstoffen koordiniert, zwei Drittel davon (Wyckof-Pos.  $4f$ ) kuboktaedrisch, das restliche Drittel (Wyckof-Pos.  $2b$ ) anti-kuboktaedrisch. Die kleineren M-Kationen besetzen die sechs ausschließlich von Sauerstoffen koordinierten Oktaederlücken. Hierbei sind flächenverküpfte  $\text{M}_2\text{O}_9$ -Doppeloktaeder (Wyckof-Pos.  $4f$ ) über gemeinsame Sauerstoffe mit isolierten Einzeloktaedern (Wyckof-Pos.  $2a$ ) eckenverknüpft. Die Besetzung der Doppel- und Einzeloktaeder erfolgt in Abhängigkeit von der Größe der M-Kationen. Oxidische Verbindungen mit hexagonaler Bariumtitanatstruktur sind nur mit Ba auf den zwölfmal koordinierten Kationenpositionen bekannt. Auf den oktaedrisch koordinierten Positionen finden sich vierwertige oder Kombinationen aus drei- bzw. fünfwertigen Kationen. Neben Ti und Edelmetallkationen ist dort auch der Einbau von Co, Ni, Zn, Cr, Fe, Mn, Sc, In, Te, Sb, Ta, V, Mo, W, U (FISCHER et

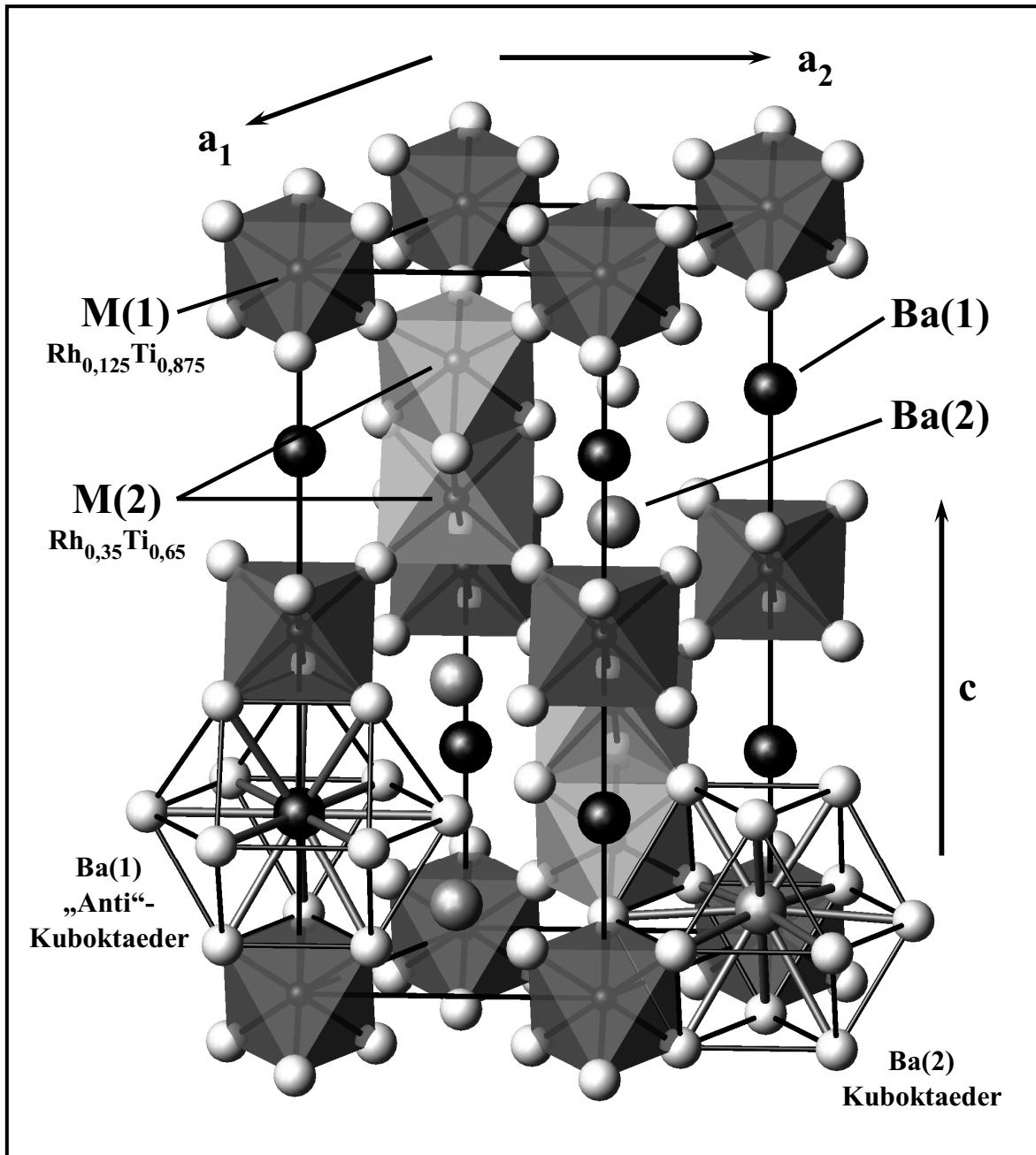


Abbildung 4-50 Hexagonale Bariumtitanatstruktur am Beispiel von  $\text{Ba}(\text{Rh}_{0,275}\text{Ti}_{0,725})\text{O}_3$ . Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur je ein Ba(1)-, bzw. Ba(2)-O-Polyeder komplett dargestellt

al., 1981), kleinerer Erdalkalien, wie Mg, Ca und Sr, sowie von Lanthaniden (MÜLLER-BUSCHBAUM et al., 1996) beschrieben. Hinsichtlich des möglichen Umfangs eines Rhodiumeinbaus in diesen Strukturtyp sind die Literaturangaben widersprüchlich. Beschrieben sind die Verbindungen  $\text{BaRh}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}\text{O}_3$  (DICKSON et al., 1961),  $\text{Ba}_3\text{Rh}_{0,6}\text{Ti}_{2,4}\text{O}_9$  (BYRNE et al., 1970),  $\text{Ba}_2\text{RhSbO}_6$  (BLASSE, 1965),  $\text{Ba}_2\text{RhTaO}_6$  (KATZ et al., 1964),  $\text{Ba}_3\text{Rh}_2\text{WO}_9$  (BLASSE, 1965) und  $\text{Ba}_2\text{RhUO}_6$  (SLEIGHT et al., 1962). Für die hinsichtlich ihres Ionenradius' und chemischen Verhaltens ähnlichen Elemente Platin und Ruthenium sind Verbindungen der Zusammensetzungen  $\text{Ba}(\text{Pt}_{0,12}\text{Ti}_{0,88})\text{O}_3$  (FISCHER et al., 1981),  $\text{Ba}_3\text{Ru}_{0,6}\text{Ti}_{2,4}\text{O}_9$  (MÜLLER-BUSCHBAUM et al., 1996) und  $\text{Ba}_3\text{Ru}_2\text{TiO}_9$  (VERDOES et al., 1985). Abgesehen von der letztgenannten Verbindung, die einen außergewöhnlich hohen Rutheniumanteil auf der oktaedrisch koordinierten Position aufweist, wurden bei allen anderen Versuchen eines

Einbaus von Rh, Ru oder Pt in BaTiO<sub>3</sub> einphasige Proben ausdrücklich nur für die angegebenen, vergleichsweise geringen Anteile erreicht. Augenfällig sind die unterschiedlichen Rh:Ti-Verhältnisse, für die DICKSON et al. (1961; 1:2) und BYRNE et al. (1970; 1:4) jeweils ausschließlich einphasige Proben erhalten haben wollen.

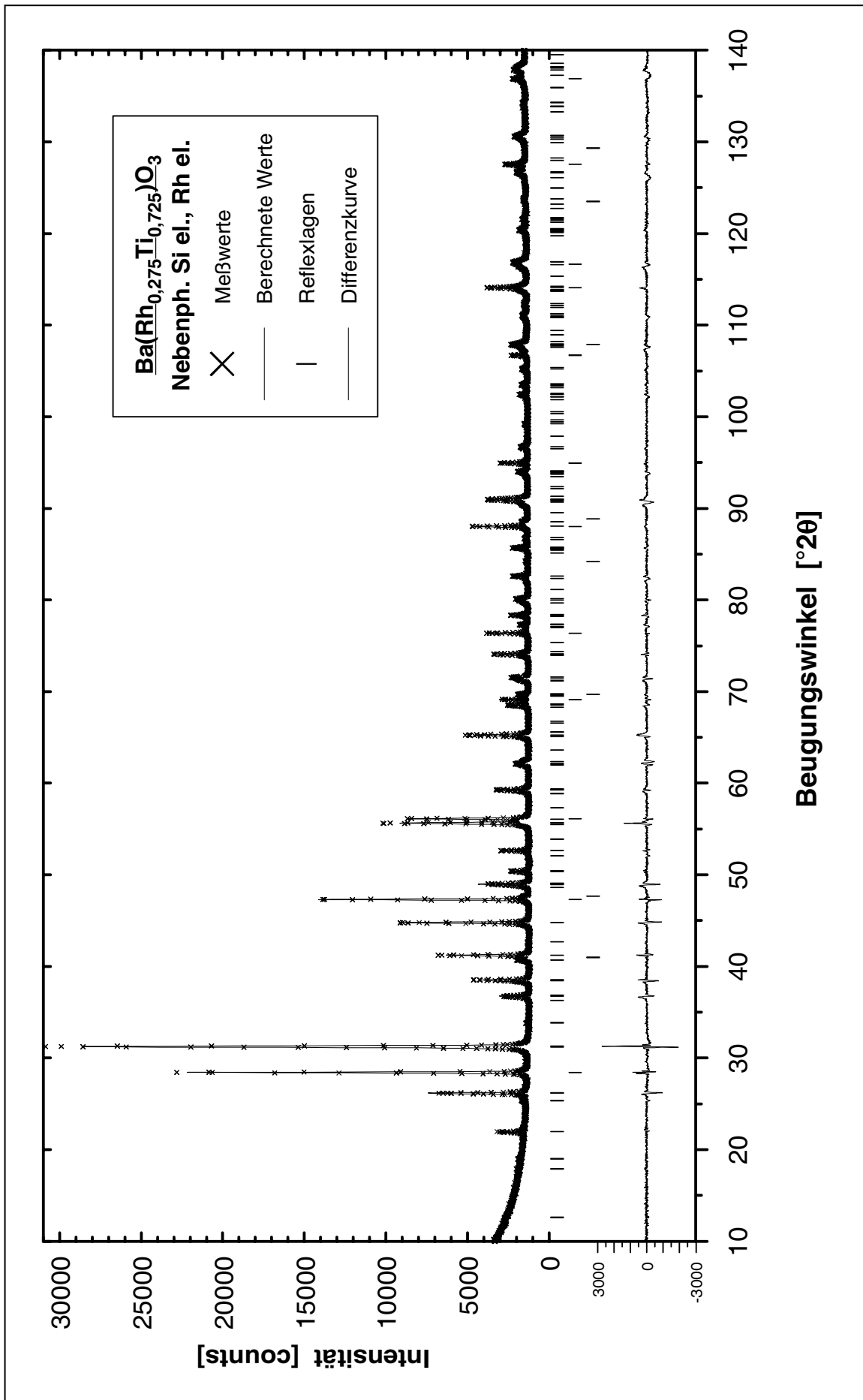
Diesen beiden Verhältnissen entsprechende Einwaagen erbrachten bei eigenen Synthesversuchen nach 40 Stunden bei 1000°C und 90 Stunden bei 1100°C nur für die von DICKSON et al. (1961) angegebene Zusammensetzung von BaRh<sub>0,33</sub>Ti<sub>0,67</sub>O<sub>3</sub> bzw. Ba<sub>3</sub>RhTi<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ein *nahezu* einphasiges Diffraktogramm. Sehr geringe Reste elementaren Rhodiums als Nebenphase waren auch nach weiteren 66 Stunden bei 1100°C unverändert nachzuweisen. Das Diffraktogramm der Probe mit der von BYRNE et al. (1970) angegebenen Zusammensetzung von Ba<sub>3</sub>Rh<sub>0,6</sub>Ti<sub>2,4</sub>O<sub>9</sub> enthielt hingegen neben der rhodiumhaltigen hexagonalen Phase auch deutlich sichtbare Reflexe von BaTiO<sub>3</sub> in der tetragonalen Modifikation (ICDD-PDF 5-626). Eine parallel hierzu unternommener Versuch zur Synthese von Ba<sub>3</sub>CrTi<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (1100°C/7d, 1300°C/20h) erbrachte ein Phasengemisch von BaTiO<sub>3</sub> in seiner tetragonalen Modifikation (ICDD-PDF 5-626), BaCrO<sub>4</sub> (ICDD-PDF 35-642) und sehr geringen Resten einer nicht zu identifizierenden Fremdphase. Dieses Ergebnis steht in krassem Gegensatz zu dem von DICKSON et al. (1961), die für eine Einwaage dieser Zusammensetzung eine hexagonale Bariumtitanatphase und unbekannte Nebenphasen erhalten haben.

Anhand eines Röntgenpulverdiffraktogramms der nahezu einphasigen Probe mit der Einwaagezusammensetzung Ba<sub>3</sub>RhTi<sub>2</sub>O<sub>9</sub> wurde eine Strukturverfeinerung nach dem Rietveldverfahren gerechnet. Die erhaltenen Strukturparameter und die daraus errechneten Bindungslängen und -winkel sowie die Gütekriterien für die Verfeinerung finden sich in Tabelle 4-33. Bei der Verfeinerung wurde grundsätzlich von einer Vollbesetzung aller möglichen Positionen ausgegangen. Die gefundenen mittleren Barium-Sauerstoff-Bindungslängen sind kleiner als die theoretische nach SHANNON (1976), entsprechen in ihrer Größe jedoch den Erfordernissen einer dichtesten Kugelpackung aus Sauerstoffen ( $r_{O_2} = 1,40\text{Å}$ ) und sind auch denen ähnlicher Verbindungen gleichen Strukturtyps direkt vergleichbar (2,875Å für Ba(1) bzw. 2,886Å für Ba(2) in BaTiO<sub>3</sub>, AKIMOTO et al., 1994; 2,877Å für Ba(1) bzw. 2,889Å für Ba(2) in BaPt<sub>0,12</sub>Ti<sub>0,88</sub>O<sub>3</sub>, FISCHER et al., 1980; 2,873Å für Ba(1) bzw. 2,886 für Ba(2) in Ba<sub>3</sub>Ru<sub>0,6</sub>Ti<sub>2,4</sub>O<sub>9</sub>, MÜLLER-BUSCHBAUM et al., 1996; 2,875 Ba(1) bzw. 2,873 Ba(2) in Ba<sub>3</sub>Ru<sub>2</sub>TiO<sub>9</sub>, VERDOES et al., 1985). Bei der Besetzung der oktaedrisch koordinierten Positionen zeigt das Rhodium ein ähnliches Verhalten wie es für Pt und Ru in den zuvor genannten Verbindungen beschrieben wird: Es besetzt fast ausschließlich die M(2)<sup>VI</sup>-Doppeloktaeder. Isotrope Temperaturfaktoren vergleichbarer Größe für beide Oktaederpositionen sind nur für eine solche Verteilung möglich. Der Gesamtrhodiumgehalt der hexagonalen Phase wurde in ebensolcher Weise mithilfe der Temperaturfaktoren bestimmt. Die Rhodium-Anteile, die sich als nicht verfeinerbar erwiesen, wurden hierbei solange variiert, bis der bestmögliche Kompromiß zwischen optimalen Gütekriterien und einem Größenverhältnis aller besetzten Positionen zueinander, wie es von vergleichbaren Verbindungen bekannt ist, erreicht war. Hinsichtlich ihrer Geometrie erweisen sich die einzelnen, nur eckenverknüpften Oktaeder von M(1)<sup>VI</sup> als nahezu regelmäßig, wohingegen die Oktaeder der M(2)<sup>VI</sup>-Position vergleichsweise stark deformiert sind. Zurückzuführen ist dies auf die durch die Flächenverknüpfung verursachte große Nähe der M(2)<sup>VI</sup>-Kationen. Dementsprechend fällt die Bindung der M(2)<sup>VI</sup> zu den O(1)-Anionen, die die gemeinsame Fläche der Doppeloktaeder aufspannen, länger aus als zu den O(2). Der errechnete M(2)-M(2)-Abstand von 2,673Å ist jedoch, obwohl der Ionenradius von Rh<sup>4+</sup> (0,60Å) dem von Ti<sup>4+</sup> (0,605Å) nahezu entspricht und der von Rh<sup>3+</sup> (0,665Å) größer ist,

Tabelle 4-33 Strukturparameter, Gütekriterien sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Ba(Rh<sub>0,275</sub>Ti<sub>0,725</sub>)O<sub>3</sub>

Parameter		Ba(Rh <sub>0,275</sub> Ti <sub>0,725</sub> )O <sub>3</sub> (orig. Einwge.: „Ba(Rh <sub>0,333</sub> Ti <sub>0,667</sub> )O <sub>3</sub> “)	
Raumgruppe		P 6 <sub>3</sub> /mmc (Nr. 194)	
a [Å]	Si	5,7148(1)	
	Rietveld	5,71506(9)	
c [Å]	Si	14,0419(1)	
	Rietveld	14,04322(33)	
Ba(1) <sup>XII</sup> (2b)	x, y, z	0, 0, 1/4	
			Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel
Ba(2) <sup>XII</sup> (4f)	x, y	1/3, 2/3	
	z	0,9050(1)	
M(1) <sup>VI</sup> (2a)	x, y, z	0, 0, 0	
	Occ.	Ti <sub>1,75</sub> Rh <sub>0,25</sub>	
M(2) <sup>VI</sup> (4f)	x, y	1/3, 2/3	
	z	0,1548(2)	
	Occ.	Ti <sub>2,60</sub> Rh <sub>1,40</sub>	
O(1) (6h)	x	0,4953(28)	
	y (2x)	0,9905(28)	
	z	1/4	
O(2) (12k)	x	0,1628(23)	
	y (2x)	0,3256(23)	
	z	0,4182(5)	
B <sub>Ba</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,19(3)	
B <sub>MVI(1)</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,09(11)	
B <sub>MVI(2)</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,12(7)	
B <sub>O</sub>	[Å <sup>2</sup> ]	0,87(11)	
R <sub>Bragg</sub>		6,80	
R <sub>WP</sub>		4,84	
GoF		1,98	
		Ba(1) <sup>XII</sup> – O(1) [Å] (6×)	2,858(16)
		– O(2) [Å] (6×)	2,859(10)
		Ba(1) <sup>XII</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,858
		<i>Ba<sup>XII</sup> – O<sub>theoret.</sub><sup>a)</sup></i>	3,01
		Ba(2) <sup>XII</sup> – O(1) [Å] (3×)	2,760(10)
		– O(2) [Å] (6×)	2,864(13)
		– O(2) [Å] (3×)	3,003(10)
		Ba(2) <sup>XII</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,873
		<i>Ba<sup>XII</sup> – O<sub>theoret.</sub><sup>a)</sup></i>	3,01
		M(1) <sup>VI</sup> – O(2) [Å] (6×)	1,979(12)
		<i>M(1)<sup>VI</sup> – O<sub>theoret.</sub>(Rh<sup>4+</sup>)<sup>a)</sup></i>	2,004
		<i>M(1)<sup>VI</sup> – O<sub>theoret.</sub>(Rh<sup>3+</sup>)<sup>a)</sup></i>	2,013
		O(2)-M(1) <sup>VI</sup> -O(2) [°] (6×)	89,7(9)
		O(2)-M(1) <sup>VI</sup> -O(2) [°] (6×)	90,3(7)
		O(2)-M(1) <sup>VI</sup> -O(2) [°] (3×)	180,0(11)
		M(2) <sup>VI</sup> – O(1) [Å] (3×)	2,087(12)
		M(2) <sup>VI</sup> – O(2) [Å] (3×)	1,975(12)
		M(2) <sup>VI</sup> – O <sub>av.</sub> [Å]	2,031
		<i>M(1)<sup>VI</sup> – O<sub>theoret.</sub>(Rh<sup>4+</sup>)<sup>a)</sup></i>	2,003
		<i>M(1)<sup>VI</sup> – O<sub>theoret.</sub>(Rh<sup>3+</sup>)<sup>a)</sup></i>	2,026
		O(1)-M(2) <sup>VI</sup> -O(1) [°] (3×)	83,4(9)
		O(1)-M(2) <sup>VI</sup> -O(2) [°] (6×)	90,2(7)
		O(2)-M(2) <sup>VI</sup> -O(2) [°] (3×)	95,5(9)
		O(1)-M(2) <sup>VI</sup> -O(2) [°] (3×)	171,4(11)
		M(2) <sup>VI</sup> – M(2) <sup>VI</sup> [Å]	2,673(4)

a) Nach SHANNON, 1976

Abbildung 4-51 Rietveldplot von Ba(Rh<sub>0,275</sub>Ti<sub>0,725</sub>)O<sub>3</sub>

kleiner als der von AKIMOTO et al. (1994) für das reine hexagonale BaTiO<sub>3</sub> gemessene von 2,690Å. Eine ähnliche Verkürzung des M(2)-M(2)-Abstands im Doppeloktaeder wurde auch für das kristallchemisch nah verwandte Ruthenium ( $r_{\text{Ru}^{4+}}=0,62\text{Å}$ ) beobachtet (VERDOES et al., 1985 und MÜLLER-BUSCHBAUM et al., 1996). Der Abstand der nah benachbarten M(2)<sup>VI</sup>-Kationen zueinander nimmt hierbei mit zunehmender Substitution des Ti durch Ru stark ab, was auf eine Metall-Metall-Wechselwirkung des Rutheniums zurückgeführt wird. Im Falle des Rhodiums kann ein ähnliches Verhalten daher angenommen, aber mangels weiterer Beispiele nicht näher untersucht und belegt werden. Hinsichtlich seiner Wertigkeit ist das eingebaute Rhodium angesichts der Stöchiometrie der Verbindung und der Vierwertigkeit des substituierten Titans ebenfalls als vierwertig betrachtet worden. Die für das M(2)-Oktaeder errechnete Kation-Sauerstoff-Bindungslänge läßt aber auch dreiwertiges Rhodium möglich erscheinen (vgl. Tabelle 4-33). Die hierzu notwendigen Sauerstoffdefizite durch eine Verfeinerung der Sauerstofflagenbesetzungen zu bestimmen erwies sich jedoch als unmöglich.

#### 4.2.4 Perowskite

Relativ häufig sind Perowskitphasen mit Rh<sup>3+</sup>, bzw. Cr<sup>3+</sup>. Hier sind neben einer größeren Reihe von bereits ausführlich in der Literatur beschriebenen (LAZAREV et al., 1978a & b; SHANNON, 1970) binären Perowskiten des Typs M<sup>3+</sup>RhO<sub>3</sub> mit M<sup>3+</sup>=Bi, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu und In auch einige ternäre Rh<sup>3+</sup>- sowie Cr<sup>3+</sup>-Verbindungen dieses Strukturtyps bekannt (u.a. BLASSE, 1965; PATTERSON et al., 1963). In diesen ternären Perowskiten ist ein Teil des Rhodiums, bzw. Chroms auf den oktaedrisch koordinierten Positionen durch fünf- (V<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Nb<sup>5+</sup>) oder sechswertige Kationen (Mo<sup>6+</sup>, W<sup>6+</sup>) ersetzt, was in Summenformeln der Typen M<sub>2</sub><sup>2+</sup>(Rh/Cr)M<sup>5+</sup>O<sub>6</sub> und M<sub>3</sub><sup>2+</sup>(Rh/Cr)<sub>2</sub>M<sup>6+</sup>O<sub>9</sub> resultiert. Die kuboktaedrisch koordinierte Position des M<sup>2+</sup>-Kations wird hierbei vornehmlich von Erdalkalien wie Ca, Sr und Ba eingenommen. Der Versuch des Einbaus von zweiwertigem Blei lag daher angesichts sehr ähnlicher Bindungslängen (Ca<sup>XII</sup>-O=1,74Å, Sr<sup>XII</sup>-O=1,84Å, Pb<sup>XII</sup>-O=1,89Å und Ba<sup>XII</sup>-O=2,01Å; nach SHANNON, 1976) nahe. Als Synthesebedingungen geben BLASSE (1965) und GERBERT-GUENTHER (1992, ICDD-PDF 43-0645 und 44-0184) offenes Sintern an Luft bei Temperaturen zwischen 1000 und 1350°C an. Für die bereits bekannte Verbindung Pb<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>WO<sub>9</sub> mit kubischer Perowskitstruktur werden als Synthesebedingungen entweder das Tempern unter Inertgas (TORII et al., 1975) oder unter Drücken von 5-140 kbar (FUJITA et al., 1970) beschrieben.

Eine Auflistung aller Rh<sup>3+</sup>-Versuchsansätze, der Synthesebedingungen und der erhaltenen Reaktionsprodukte findet sich in Tabelle 4-34. Die entsprechenden Angaben zur analogen Cr<sup>3+</sup>-Versuchsreihe sind in Tabelle 4-35 zusammengefaßt. Aufgrund erster partieller Aufschmelzungserscheinungen, die bei einigen der Proben zu beobachten waren, wurde auf eine weitere Steigerung der Synthesetemperatur verzichtet. Keiner der an Luft und unter Normaldruck durchgeführten Versuchansätze resultierte in einer Perowskitphase. Da auch Hochdruckversuche zur Darstellung von Pb<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>WO<sub>9</sub>, wie von FUJITA et al. (1970) beschrieben, erfolglos blieben, wurde auf weitere Syntheseveruche verzichtet.



Tabelle 4-34 Syntheseversuche von  $\text{Rh}^{3+}$ -Verbindungen mit Perowskitstruktur

Hypothetische Verbindung	Temp. [°C] / Zeit	Ergebnis
$\text{Pb}_2\text{RhVO}_6$	700 / 24d	$\beta\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ , $\text{Pb}_3\text{Rh}_7\text{O}_{15}$
$\text{Pb}_2\text{RhNbO}_6$	650 / 3d, 700 / 23d	$\text{Pb}_{22}\text{Nb}_{18}\text{O}_{67}$ , $\text{Pb}_3\text{Rh}_7\text{O}_{15}$
$\text{Pb}_2\text{RhSbO}_6$	700 / 21d	$\text{PbO}$ , $\text{Pb}_{2-x}\text{Sb}_{2+y}\text{O}_{7+z}$ , $\text{Pb}_3\text{Rh}_7\text{O}_{15}$
$\text{Pb}_3\text{Rh}_2\text{MoO}_9$	650 / 3d, 700 / 23d	$\text{Pb}_2\text{WO}_5$ , $\text{Pb}_3\text{Rh}_7\text{O}_{15}$
$\text{Pb}_3\text{Rh}_2\text{WO}_9$	650 / 2d, 700 / 23d	$\text{Pb}_2\text{MoO}_5$ , $\text{Pb}_3\text{Rh}_7\text{O}_{15}$

Tabelle 4-35 Syntheseversuche von  $\text{Cr}^{3+}$ -Verbindungen mit Perowskitstruktur

Hypothetische Verbindung	Temp. [°C] / Zeit	Ergebnis
$\text{Pb}_2\text{CrVO}_6$	700 / 43d	$\gamma\text{-Pb}_3(\text{VO}_4)_2$ , $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{Pb}_2\text{CrNbO}_6$	700 / 22d	$\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ , $\text{PbCrO}_4$ , $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$
$\text{Pb}_2\text{CrSbO}_6$	700 / 22d	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , $\text{PbCrO}_4$ , $\text{Pb}_2\text{CrO}_4$
$\text{Pb}_3\text{Cr}_2\text{MoO}_9$	700 / 22d	$\text{PbMoO}_4$ , $\text{PbCrO}_4$ , $\text{PbCr}_2\text{O}_5$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
$\text{Pb}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$ [1][2]	700 / 22d	$\text{PbWO}_4(?)$ , $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$ , $\text{PbCrO}_4$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
"	700 (2,4 - 2,9 Kbar, trocken) / 13d	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Goldröhrchen perforiert
"	700 (2,5 - 2,9 Kbar, trocken) / 1 Nacht	Unbek. Phase, $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ , $\text{PbO}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$
"	700 (2,4 - 2,9 Kbar, + $\text{H}_2\text{O}$ ) / 13d	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Goldröhrchen perforiert
"	700 (2,5 - 2,9 Kbar, + $\text{H}_2\text{O}$ ) / 1 Nacht	Unbek. Phase, $\text{Pb}_2\text{WO}_5$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{PbWO}_4$ , $\text{PbO}$

[1] FUJITA et al., 1970

[2] TORII et al., 1975

### 4.2.5 Magnetoplumbite

Der Magnetoplumbit-Strukturtyp (RG.  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ), benannt nach der Verbindung  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ , wurde erstmals von ADELKÖLD (1938) strukturell untersucht. Er kann als eine dichteste Packung von 38 Sauerstoffanionen und 2 großen Kationen, wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  oder  $\text{Ln}^{3+}$  beschrieben werden, die in der Elementarzelle 10 dichtest gepackte Lagen bilden. In jeder fünften Lage, entsprechend den beiden durch die Raumgruppe geforderten Spiegelebenen senkrecht zur hexagonalen Hauptachse, befinden sich die großen Kationen.

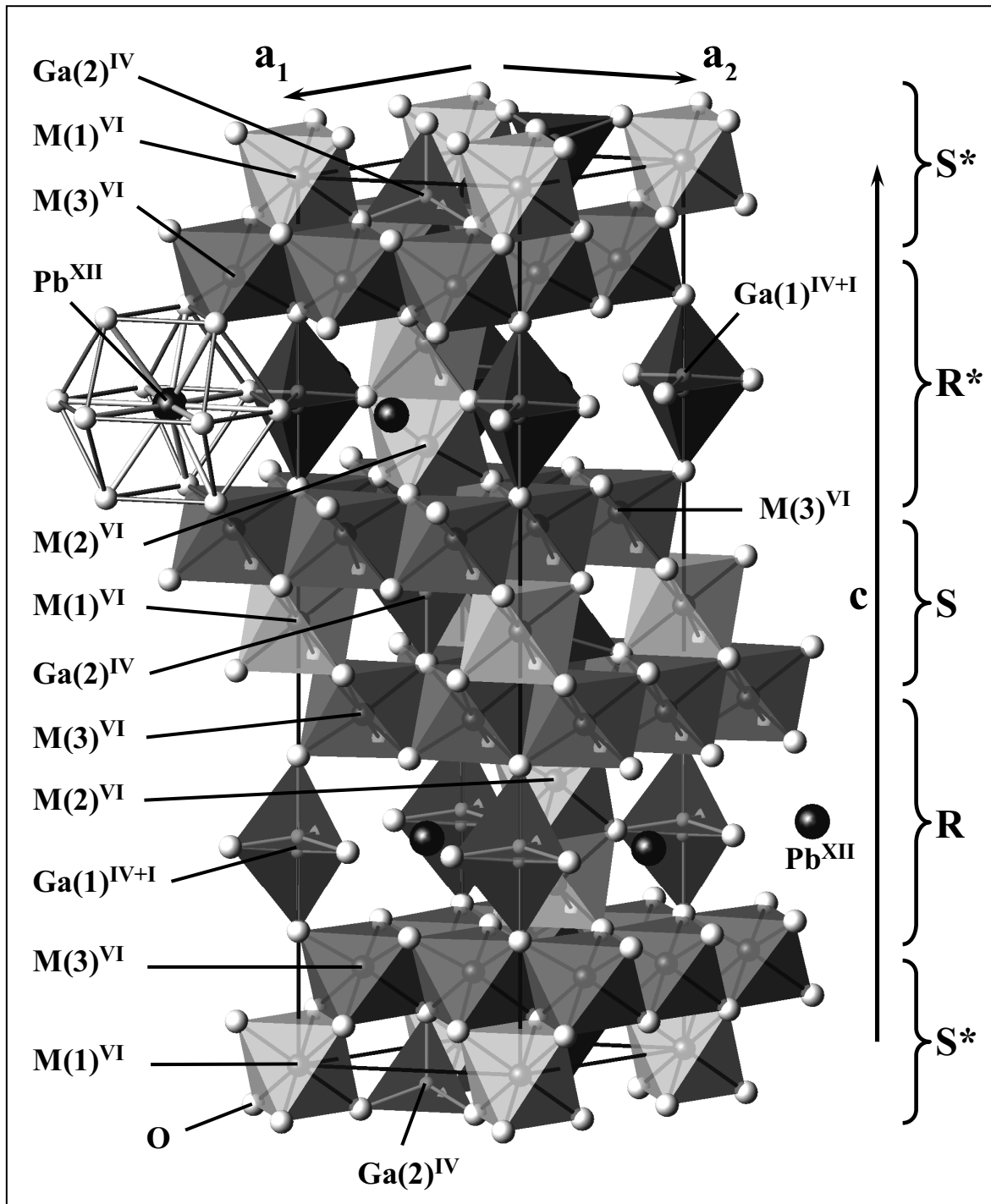


Abbildung 4-52 Magnetoplumbit-Struktur am Beispiel von  $\text{PbCr}_{5,8}\text{Ga}_{6,2}\text{O}_{19}$ . Zur besseren Übersichtlichkeit ist nur ein Pb-O-Polyeder komplett dargestellt

Die 24 kleineren Kationen verteilen sich auf 18 Oktaederlücken (3 kristallographisch unabhängige Positionen), 4 Tetraederlücken (1 Position) und eine trigonal-bipyramidal koordinierte Position. Zwischen den Spiegelebenen bilden die Sauerstoffe eine kubisch dichteste Packung mit oktaedrisch und tetraedrisch koordinierten Kationen in Spinell-Anordnung („S-Block“), entlang der Spiegelebenen senkrecht zur Hauptachse hingegen eine hexagonal dichteste Kugelpackung („R-Block“). In ihr finden sich die großen, die trigonal-bipyramidal koordinierten kleinen Kationen sowie mit kleinen Kationen besetzte flächenverknüpfte Oktaederlücken beidseits der Spiegelebene. Gemäß der durch die  $6_3$ -Achse

vorgegebenen Symmetrie ist jeder zweite „S-Block“ gegenüber dem vorigen um  $180^\circ$  gedreht („S\*“). Das gleiche gilt für die „R-Blocks“ („R\*“). Die resultierende Abfolge in der Elementarzelle lautet: RSR\*S\*.

Für den Versuch des Rhodiumeinbaus interessant erschien dieser Strukturtyp durch eine von GRAETSCH et al. (1996) berichtete komplette Substitution aller vorhandenen Oktaederpositionen in der Verbindung  $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19}$  durch das dem Rhodium kristallchemisch ähnliche  $\text{Cr}^{3+}$  innerhalb einer lückenlosen Mischkristallreihe  $\text{SrGa}_{12}\text{O}_{19} - \text{SrCr}_9\text{Ga}_3\text{O}_{19}$ . Dementsprechend wurde in einer ersten Synthesereihe der Versuch unternommen sowohl die Ergebnisse von GRAETSCH et al. (1996) nachzuvollziehen als auch weitere Verbindungen des Formeltyps „ $\text{M}^{2+}\text{Cr}_9\text{T}_3\text{O}_{19}$ “ mit  $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$  und  $\text{T} = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$  darzustellen. Eine Auflistung aller Versuchsansätze, der Synthesebedingungen und der erhaltenen Reaktionsprodukte findet sich in Tabelle 4-36.

Die komplette Substitution aller Oktaederpositionen in  $\text{SrM}_9^{\text{VI}}\text{Ga}_3\text{O}_{19}$  mit  $\text{Cr}^{3+}$ , wie von GRAETSCH et al. (1996) beschrieben, wurde nicht erreicht. Eine einphasige Magnetoplumbitphase wurde nur für die Einwaage  $\text{SrCr}_8\text{Ge}_4\text{O}_{19}$  erhalten und dies auch nur bei erheblicher Überschreitung der von GRAETSCH et al. (1996) angegebenen Temperzeit von 2 Tagen bei  $1200^\circ\text{C}$ . Auch bei den übrigen Ansätzen konnten Magnetoplumbitphasen – bei Besetzung von  $\text{M}^{2+}$  mit Erdalkalien – wenn überhaupt, erst unter Synthesetemperaturen weit oberhalb der Zersetzungstemperatur von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  erhalten werden. Diese Beobachtung entspricht den für ähnliche Verbindungen dieses Strukturtyps in der Literatur beschriebenen Synthesetemperaturen, die mit ca.  $1200^\circ\text{C} - 1550^\circ\text{C}$  angegeben werden. Bei den für die Proben mit der Zusammensetzung „ $\text{CaCr}_9\text{Ga}_3\text{O}_{19}$ “ und „ $\text{SrCr}_9\text{Fe}_3\text{O}_{19}$ “ erhaltenen Magnetoplumbitphasen wurde auf eine Strukturverfeinerung verzichtet, da der hohe röntgenographisch nachweisbare Anteil freien Chromoxids in den Proben auf nur einen geringen Grad der Substitution von  $\text{Cr}^{3+}$  auf den Oktaederplätzen der Struktur schließen ließ. Darüberhinaus sind Mischkristalle der Zusammensetzung  $\text{SrCr}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$  für  $x=8, 5, 4, 3$  und  $0,5$  bereits mehrfach in der Literatur beschrieben. Für die Ansätze mit  $\text{M}^{2+} = \text{Pb}^{2+}$  wurde eine befriedigende Reaktionsgeschwindigkeit erst bei  $1000^\circ\text{C}$  erreicht, was jedoch mit sehr hohen Glühverlusten beim  $\text{PbO}$  verbunden war, die durch eine nachträgliche Einwaage von  $\text{PbO}$  ausgeglichen werden mußten. Trotzdem konnte auch hier nur für die Einwaage „ $\text{PbCr}_9\text{Ga}_3\text{O}_{19}$ “ eine Magnetoplumbitphase erhalten werden. Diese Ergebnisse sowie die Unmöglichkeit für eine Einwaage der Zusammensetzung „ $\text{SrRh}_9\text{Ga}_3\text{O}_{19}$ “ unterhalb der Zersetzungstemperatur von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  auch nur untergeordnet eine Magnetoplumbitphase zu erhalten, ließen weitere Versuchsansätze mit  $\text{Rh}^{3+}$  dann als wenig erfolgversprechend erscheinen. Auf weitere Syntheseveruche wurde daher verzichtet.

Die bei der Magnetoplumbitphase der Einwaage „ $\text{PbCr}_9\text{Ga}_3\text{O}_{19}$ “ gegenüber  $\text{PbGa}_{12}\text{O}_{19}$  zu beobachtenden Verschiebungen sowohl der Reflexlagen als auch der Reflexintensitäten sowie ein geringerer Anteil an Nebenphasen ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$ ) ließen in diesem Fall eine Strukturverfeinerung, auch zur Klärung des Grades der Cr-Substitution, lohnend erscheinen. Die erhaltenen Strukturparameter sowie die Gütekriterien sind in Tabelle 4-37 zusammengefaßt. Hieraus errechnete ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 4-38. Bei der Verfeinerung wurde von einer Vollbesetzung aller Positionen ausgegangen, wobei nicht in die Oktaederpositionen der Magnetoplumbitphase eingebautes  $\text{Cr}^{3+}$  durch  $\text{Ga}^{3+}$  ersetzt wurde. Die tetraedrisch und trigonal-bipyramidal koordinierten Positionen wurden ausschließlich mit Gallium besetzt. Für die letztgenannte Position entspräche ein exakt zentrisch sitzendes  $\text{Ga}^{3+}$ -Kation einer Wyckoff-Position  $2b$  ( $0,0,1/4$ ). Da eine trigonal-planare Koordination mit Sauerstoffen einem  $\text{Ga}^{3+}$ -Kation jedoch zu wenig

Tabelle 4-36 Syntheseveruche von  $Rh^{3+}$ - und  $Cr^{3+}$ -Verbindungen mit Magnetoplumbitstruktur

Hypothetische Verbindung	Temp. [°C] / Zeit	Ergebnis
$CaCr_9Al_3O_{19}$	1000 / 2d, 1200 / 6d, 1100 / 12d	$Cr_{2-x}Al_xO_3$ , $Ca_4Al_{6-x}Cr_{1+x}O_{16}$
$CaCr_9Ga_3O_{19}$	1000 / 2d, 1200 / 6d, 1100 / 12d	$Ca(Ga_{9-x}Cr_x)Ga_3O_{19}$ , $Cr_2O_3$ , Unbekannte Phase
$CaCr_9Fe_3O_{19}$	1000 / 2d, 1200 / 6d, 1100 / 12d	$Cr_2O_3$ , $CaCr_2O_4$ , $CaO$
$SrCr_9Al_3O_{19}$	1000 / 2d, 1200 / 6d, 1100 / 12d	$Cr_{2-x}Al_xO_3$ , $Sr_4Al_6CrO_{16}$
$SrCr_9Ga_3O_{19}$ [1]	1000 / 2d, 1200 / 15d	$Sr(Cr_{9-x}Ga_x)Ga_3O_{19}$ , $Cr_2O_3$
" [1]	1350 / 13d	$Sr(Cr_{9-x}Ga_x)Ga_3O_{19}$ , $Cr_2O_3$
" [1]	1000 / 2d, 1100 / 12d	$Sr(Cr_{9-x}Ga_x)Ga_3O_{19}$ , $Cr_2O_3$
" [1]	1200 / 6d	$Sr(Cr_{9-x}Ga_x)Ga_3O_{19}$ , $Cr_2O_3$
" [1]	1250 / 6d	$Sr(Cr_{9-x}Ga_x)Ga_3O_{19}$ , $Cr_2O_3$
" [1]	1200 / 77d	$Sr(Cr_{9-x}Ga_x)Ga_3O_{19}$ , $Cr_2O_3$
$SrRh_9Ga_3O_{19}$	1000 / 93d	$Rh_2O_3$ , Unbekannte Phase(n)
$SrCr_8Ga_4O_{19}$ [1]	1200 / 79d	$SrCr_8Ga_4O_{19}$ (einphasig)
$SrCr_7Ga_5O_{19}$	1200 / 6d	$SrCr_{7-x}Ga_{5+x}O_{19}$ , $Cr_2O_3$ (sehr wenig)
$SrGa_{12}O_{19}$ [2]	1350 / 13d	$SrGa_{12}O_{19}$
$SrCr_9Fe_3O_{19}$	1000 / 2d, 1200 / 6d, 1100 / 12d	$Sr(Cr_{9-x}Fe_x)Fe_3O_{19}$ , $Cr_2O_3$ , $SrCrO_4$
$BaCr_9Al_3O_{19}$	1000 / 2d, 1200 / 6d, 1100 / 12d	$Cr_{2-x}Al_xO_3$ , $BaCr_{1-x}Al_xO_4$
$BaCr_9Ga_3O_{19}$	1000 / 2d, 1200 / 6d, 1100 / 12d	Unbekannte Phase, $Cr_2O_3$ , $BaCrO_4$
$BaCr_9Fe_3O_{19}$	1000 / 2d, 1200 / 6d, 1100 / 12d	$Cr_{1,25}Fe_{0,75}O_3$ , $BaCr_{1-x}Fe_xO_4$
$PbCr_9Al_3O_{19}$	790 / 6d, 850 / 12d, 1000 / 15h + 17h (+PbO)	$Cr_{2-x}Al_xO_3$ , $Pb_2CrO_5$
$PbCr_9Ga_3O_{19}$	790 / 6d, 850 / 12d, 1000 / 15h + 17h (+PbO)	$Pb(Ga_{9-x}Cr_x)Ga_3O_{19}$ , $Cr_{2-x}Ga_xO_3$ , ( $Pb_2CrO_5$ )
$PbCr_9Fe_3O_{19}$	790 / 6d, 850 / 12d, 1000 / 15h + 17h (+PbO)	$Cr_{2-x}Fe_xO_3$ , $Pb_2CrO_5$

[1] GRAETSCH et al., 1996

[2] GRAETSCH et al., 1994

Tabelle 4-37 Strukturparameter und Gütekriterien für  $\text{PbCr}_{5,8}\text{Ga}_{6,2}\text{O}_{19}$ 

Pb(Cr <sub>5,8</sub> Ga <sub>3,2</sub> ) <sup>VI</sup> Ga <sub>3</sub> O <sub>19</sub> (orig. Einwaage: PbCr <sub>9</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>19</sub> )					
Raumgruppe		P 6 <sub>3</sub> /mmc (Nr. 194)	O(1) (4e)	x, y z	0, 0 0,1510(5)
a [Å]	Si	—	O(2) (4f)	x, y z	1/3, 2/3 -0,0539(5)
	Rietveld	5,79924(5)		O(3) (6h)	x, 2x z
c [Å]	Si	—	O(4) (12k)		x, 2x z
	Rietveld	22,74722(23)		O(5) (12k)	x, 2x z
Pb <sup>XII</sup> (2d)	x, y, z	1/3, 2/3, 3/4	B <sub>Pb</sub> [Å <sup>2</sup> ]		1,60(5)
M(1) <sup>VI</sup> (2a)	x, y, z	0, 0, 0	B <sub>M(1)</sub> [Å <sup>2</sup> ]		0,51(13)
	Occ.	Cr <sub>1,4</sub> Ga <sub>0,6</sub>	B <sub>M(2)</sub> [Å <sup>2</sup> ]		0,52(8)
M(2) <sup>VI</sup> (4f)	x, y	1/3, 2/3	B <sub>M(3)</sub> [Å <sup>2</sup> ]		0,53(5)
	z	0,1914(1)	B <sub>Ga(1)</sub> [Å <sup>2</sup> ]		0,00(19)
	Occ.	Cr <sub>2,2</sub> Ga <sub>1,8</sub>	B <sub>Ga(2)</sub> [Å <sup>2</sup> ]		0,16(6)
M(3) <sup>VI</sup> (12k)	x, 2x	0,1673(6)	B <sub>O</sub> [Å <sup>2</sup> ]		0,19(10)
	z	-0,1077(1)	R <sub>Bragg</sub>		5,43
	Occ.	Cr <sub>8</sub> Ga <sub>4</sub>	R <sub>WP</sub>		4,79
Ga(1) <sup>IV+I</sup> (4e)	x, y	0, 0	GoF		1,49
	z	0,2582(4)			
	Occ.	Ga <sub>2</sub>			
Ga(2) <sup>IV</sup> (4f)	x, y	1/3, 2/3			
	z	0,0277(1)			

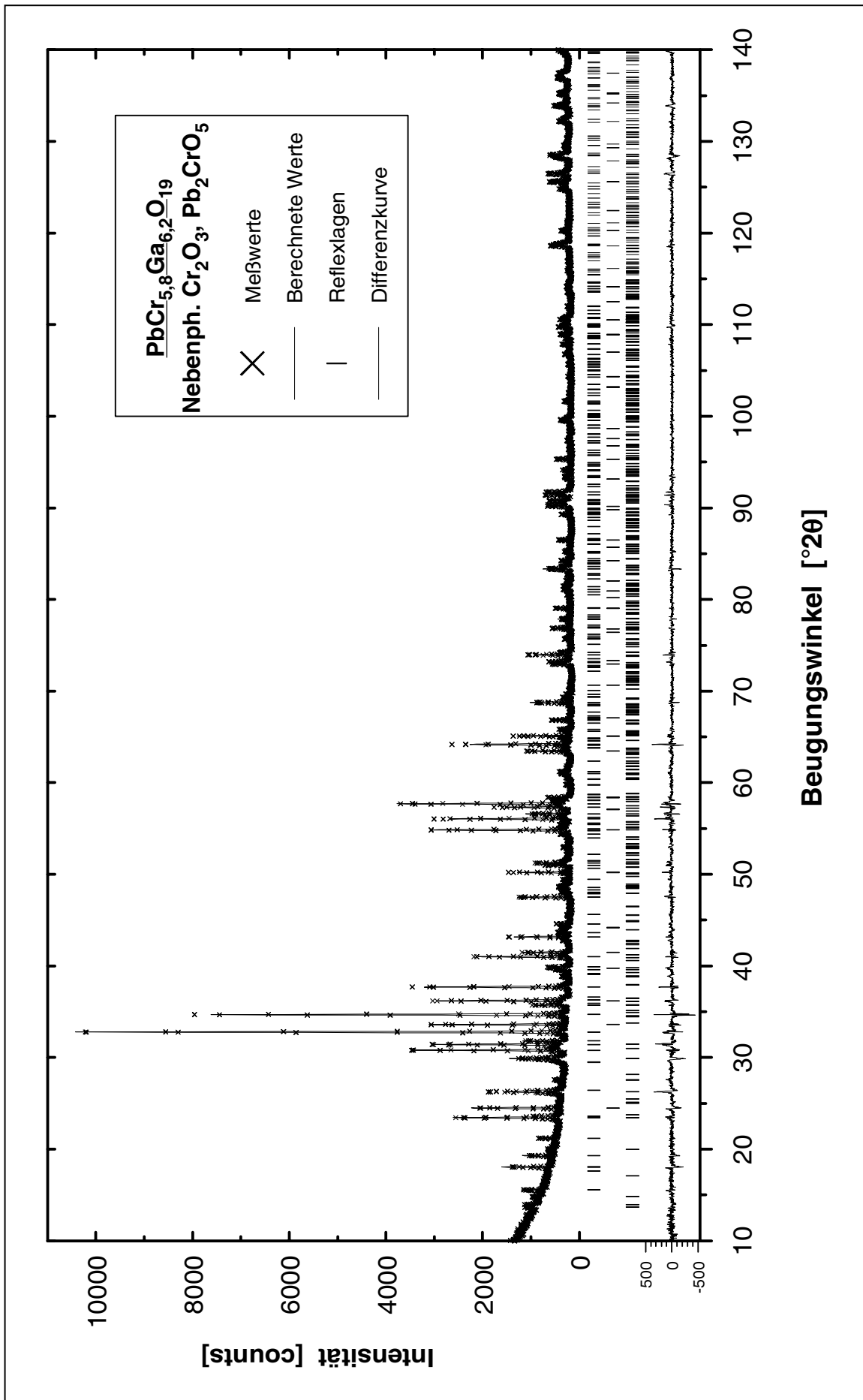
Platz bietet, wird stattdessen eine 4b-Lage (0,0,z) gewählt, bei der das zentrale Kation in zwei geringfügig aus der Mittelebene der Bipyramide herausgerückte Positionen – mit statistischer Verteilung der Gallium – aufspaltet. Sämtliche gefundenen Kation-Sauerstoff-Bindungslängen für Ga<sup>3+</sup> und Cr<sup>3+</sup> liegen geringfügig unter den theoretischen Werten gemäß SHANNON (1976) und sind sowohl diesbezüglich als auch hinsichtlich ihrer absoluten Größe den bei den Cr-Ga-Langasiten gefundenen Werten direkt vergleichbar. Hinsichtlich der Verteilung von Chrom und Gallium auf die drei verfügbaren Oktaeder-positionen ist ein auffälliger Unterschied zwischen der M(2)-Position mit 55% und den beiden anderen Oktaedern mit 70% (M(1)), bzw. 66,66% (M(3)) Chromanteil zu beobachten. Der Grund für dieses Verhalten könnte im relativ geringen Kation-Kation-Abstand liegen, den die M(2)-Oktaeder durch ihre Flächenverknüpfung ihren zentralen Kationen aufzwingen. Die

Tabelle 4-38 Ausgewählte Bindungslängen und –winkel für  $\text{PbCr}_{5,8}\text{Ga}_{6,2}\text{O}_{19}$ 

$\text{Pb}^{\text{XII}} - \text{O}(3)$ [Å] (6×)	2,901(175)	$\text{M}(1)^{\text{VI}} - \text{O}(4)$ [Å] (6×)	2,006(109)
$- \text{O}(5)$ [Å] (6×)	2,838(85)	$M(1)^{\text{VI}} - O_{\text{theoret.}}^{\text{a)}$	2,017
$\text{Pb}^{\text{XII}} - \text{O}_{\text{av.}}$ [Å]	2,870	$\text{O}(4)\text{-M}(1)\text{-O}(4)$ [°] (6×)	88,4(8)
$Pb^{\text{XII}} - O_{\text{theoret.}}^{\text{a)}$	2,89	" [°] (6×)	91,6(7)
$\text{Ga}(1)^{\text{IV+I}} - \text{O}(1)$ [Å]	2,065(157)	" [°] (6×)	180,0(10)
$- \text{O}(1')$ [Å]	2,439(157)	$\text{M}(3)^{\text{VI}} - \text{O}(1)$ [Å]	1,947(7)
$\text{Ga}(1)^{\text{IV+I}} - \text{O}(3)$ [Å] (3×)	1,782(175)	$- \text{O}(2)$ [Å]	2,069(7)
$\text{Ga}(1)^{\text{IV+I}} - \text{O}_{\text{av.}}$ [Å]	1,853/1,970	$- \text{O}(4)$ [Å] (2×)	2,075(12)
$Ga^{\text{IV}} - O_{\text{theoret.}}^{\text{a)}$	1,87/1,95	$- \text{O}(5)$ [Å] (2×)	1,906(11)
$\text{O}(3) - \text{O}(3)$ [Å]	3,070(23)	$\text{M}(3)^{\text{VI}} - \text{O}_{\text{av.}}$ [Å]	1,996(10)
$\text{Ga}(2)^{\text{IV}} - \text{O}(2)$ [Å]	1,853(113)	$M(3)^{\text{VI}} - O_{\text{theoret.}}^{\text{a)}$	2,017
$- \text{O}(4)$ [Å] (3×)	1,822(123)	$\text{O}(1)\text{-M}(3)\text{-O}(2)$ [°]	174,1(6)
$\text{Ga}(2)^{\text{IV}} - \text{O}_{\text{av.}}$ [Å]	1,830	$\text{O}(1)\text{-M}(3)\text{-O}(4)$ [°] (2×)	86,8(7)
$Ga^{\text{IV}} - O_{\text{theoret.}}^{\text{a)}$	1,87	$\text{O}(1)\text{-M}(3)\text{-O}(5)$ [°] (2×)	97,6(6)
$\text{M}(2)^{\text{VI}} - \text{O}(3)$ [Å] (3×)	2,064(14)	$\text{O}(2)\text{-M}(3)\text{-O}(4)$ [°] (2×)	88,8(6)
$- \text{O}(5)$ [Å] (3×)	1,951(10)	$\text{O}(2)\text{-M}(3)\text{-O}(5)$ [°] (2×)	86,2(6)
$\text{M}(2)^{\text{VI}} - \text{O}_{\text{av.}}$ [Å]	2,007	$\text{O}(4)\text{-M}(3)\text{-O}(4)$ [°]	84,8(9)
$M(2)^{\text{VI}} - O_{\text{theoret.}}^{\text{a)}$	2,017	$\text{O}(4)\text{-M}(3)\text{-O}(5)$ [°] (2×)	88,6(7)
$\text{O}(3)\text{-M}(2)\text{-O}(3)$ [°] (3×)	82,8(11)	" [°] (2×)	171,8(10)
$\text{O}(3)\text{-M}(2)\text{-O}(5)$ [°] (6×)	89,5(7)	$\text{O}(5)\text{-M}(3)\text{-O}(5)$ [°]	97,6(9)
" [°] (3×)	169,6(11)		
$\text{O}(5)\text{-M}(2)\text{-O}(5)$ [°] (3×)	97,4(8)		
$\text{M}(2)^{\text{VI}} - \text{M}(2)^{\text{VI}}$	2,666(5)		

a) Nach SHANNON, 1976

zentralen Chromionen zweier so verknüpfter M(2)-Oktaeder sind dementsprechend aus dem Zentrum des sie umgebenden Polyeders herausgerückt, was sich in deutlich unterschiedlichen Bindungslängen zu den Sauerstoffen der gemeinsamen Oktaederfläche (2,064Å) gegenüber den zu den äußeren Sauerstoffen (1,951Å) zeigt.

Abbildung 4-53 Rietveldplot von PbCr<sub>5.8</sub>Ga<sub>6.2</sub>O<sub>19</sub>

### 4.2.6 $K_4CdCl_6$ – Struktur

Oxidische Rhodiumverbindungen, die im  $K_4CdCl_6$ -Strukturtyp (BERGERHOFF & SCHMITZ-DUMONT, 1954) kristallisieren, wurden erstmals von VENTE et al. (1995) in Form der Verbindungen  $Sr_4RhO_6$  und  $Sr_3CaRhO_6$  synthetisiert und strukturell beschrieben. Die Struktur (vgl. Abbildung 4-54), eigentlich rhomboedrisch (Raumgruppe  $R\bar{3}c$ , Nr. 167), besteht in der hexagonalen Aufstellung aus unendlichen eindimensionalen Ketten von alternierend flächenverknüpften  $[RhO_6]$ -Oktaedern und verzerrten trigonalen Prismen von  $[M(1)O_6]$  entlang  $c$ , die durch sich zwischen den Ketten befindende und verzerrt quadratisch-antiprismatisch von Sauerstoffen koordinierte Strontium-Kationen miteinander verbunden sind.

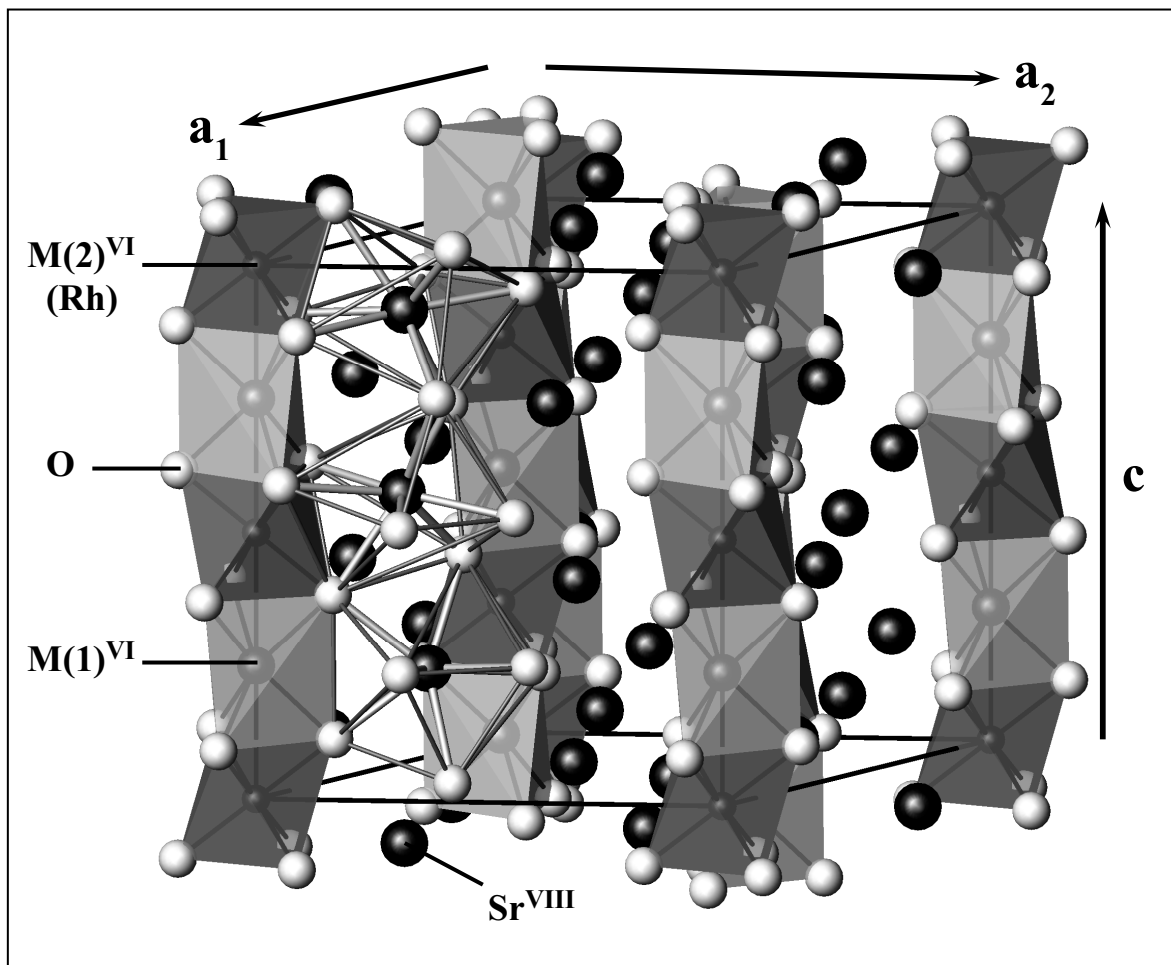


Abbildung 4-54  $K_4CdCl_6$ -Strukturtyp am Beispiel von  $Sr_3TmRhO_6$ . Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur drei Sr-O-Polyeder komplett dargestellt. Es wurde die hexagonale Aufstellung gewählt.

Die Position der trigonal-prismatisch koordinierten M(1)-Kationen kann von ein-, zwei- oder dreiwertigen Kationen eingenommen werden. In der Literatur wird dies für  $Li^{1+}$  und  $Na^{1+}$  (REISNER et al., 1998),  $Mg^{2+}$  (NUÑEZ, TRAIL, ZUR LOYE, 1997),  $Ca^{2+}$  und  $Sr^{2+}$  (VENTE et al., 1995),  $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$  und  $In^{3+}$  (LAYLAND, KIRKLAND, NUÑEZ, ZUR LOYE, 1998) sowie für die Seltenerdelemente  $Gd^{3+}$  (NUÑEZ, RZEZNIK, ZUR LOYE, 1997),  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  und  $Yb^{3+}$  (LAYLAND, KIRKLAND, ZUR LOYE, 1998) beschrieben. Weiterhin sind die Verbindungen  $Ca_3CoRhO_6$  und  $Ca_3FeRhO_6$  bekannt (NIITAKA et al., 1999). Der Einbau von ein-, zwei- oder dreiwertigen Kationen auf die Position  $M(1)^{VI}$  in Verbindungen des



Formeltyps  $\text{Sr}_3\text{M}(1)\text{RhO}_6$  ist jedoch, bei Ausschluß von Defekten, nur durch eine jeweils angepaßte Wertigkeit des Rhodiums möglich. D. h., in Verbindungen dieses Formeltyps tritt Rhodium nicht nur in den beiden mit Abstand häufigsten Wertigkeitsstufen  $3+$  und  $4+$ , sondern auch in einer extrem seltenen fünfwertigen Form auf. Dies ist umso bemerkenswerter als alle oben aufgeführten Vertreter, auch die mit  $\text{Rh}^{5+}$ , unter Normaldruck und an Luft, also nicht unter erhöhtem Sauerstoffpartialdruck, zumeist durch Festkörperreaktion aus Oxiden und Karbonaten darstellbar sein sollen. Darüberhinaus sind Verbindungen dieses Strukturtyps hinsichtlich der substituierbaren Kationen extrem variabel und besitzen infolge ihrer eindimensionalen Bauelemente ungewöhnliche magnetische und elektrische Eigenschaften.

Testhalber wurde mit dem Versuch der Synthese von Verbindungen der häufigsten, also der dreiwertigen Form des Rhodiums begonnen. Ausgewählt wurden hierfür wegen der zu erwartenden problemlosen Darstellung die noch nicht literaturbekannten Glieder der Seltenerdreihe  $\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$ ,  $\text{Sr}_3\text{TmRhO}_6$  und  $\text{Sr}_3\text{LuRhO}_6$  sowie die bereits bekannte Verbindung  $\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$ . Eine Auflistung aller Versuchsansätze, der Synthesebedingungen und der erhaltenen Reaktionsprodukte findet sich in Tabelle 4-39.

Tabelle 4-39 Syntheseversuche von  $\text{Rh}^{3+}$ -Verbindungen des  $\text{Sr}_3\text{LnRhO}_6$ -Typs

Hypothetische Verbindung	Temp. [°C] / Zeit	Ergebnis
$\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$	1000 / 5h, 1150 / 19h + 46h + 67,5h, 1175 / 51,5h, 1200 / 41h, 1100 / 40,5h	„ $\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$ “, unbekannte Phase(n) ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ (?), $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$ (?)), Rh (sehr wenig)
"	1000 / 5d, 1150 / 41h + 50h	„ $\text{Sr}_3(\text{Nd},\text{Sr})\text{RhO}_6$ “, unbek. Phase(n) ( $\text{Sr}_2\text{RhO}_4$ (?))
$\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$	1000 / 5h, 1150 / 19h + 46h + 67,5h, 1200 / 40,5h + 14d	$\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$ , $\text{Gd}_2\text{O}_3$ (wenig), Rh (?)
"	1000 / 5d, 1150 / 41h	$\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$ , Rh (?)
$\text{Sr}_3\text{TmRhO}_6$	1000 / 5d, 1150 / 41h + 50h	$\text{Sr}_3\text{TmRhO}_6$ , $\text{SrTm}_2\text{O}_4$ , unbekannte Phase
$\text{Sr}_3\text{LuRhO}_6$	1000 / 5h, 1150 / 19h + 46h + 67,5h, 1175 / 51,5h, 1200 / 41h + 40,5h + 167h	„ $\text{Sr}_3(\text{Lu},\text{Sr})\text{RhO}_6$ “, $\text{Lu}_2\text{O}_3$ (?), unbekannte Phase
"	1000 / 5d, 1150 / 41h + 50h	„ $\text{Sr}_3\text{LuRhO}_6$ “, $\text{SrLu}_2\text{O}_4$ , $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , Rh (?)

Entgegen den Angaben in der Literatur erwies sich die Synthese der Verbindungen als unerwartet schwierig. Die Reaktionsverläufe der einzelnen Ansätze verhielten sich bei gleicher oder ähnlicher Behandlung hinsichtlich Sintertemperatur und Temperzeit durchaus unterschiedlich. Bei  $\text{Sr}_3\text{LuRhO}_6$  bewirkte eine Steigerung von Temperatur und Verweil-

Tabelle 4-40 Strukturparameter und Gütekriterien für Verbindungen des  $\text{Sr}_3\text{LnRhO}_6$ -Typs

Parameter		„ $\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$ “	$\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$	$\text{Sr}_3\text{TmRhO}_6$	$\text{Sr}_3\text{LuRhO}_6$
Raumgruppe		$R\bar{3}c$ (Nr. 167, hexagonale Aufstellung)			
a [Å]	Si	—	9,7776(2)	—	—
	Rietv.	9,76732(19)	9,77582(17)	9,74487(35)	9,73297(32)
c [Å]	Si	—	11,4110(3)	—	—
	Rietv.	11,5958(26)	11,40610(21)	11,29650(45)	11,22772(40)
$M^{\text{VIII}}$ (18e)	Occ.	Sr	Sr	Sr	Sr
	x	0,3700(3)	0,3693(1)	0,3691(3)	0,3688(3)
	y, z	0, 1/4	0, 1/4	0, 1/4	0, 1/4
$M(1)^{\text{VI}}$ (6a)	Occ.	$\text{Nd}_{4,24(3)}\text{Sr}_{1,76(3)}$	Gd	Tm	Lu
	x, y, z	0, 0, 1/4	0, 0, 1/4	0, 0, 1/4	0, 0, 1/4
$M(2)^{\text{VI}}$ (6b)	Occ.	Rh	Rh	Rh	Rh
	x, y, z	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0	0, 0, 0
O (36f)	x	0,1891(14)	0,1812(7)	0,1769(10)	0,1734(14)
	y	0,0234(18)	0,0228(9)	0,0213(14)	0,0175(18)
	z	0,1011(12)	0,1111(6)	0,1115(10)	0,1109(15)
$B_{M^{\text{VIII}}}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,52(6)	0,81(3)	0,89(5)	0,50(5)
$B_{M(1)^{\text{VI}}}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,39(11)	0,81(5)	0,78(7)	0,72(7)
$B_{M(2)^{\text{VI}}}$	[Å <sup>2</sup> ]	0,47(10)	0,46(5)	0,82(8)	0,00(8)
$B_{\text{O}}$	[Å <sup>2</sup> ]	3,55(36)	2,02(17)	0,17(24)	2,11(35)
$R_{\text{Bragg}}$	[%]	18,7	6,6	10,4	14,4
$R_{\text{WP}}$	[%]	9,3	4,1	19,5	25,4
GoF		2,22	1,13	2,80	3,22

dauer im Ofen eine Abnahme der Nebenphasen wohingegen dieselbe Vorgehensweise bei  $\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$  und  $\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$  einen stark gegenteiligen Effekt zur Folge hatte. Ein erneuter Ansatz, in den auch die Einwaage  $\text{Sr}_3\text{TmRhO}_6$  mit einbezogen wurde, bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Verweilzeiten im Ofen erbrachte für  $\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$  und  $\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$  erheblich geringere Nebenphasenanteile als zuvor. Jedoch konnte auch in diesem Fall keine der Verbindungen rein synthetisiert werden. Von den Ansätzen mit den jeweils geringsten Anteilen von Nebenphasen wurden Strukturverfeinerungen gerechnet. Die hierbei erhaltenen Strukturparameter sowie die Gütekriterien für die Verfeinerungen sind in Tabelle 4-40 zusammengefaßt. Eine vergleichende Zusammenstellung hieraus errechneter ausgewählter Bindungslängen und -winkel enthält Tabelle 4-41.

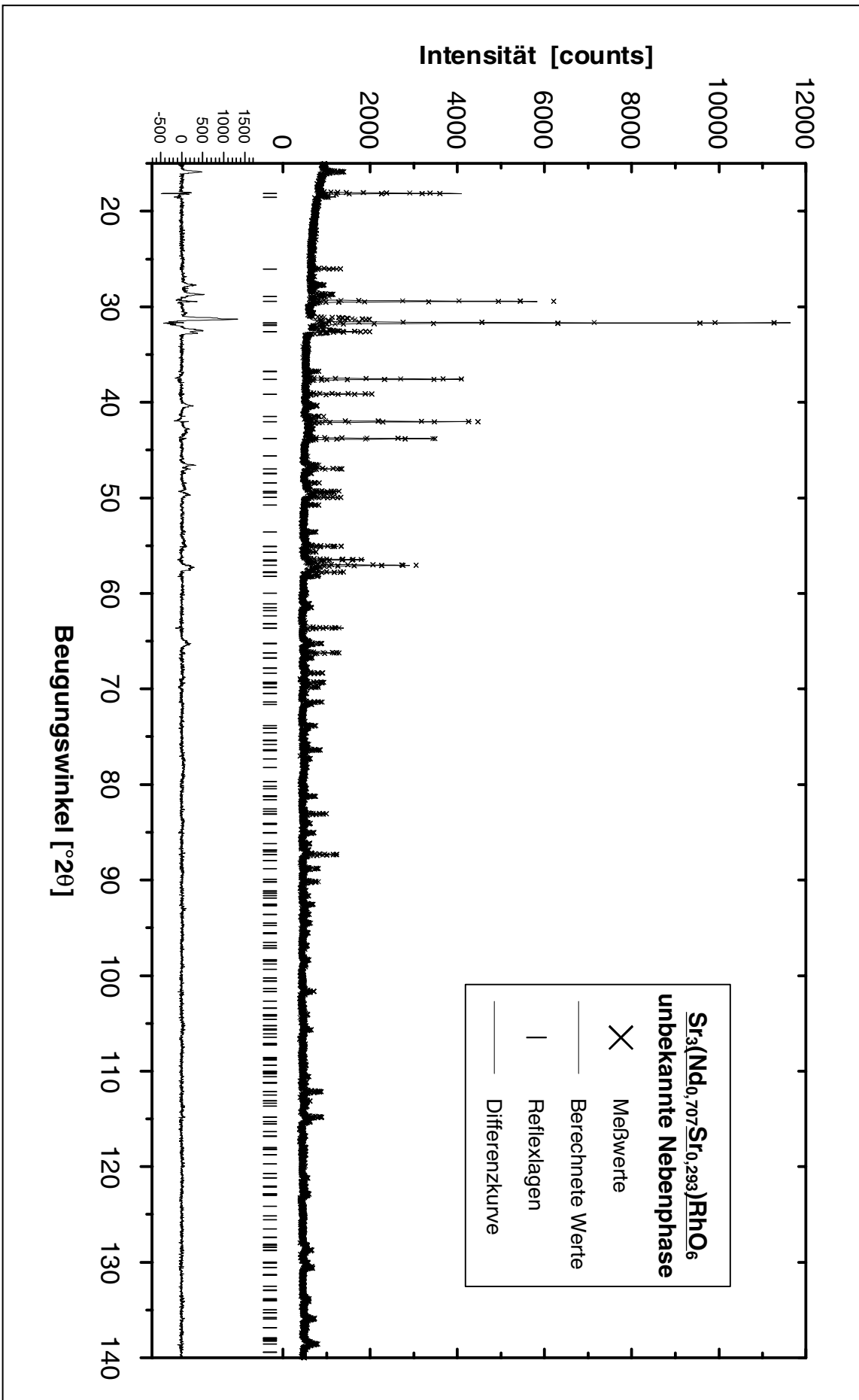
Tabelle 4-41 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für Verbindungen des  $\text{Sr}_3\text{LnRhO}_6$ -Typs

Parameter	„ $\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$ “	$\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$	$\text{Sr}_3\text{TmRhO}_6$	$\text{Sr}_3\text{LuRhO}_6$
$\text{M}^{\text{VIII}}$ (Occ.)	Sr	Sr	Sr	Sr
$\text{M}^{\text{VIII}} - \text{O}$ [Å] (2×)	2,561(15)	2,520(8)	2,527(12)	2,531(17)
– O' [Å] (2×)	2,528(14)	2,637(7)	2,641(11)	2,634(16)
– O'' [Å] (2×)	2,670(15)	2,676(8)	2,675(11)	2,700(15)
– O''' [Å] (2×)	2,717(16)	2,732(8)	2,716(12)	2,683(16)
$\text{M}^{\text{VIII}} - \text{O}_{\text{av.}}$ [Å]	2,619(15)	2,641(8)	2,640(12)	2,637(16)
$\text{M}^{\text{VIII}} - \text{O}_{\text{theoret.}}^{\text{a)}$	2,66	2,66	2,66	2,66
$\text{M}(1)^{\text{VI}}$ (Occ.)	$\text{Nd}_{4,24(3)}\text{Sr}_{1,76(3)}$	Gd	Tm	Lu
$\text{M}(1)^{\text{VI}} - \text{O}$ [Å] (6×)	2,454(15)	2,303(7)	2,260(11)	2,242(16)
$\text{M}(1)^{\text{VI}} - \text{O}_{\text{theoret.}}^{\text{a)}$	2,441 (nur Nd) 2,383	2,338	2,28	2,261
$\text{O} - \text{M}(1)^{\text{VI}} - \text{O}$ [°] (6×)	76,0(8)	77,9(4)	77,3(7)	76,9(9)
" (3×)	90,2(8)	87,7(4)	88,4(7)	88,8(10)
" (3×)	129,9(10)	128,7(5)	129,4(8)	131,1(12)
" (3×)	147,1(10)	146,5(6)	146,3(9)	145,0(13)
„twist“ <sup>b)</sup> [°]	13,1(1)	13,2(1)	12,7(1)	10,5(1)
$\text{M}(2)^{\text{VI}}$ (Occ.)	Rh	Rh	Rh	Rh
$\text{M}(2)^{\text{VI}} - \text{O}$ [Å] (6×)	2,102(15)	2,098(7)	2,060(11)	2,035(16)
$\text{M}(2)^{\text{VI}} - \text{O}_{\text{theoret.}}^{\text{a)}$	2,065	2,065	2,065	2,065
$\text{O} - \text{M}(2)^{\text{VI}} - \text{O}$ [°] (6×)	88,1(9)	87,3(5)	86,5(8)	86,4(11)
" (6×)	91,9(10)	92,7(5)	93,5(8)	93,6(12)

a) Nach SHANNON, 1976

b) Verdrehung der Basisflächen des trigonalen Koordinationsprismas gegeneinander.

Gegen die Ionenradien der Lanthaniden aufgetragen zeigen die für  $\text{Sr}_3\text{LuRhO}_6$ ,  $\text{Sr}_3\text{TmRhO}_6$  und  $\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$  erhaltenen Gitterparameter (Abbildung 4-56), die Sauerstoff-Positions-Parameter (Abbildung 4-58) als auch die daraus errechneten Bindungslängen (Abbildung 4-57) und die Deformation des trigonal-prismatischen  $\text{Ln}^{3+}\text{-O}_6$ -Koordinationspolyeders („twist“) eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem durch die Literaturwerte von NUÑEZ et al (1997) und LAYLAND et al. (1998) vorgegebenen Trend. Die teilweise stark abweichenden Werte, die für die Einwaage „ $\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$ “ gefunden wurden, müssen auf einen teilweisen Ersatz ( $\approx 29,33\%$ ) des Nd durch Sr zurückgeführt werden. Eine ausschließliche Besetzung der  $\text{M}(1)^{\text{VI}}$ -Position mit Nd führt zu erheblich höheren  $B_{\text{iso}}$  für  $\text{M}(1)^{\text{VI}}$  ( $B_{\text{M}(1)^{\text{VI}}}=1,19(10) \text{ \AA}^2$ ) bei gleichzeitig sehr viel kleineren  $B_{\text{iso}}$  für die anderen Positionen ( $B_{\text{Sr}}=0,15(5) \text{ \AA}^2$ ,  $B_{\text{Rh}}=0,07(9) \text{ \AA}^2$ ,  $B_{\text{O}}=3,13(36) \text{ \AA}^2$ ), was darauf hindeutet, daß die  $\text{M}(1)^{\text{VI}}$ -Position insgesamt „leichter“ besetzt ist als dies für eine vollständige Besetzung

Rietveldplot von  $\text{Sr}_3(\text{Nd}_{0,707}\text{Sr}_{0,293})\text{RhO}_6$ Abbildung 4-55 Rietveldplot von  $\text{Sr}_3(\text{Nd}_{0,707}\text{Sr}_{0,293})\text{RhO}_6$

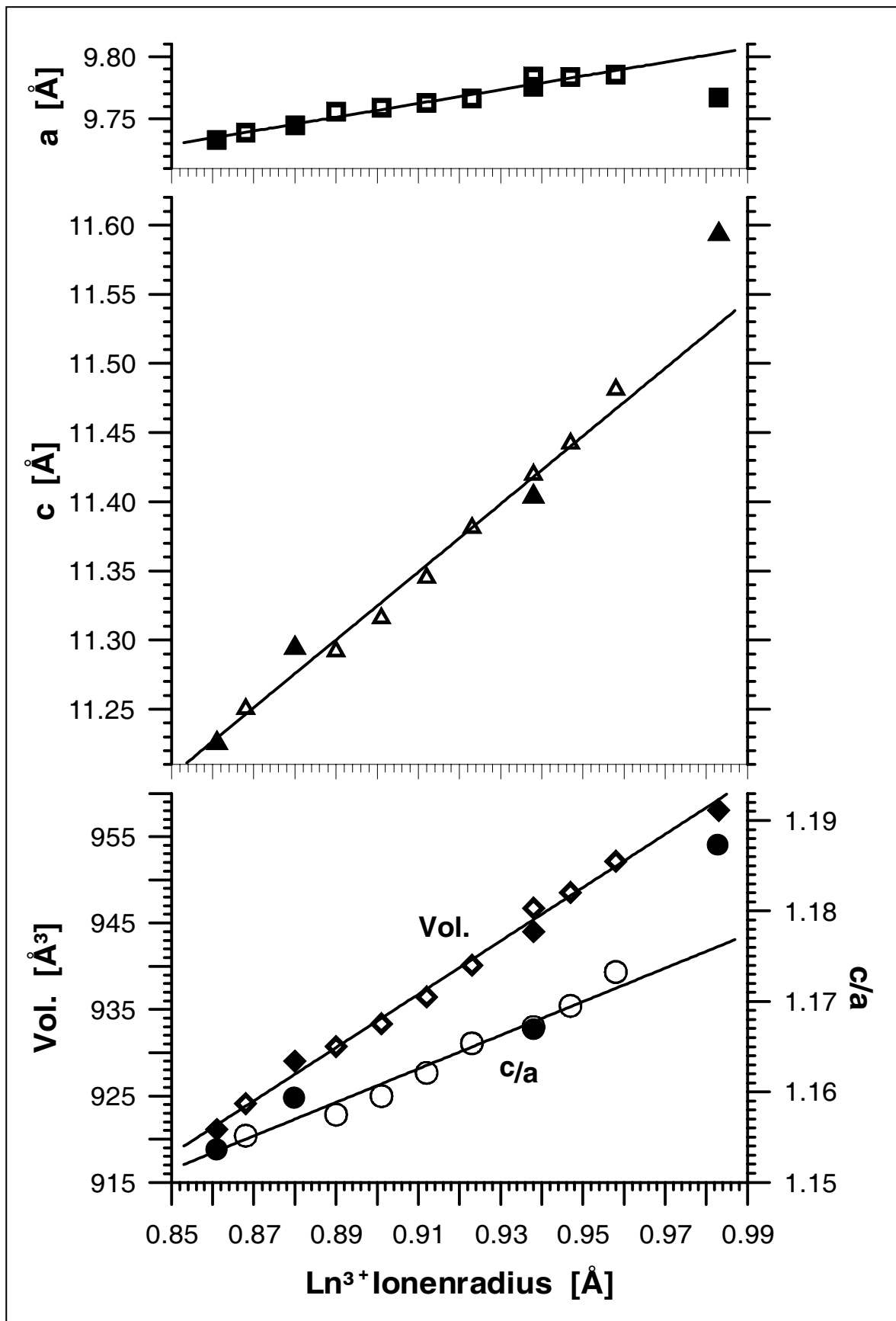


Abbildung 4-56 Gitterparameter und Zellvolumina für die Verbindungen  $\text{Sr}_3\text{LnRhO}_6$ . Die Literaturwerte (NUÑEZ et al., 1997; LAYLAND et al., 1998) sind durch nicht ausgefüllte Symbole wiedergegeben. Geraden ohne Einbeziehung der Bindungslängen von  $\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$ . Ionenradien nach SHANNON, 1976. Alle Meßfehler sind kleiner als die Symbole.

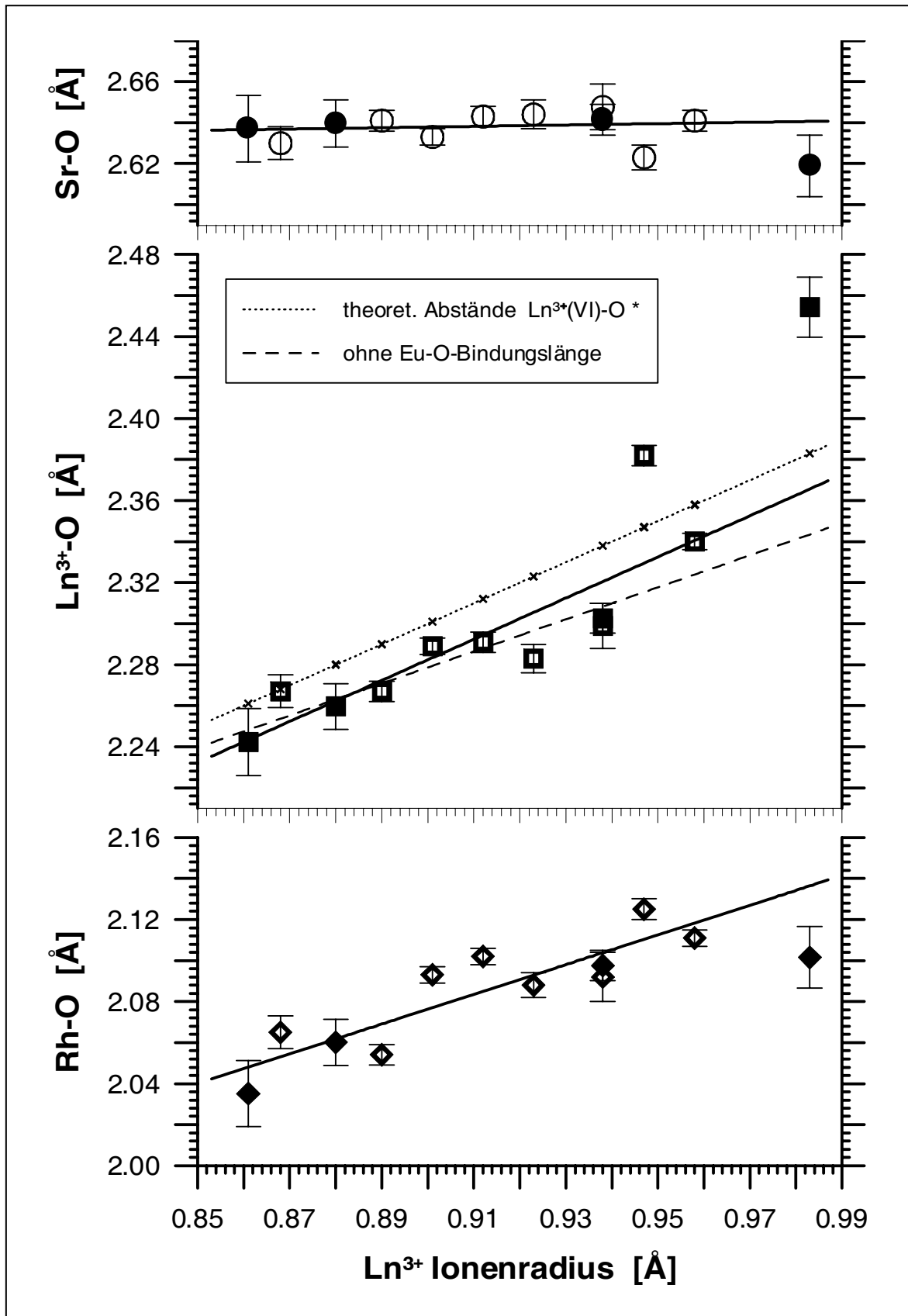


Abbildung 4-57 Kation-Sauerstoff-Bindungslängen für die Verbindungen  $\text{Sr}_3\text{LnRhO}_6$ . Die Literaturwerte (NÚÑEZ et al., 1997; LAYLAND et al., 1998) sind durch nicht ausgefüllte Symbole wiedergegeben. Geraden ohne Einbeziehung der Bindungslängen von  $\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$ . Ionenradien und theoretische Bindungsabstände (\*) nach SHANNON, 1976.

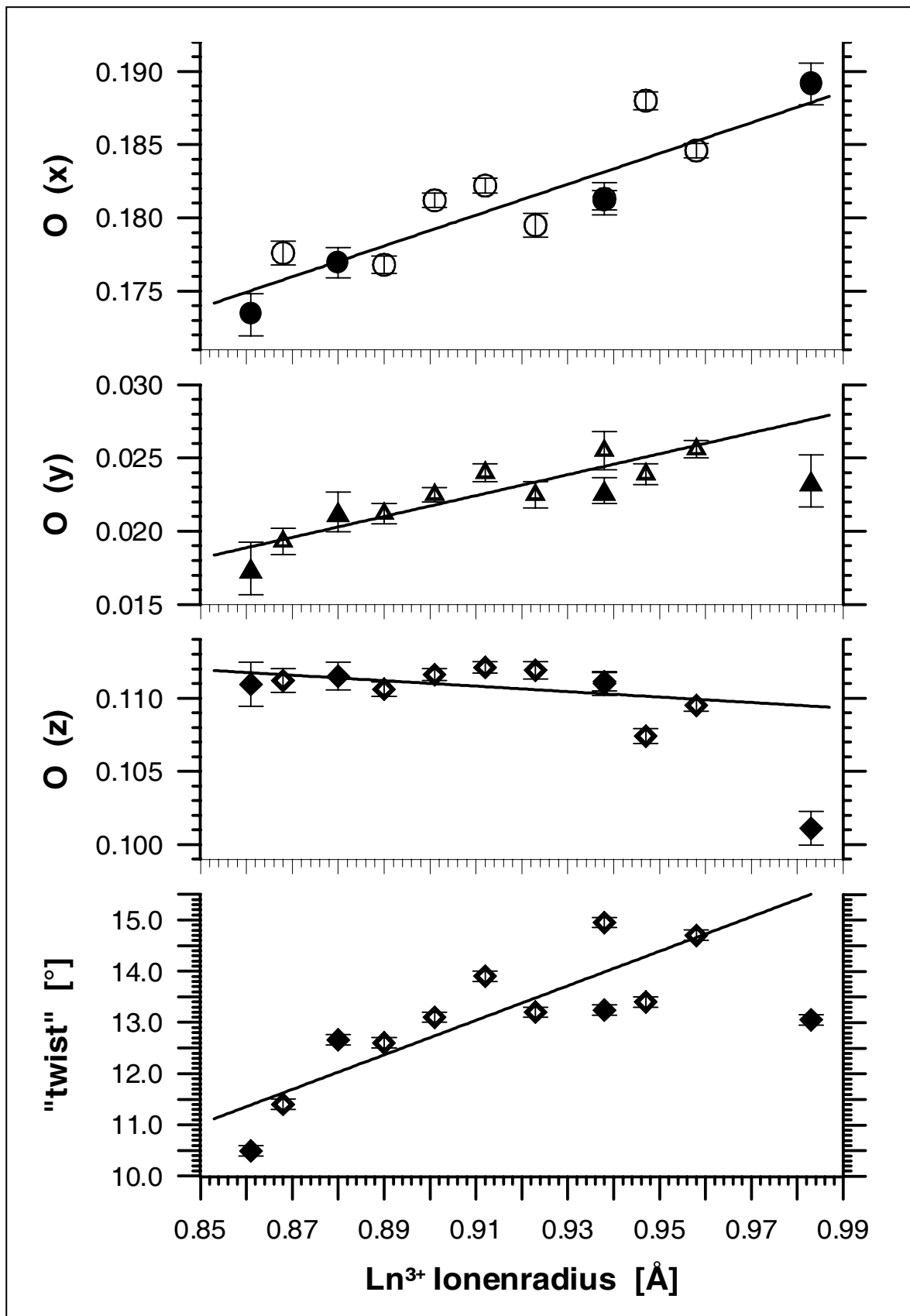


Abbildung 4-58 Sauerstoff-Positionsparameter und „twist“ (Verdrehung der Basisflächen des trigonalprismatischen  $\text{Ln}^{3+}\text{-O}_6$ -Koordinationspolyeders gegeneinander) für die Verbindungen  $\text{Sr}_3\text{LnRhO}_6$ . Die Literaturwerte (NUÑEZ et al., 1997; LAYLAND et al., 1998) sind durch nicht ausgefüllte Symbole wiedergegeben. Geraden ohne Einbeziehung der Parameter von  $\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$ . Ionenradien nach SHANNON, 1976.

mit dem schweren Nd der Fall wäre. Hierfür kommen entweder Fehlstellen auf  $M(1)^{VI}$  oder eine teilweise Substitution des Nd durch das leichtere und voluminösere Sr ( $r_{Nd^{3+(VI)}}=0,983 \text{ \AA}$ ,  $r_{Sr^{2+(VI)}}=1,18 \text{ \AA}$ ) als Erklärung in Frage. Die Möglichkeit einer teilweisen oder kompletten Besetzung der trigonal-prismatisch koordinierten Position mit dem vergleichsweise großen Strontium ( $r^{VI}=1,18 \text{ \AA}$ ) ist z.B. für die isotypen Verbindungen  $Sr_4RhO_6$  (VENTE et al., 1995),  $Sr_4PtO_6$  (WONG-NG et al., 1999) und  $Sr_4IrO_6$  (POWELL et al., 1993) beschrieben. Zudem befindet sich die gefundene  $M(1)^{VI}$ -O-Bindungslänge von  $2,454(15) \text{ \AA}$  in guter Übereinstimmung mit den korrespondierenden Werten der oben genannten isotypen Verbindungen ( $Sr_4RhO_6$ :  $2,416 \text{ \AA}$ ;  $Sr_4PtO_6$ :  $2,411 \text{ \AA}$ ;  $Sr_4IrO_6$ :  $2,457 \text{ \AA}$ ) aus der Literatur. Daß die Substitution des Seltenerd-Kations unter den vorliegenden Fällen nur für die Nd-Einwaage zu beobachten war, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß von den eingesetzten Lanthaniden das Nd dasjenige mit dem größten und damit dem des Sr ähnlichsten Ionenradius' ist.

Für die deutlich über dem zu erwartenden Wert liegende c-Gitterkonstante und das ebenso zu große c/a-Verhältnis der Verbindung  $Sr_3TmRhO_6$  kann angesichts ihrer übrigen, gut im Trend liegenden Parameter, insbesondere der errechneten Bindungslängen in den drei Koordinationspolyedern, letztlich keine schlüssige Erklärung abgegeben werden. Angesichts des nicht unerheblichen Anteils von  $SrTm_2O_4$  (mitverfeinert) und mindestens einer nicht identifizierten Nebenphase (die dementsprechend nicht mitverfeinert werden konnte) in der Gesamtprobe müßte von einer Verschiebung des Chemismus in der Verbindung ausgegangen werden. Die Verfeinerung eines eventuell denkbaren Sr-Anteils auf der  $M(1)^{VI}$ -Position erwies sich jedoch als nicht möglich, wie auch die hervorragend mit den Ergebnissen der anderen Verfeinerungen übereinstimmenden  $B_{iso}$  gegen eine signifikante Verschiebung des Chemismus sprechen.



## 5 Zusammenfassende Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht einen Beitrag zur Kristallchemie des Rhodiums in oxidischer Bindung zu leisten. Zu diesem Zweck wurden, um die Liste der bislang bekannter Rhodate zu erweitern zahlreiche Syntheseveruche unternommen und die gefundenen Verbindungen zwecks Ausweitung des vorhandenen Bestandes an Strukturdaten oxidischer Rhodiumverbindungen einer strukturellen Untersuchung mittels Rietveldverfeinerungen unterzogen und auf Mischkristallbildung, Kationenverteilung, Geometrie der Koordinationspolyeder etc. untersucht.

Hinsichtlich der Syntheseveruche wurden zwei unterschiedliche Wege beschritten: Zum einen durch Substitution in bekannten Strukturtypen, die bereits Rhodium-Vertreter aufwiesen und in solchen, für die Möglichkeit des Einbaus von  $Rh^{3+}$  aufgrund der Größe und Koordination der zur Verfügung stehenden Lücken wahrscheinlich erschien. Im letzteren Fall dienten vor allem Verbindungen des  $Cr^{3+}$ , welches in Größe und bevorzugter Koordination dem  $Rh^{3+}$  kristallchemisch nahe kommt, als Vorlage. Zum anderen wurden sowohl binäre als auch ternäre, geeignet erscheinende Mehrstoffsysteme mit  $Rh_2O_3$  als Komponente in isothermen Schnitten systematisch auf die Existenz neuer, bislang unbekannter Rhodiumverbindungen untersucht.

Substitutionsversuche wurden in den Strukturtypen der Langasite, Granate, Perowskite, Magnetoplumbite, des  $K_4CdCl_6$  und des hexagonalen Bariumtitanats unternommen. Die auf diesem Wege gefundenen Verbindungen sind, nach ihren Strukturtypen geordnet, in

Tabelle 5-1 Durch Substitution erhaltene Rhodiumverbindungen

Strukturtyp	Verbindung in der Literatur bereits beschrieben	Verbindung ist neu und erstmalig beschrieben
Langasit		$Sr_3RhAlGe_4O_{14}$ $Sr_3RhGaGe_4O_{14}$ $Sr_3RhFeGe_4O_{14}$ $Ba_3RhGaGe_4O_{14}$ $Pr_{1,4}Sr_{1,6}Rh_{0,65}Al_{2,15}Ge_{3,2}O_{14}$ $Pr_{0,9}Sr_{2,1}Rh_{0,43}Ga_{2,57}Ge_3O_{14}$
Granat	$Cd_3Rh_2Ge_3O_{12}$	
$K_4CdCl_6$	$Sr_3GdRhO_6$ <sup>a)</sup>	$Sr_3TmRhO_6$ $Sr_3LuRhO_6$ $Sr_3(Nd_{0,707}Sr_{0,293})RhO_6$
Hexag. Bariumtitanat	$Ba(Rh_{0,275}Ti_{0,725})O_3$	
Spinell	$ZnRh_2O_4$	

Nur teilweiser Rh-Einbau gelungen

a) Kristallstruktur bereits beschrieben (NUÑEZ et al., 1997)

Tabelle 5-1 zusammengefaßt. Von allen wurden Strukturverfeinerungen gerechnet. Bei den nur partiell substituierten Verbindungen dienten diese Strukturverfeinerungen vor allem der Klärung des Grades der Substitution.

Im Falle der Langasite ermöglichte die relative Gleichförmigkeit im Chemismus der einzelnen Verbindungen durch Vergleich von Strukturdaten und daraus erhaltenen Polyedergrößen analoger Rh- und Cr-Vertreter Aussagen über die Auswirkungen von Größenänderungen einzelner Polyeder auf die einzelnen Gitterparameter sowie die Metrik der anderen benachbarten Polyeder.

Parallel zu den Rhodium-Syntheseversuchen wurde, dort wo sie noch nicht beschrieben waren, versucht die analogen Chromverbindungen zu erhalten und soweit vorhanden für vergleichende Untersuchungen zu verwenden. Die auf diese Weise erhaltenen Chromverbindungen sind in Tabelle 5-2 zusammengefaßt.

Tabelle 5-2 Durch Substitution parallel zu den Rhodiumsyntheseversuchen erhaltene Chromverbindungen

Strukturtyp	Verbindung in der Literatur bereits beschrieben	Verbindung ist neu und erstmalig beschrieben
Langasit	$\text{Sr}_3\text{CrAlGe}_4\text{O}_{14}$ $\text{Sr}_3\text{CrGaGe}_4\text{O}_{14}$ $\text{Sr}_{2,84}\text{CrGe}_{4,82}\text{O}_{14}$	$\text{Sr}_3\text{CrFeGe}_4\text{O}_{14}$ $\text{Pr}_{0,9}\text{Sr}_{2,1}\text{Cr}_{0,6}\text{Ga}_{2,4}\text{Ge}_3\text{O}_{14}$
Granat	$\text{Y}_3(\text{Cr}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$	
Magnetoplumbit	$\text{Pb}(\text{Cr}_{5,8}\text{Ga}_{3,2})\text{Ga}_3\text{O}_{19}$	
Spinell	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4^{\text{a)}$	

Nur teilweiser Cr-Einbau gelungen

a) Kristallstruktur bereits beschrieben (RACCAH et al., 1966; O'NEILL et al. 1994)

Die Suche nach neuen Rhodium-Verbindungen in isothermen Schnitten binärer und ternärer Mehrstoffsysteme mit  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  als Komponente erbrachte in den bei  $860^\circ\text{C}$  untersuchten Systemen  $\text{CdO} - \text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2/\text{GeO}_2/\text{TiO}_2$  und  $\text{ZnO} - \text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  ( $1000^\circ\text{C}$ ) überhaupt keine ternären Phasen (die oben angeführte Verbindung  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  mit Granatstruktur bildete sich erst oberhalb von  $920^\circ\text{C}$ ). Hingegen trat in dem bei  $1000^\circ\text{C}$  untersuchten System  $\text{ZnO} - \text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$  partielle Mischbarkeit zwischen der Spinellphase  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  und der bei Normaldruck in der Willemitstruktur vorliegenden Verbindung  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  auf, von der aber eine Hochdruckmodifikation des kubischen Spinelltyps beschrieben ist, die im vorliegenden Fall offensichtlich durch die Mischkristallbildung mit  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  bis zu einem gewissen Maß unter Normaldruck stabilisiert werden kann. Im System  $\text{ZnO} - \text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  wurde dann vollständige Mischbarkeit zwischen dem Normal-Spinell  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  und dem inversen Spinell  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  gefunden. Nach Hinzuziehung des Zn-Cr-Spinells konnte im *quasiternären* System  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$  vollständige Mischbarkeit zwischen allen drei Endgliedern festgestellt werden. Mittels Rietveldverfeinerungen an den Mischkristallen der Randsysteme konnte gezeigt werden, daß die strukturellen Mechanismen, d.h. der jeweilige Beitrag der beiden von der Spinellstruktur zu Verfügung gestellten Koordinationspolyeder an der Größenänderungen der kubischen

Gitterkonstante innerhalb einer Mischkristallreihe für die drei untersuchten Randsysteme  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4 - \text{ZnCr}_2\text{O}_4$  und  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 - \text{Zn}_2\text{TiO}_4$  jeweils durchaus unterschiedlich und nicht allein auf die Oktaeder-Position beschränkt ist.

Im bei  $750^\circ\text{C}$  untersuchten System  $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{Kupferoxid} - \text{Bi}_2\text{O}_3$ , das eigentlich als quaternär zu betrachten ist, da Kupfer hier in zwei Wertigkeitsstufen auftritt, konnten zwei bislang unbekannte Verbindungen festgestellt werden, wovon eine,  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$ , exakt bestimmt und strukturell charakterisiert werden konnte. Trotz ihrer nahezu identischen Summenformel und einer fast gleich großen Elementarzelle mit jeweils vier Formeleinheiten „Inhalt“ weist  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  eine von  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  (mit tetragonalen Spinellstruktur) völlig unterschiedliche, durch den geringen Bi-Anteil stabilisierte, bislang nicht beschriebene Struktur auf. In ihr schließen gegeneinander verkippte Doppelketten alternierender, miteinander kantenverknüpfter Rhodiumoktaeder entlang der a-Achse der rhombischen Elementarzelle Kanäle ein, in denen die Cu- und Bi-Positionen in alternierender Folge angeordnet sind. Die große Nähe von Cu- und Bi-Positionen, letztere nur statistisch besetzt, bedingen, daß bei Besetzung einer Bi-Position die beiden benachbarten Cu-Positionen, deren ein stark abgeflachtes Tetraeder formende koordinierende Sauerstoffe vollständig Teil des asymmetrischen Bi-Koordinationspolyeders sind, frei bleiben müssen.

Im bei  $1000^\circ\text{C}$  untersuchten binären System  $\text{Rh}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  wurden, ganz im Gegensatz zur Literatur (SHAPLYGIN et al., 1987) zwei neue Verbindungen erhalten. Auch hier konnte eine davon,  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ , exakt bestimmt und ihre Struktur geklärt werden. Die monokline Struktur baut auf einer deformierten hexagonal dichtesten Kugelpackung aus Sauerstoffen und Bismuth-Kationen auf, die sich schneidende Schichten kantenverknüpfter  $[\text{RhO}_6]$ -Oktaeder parallel  $(100)$  und  $(10\bar{1})$  enthält, zwischen denen die Bi-Kationen in die Sauerstoffpackung eingelagert sind. Hervorzuheben ist, daß für  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$  aufgrund seiner im Zuge der Strukturfindung bestimmten Stöchiometrie von einer formalen Wertigkeit des Rhodiums von  $+3,3\bar{3}$  ausgegangen werden muß, d.h. ca. ein Drittel der Rhodium-Kationen liegt in vierwertiger Form vor. Dies wird durch eine mittlere Rh-O-Bindungslänge bestätigt, die mit  $2,010 \text{ \AA}$  deutlich unterhalb des Literaturwertes für  $\text{Rh}^{3+}$  ( $2,065 \text{ \AA}$ ), aber über dem für  $\text{Rh}^{4+}$  ( $2,000 \text{ \AA}$ ) liegt. Angesichts der bisherigen Ergebnisse erscheint, abgesehen von der noch ausstehenden Bestimmung von Struktur und Stöchiometrie der zweiten Verbindung, die im System  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Rh}_2\text{O}_3$  bei  $1000^\circ\text{C}$  aufgefunden wurde, im Hinblick auf zukünftige Untersuchungen möglicherweise auch eine komplette Neubearbeitung dieses binären Systems als lohnend.

In allen erhaltenen und untersuchten Rhodiumverbindungen liegt das Rhodium in einer oktaedrischen Sauerstoffumgebung vor, die jeweils unterschiedlich stark deformiert ist. Um Auskunft über den Grad der Deformation, auch in Abhängigkeit von den einzelnen Strukturtypen, zu erhalten, wurde nach der von ROBINSON et al. (1971) beschriebenen Methode verfahren. Als Maß für die Variationsbreite der Bindungslängen innerhalb eines Oktaeders definieren ROBINSON et al. (1971) hierbei die „durchschnittliche quadratische Elongation des Oktaeders“ mit

$$\lambda_{\text{oct}} = \sum_{i=1}^6 \left( \frac{l_i}{l_0} \right)^2 / 6$$

sowie für die Winkel die „Varianz der Winkel im Oktaeder“ als

$$\sigma_{\theta(\text{oct})}^2 = \sum_{i=1}^{12} (\theta_i - 90^\circ)^2 / 11,$$

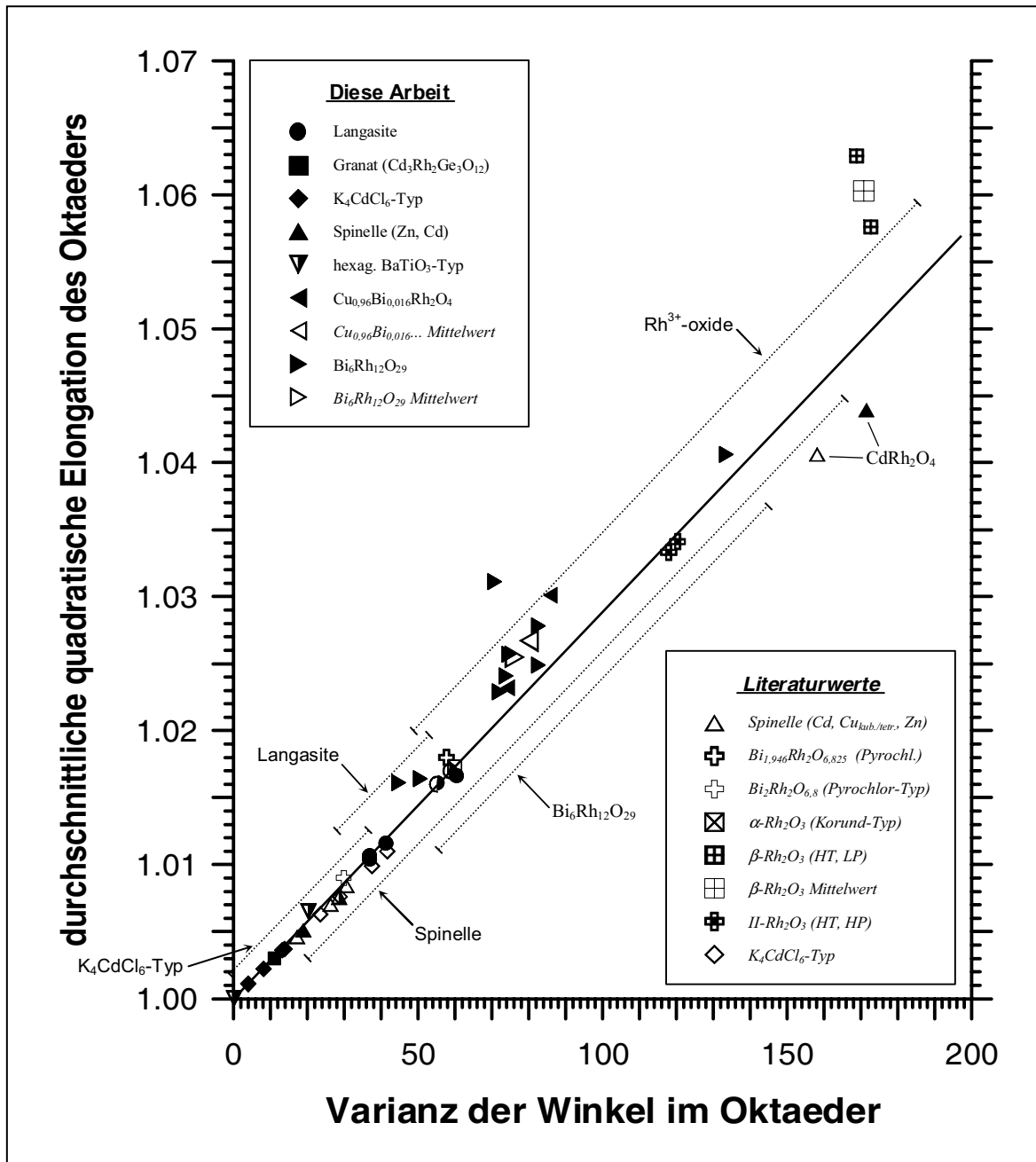


Abbildung 5-1 Deformation des Rhodium-Sauerstoff-Oktaeders für die neu synthetisierten Verbindungen in der Darstellung nach ROBINSON et al. (1971) im Vergleich zu Literaturdaten ( $\text{CdRh}_2\text{O}_4$ : AGAR-WALA, 1961,  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$ : ISMUNANDAR, 1999;  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ : TOVAR, 2000;  $\text{Bi}_{1,946}\text{Rh}_2\text{O}_{6,825}$ : KENNEDY, 1997;  $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_{6,8}$ : LONGO et al., 1972;  $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$ : COEY, 1970;  $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ : BIESTERBOS et al., 1973;  $\text{II-Rh}_2\text{O}_3$ : SHANNON, 1968 & POEPELMEIER, 1981;  $\text{Ca}_3\text{FeRhO}_6$ : NIITAKA et al., 1999;  $\text{Sr}_3\text{MgRhO}_6$ : NUÑEZ et al. 1996;  $\text{Sr}_3\text{ScRhO}_6$  und  $\text{Sr}_3\text{InRhO}_6$ : LAYLAND et al., 1998). Bei Verbindungen mit nur teilweise rhodiumsubstituiertem Oktaeder sind die Symbole nur halb gefüllt dargestellt.

wobei  $l_0$  die „ideale“ – hier: Rh-O – Bindungslänge in einem nichtdeformierten, „idealen“ Oktaeder gleichen Volumens wie das vorliegende, deformierte repräsentiert.

In Abbildung 5-1 sind diese Parameter für die im Rahmen dieser Arbeit neu synthetisierten Rhodium-Verbindungen, gemeinsam mit solchen ausgewählter Verbindungen aus der Literatur gegeneinander aufgetragen. Der Verlauf zeigt eine starke lineare Korrelation von quadratischer Elongation und der Winkelvarianz sowie eine enorme Spannbreite der

möglichen Oktaederdeformation. Die Datenpunkte folgen hierbei der bereits von ROBINSON et al. (1971) an einer Vielzahl von Koordinationsoktaedern bei Mineralphasen empirisch bestimmten Trendlinie, weichen jedoch mit zunehmender Oktaederdeformation von dieser erheblich stärker ab als dies bei den Untersuchungen von ROBINSON et al. (1971) der Fall war. Es fällt auf, daß im Falle des Rhodiums die Extremwerte vor allem durch die beiden orthorhombischen Hochtemperaturmodifikationen des reinen  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  ( $\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ : HT/LP; II- $\text{Rh}_2\text{O}_3$ : HT/HP) selbst repräsentiert werden, wohingegen die Raumtemperatur/Normaldruck-Modifikation  $\alpha\text{-Rh}_2\text{O}_3$  erheblich geringere Deformationswerte aufweist, was allerdings mit großer Wahrscheinlichkeit in der höheren, rhomboedrischen Symmetrie seiner Struktur (Korund-Typ) begründet liegt.

Die geringsten Deformationen unter den untersuchten neuen Rhodaten sind für die Verbindungen des  $\text{K}_4\text{CdCl}_6$ -Strukturtyps und das im hexagonalen Bariumtitanat-Typ kristallisierende  $\text{Ba}(\text{Rh}_{0,275}\text{Ti}_{0,725})\text{O}_3$  zu beobachten (vgl. Abbildung 5-1). Beide Strukturtypen bestehen aus dichtesten Anionenpackungen, sind hochsymmetrisch (RG:  $R\bar{3}c$  bzw.  $P6_3/mmc$ ) und jeweils der Perowskitstruktur eng verwandt. Innerhalb der Gruppe von Verbindungen des Formeltyps  $\text{Sr}_3\text{M}^{\text{VI,3+}}\text{RhO}_6$  ist eine Zunahme der Deformation mit abnehmender  $\text{M}^{\text{VI,3+}}\text{-O}$ -Bindungslänge (deformiert trigonal-prismatische Koordination, in alternierender Folge mit dem Rh-O-Oktaeder und mit diesem flächenverknüpft) zu beobachten.

Auch bei der einzigen erhaltenen Verbindung mit Granatstruktur,  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ , die für das Rh-Oktaeder ebenfalls nur eine geringfügige Deformation aufweist, kann die hohe Symmetrie des Strukturtyps (RG:  $I4_1/a\bar{3}2/d$ ) als Grund hierfür angenommen werden. Die für die Oktaederelongation und die Winkelvarianz beim  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  erhaltenen Werte liegen jedoch über denen, die von ROBINSON et al. (1971) für eine Reihe, allerdings nicht näher spezifizierter, natürlicher Granate beobachtet wurden ( $\lambda_{\text{oct}} \leq 1,002$ ,  $\sigma_{\theta(\text{oct})}^2 \leq 7$ ). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß die zum Einbau des vergleichsweise großen  $\text{Rh}^{3+}$  in die Granatstruktur notwendigen Deformationen in vielen Fällen die Bildung von Verbindungen mit anderer Struktur günstiger erscheinen lassen und wäre damit eine mögliche Erklärung für die weitgehende Erfolglosigkeit der Syntheseversuche innerhalb dieses Strukturtyps. Da aber bislang nur Strukturdaten für einen einzigen Rh-Granat vorliegen kann hier kaum eine sichere Aussage gemacht werden. Im Hinblick auf eine zukünftige Untersuchung zur Möglichkeit eines Rhodiumeinbaus in die Granatstruktur sollte hier notwendigerweise eine vergleichende Untersuchung von Strukturdatensätzen einer möglichst großen Zahl unterschiedlicher Granatvertreter mit besonderem Augenmerk auf Größe und Deformation der Oktaederposition am Anfang stehen.

Bei den Langasiten ist, wie nicht anders zu erwarten, eine klare Abhängigkeit des Deformationsgrades beim Rh-O-Oktaeder von der Größe des benachbarten (und kantenverknüpften)  $\text{M}^{\text{VIII}}$ -Polyeders zu beobachten (vgl. Abbildung 5-1). Die Substitution des Sr durch Ba bewirkt – bei identischer Tetraederbesetzung – eine deutliche Zunahme bei  $\lambda_{\text{oct}}$  und  $\sigma_{\theta(\text{oct})}^2$  des Rh-O-Oktaeders. Umgekehrt ist eine solche Zunahme der Oktaederdeformation auch für den Fall einer Verkürzung der  $\text{M}^{\text{VI}}$ -O-Bindungslängen infolge einer Teilsubstitution des  $\text{Rh}^{3+}$  durch die kleineren Kationen  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Ga}^{3+}$  bei näherungsweise identischer Größe des  $\text{M}^{\text{VIII}}$ -Polyeders festzustellen. Die Auswirkungen von Größenänderungen innerhalb der Tetraederbesetzungen auf die Deformationsparameter des Rh-O-Oktaeders fallen hingegen sehr viel weniger deutlich aus.

Im Falle der Spinelle ist angesichts der wenigen vorliegenden Strukturdaten (zwecks Erweiterung der schmalen Basis an Literaturdaten wurde hier auch die kubische Hoch-

temperaturmodifikation von  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  (ISMUNANDAR, 1999) miteinbezogen.) bemerkenswerterweise nicht nur die größte Variationsbreite bei der Deformation des Rh-O-Oktaeders innerhalb der hier untersuchten Strukturtypen, sondern auch eines der am stärksten deformierten Rh-O-Oktaeder selbst zu beobachten (vgl. Abbildung 5-1). Die im Vergleich zu fast allen anderen Strukturdaten sehr hohen Werte für die Deformationsparameter  $\lambda_{\text{oct}}$  und  $\sigma_{\theta(\text{oct})}^2$  bei  $\text{CdRh}_2\text{O}_4$  (erhalten aus der Verfeinerung als Nebenphase bei  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ) werden jedoch durch die Literatur (AGARWALA, 1961) bestätigt. Hingegen weisen die Spinelle  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$  und  $\text{CuRh}_2\text{O}_4$  (HT, kub., ISMUNANDAR 1999) nur eine relativ geringfügige Deformation des Rh-O-Oktaeders auf. Die extremen Werte für  $\text{CdRh}_2\text{O}_4$  sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf das im Vergleich zu Zn und Cu ( $r_{\text{Zn IV},2+}=0,6 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Cu IV},2+}=0,57 \text{ \AA}$ ; SHANNON, 1976) um fast 25% größere Cd ( $r_{\text{Cd IV},2+}=0,78 \text{ \AA}$ ; SHANNON, 1976) zurückzuführen, welches auf der Tetraederposition der Spinellstruktur eingebaut wird, diese stark weitet und somit eine stärkere Deformation des Rh-O-Oktaeders bewirkt (vgl. auch Abbildung 4-8). Es sei hier angemerkt, daß die für die Cd-O-Bindungslänge errechneten Werte von  $2,257 \text{ \AA}$  (diese Arbeit) bzw.  $2,238 \text{ \AA}$  (AGARWALA, 1961) den theoretischen Wert von  $2,18 \text{ \AA}$  (SHANNON, 1976) sogar noch übertreffen. Dieses Ergebnis kann als ein Beleg für die große Stabilität der Spinellstruktur gewertet werden, die selbst bei eher ungünstigen Radienverhältnissen der beteiligten Kationen diese Struktur quasi erzwingt. Im Hinblick auf die oxidischen Rh-Verbindungen mit Spinellstruktur wäre jedoch zur Untermauerung dieses Befundes eine Erweiterung der Datenbasis durch Strukturverfeinerungen weiterer Rh-Spinelle hilfreich.

Für die beiden neuen, hinsichtlich ihrer Struktur in der Literatur bislang nicht beschriebenen Verbindungen  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  und  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$  ist sowohl eine allgemein größere Deformation der Rh-O-Oktaeder als bei der Mehrzahl der untersuchten Verbindungen wie auch eine erhebliche Streuung der Werte bei den einzelnen, kristallographisch unabhängigen – 2 bzw. 9 – Rh-Positionen der beiden Verbindungen zu beobachten (vgl. Abbildung 5-1). Der Grund hierfür kann in der durch die relativ großen, zu unregelmäßiger Koordination neigenden Bi-Kationen stark gestörten – im Falle von  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$  eindeutig hexagonal – dichtesten  $\text{O}^{2-}$ -Anionenpackung wie auch in der – im Vergleich zu den anderen beschriebenen Strukturtypen – niedrigen Symmetrie der beiden Verbindungen (RG.  $\text{P}2_12_12_1$  bzw.  $\text{I}12/\text{m}1$ ) angenommen werden. Dementsprechend sind die Rh-O-Oktaeder der beiden in der Literatur beschriebenen Strukturdatensätze für den Bi-Rh-O-Pyrochlor ( $\text{Bi}_2\text{Rh}_2\text{O}_{6,8}$ , Longo et al. 1972;  $\text{Bi}_{1,946}\text{Rh}_2\text{O}_{6,825}$ , Kennedy, 1997) mit seiner kubischen Symmetrie (RG.  $\text{F}4_1/\text{d} \bar{3} 2/\text{m}$ ), die hier aufgrund ihres ähnlichen Chemismus zu Vergleichszwecken in die Darstellung miteinbezogen wurden, wesentlich weniger stark deformiert.

Übergreifend kann gesagt werden, daß für alle untersuchten Rh-Verbindungen und -Strukturtypen die beobachtete Deformation der Sauerstoffumgebung des Rhodiums – bezogen auf die durchschnittliche quadratische Oktaederelongation  $\lambda_{\text{oct}}$  und die Varianz der Winkel im Oktaeder  $\sigma_{\theta(\text{oct})}^2$  – im Rahmen der durch die beiden Hochtemperaturmodifikationen des reinen  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  gesteckten Grenze bleibt (Abbildung 5-1). Die Frage, ob stabile oxidische Rhodiumverbindungen mit einer noch weitergehenden Deformierung der Sauerstoffumgebung des  $\text{Rh}^{3+}$  möglich und auch synthetisierbar sind wäre ein Ansatzpunkt für zukünftige Untersuchungen.

Weiterhin ist, unter Außerachtlassung von Ausnahmen wie dem Spinell  $\text{CdRh}_2\text{O}_4$ , ein Trend zur Zunahme des Deformationsgrades des Sauerstoffkoordinationspolyeders mit gleichzeitiger Abnahme der Symmetrie der Struktur zu beobachten.

Unter Einbeziehung auch der in der Literatur bereits beschriebenen Sauerstoffverbindungen des Rhodiums (vgl. Abschnitt 3.2) scheint sich das Bild zu ergeben, daß Rhodium, sofern es in oxidischen Verbindungen auftritt, solche mit einer dichtesten oder zumindest annähernd dichten Sauerstoffpackung und einer möglichst hohen Symmetrie und damit einer möglichst geringen Deformation der eigenen Sauerstoffumgebung zu bevorzugen scheint. Nichtsdestotrotz erfüllen aber auch Verbindungen, wie die im Rahmen dieser Arbeit erstmals beschriebenen  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  und  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$ , trotz der vergleichsweise niedrigen Symmetrie ihrer Struktur zumindest die Anforderung nach einer annähernd dichtesten Anionenpackung.

Dies könnte auch eine weitere mögliche Erklärung für die Schwierigkeiten bzw. die Fehlschläge bei den Syntheseversuchen von Verbindungen mit Granatstruktur darstellen. Andererseits muß aus dieser Sicht den neu hinzugekommenen Langasitvertretern, die mit ihrem vergleichsweise „lockeren“ Struktur Aufbau dieser „Regel“ eigentlich völlig zuwiderlaufen, eine Ausnahmestellung zuerkannt werden.

Die Tatsache, daß letztlich nur relativ wenige der angesetzten Syntheseversuche erfolgreich waren, ist, abgesehen von den strukturellen Voraussetzungen, auch mit einiger Sicherheit dem nahezu ausschließlich zur Verfügung stehenden Syntheseverfahren des offenen Sinterns an Luft anzulasten, das keinerlei Kontrolle bzw. Steigerung des Sauerstoffpartialdrucks zwecks Erweiterung des Stabilitätsbereichs des Rhodiums in oxidischer Bindung zu höheren Synthesetemperaturen hin erlaubte. Es darf aber angenommen werden, daß eine Verschiebung der Zerfallstemperatur des Rhodiumoxids in den Bereich von  $1200^\circ\text{C}$  oder darüberhinaus die Synthese von oxidischen Rhodiumverbindungen mit Magnetoplumbit- und Perowskitstruktur sowie weiteren Vertretern des Granattyps mit einiger Wahrscheinlichkeit möglich machen sollte.

Als Ergebnis dieser Arbeit kann jedoch festgehalten werden, daß, trotz der insgesamt nur wenigen – in Anbetracht der zahlreichen Ansätze – erfolgreichen Synthesen, der Liste der unter den oxidischen Rhodiumverbindungen mit jeweils einer größeren Zahl von unterschiedlichen Verbindungen vertretenen Strukturgruppen die der Langasite mit den vier, bzw. sechs (unter Einbeziehung der nur teilweise substituierten Langasite) neuen Vertretern  $\text{Sr}_3\text{RhAlGe}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_3\text{RhGaGe}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_3\text{RhFeGe}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ba}_3\text{RhGaGe}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{Pr}_{1,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Rh}_{0,65}\text{Al}_{2,15}\text{Ge}_{3,2}\text{O}_{14}$ ,  $\text{Pr}_{0,9}\text{Sr}_{2,1}\text{Rh}_{0,43}\text{Ga}_{2,57}\text{Ge}_3\text{O}_{14}$  hinzugefügt werden konnte. Weiterhin konnten zwei neue Verbindungen,  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$  und  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  gefunden und bestimmt werden, die keinem bislang beschriebenen Strukturtyp angehören. Unter allen erhaltenen Rhodium-Verbindungen überwiegen solche mit Rhodium in dreiwertiger Form. Auch für  $\text{Cu}_{0,96}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$  kann näherungsweise von dreiwertigem Rh ausgegangen werden. Einzig in  $\text{Ba}(\text{Rh}_{0,275}\text{Ti}_{0,725})\text{O}_3$  liegt aus stöchiometrischen Gründen  $\text{Rh}^{4+}$  vor. Im Falle von  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$  muß hingegen eine formale Wertigkeit des Rh von  $+3,33$ , also ein Nebeneinander von drei- und vierwertigen Rh-Kationen, angenommen werden.

Von allen erhaltenen, komplett substituierten Rhodium- bzw. Chromverbindungen, sowie von einigen weiteren im Rahmen der Syntheseversuche aufgetretenen Verbindungen, für die bislang keine Pulverdatensätze vorlagen, wurden solche erstellt – insgesamt 15 – und bei ICDD zur Veröffentlichung im Powder-Diffraction-File eingereicht.





# Literaturverzeichnis

- Adelsköld, V. (1938): *X-Ray Studies on Magneto-Plumbite,  $PbO \cdot 6Fe_2O_3$ , and other Substances resembling "Beta-Alumina",  $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$* . – Ark. Kemi Mineral. Geol. 12A(29), S. 1-9.
- Agarwala, R.P. (1961): *Structure of Cadmium Rhodite,  $CdRh_2O_4$* . – Zeit. allg. anorg. Chem. 307, S. 205-207.
- Akimoto, J., Gotoh, Y., Oosawa, Y. (1994): *Refinement of Hexagonal  $BaTiO_3$*  – Acta Cryst. C50, S. 160-161.
- Allmann, R.: *Röntgenpulverdiffraktometrie. Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. – Clausthaler Tektonische Hefte 29, Verlag Sven von Loga, Köln, 1994.
- Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M.C., Polidori, G., Camalli, M. (1994): *SIRPOW.92 - a program for automatic solution of crystal structures by direct methods optimized for powder data*. – J. Appl. Cryst. 27, S. 435-436.
- Arlett, R.H. (1968): *Growth of  $ZnRh_2O_4$  Single Crystals* – J. Am. Ceram. Soc. 51(5), S. 292-293.
- Bartram, S.F., Slepetyts, R.A. (1961): *Compound Formation and Crystal Structure in the System  $ZnO-TiO_2$* . – J. Am. Ceram. Soc. 44(10), S. 493-499.
- Bayer, G. (1972): *Thermal expansion of oxide compounds with spinel structure*. – Thermochim. Actaim. 3(6), S. 421-426.
- Belokoneva, E.L., Belov, N.V. (1981): *Crystal structure of synthetic gallium germanium gehlenite  $Ca_2Ga_2GeO_7 = Ca_2Ga(GaGe)O_7$  and comparison with the structure of  $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14} = Ca_3Ge[(Ga_2Ge)Ge_2O_{14}]$* . – Dokl. Akad. Nauk SSSR 260(6), S.1363-1366 (russ. Orig.); Sov. Phys. Dokl. 26(10), S. 931-933 (engl.).
- Belokoneva, E.L., Simonov M.A., Butashin, A.V., Mill', B.V., Belov, N.V. (1980): *Crystal structure of calcium gallogermanate  $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14} = Ca_3Ge[(Ga_2Ge)Ge_2O_{14}]$  and its analog  $Ba_3Fe_2Ge_4O_{14} = Ba_3Fe[(FeGe_2)Ge_2O_{14}]$* . – Dokl. Akad. Nauk SSSR 255(5), S.1099-1104 (russ. Orig.); Sov. Phys. Dokl. 25(12), S. 954-957 (engl.).
- Bergerhoff, G., Schmitz-Dumont, O. (1954): *Die Struktur von Kaliumcadmiumchlorid  $K_4CdCl_6$* . – Naturwissenschaften 41(12), S. 280-281.
- Bertaut, E.F., Dulac, J. (1961): *Sur l'isomorphisme d'oxydes ternaires de chrome et de rhodium trivalents*. – J. Phys. Chem. Sol. 21, S. 118-119.
- Bertaut, E.F., Forrat, F., Dulac, J. (1959): *Radiocristallographie – Rhodites spinelles*. – Compt. Rend. Acad. Sci. 249, S. 726-728.

- Biesterbos, J.W.M., Hornstra, J. (1973): *The crystal structure of the high-temperature, low-pressure form of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. – J. Less-Comm. Met. 30, S. 121-125.
- Blasse, G. (1965): *New compounds with perovskite-like structures*. – J. Inorg. Nucl. Chem. 27, S. 993-1003.
- Bohlin, H. (1920): *Eine neue Anordnung für röntgenkristallographische Untersuchungen von Kristallpulver*. – Ann. Phy. 61, S. 421-439.
- Bragg, W.H. (1915): *The structure of the spinel group of crystals*. – Philos. Mag. 30, S. 305-315.
- Breuer, K.-H., Eysel, W. (1982): *The calorimetric calibration of differential scanning calorimetry cells*. – Thermochemica Acta 57, S. 317-329.
- Bruker AXS (2000): TOPAS V2.0, User Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
- Byrne, Robert C., Moeller, Carl W. (1970): *Magnetic Interactions of Ruthenium, Rhodium and Iridium in the Hexagonal Barium Titanate Structure*. – Journal of solid state chemistry 2, S. 228-235.
- Carda, J., Monros, G., Esteve, V., Amigo, J.M. (1994): *Cation Distribution by Powder X-ray Diffraction in Uvarovite-Grossularite Garnets Solid Solutions Synthesized by the Sol-Gel Method*. – J. solid state chem. 108, S. 24-28.
- Coey, J.M.D. (1970): *The Crystal Structure of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. – Acta Cryst. B26, S. 1876-1877.
- Crocket, J.H. (1981): *Geochemistry of the Platinum-Group-Elements*. – Platinum Group Elements: Mineralogy, Geology, Recovery (ed. Cabri, L.J.), CIM Special Volume 23, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Ottawa, 1981.
- Crystal Impact GbR (1998): *Diamond 2.0: A visual crystal structure information system*, – Postfach 1251, D-53002 Bonn, Deutschland.
- Dickson, J.G., Katz, Lewis, Ward, Roland (1961): *Compounds with the Hexagonal Barium Titanate Structure*. – J. Chem. soc. 83, S. 3026-3029.
- Dinnebier, R.E. (1989): *GUFI, Messung und Auswertung von Guinierfilmen*. – Diplomarbeit, Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Heidelberg
- Dinnebier, R.E. (1993): *GUFI, ein Programmsystem zur Messung und Auswertung von Röntgen-Beugungsaufnahmen an Pulvern*. – Dissertation. Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen 89, ISBN 3-931161-15-3.
- Dollase, W.A. (1996): *X-ray powder diffraction study of K<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>, M=Mg, Zn, Co, Cd*. – Powder Diffr. 11(1), S. 51-55.
- Dollase, W.A., O'Neill, H.St.C. (1997): *The spinels CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and CuRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*. – Acta Cryst. C53, S. 657-659.

- Dowty, E. (1998): *ATOMS 4.1 $\alpha$ , A Computer Programm for Displaying Atomic Structures*. – Shape Software, 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663, USA.
- Dulac, J. (1969): *Spinelles déformés dans le système rhodite de nickel et de cuivre*. – Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 92, S. 25-29.
- Dulin, F.H., Rase D.E. (1961): *Phase Equilibria in the System ZnO-TiO<sub>2</sub>*. – J. Am. Ceram. Soc. 43(3), S. 125-131.
- Dunitz, J.D., Orgel, E. (1960): *Stereochemistry of ionic solids*. – Adv. Inorg. Radiochem. 2, S. 1-60.
- Dunitz, J.D., Orgel, L.E. (1957): *Electronic properties of transition-metal oxides - I*. – J. Phys. Chem. Solids 3, S. 20-29.
- Espinosa, G.P. (1964): *A crystal chemical study of titanium (IV) and chromium (III) substituted yttrium iron and gallium garnets*. – Inorg. Chem. 3, S. 848-850.
- Esteve, V., Carda, J., Cordoncillo, E., Escribano, P., Reventos, M.M., Amigo, J.M. (1996): *Rietveld study of uvarovite-titanium garnet solid solutions synthesized by sol-gel methods*. – Anales de Quimica Int. Ed. 92(5), S. 285-287.
- Euler, Ferdinand, Bruce, Jane A. (1965): *Oxygen Coordinates of Compounds with Garnet Structure*. – Acta Cryst. 19, S. 971-978.
- Evans, R.C.: Einführung in die Kristallchemie. – Walter de Gruyter-Verlag, Berlin-New York, 1976.
- Eysel, W., Lambert, U., Mayer, B.E., Renkenberger, C. (1992): *Crystal structures and crystal chemistry of compounds M<sub>5-p</sub>T<sub>4+p</sub>O<sub>14</sub>*. – Z. Krist. 201, S. 235-251.
- Fadeeva, N.G., Bogdanovich, M.P., Zalazinskii, A.G., Balakirev, V.F., Men', A.N. (1978): *The Crystal Chemistry and Thermodynamics of the Distribution of Cations in a Series of Magnesium Oxide - Zinc Oxide - Iron(III) Oxide - Chromium(III) Oxide Solid solutions with a Spinel Type Structure*. – Zhur. Fiz. Khim. 52, S. 858-861 (russ. Orig.); Russ. J. Physic. Chem. 52(4), S. 493-495 (engl.).
- Fischer, R., Tillmanns, E. (1981): *Synthese und Kristallstruktur von zwei Bariumtitanplatinoxiden Ba(Ti,Pt)O<sub>3</sub> und Ba<sub>4</sub>(Ti,Pt)<sub>2</sub>PtO<sub>10</sub>*. – Z. Krist. 157, S. 69-81.
- Fujita, T., Fukunaga, O., Nagakawa T., Nomura, S. (1970): *High-pressure synthesis of Pb(B,B\*)O<sub>3</sub>-type perovskite* – Mater. Res. Bull. 5(10), S. 859-864.
- Gain, S.B. (1985): *The Geologic Setting of the Platiniferous UG-2 Chromitite Layer on Farm Maandagshoek, Eastern Bushveld Complex*. – Econ. Geol. 80, S. 925-943.
- Garvey, R. (1990): *EAPC, Powder Diffraction FILE Editorial Aids, Personal Computer Version*. – North Dakota State University, Fargo.

- Garvey, R. (1985): *LSUCRE, Least Squares Unit Cell Refinement with Indexing on the Personal Computer*. – North Dakota State University, Fargo.
- Gasparik, T., Parise, J.B., Eiben, B.A., Hriljac, J.A. (1995): *Stability and structure of a new high-pressure silicate,  $Na_{1.8}Ca_{1.1}Si_6O_{14}$* . – Am. Mineral. 80, S. 1269-1276.
- Geller, S., Miller, C.E. (1959): *The synthesis of uvarovite*. – Amer. Mineral. 44, S. 445-446.
- Gmelin, L. (1982): *Rhodium*. – Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Supplement Vol. B1.
- Goebel, J.B., Wilson, A.S. (1965): *INDEX, A Computer Program for Indexing X-Ray Diffraction Powder Patterns*. – U.S. Atomic Energy Commission R&D Report (Batelle-Northwest Report BNWL-22).
- Golden Software (1996): *Grapher 1.3, Graphing Software for Scientists and Engineers*, – 809 14<sup>th</sup> Street, Golden, CO 80401-1866, U.S.A.
- Graetsch, H., Gebert, W. (1994): *Positional and thermal disorder in the trigonal bipyramid of magnetoplumbite structure type  $SrGa_{12}O_{19}$* . – Z. Krist. 209, S. 338-342.
- Graetsch, H., Gebert, W. (1996): *Short  $Cr^{3+}$ – $Cr^{3+}$  distances in magnetoplumbite type  $SrCr_9Ga_3O_{19}$* . – Z. Krist. 211, S. 25-30.
- Greis, O., Stede, P., Andress, H. (1980): *EGUIN Program for Length Correction of Powder Diffraction Patterns with Internal Standard*. – Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Heidelberg.
- Grigoryan, L.A., Grigoryan, R.A., Babayan, H.G. (1991): *Synthesi of the high-melting complex spinel-type oxides in the low-temperature plasma – I. The synthesis of  $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Sn_xO_4$  compounds and ist x-ray and nuclear  $\varphi$ -resonance investigations*. – Armjanskij khim. Zhur. 42(4), S. 231-236.
- Grigoryan, R.A., Grigoryan, L.A., Babayan, H.G. (1989): *Synthesi of the complex spinel-type oxides in the low-temperature plasma – III. x-ray study of  $Zn_{2-x}Ti_{1-x}Fe_{2x}O_4$  systems prepared in the low-temperature plasma by the ceramic method*. – Armjanskij khim. Zhur. 44(5), S. 279-283.
- Handbook of Chemistry and Physics* – CRC Press Inc., Cleveland, 1987.
- Hang, C., Simonov, M.A., Belov, N.V. (1970): *Crystal structures of willemite  $Zn_2SiO_4$  and ist germanium analog  $Zn_2GeO_4$*  – Kristallografiya 15, S. 457-460.
- Hemminger, W.F., Cammenga, H.K.: *Methoden der Thermischen Analyse*. – Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989.
- Hill, R.J. (1992): *Rietveld refinement round robin. I. Analysis of standard X-ray and neutron data for  $PbSO_4$* . – J. Appl. Cryst., 25, S. 589-610.

- Hill, R.J., Cranswick, L.M.D. (1994): *Rietveld refinement round robin. II. Analysis of monoclinic  $ZrO_2$* . – J. Appl. Cryst. 27, S. 802-844.
- Hubbard, C., Stalick, J., Mighell, A. (1983): *NBS\*AIDS83: A program for the analysis and evaluation of crystallographic data* – Center for material science, NBS, Washington, U.S.A.
- ICDD-International Center for Diffraction Data (1999): *Powder Diffraction File PDF-2, Set 1-49 plus 70-86, PC-PDF: A search/display system utilizing the CD-ROM and complete powder diffraction file*, – ICDD, Swarthmore, PA, U.S.A., ISSN 1084-3116.
- ICSD-*Inorganic Crystal Structure Database* (1999). – Fachinformationszentrum Karlsruhe, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen.
- International Tables for Crystallography: *Volume A - Space-Group Symmetry: Space* (ed. Theo Hahn). – D. Reidel Publishing Company, Dordrecht / Boston 1983.
- Irifune, T et al.(1982):  $Mg_3Cr_2(SiO_4)_3$ . – ICDD-PDF 35-0536 (Orig.-Zitat: – Phys. Earth Planet. Inter. (1982) 27, S. 263ff).
- Ismundar, Kennedy, B.J., Hunter, B.A. (1999): *Phase transformation in  $CuRh_2O_4$ : a powder diffraction study*. – Material Research Bulletin 34.1, S. 135-143.
- Jebarathinam, M.E., Krishnasamy, V. (1994): *Dehydrogenation of Ethylbenzene over Spinel Oxides*. – Bull. Chem. Soc. Jpn.. 67, S. 3334-3338.
- Käll, P.-O., Grins, J., Nygren, M.(1991): *Structure of the Nd U-Phase,  $Nd_3Al_{3.5}Si_{2.5}O_{12.5}N_{1.5}$ ; a Nitrogen-containing phase of the  $La_3Ga_5GeO_{14}$  structure type*. – Acta Cryst. C47, S. 2015-2019.
- Käll, P.-O., Grins, J., Olsson, P.-O., Liddell, K., Korgul, P., Thompson, D.P. (1991): *Preparation and crystal structure of U-phase  $Ln_3(Si_{3-x}Al_{3+x})O_{12+x}N_{2-x}$  ( $x \approx 0.5$ ,  $Ln=La, Nd$ )*. – J. Mater. Chem. 1(2), S. 239-244.
- Kaminskii, A.A., Belokoneva, E.L., Mill, B.V., Pisarevskii, Yu.V., Sarkisov, S.E., Silvestrova, I.M., Butashin, A.V., Khodzhabagyan, G.G. (1984): *Pure and  $Nd^{3+}$ -doped  $Ca_3Ga_2Ge_4O_{14}$  and  $Sr_3Ga_2Ge_4O_{14}$  single crystals, their structure, optical, spectral luminescence, electrochemical properties and stimulated emissions*. – Phys. stat. sol. (a) 86, S. 345-362.
- Kaminskii, A.A., Mill', B.V. Belokoneva, E.L., Khodzhabagyan, G.G. (1983): *Growth and crystal structure of a new inorganic lasing material  $La_3Ga_5GeO_{14}-Nd^{3+}$* . – Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. 19(10), S. 1762-1764 (russ. Orig.); Inorg. Mater. 19, S. 1559-1561 (engl.).
- Kaminskii, A.A., Mill', B.V., Belokoneva, E.L., Sarkisov, S.E., Pastukhova, T.Yu., Khodzhabagyan, G.G. (1984): *Crystal structure and luminescence of neodymium(3+)-doped lanthanum gallium niobium oxide ( $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ )*. – Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. 20(12), S. 2058-2062 (russ. Orig.); Inorg. Mater. 20, S. 1559-1561 (engl.).

- Katz, L., Ward, R. (1964): *Structure relations in mixed metal oxides*. – Inorg. Chem. 3, S. 205-211.
- Kennedy, J. Brendan (1997): *Structural trends in Bi containing pyrochlores: The structure of  $Bi_2Rh_2O_{7-\delta}$*  – Mat. Res. Bul. 32, S. 479-483.
- Kern, A. (1998): *Hochtemperatur-Rietveldanalysen: Möglichkeiten und Grenzen*. – Dissertation, Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen 89, ISBN 3-931161-15-3.
- Khanolkar, D.D. (1961): *Crystal structure data of some rhodites and ruthenites*. – Curr. Sci. 30, S. 52-53.
- Kim, A.A., Zayakina, N.V., Makhotko, V.F. (1990): *Kuksite  $Pb_3Zn_3TeO_6(PO_4)_2$  and chemnykhite  $Pb_3Zn_3TeO_6(VO_4)_2$  — new tellurates from the Kuranakh gold deposit (central Aldan, southern Yakutia)*. – Zap. Vses. Mineral. Obshchest. 119, S. 50-57(russ.).
- Klockow, B., Seifert, H.J., Renkenberger, C., Lambert, U., Eysel, W.: *Neue oxidische Cu(II)-Verbindungen*, – Fortschr. Mineral. 66, Beiheft 1, S. 81 (1988).
- Kolditz, L. (Hrsg.): *Anorganische Chemie (in 2 Teilen)* – VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 3. Aufl. 1990.
- Komuro, E., Namikawa, T., Yamazaki, Y. (1992): *Magnetic and magneto-optical properties of some transition metal substituted Bi-YIG sputtered films*. – Proc. Electrochem. Soc. 92-10 (Proc. Int. Symp. Magn. Mater., Processes, Devices, 2<sup>nd</sup>, 1991), S. 113-121.
- Kraus, W., Nolze, G. (1995, Vers. 1.8; 1999, Vers. 2.3): *PowderCell – Programm zur Manipulation von kristallstrukturen und Berechnung der Röntgenpulverdiffraktogramme*. – Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin.
- Krischner, H., Koppelhuber-Bitschnau, B.: *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*. – Vieweg Vlg., Braunschweig, 1994.
- Lam, A., Groat, L.A., Ercit, T.S. (1998): *The crystal structure of Dugganite,  $Pb_3Te^{6+}Zn_3As_2O_{14}$* . – Canad. Min. 36(3), S. 823-830.
- Lambert, U. (1988): *Kristallchemie von Cu(I) und Cu(II) in oxidischer Bindung*. – Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen 18, ISBN 3-89257-017-5.
- Layland, Ralph C., Kirkland, Shalawn L., Núñez, Pedro, zur Loye, Hans-Conrad (1998): *Synthesis and Characterization of New Rh(III) Compounds with the  $K_4CdCl_6$  Structure-Type:  $Sr_3MRhO_6$  ( $M = Y, Sc, In$ )*. – J. solid State Chem. 139, S. 416-421.
- Layland, Ralph C., Kirkland, Shalawn L., zur Loye, Hans-Conrad (1998): *Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic properties of New Rh(III) Compounds with the  $K_4CdCl_6$  Structure-Type:  $Sr_3MRhO_6$  ( $M = Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, and Yb$ )*. – J. solid State Chem. 139, S. 79-84.

- Lazarev, V.B., Shaplygin, I.S.(1978): *Preparation and Properties of Mixed Oxides of the Platinum Metals and Alkali Metals*. – Zhur. Neorgan. Khim. 23(6), S. 1456-1460 (russ. Orig.); Russ. J. Inorg. Chem. 23 (6), S. 802-804 (engl.).
- Lazarev, V.B., Shaplygin, I.S.(1978a): *Electrical Properties of Mixed Oxides Containing a Platinum Metal and a Non-nobel Metal*. – Zhur. Neorgan. Khim. 23, S. 291-303 (russ. Orig.); Russ. J. Inorg. Chem. 23 (2), S. 163-170 (engl.).
- Lazarev, V.B., Shaplygin, I.S.(1978b): *Electrical Conductivity of Platinum Metal – Non-platinum Metal Double Oxides*. – Mat. Res. Bul. 13, S. 229-235.
- Leccabue, F., Pelosi, C., Agostinelli, E., Fares, V., Fiorani, D., Paparazzo, E. (1986): *Crystal growth, thermodynamical and structural study of CoGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals*. – J. Cryst. Growth. 79, S. 410-416.
- Lee, C.A., Parry, J.S., (1988): *Platinum-Group Element Geochemistry of the Lower and Middle Group Chromitites of the Eastern Bushveld Complex*. – Econ. Geol. 83, S. 1127-1139.
- Liebau, F.: *Structural Chemistry of Silicates*. – Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1985.
- Livingstone, S.E.: *The Chemistry of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, and Platinum*. – Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, Vol. 25, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Braunschweig, 1975.
- Longo, J.M., Raccach, P.M., Kafalas, J.A., Pierce, J.W. (1972): *Preparation and structure of a pyrochlore and perovskite in the BiRhO<sub>3+x</sub> System*. – Mat. Res. Bul. 7, S. 137-146.
- Louër, D., Boultif, A. (1992): *DICVOL91 – Trial and Error Method for the Automatic Indexing of Powder Diffraction Patterns*. – Laboratoire de Cristalochimie, Univ. de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes Cedex, Frankreich.
- Louër, D., Louër, M. (1972): *Methode d'Essais et Erreurs pour l'Indexation Automatique des Diagrammes des Poudre*. – J. Appl. Cryst. 5, S. 271-275.
- Marciniak, H. (1995): *Plot Program DMPLLOT, version 3.47 for viewing results of DBWS-9006PC Rietveld analysis programs*. - High Pressure Research Center UNIPRESS, Sokolowska 29/37, 00-142 Warsaw, Polen.
- Marin, S.J., O'Keeffe, M., Partin, D.E. (1994): *Structures and Crystal Chemistry of Ordered Spinel: LiFe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LiZnNbO<sub>4</sub>, and Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>*. – J. solid state Chem. 113, S. 413-419.
- Mayer, B. (1990): *Pulver- und Einkristalluntersuchungen an Germanaten M<sub>5-p</sub>T<sub>4+p</sub>O<sub>14</sub> mit p=0 oder p=1*. – Diplomarbeit, Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg.
- Mill', B.V. (1965): *Synthesis of garnets containing Mn<sup>3+</sup> and Rh<sup>3+</sup>*. – Zh. Strukt. Khim. 6(3), S. 471-473 (russ. Orig.); J. struct. chem. 6, S. 452-453 (engl.).
- Mill', B.V., Belokoneva, E.L., Fukuda, T. (1998b): *Novel gallates and aluminates of the Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub> crystal structure*. – Zhur. Neorgan. Khim. 43(7), S. 1125-1130 (russ. Orig.); Russ. J. Inorg. Chem. 43(7), S. 1032-1037 (engl.).

- Mill', B.V., Belokoneva, E.L., Fukuda, T. (1998c): *New compounds with a  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ -type structure:  $\text{A}_3\text{XY}_3\text{Z}_2\text{O}_{14}$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ;  $\text{X}=\text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{Y}=\text{Ga}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{In}$ ;  $\text{Z}=\text{Si}, \text{Ge}$ ). – Zhur. Neorgan. Khim. **43**(8), S. 1270-1277 (russ. Orig.); Russ. J. Inorg. Chem. **43**(8), S. 1168-1175 (engl.).*
- Mill', B.V., Belokoneva, E.L., Simonov, M.A., Belov, N.V. (1977): *Refined crystal structures of the scandium garnets  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Cd}_3\text{Sc}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ . (russ.) – Zhurnal Strukturnoi Khimii **18**, S. 399-402.*
- Mill', B.V., Butashin, A.V., Ellern, A.M. (1983): *Germanates with the  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  structure. – Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. **19**(10), S. 1715-1717 (russ. Orig.); Inorg. Mater., **19**, S. 1516-1518 (engl.).*
- Mill', B.V., Butashin, A.V., Khodzhabagyan, Belokoneva, E.L., Belov, N.V. (1982): *Modified rare-earth gallates with  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  structure. – Dokl. Akad. Nauk SSSR **264**, S. 1385-1389 (russ. Orig.); Sov. Phys. Dokl. **27**(6), S. 434-437 (engl.).*
- Mill', B.V., Fukuda, T. (1998a): *New compounds with the  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  structure:  $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  and  $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ . – Zhur. Neorgan. Khim. **43**(4), S. 538-539 (russ. Orig.); Russ. J. Inorg. Chem. **43**(4), S. 470-471 (engl.).*
- Millard, R.L., Peterson, R.C., Hunter, B.K. (1995): *Study of the cubic to tetragonal transition in  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  and  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  spinels by  $^{17}\text{O}$  MAS NMR and Rietveld refinement of X-Ray diffraction data. – Am. Mineralogist **80**, S. 885-896.*
- Molter, F. (1992): *Rietveldverfeinerungen von Phasen im System  $\text{CuO-MgO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Rh}_2\text{O}_3$ . – Diplomarbeit, Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg.*
- Molter, F., Eysel, W. (1993): *Intensitätskorrekturen von Guinierfilm-Aufnahmen für Rietveldverfeinerungen. – Z. Kristallogr. Suppl. **7**, S. 134.*
- Molter, F., Neining, K., Eysel, W. (1992): *Kristallchemie der Phasen im System  $\text{CuO-Rh}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , – Z. Kristallogr., Suppl. **5**, S. 167*
- Müller-Buschbaum, Hk., Mertens, B. (1996): *Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Ba}_3\text{Ce}^{\text{IV}}\text{Ru}_2^{\text{IV}}\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_3\text{Ln}^{\text{III}}\text{Ru}_2^{\text{IV/V}}\text{O}_9$  ( $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) und  $\text{Ba}_3\text{Ti}_{2,4}\text{Ru}_{0,6}\text{O}_9$ . – Z. Naturforsch. **51b**, S. 79-84.*
- Muller, O., Roy, R. (1968): *Formation and stability of the platinum and rhodium oxides at high oxygen pressures and the structures of  $\text{Pt}_3\text{O}_4$ ,  $\beta\text{-PtO}_2$  and  $\text{RhO}_2$ . – J. Less-Comm. Met. **16**, S. 129-146.*
- Nakatsuka, Akihiko, Yoshiasa, Akira, Takeno, Setsuo (1995): *Site Preference of Cations and Structural Variations in  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) Solid Solutions with Garnet structure. – Acta Cryst. **B51**, S. 737-745.*
- NBS (1983):  *$\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , – ICDD-PDF 34-424.*
- Neining, K. (1991): *Kristallchemie der Systeme  $\text{CuO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Rh}_2\text{O}_3$  und  $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Rh}_2\text{O}_3$ . – Diplomarbeit, Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg.*



- Nevedov, V.I., Firsov, M.N., Shaplygin, I.S. (1982): *Electronic structures of MRhO<sub>2</sub>, MRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, RhMO<sub>4</sub> and Rh<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub> on the basis of x-ray spectroscopy and ESCA data.* – J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 26, S. 65-78.
- Niitaka, Seiji, Kageyama, Hiroshi, Kato, Masaki, Yoshimura, Kazuyoshi, Kosuge, Koji (1999): *Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic properties of New One-Dimensional Oxides Ca<sub>3</sub>CoRhO<sub>6</sub> and Ca<sub>3</sub>FeRhO<sub>6</sub>.* – J. solid State Chem. 146, S. 137-143.
- Núñez, Pedro, Rzeznik, Maria A., zur Loye, Hans-Conrad (1997): *Sr<sub>3</sub>GdRhO<sub>6</sub> – The First Rh<sup>III</sup> Compound with the K<sub>4</sub>CdCl<sub>6</sub> Structure-type: Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties.* – Z. anorg. allg. Chem. 623, S. 1269-1272.
- Núñez, Pedro, Trail, Steven, zur Loye, Hans-Conrad (1997): *Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic properties of Sr<sub>3</sub>MgMO<sub>6</sub> (M = Pt, Ir, Rh).* – J. solid State Chem. 130, S. 35-41.
- O’Keeffe, M., Hyde, B.G. (1976): *Cristobalite and topologically-related structures.* – Acta Cryst. B32, S. 2923-2936.
- O’Keeffe, M., Hyde, B.G. (1978): *Non-bonded interactions and the crystal chemistry of tetrahedral structures related to the Wurtzite type.* – Acta Cryst. B34, S. 3519-3528.
- O’Neill, H.St.C., Dollase, W.A. (1994): *Crystal Structures and Cation Distributions in Simple spinels from Powder XRD Structural Refinements: MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and the Temperature Dependence of the Cation Distribution in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.* – Phys. Chem. Minerals. 20, S. 541-555.
- Oliviera, J., Klockow, B., Eysel, W. (1993): Mater. Sci. Forum. Vol 133-136, S. 621-626.
- Oribe, A., Tanaka, K., Morikawa, H., Marumo, F. (1987): *Refinement of crystal structure of Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>.* – Tokyo Institute of Technology: Report 12, S. 7-12.
- Padmanaban, N., Avasthi, B.N., Ghose, J. (1990): *Solid state studies on rhodium-substituted CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel oxides.* – J. solid State Chem. 86, S. 286-292.
- Patterson, Frank K., Moeller, Carl W., Ward, Roland (1963): *Magnetic Oxides of Molybdenum(V) and Tungsten(V) with the Ordered Perovskite Structure.* – Inorganic Chemistry 2, S. 196-198.
- Pawley, G.S. (1981): *Unit-Cell Refinement From Powder Diffraction Scans.* – J. Appl. Crystallogr. 14, S. 357-361.
- Peck, D.C., Keays, R.R. (1990): *Geology, Geochemistry, and Origin of Platinum-Group Element – Chromitite Occurrences in the Heazlewood River Complex, Tansania.* – Econ. Geol. 85, S. 765-793.
- Poepelmeier, K.R., Ansell, G.B. (1981): *Growth of the high temperature, high pressure polymorph of Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by chemical transport with HClagnetic Oxides of Molybdenum(V) and Tungsten(V) with the Ordered Perovskite Structure.* – Journal of Crystal Growth 51, S. 587-588.

- Powell, A. V., Battle, P. D., Gore, J. G. (1993): *Structure of Sr<sub>4</sub>IrO<sub>6</sub> by Time-of-Flight Neutron Powder Diffraction*. – Acta Cryst. C49, S. 852-854.
- Prince, E. (1957): *Crystal and magnetic structure of copper chromite*. – Acta Cryst. 10, S. 554-556.
- Prosychev, I.I., Lazarev, V.B., Shaplygin, I.S., (1977): *Preparation and physicochemical Investigation of Rhodium(III) Hydroxide*. – Russ. J. Inorg. Chem. 22, S. 1126-1128 (engl.).
- Racah, P.M. (1966): *Crystallographic Study of Chromium Spinel*s. – J. appl. Phys. 37, S. 1436-1437.
- Rao, C.N., Rao, K.J.: *Phase transitions in solids*. McGraw-Hill, Bangalore/India, 1978.
- Reinen, D. (1979): *The Jahn-Teller effect in solid state chemistry of transition metal compounds*. – J. solid state Chem. 27, S. 71-85.
- Reinen, D. (1983): *Cu<sup>2+</sup>, a chameleon in coordination chemistry*. – Comments Inorg. Chem. 2, S. 227-246.
- Reisner, Barbara A., Stacy, Angelica M. (1998): *Sr<sub>3</sub>ARhO<sub>6</sub> (A = Li, Na): Crystallization of a Rhodium(V) Oxide from molten Hydroxide*. – J. Am. Chem. Soc. 120, S. 9682-9683.
- Renkenberger, C. (1989): *Substitutionen in Germanaten M<sub>5-p</sub>T<sub>4+p</sub>O<sub>14</sub> mit p=0 oder p=1*. – Diplomarbeit, Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg.
- Rietveld, H.M. (1967): *Line Profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinements*. – Acta Cryst. 22, S. 151-152.
- Rietveld, H.M. (1969): *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. – J. Appl. Cryst. 2, S. 65-71.
- Rius, J. (1996): *XLENS – A computer program for solving crystal structures with the extended Tangent Formula*; PC Version 96.1.
- Robinson, K., Gibbs, G.V., Ribbe, P.H. (1971): *Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra*. – Science 172, S. 567-570.
- Rodriguez-Carvajal, J. (1998): *FULLPROF 3.x, a program for Rietveld analysis (structure profile refinement) of neutron (CW, TOF, nuclear and magnetic scattering) or X-ray powder diffraction data*. - Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS).
- Rüdorff, W., Reuter, B. (1947): *Über Verbindungen des Vanadin(III)oxyds und des Vanadin(IV)oxyds mit einigen zweiwertigen basischen Oxyden*. – Z. Anorg. Allg. Chem. 253, S. 177-208.
- Schmitz-Dumont, O., Moulin, N. (1962): *Farbe und Konstitution anorganischer Feststoffe V: Über die Lichtabsorption des 3wertigen Chroms in einem Wirtsgitter mit Granatstruktur*. – Z. Anorg. Allg. Chem. 314, S. 260-275.

- Schmitz-Dumont, O., Moulin, N. (1964): *Farbe und Konstitution anorganischer Feststoffe VI: Über die Lichtabsorption des 3wertigen Chroms in indiumhaltigen Wirtsgittern mit Granatstruktur.* – Z. Anorg. Allg. Chem. 330, S. 259-266.
- Seemann, H. (1919): *Eine fokussierende röntgenspektroskopische Anordnung für Kristallpulver,* – Ann, Phys. 59, S. 455-464.
- Shannon, R.D. (1968): *Synthesis and Properties of Two New Members of the Rutile Family  $RhO_2$  and  $PtO_2$ .* – Solid State Comm. 6, S. 139-143.
- Shannon, R.D. (1970): *Cell dimensions of rare earth orthorhodites.* – Acta Cryst. B26, S. 447-449.
- Shannon, R.D. (1976): *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides.* – Acta Cryst. A32, S.751-767.
- Shannon, R.D., Prewitt, C.T. (1969): *Effective ionic radii in oxides and fluorides.* – Acta Cryst. B25, S. 925-946.
- Shannon, R.D., Prewitt, C.T. (1970): *Synthesis and Structure of a new High-Pressure Form of  $Rh_2O_3$ .* – J. solid. state Chem. 2, S. 134-136.
- Shape Software (1998): *Atoms 4.1: A program for atomic structure display,* – 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663 U.S.A.
- Shaplygin, I.S. (1985): *The Thermal Decomposition of the Spinel  $ZnRh_2O_4$  and  $CdRh_2O_4$ .* – Zhur. Neorgan. Khim. 30, S. 3038-3041 (russ. Orig.); Russ. J. Inorg. Chem. 30(12), S. 1726-1728 (engl.).
- Shaplygin, I.S., Lazarev, V.B. (1980): *Preparation, Properties, and Infrared Spectra of the Spinel  $MRh_2O_4$  (Represents a Group II Element).* – Zhur. Neorgan. Khim. 25, S. 906-909 (russ. Orig.); Russ. J. Inorg. Chem. 25(4), S. 504-506 (engl.).
- Shaplygin, I.S., Prosychev, I.I., Lazarev, V.B. (1981): *Equilibrium Diagram of the  $Cr_2O_3 - Rh_2O_3$  System.* – Zhur. Neorgan. Khim. 26, S. 3081-3083 (russ. Orig.); Russ. J. Inorg. Chem. 26(11), S. 1647-1648 (engl.).
- Shaplygin, I.S., Prosychev, I.I., Lazarev, V.B. (1986): *The Chemistry and Properties of Complex Oxides of Rhodium.* – Zhur. Neorgan. Khim. 31, S. 2870-2875 (russ. Orig.); Russ. J. Inorg. Chem. 31, S. 1649-1652 (engl.).
- Shaplygin, I.S., Prosychev, I.I., Lazarev, V.B. (1987): *The  $Bi_2O_3 - Rh_2O_3$  System.* – Zhur. Neorgan. Khim. 32, S. 749-752 (russ. Orig.); Russ. J. Inorg. Chem. 32, S. 419-421 (engl.).
- Sheinkman, A.I., Sheinkman, F.P., Dobrovol'skii, I.P., Bol'shakova, S.A. (1977): *The solid solution of ZnO in zinc orthotitanate.* – Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. 13(3), S. 467-470 (russ. Orig.); Inorg. Mater., 13, S. 383-386 (engl.).

- Sleight, A.W., Ward, R. (1962): *Compounds of hexavalent and pentavalent uranium with the ordered perovskite structure.* – Inorg. Chem. 1, S. 790-793.
- Socabim (1992): *DiffraCAT: Programmpaket für die Erstellung und Auswertung von Röntgenpulverdaten.* – Socabim Sarl –9bis, Villa du Bel-Air, 75012 Paris, Frankreich.
- Snyder, L. Robert (1988; Vers. 2.0: 1991): *Micro-Index - The Indexing of X-Ray Powder Diffraction Patterns.* – Materials Data, Inc., P.O. Box 791, Livermore, CA 94550, USA.
- Tauber, A., Banks, E., Kedesdy, H. (1958): *Synthesis of germanate garnets.* – Acta Cryst. 11, S. 893-894.
- Taupin, D. (1973): *A Powder-Diagram Automatic-Indexing Routine.* – J. Appl. Cryst. 6, S. 380-385.
- Torii, Y., Matsumoto, H. (1975): *Formation of cubic lead(chromium niobium)oxide ( $Pb(Cr_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ) and hexagonal barium(chromium niobium)oxide ( $Ba(Cr_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ ).* – Yogyo Kyokai Shi 83(5), S. 227-232.
- Tovar, M. (1994): *Temperaturkalibrierung einer Hochtemperatur-Guinierkamera und Untersuchung der tetragonal-kubischen Phasenumwandlung im Spinellsystem  $CuCr_2O_4$  und  $CuRh_2O_4$ .* – Diplomarbeit, Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg.
- Tovar, M. (2000): *Thermisches Verhalten von CuOn-Polyedern in ausgewählten Verbindungen: Wechselspiel zwischen lokaler Strukturverzerrung und Kristalltopologie.* – Dissertation, Mineralogisches Institut, Universität Heidelberg.
- Tovar, M., Molter, F., Neininger, K., Eysel, W. (1996): *Crystal chemistry of the spinel system  $CuRh_2O_4 - CuCr_2O_4$ .* – Powder Diffr. 11.2, S. 136.
- Vente, Jaap F., Lear, Janet K., Battle, Peter D. (1995):  *$Sr_{4-x}Ca_xRhO_6$ : A Magnetically Ordered  $Rh^{IV}$  Compound.* – J. Mater. Chem. 5(11), S. 1785-1789.
- Verdoes, D., Zandbergen, H. W., IJdo, D. J. W. (1985): *Tribarium Titanium(IV) Diruthenate(IV),  $Ba_3TiRu_2O_9$ .* – Acta Cryst. C41, S. 170-173.
- Verwey, E.J., Heilmann, E.L. (1947): *Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures – I. Cation Arrangement in Spinel.* – J. Chem. Phys. 15(4), S. 174-180.
- Visser, J.W. (1969): *A fully automatic program for finding the unit cell from powder data.* – J. Appl. Crystallogr. 2, S. 89-95.
- Visser, J.W.: (1988): *ITO Vers. 13*
- Werner, P.E. (1990): *TREOR90*
- Werner, P.E., Eriksson, L. Westdahl, M. (1985): *TREOR, a semiexhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries.* – J. Appl. Crystallogr. 18, S. 367-370.

- Wies, S. (1993): *Kristallchemie des Systems  $Bi_2O_3 - CdO - GeO_2$* . – Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen 65, ISBN 3-89257-064-7.
- Wold, A., Arnott, J.R., Croft, W.J. (1963): The Reaction of Rare Earth Oxides with High Temperature Form of Rhodium(III) Oxide. – J. Inorg. Chem. 2(5), S. 972-974.
- Wong-Ng, W., Kaduk, J. A., Young, R. A., Jiang, F., Swartzendruber, L. J., Brown, H. J. (1999): *Investigation of  $(Sr_{4-\delta}Ca_\delta)PtO_6$  using X-ray Rietveld refinement*. – Powder Diffr. 14(3), S. 181-189.
- Young, R.A. (1996): *Precision and accuracy in structure refinement from powder data*. – Com. Powder Diff., IUCr Newsletter 17, 8.
- Young, R.A. (Ed.) (1995): *The Rietveld method*. – International Union of crystallography, Oxford university press, Oxford, GB.
- Zhang, Y.C., Kershaw, R., Dwight, K., Wold, A. (1988): *Preparation and properties of the system  $Cr_{2-x}Rh_xO_3$  ( $2 \geq x \geq 0$ )*. – J. Less-Comm. Met. 142, S. 155-161.



# Anhang

## A Strukturdaten

Auf den folgenden Seiten sind alle aus den Strukturverfeinerungen nach dem Rietveldverfahren gewonnenen Rohdaten und die erreichten Gütekriterien tabelliert. So nicht gesondert vermerkt wurde der Untergrund von Hand bestimmt. Auf die explizite Nennung der Raumgruppe bei jeder Verfeinerung wurde bei den kubischen Spinellen ( $F4_1/d\bar{3}2/m$ , Nr. 227) und den Langasiten (P321, Nr. 150) aus Platzgründen verzichtet.

Tabelle A-1:	Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe $ZnRh_2O_4$ - $Zn_2TiO_4$
Tabelle A-2:	Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe $ZnCr_2O_4$ - $Zn_2TiO_4$
Tabelle A-3:	Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe $ZnRh_2O_4$ - $ZnCr_2O_4$
Tabelle A-4:	Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der Spinellmischkristallreihe $ZnRh_2O_4$ - $Zn_2TiO_4$ in tetragonaler Aufstellung (P4 <sub>1</sub> 22, Nr. 91)
Tabelle A-5a:	Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe $ZnRh_2O_4$ -„ $Zn_2GeO_4$ ”
Tabelle A-5b:	Struktur- und Profilparameter untergeordneter, aber mitverfeinerter Nebenphasen ( $Zn_2GeO_4$ ) in der kubischen Spinellmischkristallreihe $ZnRh_2O_4$ -„ $Zn_2GeO_4$ ”
Tabelle A-6:	Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen von Langasiten mit vollständigem Rhodiumeinbau
Tabelle A-7:	Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen von Langasiten mit vollständigem Chromeinbau und von $Sr_3Al_2Ge_4O_{14}$
Tabelle A-8a:	Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen von Langasiten mit unvollständigem Rhodium- bzw. Chromeinbau
Tabelle A-8b:	Struktur- und Profilparameter untergeordneter, aber mitverfeinerter Nebenphasen $SrGe_4O_9$ der Langasite mit unvollständigem Chromeinbau
Tabelle A-8c:	Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase Rh el. bei Langasiten mit unvollständigem Rhodiumeinbau

- Tabelle A-8d: Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase  $\text{PrCr}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$  bei Langasiten mit unvollständigem Chromeinbau
- Tabelle A-9a: Struktur- und Profilparameter von Strukturverfeinerungen der Langasite  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_3\text{InAlGe}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_3\text{MgGe}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Pr}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$  und  $\text{Nd}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$
- Tabelle A-9b: Struktur- und Profilparameter des mitverfeinerten Al-Probenträgers beim Langasit  $\text{Sr}_3\text{InAlGe}_4\text{O}_{14}$
- Tabelle A-10a: Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerung von  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  und des nur unvollständig chromsubstituierten Granats  $\text{Y}_3(\text{Cr}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$
- Tabelle A-10b: Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase  $\text{CdRh}_2\text{O}_4$  des Granats  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
- Tabelle A-10c: Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase Rh el. des Granats  $\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$
- Tabelle A-10d: Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase  $\text{YCr}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{O}_3$  des Granats  $\text{Y}_3(\text{Cr}_{0,75}\text{Ga}_{0,25})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$
- Tabelle A-11a: Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerung von hexagonalem  $\text{Ba}_3\text{Rh}_{0,8}\text{Ti}_{2,2}\text{O}_9$
- Tabelle A-11b: Struktur- und Profilparameter untergeordneter, aber mitverfeinerter Nebenphasen (Rh, Si) von hexagonalem  $\text{Ba}_3\text{Rh}_{0,8}\text{Ti}_{2,2}\text{O}_9$
- Tabelle A-12a: Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerung von  $\text{PbCr}_{5,8}\text{Ga}_{6,2}\text{O}_{19}$
- Tabelle A-12b: Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  von  $\text{PbCr}_{5,8}\text{Ga}_{6,2}\text{O}_{19}$
- Tabelle A-12c: Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase  $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$  von  $\text{PbCr}_{5,8}\text{Ga}_{6,2}\text{O}_{19}$
- Tabelle A-13a: Struktur- und Profilparameter von Verbindungen des Formel-Typs  $\text{Sr}_3\text{LnRhO}_6$  mit Ln = Nd, Gd, Tm und Lu
- Tabelle A-13b: Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase  $\text{SrTm}_2\text{O}_4$  von  $\text{Sr}_3\text{TmRhO}_6$
- Tabelle A-14: Struktur- und Profilparameter der Strukturbestimmung von  $\text{Cu}_{0,958}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$
- Tabelle A-15: Struktur- und Profilparameter der Strukturbestimmung von  $\text{Bi}_6\text{Rh}_{12}\text{O}_{29}$



Tabelle A-1 Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ 

Probe / Messg.	XIII40Lc	XIII40_4L	ZnRh_2	III43L	III43_2L	
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4 : \text{Zn}_2\text{TiO}_4$	1 : 0	1 : 0	1 : 0	9 : 1	9 : 1	
mol%	100 : 0	100 : 0	100 : 0	90 : 10	90 : 10	
a (Guinier; Si)	8,508519(472)	8,508470(745)	—	8,501275(374)	8,503685(395)	
a (Rietveld)	8,506559(33)	8,509953(33)	8,508773(45)	8,500052(37)	8,503333(31)	
$B_{\text{Zn}}$	0,60413(2525)	0,34150(2417)	0,23139(2399)	0,91828(2437)	0,42165(2618)	
Occ-MVI (vorg.)	Rh	16	16	14,4	14,4	
	Zn/Ti	0	0	0,8	0,8	
$B_{\text{MVI}}$	0,41662(1342)	0,15266(1311)	0,06105(1312)	0,61170(1294)	0,16258(1453)	
$x_{\text{O}}$ („u“ - 0,125)	0,25853(27)	0,25924(27)	0,25812(28)	0,25985(24)	0,25893(29)	
$B_{\text{O}}$	0,82647(7945)	0,49429(8009)	0,56457(7972)	1,09466(7407)	0,65183(8620)	
Skalierungsfkt.	$0,10536 \times 10^{-8}$	$0,95335 \times 10^{-9}$	$0,10326 \times 10^{-8}$	$0,18988 \times 10^{-8}$	$0,87227 \times 10^{-9}$	
Nullpunkt	0,0099(5)	0,0627(5)	0,0302(6)	0,0010(5)	0,0548(5)	
FWHM	u	0,01072(34)	0,01205(37)	0,01993(75)	0,01201(43)	0,00979(32)
	v	-0,00673(54)	-0,00912(57)	-0,00511(107)	-0,00656(70)	-0,00761(51)
	w	0,00943(19)	0,01006(20)	0,01431(34)	0,01227(25)	0,00849(18)
$\eta_0 / n_a$	0,4830(109)	0,3969(106)	0,3224(108)	0,5867(110)	0,4163(115)	
$x / n_b$	0,0003(2)	0,0021(2)	0,0030(2)	0,0002(2)	0,0013(2)	
Asym.-Par. 1	0,12479(427)	0,13181(415)	0,15022(413)	0,12145(373)	0,15084(432)	
Asym.-Par. 2	0,02260(111)	0,01455(117)	0,01421(120)	0,01676(95)	0,01725(127)	
Textur	0,99405(353)	0,99800(367)	0,99152(359)	0,98407(324)	1,00026(410)	
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	15 – 140	17 – 140	15 – 140	15 – 140	
Reflexzahl	43	43	43	43	43	
$R_{\text{Bragg}}$	1,848	1,34	2,226	2,980	1,975	
$R_{\text{WP}}$	11,8	14,6	14,1	10,2	15,2	
$R_{\text{exp.}}$	9,93	11,8	10,9	7,55	12,5	
GoF	1,19	1,23	1,28	1,36	1,22	
Bemerkungen	testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 15,87428 (7204) ( $x_{\text{O}}$ =0,25868(28), a=8,506558(33))	Neuansatz; testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 15,88352 (7455) ( $x_{\text{O}}$ =0,25936(28), a=8,509952(33))	Fremdpr./-messg. (TOVAR, 2000) testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 15,89862 (7390) ( $x_{\text{O}}$ =0,25824(29), a=8,508771(45))	Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ nicht möglich;	Neuansatz; testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 14,63366 (3677) Zn/Ti = 0,68318 (3677) ( $x_{\text{O}}$ =0,25893(30), a=8,503334(31))	

Tabelle A-1 (Forts.) Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ 

Probe / Messg.	III48_2L	III32_2L	III17Lb	III17_2Ld	III17_3F	
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ : $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	3 : 1	13 : 8	1 : 1	1 : 1	1 : 1	
mol%	75 : 25	61,9 : 38,1	50 : 50	50 : 50	50 : 50	
a (Guinier; Si)	8,491355(848)	8,484620(721)	8,476964(271)	8,479016(231)	8,478790(214)	
a (Rietveld)	8,492683(31)	8,485705(32)	8,477619(42)	8,482298(48)	8,481200(40)	
$B_{\text{Zn}}$	0,60675(2412)	0,60935(2575)	1,07859(2878)	-0,11836(2671)	0,59357(309)	
Occ- $M^{\text{VI}}$ (vorg.)	Rh	12	9,09476	8	8	
	Zn/Ti	2	3,04762	4	4	
$B_{M^{\text{VI}}}$	0,29701(1400)	0,32740(1613)	0,84481(1922)	-0,35194(1860)	0,33065(2084)	
$x_{\text{O}}$ („u“ - 0,125)	0,25922(25)	0,25923(26)	0,25848(24)	0,25912(29)	0,25889(29)	
$B_{\text{O}}$	0,63029(7357)	0,78975(7896)	1,46696(7749)	0,38374(8313)	0,89265(8810)	
Skalierungsfkt.	$0,10632 \times 10^{-8}$	$0,10365 \times 10^{-8}$	$0,15433 \times 10^{-8}$	$0,19971 \times 10^{-8}$	$0,11432 \times 10^{-8}$	
Nullpunkt	0,0491(5)	0,0571(5)	0,0288(6)	0,1155(8)	0,0803(6)	
FWHM	u	0,00947(31)	0,00766(29)	0,00807(40)	0,01133(57)	0,00625(33)
	v	-0,00783(49)	-0,00624(48)	-0,00705(63)	-0,01070(97)	-0,00736(58)
	w	0,00908(18)	0,00821(17)	0,00996(21)	0,01460(36)	0,00962(21)
$\eta_0 / n_a$	0,3953(109)	0,3359(119)	0,2862(133)	0,2519(137)	0,1754(134)	
$x / n_b$	0,0018(2)	0,0019(2)	0,0021(2)	0,0029(2)	0,0024(2)	
Asym.-Par. 1	0,14279(439)	0,15801(508)	0,14926(551)	0,21819(569)	0,16481(687)	
Asym.-Par. 2	0,02384(120)	0,03780(139)	0,01804(139)	0,06679(163)	0,05729(182)	
Textur	0,99258(379)	0,98804(423)	0,98486(418)	1,01631(501)	0,97608(493)	
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	15 – 140	15 - 140	15 - 140	15 - 140	
Reflexzahl	43	43	41	41	41	
$R_{\text{Bragg}}$	1,729	1,529	2,233	4,585	1,673	
$R_{\text{WP}}$	13,6	14,0	10,9	15,2	15,6	
$R_{\text{exp.}}$	11,8	12,0	9,17	8,50	11,4	
GoF	1,15	1,16	1,19	1,79	1,36	
Bemerkungen	Neuansatz; Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ nicht möglich;	Neuansatz; testweise Verfg. der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 10,08327 (2912) Zn/Ti = 2,95837 (2912) ( $x_{\text{O}}=0,25923(27)$ , a=8,485705(32))	testweise Verfeine- rung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 8,15152 (2501) Zn/Ti = 3,92424 (2501) ( $x_{\text{O}}=0,25834(26)$ , a=8,477620(42))	Neumessung und -verfeinerung der gleichen Probe wie III17_2L3; Verfeinerung d. Occ. bei $M^{\text{VI}}$ in Anbetracht der $B_{\text{iso}}$ -Faktoren sinnlos;	Neuansatz; testweise Verfei- nerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 8,18663 (3024) Zn/Ti = 3,90668 (3024) ( $x_{\text{O}}=0,25873(31)$ , a=8,481201(40))	

Tabelle A-1 (Forts.) Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ 

Probe / Messg.	III34_3L	III35_L	III18L	III36L	III49Le	
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ : $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	9 : 11	2 : 3	1 : 2	27 : 73	1 : 3	
mol%	45 : 55	40 : 60	$33, \overline{33} : 66, \overline{66}$	27 : 73	25 : 75	
a (Guinier; Si)	8,475801(313)	8,472584(238)	8,471314(207)	8,470305(157)	8,472752(263)	
a (Rietveld)	8,475968(36)	8,472898(40)	8,471597(40)	8,470653(39)	8,474420(34)	
$B_{\text{Zn}}$	0,72335(2383)	1,10028(2480)	0,65449(2922)	0,76728(2805)	0,47749(2281)	
Occ- $M^{\text{VI}}$ (vorg.)	Rh	7,2	6,4	$5, \overline{33}$	4	
	Zn/Ti	4,4	4,8	$5, \overline{33}$	6	
$B_{M^{\text{VI}}}$	0,47377(1660)	0,93186(1745)	0,54064(2203)	0,66726(2190)	0,33724(1789)	
$x_{\text{O}}$ („u“ - 0,125)	0,25906(21)	0,25975(20)	0,25932(26)	0,25968(24)	0,25989(22)	
$B_{\text{O}}$	1,13154(6660)	1,38784(6653)	1,20627(8227)	1,14719(7413)	1,11335(6768)	
Skalierungsfkt.	$0,17426 \times 10^{-8}$	$0,20240 \times 10^{-8}$	$0,11265 \times 10^{-8}$	$0,13991 \times 10^{-8}$	$0,17600 \times 10^{-8}$	
Nullpunkt	0,0385(5)	-0,0053(6)	0,0362(5)	0,0161(5)	0,0658(5)	
FWHM	u	0,00957(38)	0,00688(36)	0,00694(34)	0,00768(34)	0,00691(29)
	v	-0,00766(59)	-0,00514(58)	-0,00508(49)	-0,00606(53)	-0,00698(52)
	w	0,01079(20)	0,00954(20)	0,00613(16)	0,00733(18)	0,00968(19)
$\eta_0 / n_a$	0,1682(109)	0,3716(120)	0,2636(145)	0,4071(145)	0,3936(119)	
$x / n_b$	0,0024(2)	0,0016(2)	0,0026(3)	0,0000(2)	-0,0001(2)	
Asym.-Par. 1	0,17713(475)	0,11095(563)	0,17250(652)	0,21407(543)	0,18866(510)	
Asym.-Par. 2	0,02211(135)	0,05223(120)	0,02748(160)	0,04778(141)	0,07998(130)	
Textur	0,99268(380)	0,97630(375)	0,99031(499)	0,97064(460)	0,99085(432)	
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 45	15 – 140	15 – 140	15 – 140	15 – 140	
Reflexzahl	41	41	41	41	41	
$R_{\text{Bragg}}$	2,030	2,674	2,678	3,236	3,135	
$R_{\text{WP}}$	10,3	9,51	12,3	10,8	11,2	
$R_{\text{exp.}}$	8,95	8,32	11,4	9,79	9,75	
GoF	1,16	1,14	1,08	1,10	1,15	
Bemerkungen	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 7,29368 (2124) Zn/Ti = 4,35316 (2124) ( $x_{\text{O}}$ =0,25896(23), a=8,475969(36))	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 6,51398 (2046) Zn/Ti = 4,74302 (2046) ( $x_{\text{O}}$ =0,25975(22), a=8,472898(40))	Verfeinerung der Occ. von $M^{\text{VI}}$ nicht möglich;	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 4,27154 (2227) Zn/Ti = 5,86423 (2227) ( $x_{\text{O}}$ =0,25976(26), a=8,470653(39))	Neumessung & -verfeinerung derselben Probe wie III49Ld; Verfeinerung der Occ. von $M^{\text{VI}}$ nicht möglich;	

Tabelle A-1 (Forts.) Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ 

Probe / Messg.	III47_2L	III37L	III37_3L	III19_3L	III38_L	
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ : $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	7 : 23	1 : 4	1 : 4	1 : 6	13 : 87	
mol%	23,3 : 76,6	20 : 80	20 : 80	14,286 : 85,714	13 : 87	
a (Guinier; Si)	8,468929(358)	8,468813(340)	8,469592(172)	8,469958(396)	8,467773(148)	
a (Rietveld)	8,469411(43)	8,469222(39)	8,469918(45)	8,470234(40)	8,468402(47)	
$B_{\text{Zn}}$	0,71022(2473)	0,62108(2493)	0,83087(2530)	0,64527(2322)	1,01568(2562)	
Occ- $M^{\text{VI}}$ (vorg.)	Rh	$3,7\bar{3}$	3,2	3,2	2,28571	2,08
	Zn/Ti	$6,1\bar{3}$	6,4	6,4	6,85714	6,96
$B_{M^{\text{VI}}}$	0,74156(2014)	0,62658(2055)	0,78477(2056)	0,64065(1987)	1,11167(2181)	
$x_{\text{O}}$ („u“ - 0,125)	0,25926(20)	0,25975(22)	0,25936(20)	0,25949(19)	0,25975(20)	
$B_{\text{O}}$	1,61781(6878)	1,32315(6974)	1,49864(6666)	1,51629(6399)	1,73132(6762)	
Skalierungsfkt.	$0,20164 \times 10^{-8}$	$0,16943 \times 10^{-8}$	$0,21006 \times 10^{-8}$	$0,23472 \times 10^{-8}$	$0,26032 \times 10^{-8}$	
Nullpunkt	0,0401(6)	0,0191(6)	0,0342(6)	0,0434(6)	-0,0046(7)	
FWHM	u	0,00993(46)	0,00692(32)	0,00959(48)	0,00786(38)	0,00633(43)
	v	-0,00605(68)	-0,00606(51)	-0,00410(68)	-0,00462(60)	-0,00196(65)
	w	0,01069(23)	0,00820(18)	0,00928(22)	0,01012(20)	0,00817(21)
$\eta_0 / n_a$	0,1291(122)	0,3540(135)	0,1426(125)	0,1231(117)	0,3840(136)	
$x / n_b$	0,0029(2)	0,0011(2)	0,0031(2)	0,0025(2)	0,0016(3)	
Asym.-Par. 1	0,18405(559)	0,17517(21)	0,15852(664)	0,16986(625)	0,12221(696)	
Asym.-Par. 2	0,01510(145)	0,04363(136)	0,01511(149)	0,01215(150)	0,05667(125)	
Textur	0,97360(409)	0,98332(444)	0,98083(417)	0,99629(418)	0,97778(433)	
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	15 – 140	15 – 140	15 – 140	15 – 140	
Reflexzahl	41	41	41	41	41	
$R_{\text{Bragg}}$	3,360	2,936	3,249	3,054	2,827	
$R_{\text{WP}}$	9,08	9,36	8,77	8,36	8,41	
$R_{\text{exp.}}$	8,16	8,84	8,04	7,71	7,48	
GoF	1,11	1,06	1,09	1,09	1,12	
Bemerkungen	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 3,54352 (1849) Zn/Ti = 6,22824 (1849) ( $x_{\text{O}}$ =0,25953(23), a=8,469411(43))	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 3,20163 (1985) Zn/Ti = 6,39918 (1985) ( $x_{\text{O}}$ =0,25974(25), a=8,469222(39))	Neuansatz; testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 3,13241 (1831) Zn/Ti = 6,43379 (1831) ( $x_{\text{O}}$ =0,25949(23), a=8,469918(45))	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 2,17372 (1693) Zn/Ti = 6,91314 (1693) ( $x_{\text{O}}$ =0,25969(22), a=8,470235(40))	Verfeinerung der Occ. von $M^{\text{VI}}$ nicht möglich;	

Tabelle A-1 (Forts.) Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ 

Probe / Messg.	III38_3L	III45_3	III39L	III39_2L	III46_3L	
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4 : \text{Zn}_2\text{TiO}_4$	13 : 87	1 : 9	3 : 47	3 : 47	1 : 29	
mol%	13 : 87	10 : 90	6 : 94	6 : 94	$3,3\bar{3} : 96,6\bar{6}$	
a (Guinier; Si)	8,469518(477)	8,469531(480)	8,464993(282)	8,471040(366)	8,468127(299)	
a (Rietveld)	8,469262(47)	8,470001(43)	8,465848(42)	8,471553(43)	8,468781(46)	
$B_{\text{Zn}}$	0,62739(2643)	0,59824(2394)	0,59566(2528)	0,79675(2526)	0,50544(2485)	
Occ-MVI (vorg.)	Rh	2,08	1,6	0,96	0,96	
	Zn/Ti	6,96	7,2	7,52	7,52	
$B_{\text{MVI}}$	0,66777(2292)	0,63678(2117)	0,71977(2341)	0,78845(2260)	0,64126(2332)	
$x_{\text{O}}$ („u“ - 0,125)	0,25990(21)	0,26009(19)	0,26024(22)	0,26011(21)	0,26071(19)	
$B_{\text{O}}$	1,26007(6901)	1,40574(6443)	1,31559(6918)	1,50795(6787)	1,47121(6822)	
Skalierungsfkt.	$0,20089 \times 10^{-8}$	$0,24043 \times 10^{-8}$	$0,19323 \times 10^{-8}$	$0,21507 \times 10^{-8}$	$0,24190 \times 10^{-8}$	
Nullpunkt	0,0433(7)	0,0437(6)	0,0230(7)	0,0272(6)	0,0455(7)	
FWHM	u	0,00907(47)	0,00939(43)	0,00630(33)	0,00801(36)	0,00855(44)
	v	-0,00542(71)	-0,00477(63)	-0,00502(55)	-0,00664(55)	-0,00471(64)
	w	0,01019(24)	0,00941(21)	0,00832(20)	0,00845(20)	0,00913(21)
$\eta_0 / n_a$	0,1557(138)	0,1706(123)	0,3260(139)	0,3941(138)	0,1361(133)	
$x / n_b$	0,0028(3)	0,0023(2)	0,0012(3)	0,0007(3)	0,0036(3)	
Asym.-Par. 1	0,18218(658)	0,19219(603)	0,16624(722)	0,17475(648)	0,17427(703)	
Asym.-Par. 2	0,01327(157)	0,02166(141)	0,03834(145)	0,03755(131)	0,01628(151)	
Textur	0,99005(460)	0,98867(427)	0,97262(469)	0,97372(455)	0,98585(458)	
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	15 – 140	15 – 140	15 – 140	15 – 140	
Reflexzahl	41	41	41	41	41	
$R_{\text{Bragg}}$	3,447	2,845	3,655	2,501	3,333	
$R_{\text{WP}}$	8,79	8,30	9,51	9,08	7,94	
$R_{\text{exp.}}$	8,00	7,57	8,74	8,41	7,28	
GoF	1,10	1,10	1,09	1,08	1,09	
Bemerkungen	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ mögl.: Rh = 1,99041 (1890) Zn/Ti = 7,00480 (1890) ( $x_{\text{O}}$ = 0,25990(25), a = 8,469264(47))	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ mögl.: Rh = 1,61302 (1707) Zn/Ti = 7,19349 (1707) ( $x_{\text{O}}$ = 0,26009(23), a = 8,470001(43))	Verfeinerung der Occ. von $M^{\text{VI}}$ nicht möglich;	Neuansatz; Verfeinerung der Occ. von $M^{\text{VI}}$ nicht möglich;	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ mögl.: Rh = 0,33669 (1689) Zn/Ti = 7,83164 (1689) ( $x_{\text{O}}$ = 0,26071(23), a = 8,468785(46))	

Tabelle A-1 (Forts.) Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$

Probe / Messg.		III41_3Lc	III41_17L	III41_18L
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ : $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$		0 : 1	0 : 1	0 : 1
mol%		0 : 100	0 : 100	0 : 100
a (Guinier; Si)		8,470116(258)	8,469251(650)	8,468429(322)
a (Rietveld)		8,469030(35)	8,470058(42)	8,469423(41)
$B_{\text{Zn}}$		0,43286(1597)	0,53263(2756)	0,52248(2509)
Occ-MVI (vorg.)	Rh	0	0	0
	Zn/Ti	8	8	8
$B_{\text{MVI}}$		0,55842(1531)	1,02517(2953)	0,76374(2531)
$x_{\text{O}}$ („u“ - 0,125)		0,26105(13)	0,26165(23)	0,26060(22)
$B_{\text{O}}$		1,44531(4547)	1,63924(8435)	1,23411(7120)
Skalierungsfkt.		$0,27466 \times 10^{-7}$	$0,20905 \times 10^{-8}$	$0,17107 \times 10^{-8}$
Nullpunkt		0,0007(6)	0,0932(6)	0,0904(6)
FWHM	u	0,00871(33)	0,00624(35)	0,00548(30)
	v	-0,00831(58)	-0,00411(54)	-0,00282(48)
	w	0,01687(21)	0,00659(19)	0,000583(16)
$\eta_0 / n_a$		0,0734(84)	0,1386(120)	0,23250(1169)
$x / n_b$		0,0031(2)	0,0026(2)	0,0013(2)
Asym.-Par. 1		0,14517(560)	0,25959(561)	0,13967(857)
Asym.-Par. 2		0,04795(117)	0,05491(167)	0,06857(176)
Textur		0,95647(297)	1,01696(624)	0,90052(490)
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]		15 – 139,6	15 – 140	15 – 140
Reflexzahl		41	41	41
$R_{\text{Bragg}}$		5,486	8,982	4,942
$R_{\text{WP}}$		5,71	20,0	19,0
$R_{\text{exp.}}$		2,23	14,5	14,2
GoF		2,57	1,38	1,33
Bemerkungen		testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Zn = 7,64981 (2114) Ti = 8,17509 (2114) ( $x_{\text{O}}$ =0,26160(15), a=8,469031(35))	Neuansatz; testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Zn = 6,77925 (3373) Ti = 8,61038 (3373) ( $x_{\text{O}}$ =0,26319(23), a=8,470071(42))	Neuansatz; testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ mögl.: Zn = 7,53427 (3682) Ti = 8,23287 (3682) ( $x_{\text{O}}$ =0,26122(25), a=8,469414(41))

Tabelle A-2 Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ 

Probe / Messg.	XIII12_L	XIII11Lb	XIII10_L	XIII9Lb	XIII9Lb
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ : $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	6 : 94	13 : 87	1 : 4	3 : 8	3 : 8
mol%	6 : 94	13 : 87	20 : 80	$27, \overline{27} : 72, \overline{72}$	$27, \overline{27} : 72, \overline{72}$
a (Guinier; Si)	8,461623(269)	8,453213(138)	8,442603(186)	8,432656(258)	8,432656(258)
a (Rietveld)	8,464154(48)	8,455104(39)	8,445392(49)	8,434595(42)	8,434599(42)
$B_{\text{Zn}}$	0,31799(2762)	0,33131(2135)	0,47787(3001)	0,38293(2511)	0,37986(2588)
Occ-MVI (vorg.)	Cr	0,96	2,08	3,2	$4, \overline{36}$
	Zn/Ti	7,52	6,96	6,4	$5, \overline{81}$
$B_{\text{MVI}}$	0,43175(2672)	0,36909(2040)	0,42908(2785)	0,39378(2395)	0,40357(2485)
$x_{\text{O}}$ („u“ - 0,125)	0,26124(22)	0,26102(18)	0,26122(23)	0,26128(20)	0,26129(20)
$B_{\text{O}}$	0,94459(7446)	1,08338(5985)	1,06762(7932)	1,02990(6763)	1,03420(6845)
Skalierungsfkt.	$0,16857 \times 10^{-8}$	$0,29081 \times 10^{-8}$	$0,17855 \times 10^{-8}$	$0,27186 \times 10^{-8}$	$0,27319 \times 10^{-8}$
Nullpunkt	0,0764(8)	0,0803(7)	0,0881(8)	0,0702(7)	0,0703(7)
FWHM	u	0,00491(38)	0,00711(34)	0,00503(37)	0,00593(33)
	v	-0,00324(61)	-0,01026(64)	-0,00333(61)	-0,00534(60)
	w	0,00752(22)	0,01529(24)	0,00720(22)	0,01056(22)
$\eta_0 / n_a$	0,3032(164)	0,1934(123)	0,4523(178)	0,3064(146)	0,3188(153)
$x / n_b$	0,0040(3)	0,0031(2)	0,0023(3)	0,0014(3)	0,0013(3)
Asym.-Par. 1	0,16307(796)	0,15572(621)	0,13351(848)	0,16674(700)	0,16667(699)
Asym.-Par. 2	0,03101(152)	0,07388(132)	0,04110(145)	0,06116(139)	0,06079(139)
Textur	0,95635(516)	0,97148(408)	0,96545(531)	0,99181(467)	0,99318(471)
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	15 – 140	15 – 140	15 – 140	15 – 140
Reflexzahl	41	41	41	41	41
$R_{\text{Bragg}}$	3,261	3,742	1,963	3,713	3,855
$R_{\text{WP}}$	9,56	6,41	7,01	5,56	5,59
$R_{\text{exp.}}$	8,71	5,94	6,78	5,24	5,24
GoF	1,10	1,08	1,03	1,06	1,07
Bemerkungen	testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Cr = 0,94840 (2567) Zn/Ti = 7,5258 (2567) ( $x_{\text{O}}=0,26124(26)$ , a=8,464154(48))	Neumessung & -verfeinerung derselben Probe wie XIII11L; Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ nicht möglich	testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Cr = 3,14691 (2550) Zn/Ti = 6,42655 (2550) ( $x_{\text{O}}=0,26122(27)$ , a=8,445392(49))	Neumessung & -verfeinerung derselben Probe wie XIII9L; Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ nicht möglich	Gleiche Messung, Untergr. berechn. 304,11(47) -8,1635(2,4064) -14,679(5,004) 199,23(15,78) 173,94(9,59) -479,06(23,20) Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ nicht möglich

Tabelle A-2 (Forts.) Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ 

Probe / Messg.	XIII7L	XIII5Le	XIII4L	XIII78L	XIII3L2	
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ : $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	2 : 3	1 : 1	17 : 13	13 : 7	8 : 3	
mol%	40 : 60	50 : 50	$56, \bar{6} : 43, \bar{3}$	65 : 35	$72, \bar{72} : 27, \bar{27}$	
a (Guinier; Si)	8,415365(321)	8,398880(224)	8,389381(162)	8,377678(216)	8,364448(184)	
a (Rietveld)	8,415705(46)	8,400216(46)	8,391664(46)	8,379049(54)	8,365557(71)	
$B_{\text{Zn}}$	0,44690(2661)	0,54626(2658)	0,26072(2165)	0,43231(3403)	0,55393(3184)	
Occ-MVI (vorg.)	Cr	6,4	8	9,0 $\bar{6}$	11, $\bar{63}$	
	Zn/Ti	4,8	4	3,4 $\bar{6}$	2, $\bar{18}$	
$B_{\text{MVI}}$	0,37334(2495)	0,41301(2619)	0,12396(1996)	0,19209(3119)	0,35469(3028)	
$x_{\text{O}}$ („u“ - 0,125)	0,26081(18)	0,26112(23)	0,26072(16)	0,26067(24)	0,26055(29)	
$B_{\text{O}}$	1,00782(6610)	0,63635(6990)	0,55244(5308)	0,67139(8195)	0,73586(8638)	
Skalierungsfkt.	$0,40513 \times 10^{-8}$	$0,15373 \times 10^{-8}$	$0,57595 \times 10^{-8}$	$0,24822 \times 10^{-8}$	$0,11840 \times 10^{-8}$	
Nullpunkt	0,0665(7)	0,0744(7)	0,0456(8)	0,0801(9)	0,0762(13)	
FWHM	u	0,01265(46)	0,00643(40)	0,01213(48)	0,00763(44)	0,00597(68)
	v	-0,01659(78)	-0,00150(68)	-0,01240(75)	-0,01022(82)	-0,00201(121)
	w	0,01679(31)	0,00767(24)	0,01824(26)	0,01503(32)	0,01290(43)
$\eta_0 / n_a$	0,3586(153)	0,0586(106)	0,0661(125)	0,1586(197)	-0,0438(143)	
$x / n_b$	0,0014(3)	0,0023(2)	0,0052(2)	0,0031(4)	0,0053(3)	
Asym.-Par. 1	0,28143(409)	0,24425(755)	0,10435(726)	0,19034(861)	0,12527(1451)	
Asym.-Par. 2	0,04797(128)	0,07744(194)	0,04613(138)	0,06937(189)	0,07217(298)	
Textur	0,99226(450)	0,96657(576)	0,99923(370)	0,98238(558)	0,98853(729)	
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	10 – 140	15 – 140	15 – 140	10 – 140	
Reflexzahl	41	41	41	41	41	
$R_{\text{Bragg}}$	2,831	3,150	3,362	3,328	3,162	
$R_{\text{WP}}$	4,30	19,5	2,93	3,81	23,1	
$R_{\text{exp.}}$	3,75	15,5	2,77	3,67	17,9	
GoF	1,15	1,26	1,05	1,04	1,29	
Bemerkungen	Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ nicht möglich	Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ nicht möglich	testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Cr = 8,34463 (4067) Zn/Ti = 3,82769 (4067) ( $x_{\text{O}}$ =0,26056(17), a=8,391662(47))	Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ nicht möglich	Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ nicht möglich	



Tabelle A-2 (Forts.) Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$ 

Probe / Messg.	XIII77L	XIII2L	XIII2L	XIII1_Lc	XIII1_2L
$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ : $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$	4 : 1	9 : 1	9 : 1	1 : 0	1 : 0
mol%	80 : 20	90 : 10	90 : 10	100 : 0	100 : 0
a (Guinier; Si)	8,355422(288)	8,340873(257)	8,340873(257)	8,327513(195)	8,327120(690)
a (Rietveld)	8,357759(74)	8,342540(87)	8,342502(89)	8,326519(46)	8,328627(80)
$B_{\text{Zn}}$	0,52026(4815)	0,11931(3343)	0,16121(3547)	0,45132(1873)	0,34864(5108)
Occ-MVI (vorg.)	Cr	12,8	14,4	14,4	16
	Zn/Ti	1,6	0,8	0,8	0
$B_{\text{MVI}}$	0,19412(3970)	-0,07609(2770)	-0,03210(3062)	0,16774(1557)	0,06288(4235)
$x_{\text{O}}$ („u“ - 0,125)	0,26084(27)	0,26092(20)	0,26073(21)	0,26097(10)	0,26108(29)
$B_{\text{O}}$	0,39360(9385)	0,14280(6966)	0,20734(7272)	0,42211(3720)	0,35499(10428)
Skalierungsfkt.	$0,22131 \times 10^{-8}$	$0,48981 \times 10^{-8}$	$0,49097 \times 10^{-8}$	$0,19528 \times 10^{-8}$	$0,23812 \times 10^{-8}$
Nullpunkt	0,0940(11)	0,0722(14)	0,0715(15)	0,0022(8)	0,0568(13)
FWHM	u	0,01100(72)	0,02684(149)	0,02712(149)	0,01707(63)
	v	-0,00770(104)	-0,01157(173)	-0,01171(176)	-0,00085(82)
	w	0,01129(37)	0,01957(51)	0,01976(51)	0,001915(26)
$\eta_0 / n_a$	0,3217(249)	0,2166(170)	0,2062(185)	0,1488(939)	0,4962(269)
$x / n_b$	0,0019(5)	0,0054(3)	0,0049(4)	0,0050(2)	0,0018(5)
Asym.-Par. 1	0,19739(952)	0,12122(980)	0,11967(1018)	0,14412(506)	0,16519(1013)
Asym.-Par. 2	0,02647(191)	0,04982(143)	0,05081(152)	0,02830(78)	0,01715(180)
Textur	0,97255(646)	0,99879(497)	1,00369(513)	0,97806(247)	0,98824(724)
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	15 – 140	15 – 140	15 – 138,78	15 – 140
Reflexzahl	39	39	39	39	39
$R_{\text{Bragg}}$	3,869	5,089	6,471	2,536	4,927
$R_{\text{WP}}$	3,60	2,76	2,80	0,904	3,00
$R_{\text{exp.}}$	3,47	2,59	2,59	3,17	2,95
GoF	1,04	1,07	1,08	0,29	1,02
Bemerkungen	Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ nicht möglich	testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Cr = 13,61541 (6148) Zn/Ti = 1,19229 (6148) ( $x_{\text{O}}=0,26085(22)$ , a=8,342536(87))	Gleiche Messung, Untergr. berechn. 1400,8(1,0) -149,65(4,79) -87,434(9,396) 308,65(27,416) 297,47(15,87) -374,79(35,28) Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ nicht möglich		Neuansatz

Tabelle A-3 Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ -  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 

Probe / Messg.	XIII50_L	XIII50_2L	XIII64L	XIII47L	XIII13_2Lb	
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ : $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	1 : 7	1 : 7	1 : 3	7 : 13	1 : 1	
mol%	12,5 : 87,5	12,5 : 87,5	25 : 75	35 : 65	50 : 50	
a (Guinier; Si)	8,349282(549)	8,343539(686)	8,372467(898)	8,390185(263)	8,416634(606)	
a (Rietveld)	8,351180(262)	8,346281(171)	8,371216(77)	8,390525(91)	8,416632(61)	
$B_{\text{Zn}}$	0,60867(6008)	0,51706(5170)	0,54618(2546)	0,58084(3460)	-0,04872(2486)	
Occ- $M^{\text{VI}}$ (vorg.)	Rh	2	2	4	8	
	Cr	14	14	12	10,4	
$B_{M^{\text{VI}}}$	0,31745(4538)	0,23862(3874)	0,40076(2065)	0,29148(2351)	-0,24451(1650)	
$x_{\text{O}}$ („u“ - 0,125)	0,26002(24)	0,26058(24)	0,25971(24)	0,25986(22)	0,25816(21)	
$B_{\text{O}}$	0,84297(11127)	0,45266(9808)	0,61799(6833)	0,76465(7788)	0,34267(6112)	
Skalierungsfkt.	$0,38059 \times 10^{-8}$	$0,37033 \times 10^{-8}$	$0,13868 \times 10^{-8}$	$0,27363 \times 10^{-8}$	$0,24943 \times 10^{-8}$	
Nullpunkt	0,0582(26)	0,0436(26)	0,0443(11)	0,0091(13)	0,0351(8)	
FWHM	u	0,33645(1697)	0,15349(799)	0,02854(159)	0,02328(176)	0,03568(127)
	v	-0,07306(1556)	-0,00729(693)	-0,00451(203)	-0,00300(207)	-0,02301(161)
	w	0,05488(348)	0,01405(149)	0,01659(60)	0,01844(61)	0,02314(50)
$\eta_0 / n_a$	0,4546(325)	0,5662(250)	0,2754(143)	0,4737(182)	0,4797(139)	
$x / n_b$	-0,0038(7)	-0,0015(5)	0,0036(2)	0,0041(3)	0,0025(2)	
Asym.-Par. 1	0,30461(546)	0,16104(1242)	0,13976(755)	0,09810(702)	0,14847(459)	
Asym.-Par. 2	0,00680(197)	0,06777(155)	0,00032(163)	0,00399(120)	0,00808(107)	
Textur	0,99714(652)	0,98484(596)	0,98329(482)	0,99164(443)	1,00532(352)	
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	15 – 140	10 – 140	15 – 140	15 – 140	
Reflexzahl	39	39	41	41	41	
$R_{\text{Bragg}}$	5,905	5,189	2,301	4,820	3,681	
$R_{\text{WP}}$	2,75	2,83	15,7	3,88	4,82	
$R_{\text{exp.}}$	2,56	2,65	14,0	3,67	4,36	
GoF	1,07	1,06	1,12	1,05	1,11	
Bemerkungen	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 2,27169 (10345) Cr = 13,72831 (10345) ( $x_{\text{O}}=0,25963(29)$ , a=8,351110(263))	Neuansatz; testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 1,97317 (3152) Cr = 14,02683 (3152) ( $x_{\text{O}}=0,26058(27)$ , a=8,346283(171))	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 4,23236 (2257) Cr = 11,76384 (2257) ( $x_{\text{O}}=0,25971(26)$ , a=8,371216(77))	testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 1,84137 (3061) Cr = 10,15863 (3061) ( $x_{\text{O}}=0,25986(25)$ , a=8,390520(91))	Neumessung; testweise Verfeinerung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 8,05250 (8786) Cr = 7,94750 (8786) ( $x_{\text{O}}=0,25810(23)$ , a=8,416632(61))	

Tabelle A-3 (Forts.) Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ -  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ 

Probe / Messg.	XIII13_2Lb	XIII13_3L	XIII44L	XIII22_4L	XIII22_5	
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ : $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	1 : 1	1 : 1	5 : 3	3 : 1	3 : 1	
mol%	50 : 50	50 : 50	62,5 : 37,5	75 : 25	75 : 25	
a (Guinier; Si)	8,416634(606)	8,415584(348)	8,437436(269)	8,463642(461)	8,467369(727)	
a (Rietveld)	8,416615(62)	8,416716(69)	8,437037(72)	8,463206(68)	8,466559(57)	
$B_{\text{Zn}}$	-0,06227(2613)	0,64160(3209)	0,86774(3229)	0,56435(3170)	0,55125(2839)	
Occ- $M^{\text{VI}}$ (vorg.)	Rh	8	8	10	12	
	Cr	8	8	6	4	
$B_{M^{\text{VI}}}$	-0,26667(1848)	0,45218(2115)	0,71738(1982)	0,39855(1946)	0,30095(1655)	
$x_{\text{O}}$ („u“ - 0,125)	0,25829(21)	0,25991(23)	0,25899(24)	0,25771(32)	0,25947(24)	
$B_{\text{O}}$	0,39999(6379)	0,75125(7542)	1,16326(7859)	0,91526(9461)	0,56752(7245)	
Skalierungsfkt.	$0,25286 \times 10^{-8}$	$0,17732 \times 10^{-8}$	$0,17510 \times 10^{-8}$	$0,73146 \times 10^{-9}$	$0,13864 \times 10^{-8}$	
Nullpunkt	0,0348(9)	0,0461(9)	-0,0104(10)	0,0333(9)	0,0607(7)	
FWHM	u	0,03546(130)	0,02175(118)	0,01593(112)	0,01599(113)	0,02322(101)
	v	-0,02253(165)	-0,00610(142)	-0,00318(142)	-0,00423(142)	-0,01145(124)
	w	0,02278(52)	0,01352(42)	0,01488(42)	0,01228(43)	0,01457(38)
$\eta_0 / n_a$	0,5005(149)	0,5132(167)	0,4578(158)	0,3430(159)	0,4939(141)	
$x / n_b$	0,0025(3)	0,0019(3)	0,0035(3)	0,0044(3)	0,0025(2)	
Asym.-Par. 1	0,14613(466)	0,10122(590)	0,07496(623)	0,10538(600)	0,11487(440)	
Asym.-Par. 2	0,00801(107)	0,00234(120)	0,01866(115)	-0,01214(152)	-0,00407(108)	
Textur	1,00970(362)	0,98475(408)	0,98261(385)	0,98629(477)	0,98118(355)	
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	15 – 140	15 – 140	10 – 140	15 – 140	
Reflexzahl	41	41	41	41	41	
$R_{\text{Bragg}}$	6,730	3,556	3,838	2,746	2,431	
$R_{\text{WP}}$	4,91	5,73	5,91	18,3	8,63	
$R_{\text{exp.}}$	4,35	5,46	5,57	15,7	7,60	
GoF	1,13	1,05	1,06	1,17	1,14	
Bemerkungen	Gleiche Messung, Untergr. berechn. 430,63(60) 47,122(3,031) -80,105(6,423) 401,79(20,06) 405,06(12,426) -982,18(29,774) Verfeinerung der Occ. der $M^{\text{VI}}$ : Rh=8,18169(2976) Cr=7,81832(2976) ( $x_{\text{O}}$ =0,25805(24), a=8,416613(62))	Neuansatz; testweise Verfeine- rung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 8,19957 (3407) Cr = 7,80043 (3407) ( $x_{\text{O}}$ =0,25967(26), a=8,416717(69))	testweise Verfeine- rung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 10,25599 (11107) Cr = 5,74401 (11107) ( $x_{\text{O}}$ =0,25873(26), a=8,437038(72))	testweise Verfeine- rung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 12,18165 (5026) Cr = 3,81835 (5026) ( $x_{\text{O}}$ =0,25758(34), a=8,463209(68))	Neuansatz; testweise Verfeine- rung der Occ. bei $M^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 12,43448 (3996) Cr = 3,56552 (3996) ( $x_{\text{O}}$ =0,25947(26), a=8,466565(57))	

Tabelle A-3 (Forts.) Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ - $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$

Probe / Messg.	XIII42_L	XIII42_2L
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ : $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	33 : 7	33 : 7
mol%	82,5 : 17,5	82,5 : 17,5
a (Guinier; Si)	8,485237(220)	8,470622(345)
a (Rietveld)	8,464356(59)	8,470764(51)
$B_{\text{Zn}}$	1,15948(3003)	0,57218(2629)
Occ-MVI (vorg.)	Rh	13,2
	Cr	2,8
$B_{\text{MVI}}$	1,17471(1762)	0,46744(1517)
$x_{\text{O}}$ (,,u"-0,125)	0,25858(23)	0,25898(23)
$B_{\text{O}}$	1,33466(7500)	1,02566(7267)
Skalierungsfkt.	$0,18035 \times 10^{-8}$	$0,15641 \times 10^{-8}$
Nullpunkt	-0,0098(8)	0,0309(7)
FWHM	u	0,01438(82)
	v	-0,00647(108)
	w	0,01417(33)
$\eta_0 / n_a$	0,4981(137)	0,4126(128)
$x / n_b$	0,0024(3)	0,0035(2)
Asym.-Par. 1	0,09151(479)	0,09282(436)
Asym.-Par. 2	0,02436(99)	-0,00443(102)
Textur	0,98561(338)	1,00151(336)
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	15 – 140
Reflexzahl	41	41
$R_{\text{Bragg}}$	3,259	2,203
$R_{\text{WP}}$	7,04	7,59
$R_{\text{exp.}}$	6,26	6,91
GoF	1,12	1,10
Bemerkungen	testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 12,71476 (3836) Cr = 3,28524 (3836) ( $x_{\text{O}}$ =0,25897(24), a=8,464355(59))	Neuansatz; testweise Verfeinerung der Occ. bei $\text{M}^{\text{VI}}$ möglich: Rh = 12,50951 (3625) Cr = 3,49049 (3625) ( $x_{\text{O}}$ =0,25898(24), a=8,470756(51))

Tabelle A-4 Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{-Zn}_2\text{TiO}_4$  in tetragonaler Aufstellung (P4<sub>1</sub>22, Nr. 91)

Probe / Messg.	III17_2L3	III35_L	III41_17L	
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4\text{:Zn}_2\text{TiO}_4$	1 : 1	2 : 3	0 : 1	
mol%	50 : 50	40 : 60	0 : 100	
a (kub., Guin., Si)	8,479016(231)	8,472584(238)	8,469251(650)	
a (tetr., Rietveld)	5,994992(49)	5,991346(332)	5,989568(51)	
$a_{\text{kub.}} (= a_{\text{tetr.}} \times 2/\sqrt{2})$	8,478199	8,473043	8,470528	
c (tetr., Rietveld)	8,481681(49)	8,472596(935)	8,467246(132)	
Zn (4c)	x,y	0,25035(151)	0,24817(214)	0,24975(154)
	$B_{\text{Zn}}$	0,51987(1269)	1,06836(3106)	0,47831(2864)
M(1) <sup>VI</sup> (4a)	y	0,24833(211)	0,25678(876)	0,25150(338)
	$B_{\text{M(1)VI}}$	0,31206(13517)	0,85332(15615)	0,49700(22694)
	Rh	2	1,74 (fix)	—
	Zn	1	1,13 (fix)	1,98261(798)
	Ti	1	1,13 (fix)	2,01739(798)
M(2) <sup>VI</sup> (4a)	y	0,25023(232)	0,24646(922)	0,25326(347)
	$B_{\text{M(2)VI}}$	0,31792(13517)	0,98011(16888)	0,56757(24651)
	Rh	2	1,46 (fix)	—
	Zn	1	1,27 (fix)	2,01739(798)
	Ti	1	1,27 (fix)	1,98261(798)
O(1) (8d)	x	-0,02026(332)	-0,01457(993)	-0,00666(491)
	y	0,74947(688)	0,76417(1842)	0,74761(676)
	z	0,25711(180)	0,26267(924)	0,26075(255)
O(2) (8d)	x	0,51122(322)	0,52520(957)	0,51412(425)
	y	0,25542(620)	0,25976(1923)	0,24532(696)
	z	0,23331(176)	0,23971(972)	0,23263(264)
$B_{\text{O}}$	0,72080(6198)	1,59985(12209)	0,91164(9547)	
Skalierungsfkt.	$0,59360 \times 10^{-4}$	$0,48553 \times 10^{-4}$	$0,57046 \times 10^{-5}$	
Nullpunkt	0,0013(4)	-0,0053(6)	0,222(7)	
FWHM	u	0,01080(34)	0,00677(40)	0,00353(37)
	v	-0,01205(51)	-0,00500(57)	-0,00632(84)
	w	0,01880(18)	0,00950(19)	0,01359(34)
$\eta_0 / n_a$	0,0631(61)	0,3713(120)	0,1756(171)	
$x / n_b$	0,0053(1)	0,0016(2)	0,0095(3)	
Asym.-Par. 1	0,13613(339)	0,11043(550)	0,20377(473)	
Asym.-Par. 2	0,05274(79)	0,05228(117)	-0,00416(117)	
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	16 – 138	15 – 140	15 – 140	
Reflexzahl	201	203	203	
$R_{\text{Bragg}}$	1,884	3,023	2,490	
$R_{\text{WP}}$	6,62	9,56	10,9	
$R_{\text{exp.}}$	2,55	8,33	9,79	
GoF	2,60	1,15	1,11	
Bemerkungen	Verteilung nicht verfeinerbar	Verteilung nicht verfeinerbar	Verteilung angesichts der hohen $\Delta B_{\text{iso}}$ zweifelhaft; Verfeinerung „oszilliert“	

Tabelle A-5a Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ -„ $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ ”

Probe / Messg.	I34_L	I49_L (Spinellphase)
$\text{ZnRh}_2\text{O}_4:\text{Zn}_2\text{GeO}_4$	162 : 225	1 : 4 (Gesamteinwaage)
mol%	41,86 : 58,14	20 : 80 (Gesamteinw.)
a (Guinier; Si)	8,424851(218)	8,416966(267)
a (Rietveld)	8,425117(53)	8,417625(43)
$B_{\text{Zn}}$	0,85658(3140)	0,86188(2923)
Occ- $M^{\text{VI}}$ (vorg.)	Rh	6,69767
	Zn/Ge	4,65116
$B_{M^{\text{VI}}}$	0,55018(2091)	0,80435(28)
$x_{\text{O}}$ („u” - 0,125)	0,26049(29)	0,26018(27)
$B_{\text{O}}$	1,29659(9422)	1,32022(77)
Skalierungsfkt.	$0,11425 \times 10^{-8}$	$0,12284 \times 10^{-8}$
Nullpunkt	0,0350(7)	0,0402(6)
FWHM	u	0,01489(71)
	v	-0,00835(88)
	w	0,00813(26)
$\eta_0 / n_a$	0,5038(165)	0,4250(159)
$x / n_b$	0,0016(3)	0,0033(3)
Asym.-Par. 1	0,12594(581)	0,12975(532)
Asym.-Par. 2	-0,00199(141)	0,01877(135)
Textur	0,98570(487)	0,99008(434)
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	15 – 140
Reflexzahl	41	41
$R_{\text{Bragg}}$	4,352	3,358
$R_{\text{WP}}$	16,5	12,7
$R_{\text{exp.}}$	12,9	10,0
GoF	1,28	1,26
Bemerkungen	testweise Verfeinerung der Occ. von $M^{\text{VI}}$ instabil; Rh = 7,00304(2762) Zn/Ge = 4,49847(2762) ( $x = 0,26049(30)$ a=8,425118(52))	Hauptphase; testweise Verfeinerung der Occ. von $M^{\text{VI}}$ möglich; Rh = 7,03481(2522) Zn/Ge = 4,48259(2522) ( $x = 0,25999(29)$ a=8,417624(43))

Tabelle A-5b Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerung untergeordneter Nebenphasen ( $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$ ) in der kubischen Spinellmischkristallreihe  $\text{ZnRh}_2\text{O}_4$ - $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$

Probe / Messg.	I49 L („Willemit“)			
Formel	$\text{Zn}_2\text{GeO}_4$	Ge (18f)	x	0,21161(77)
Raumgruppe	$R\bar{3}$ (148, hex. Aufst.)		y	0,19141(71)
a (Guinier; Si)	14,229667(1014)		z	0,25252(103)
a (Rietveld)	14,231358(120)		$B_{\text{Ge}}$	1,87787(16520)
c (Guinier; Si)	9,522964(562)	Zn(1) (18f)	x	0,21683(66)
c (Rietveld)	9,523508(100)		y	0,19244(72)
Skalierungsfkt.	$0,24208 \times 10^{-7}$		z	0,58341(120)
FWHM	u		$B_{\text{Zn(1)}}$	1,32455(16280)
	v	Zn(2) (18f)	x	0,21278(63)
	w		y	0,19127(63)
$\eta_0 / n_a$	0,5246(89)		z	0,91462(95)
x / $n_b$	nicht verfeinert	$B_{\text{Zn(2)}}$	0,18491(12120)	
Asym.-Par. 1	0,15505(524)	O(1) (18f)	x	0,21464(213)
Asym.-Par. 2	0,02341(144)		y	0,13955(186)
Textur	n. verf.		z	0,10815(304)
$R_{\text{Bragg}}$	4,544	O(2) (18f)	x	0,21632(235)
Reflexzahl	752		y	0,11985(198)
Bemerkungen	Nebenphase; die Angaben für Nullpunkt, Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ], $R_{\text{WP}}$ , $R_{\text{exp}}$ und GoF sind bei der zugehörigen Spinellphase der gleichen Messung aufgeführt		z	0,42705(448)
		O(3) (18f)	x	0,20597(218)
			y	0,10450(171)
			z	0,75787(462)
		O(4) (18f)	x	0,31962(226)
			y	0,32024(232)
			z	0,24087(346)
		$B_{\text{O}}$		0,44930(20263)

Tabelle A-6 Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen von Langasiten mit vollständigem Rhodiumeinbau

Probe / Messg.		X1_3	X2_3	X21_3	X3_3
Formel		Sr <sub>3</sub> RhAlGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Sr <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Sr <sub>3</sub> RhFeGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	Ba <sub>3</sub> RhGaGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>
a (Guinier; Si)		8,203011(344)	8,224276(274)	8,246956(231)	8,442654(182)
a (Rietveld)		8,203788(92)	8,222510(101)	8,245104(92)	8,444562(86)
c (Guinier, Si)		5,139850(336)	5,161833(279)	5,162788(242)	5,269777(183)
c (Rietveld)		5,140907(68)	5,161114(76)	5,160845(67)	5,273850(63)
M <sup>VIII</sup> (3e)	Occ.	Sr	Sr	Sr	Ba
	x	0,42116(19)	0,42140(23)	0,42122(24)	0,42173(18)
	B <sub>MVIII</sub>	0,60356(2793)	0,80426(3462)	0,75779(4301)	0,65857(3449)
M <sup>VI</sup> (1a)	Occ.	Rh	Rh	Rh	Rh
	B <sub>MVI</sub>	0,67866(4248)	0,62224(6305)	0,65932(8372)	0,69559(7420)
T(1) (2d)	Occ.	Al <sub>0,55</sub> Ge <sub>1,45</sub>	Ge <sub>2</sub>	Fe <sub>0,30</sub> Ge <sub>1,70</sub>	Ge <sub>2</sub>
	z	0,51408(136)	0,51346(125)	0,51730(136)	0,51218(174)
	B <sub>T(1)</sub>	0,49817(5540)	0,87831(5618)	0,62278(6962)	0,48854(7825)
T(2) (3f)	Occ.	Al <sub>0,45</sub> Ge <sub>2,55</sub>	GaGe <sub>2</sub>	Fe <sub>0,70</sub> Ge <sub>2,30</sub>	GaGe <sub>2</sub>
	x	0,75747(25)	0,76041(28)	0,75530(30)	0,76113(36)
	B <sub>T(2)</sub>	0,41778(4048)	0,76384(4649)	0,77840(6083)	0,58682(6630)
O(1) (2d)	z	0,18176(313)	0,18042(346)	0,17139(382)	0,18363(451)
O(2) (6g)	x	0,46137(109)	0,46113(127)	0,46488(128)	0,46010(176)
	y	0,30566(108)	0,30697(125)	0,30928(125)	0,29654(157)
	z	0,32682(180)	0,32853(213)	0,32829(228)	0,34494(208)
O(3) (6g)	x	0,22529(89)	0,22727(121)	0,22439(126)	0,21573(158)
	y	0,09743(101)	0,09459(119)	0,09663(118)	0,09310(124)
	z	0,75167(180)	0,75429(222)	0,75026(242)	0,75007(274)
B <sub>O</sub>		1,27033(14350)	1,54648(16978)	1,73993(19885)	0,81119(21936)
Skalierungsfkt.		0,13563(60)×10 <sup>-4</sup>	0,12726(72)×10 <sup>-4</sup>	0,10092(65)×10 <sup>-4</sup>	0,53708(400)×10 <sup>-5</sup>
Nullpunkt		0,0671(9)	0,0526(12)	0,0726(10)	0,0694(9)
FWHM	u	0,05107(229)	0,01491(175)	0,02286(147)	0,01647(125)
	v	-0,02269(209)	0,00404(175)	-0,00924(135)	-0,00513(116)
	w	0,01526(47)	0,01044(43)	0,00869(31)	0,00734(28)
η <sub>0</sub> / n <sub>a</sub>		0,2882(141)	0,1649(157)	0,2920(186)	0,2166(186)
x / n <sub>b</sub>		0,0039(3)	0,0078(3)	0,0034(4)	0,0051(4)
Asym.-Par. 1		0,06162(588)	0,07232(866)	0,13470(781)	0,20231(577)
Asym.-Par. 2		-0,02509(138)	-0,00413(153)	0,01586(135)	0,01233(125)
Textur		nicht verfeinert	nicht verfeinert	nicht verfeinert	nicht verfeinert
Meßbereich [°2θ]		10 – 140	10 – 140	10 – 140	10 – 140
Reflexzahl		262	262	262	280
R <sub>Bragg</sub>		5,366	5,021	7,074	5,383
R <sub>WP</sub>		13,7	15,3	7,02	7,92
R <sub>exp.</sub>		8,70	8,97	5,78	6,48
GoF		1,57	1,70	1,21	1,22
Bemerkungen		—	—	—	—



Tabelle A-7 Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen von Langasiten mit vollständigem Chromeinbau

Probe / Messg.		SCAG_L	SCGG_L	X39_Ld
Formel		$\text{Sr}_3\text{CrAlGe}_4\text{O}_{14}$	$\text{Sr}_3\text{CrGaGe}_4\text{O}_{14}$	$\text{Sr}_3\text{CrFeGe}_4\text{O}_{14}$
a (Guinier; Si)		8,222694(394)	8,247408(237)	8,265811(206)
a (Rietveld)		8,226851(78)	8,250338(38)	8,268072(51)
c (Guinier, Si)		5,070333(357)	5,093853(206)	5,100344(218)
c (Rietveld)		5,071880(56)	5,094288(27)	5,101685(37)
$\text{M}^{\text{VIII}}$ (3e)	Occ.	Sr	Sr	Sr
	x	0,42170(13)	0,42152(11)	0,42145(14)
	$\text{B}_{\text{M}^{\text{VIII}}}$	0,43904(1933)	0,54353(1555)	0,62734(2166)
$\text{M}^{\text{VI}}$ (1a)	Occ.	Cr	Cr	Cr
	$\text{B}_{\text{M}^{\text{VI}}}$	0,30978(5902)	0,19310(4324)	0,49895(6156)
T(1) (2d)	Occ.	$\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}$	$\text{Ge}_2$	$\text{Fe}_{0,175}\text{Ge}_{1,825}$
	z	0,51395(97)	0,51427(58)	0,51749(76)
	$\text{B}_{\text{T}(1)}$	0,48395(4034)	0,46988(2643)	0,48990(3838)
T(2) (3f)	Occ.	$\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{2,5}$	$\text{GaGe}_2$	$\text{Fe}_{0,825}\text{Ge}_{2,175}$
	x	0,75920(20)	0,76173(14)	0,76177(20)
	$\text{B}_{\text{T}(2)}$	0,48331(3108)	0,55208(2172)	0,65659(3254)
O(1) (2d)	z	0,17562(217)	0,17301(164)	0,17299(206)
O(2) (6g)	x	0,46082(95)	0,46090(73)	0,46086(100)
	y	0,30428(77)	0,30614(64)	0,30658(83)
	z	0,33012(108)	0,33059(76)	0,32354(101)
O(3) (6g)	x	0,22026(74)	0,21921(60)	0,21737(81)
	y	0,09570(65)	0,09124(55)	0,09392(63)
	z	0,75580(149)	0,75527(96)	0,75619(142)
$\text{B}_\text{O}$		0,86529(9805)	0,94509(7661)	0,84517(10098)
Skalierungsfkt.		$0,40936(112)\times 10^{-4}$	$0,39014(85)\times 10^{-4}$	$0,37933(113)\times 10^{-4}$
Nullpunkt		0,0929(10)	0,0745(5)	0,1002(7)
FWHM	u	0,03498(137)	0,01184(36)	0,00988(43)
	v	-0,01879(156)	-0,01034(49)	-0,01276(70)
	w	0,02315(40)	0,01337(15)	0,01793(23)
$\eta_0 / n_a$		0,1260(102)	0,1990(77)	0,3612(114)
$x / n_b$		0,0034(2)	0,0032(2)	0,0008(3)
Asym.-Par. 1		0,07551(690)	0,07053(466)	0,15804(418)
Asym.-Par. 2		0,05932(121)	0,05331(84)	0,06744(83)
Textur (March - Dollase)		nicht verfeinert	nicht verfeinert	nicht verfeinert
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]		10 – 140	10 – 140	10 – 140
Reflexzahl		261	261	264
$R_{\text{Bragg}}$		4,177	3,111	5,314
$R_{\text{WP}}$		6,07	5,31	3,23
$R_{\text{exp.}}$		3,99	4,03	2,61
GoF		1,52	1,32	1,24
Bemerkungen		—	—	—

Tabelle A-8a Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen von Langasiten mit unvollständigem Rhodium- bzw. Chromeinbau

Probe / Messg.		X14L	X16L	X32L	X73Lb
Formel		„PrSr <sub>2</sub> RhAl <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> ”	„PrSr <sub>2</sub> RhGa <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> ”	„PrSr <sub>2</sub> CrGa <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>14</sub> ”	Sr <sub>2,84</sub> CrGe <sub>4,82</sub> O <sub>14</sub>
a (Guinier; Si)		—	8,219668(285)	—	8,280373(419)
a (Rietveld)		8,162228(230)	8,220240(138)	8,227247(94)	8,280703(44)
c (Guinier; Si)		—	5,105448(181)	—	5,049406(157)
c (Rietveld)		5,043114(163)	5,103408(98)	5,076786(66)	5,049922(32)
M <sup>VIII</sup> (3e)	Occ.	Pr <sub>1,40</sub> Sr <sub>1,60</sub>	Pr <sub>0,89569</sub> (1405) Sr <sub>2,10431</sub> (1405)	Pr <sub>0,90</sub> Sr <sub>2,10</sub>	Sr <sub>2,83517</sub> (1677)
	x	0,42053(31)	0,42117(28)	0,42036(22)	0,41738(20)
	B <sub>MVIII</sub>	0,74115(7140)	0,67596(7166)	0,72209(4426)	0,85353(3588)
M <sup>VI</sup> (1a)	Occ.	Rh <sub>0,65</sub> Al <sub>0,35</sub>	Rh <sub>0,42844</sub> (733) Ga <sub>0,57156</sub> (733)	Cr <sub>0,60</sub> Ga <sub>0,40</sub>	Cr
	B <sub>MVI</sub>	0,61766(14224)	0,41943(13562)	0,36999(10689)	0,49355(7213)
T(1) (2d)	Occ.	Al <sub>0,70</sub> Ge <sub>1,30</sub>	Ge <sub>2</sub>	Ge <sub>2</sub>	Ge <sub>1,94</sub>
	z	0,51883(315)	0,51941(151)	0,51883(136)	0,50913(116)
	B <sub>T(1)</sub>	0,74792(16044)	0,64999(10344)	0,63316(7724)	0,54699(4406)
T(2) (3f)	Occ.	Al <sub>0,80</sub> Ge <sub>2,20</sub>	Ga <sub>2</sub> Ge	Ga <sub>2</sub> Ge	Ge <sub>2,88</sub>
	x	0,76110(69)	0,76358(41)	0,76335(36)	0,75434(21)
	B <sub>T(2)</sub>	0,71716(12118)	0,64407(9171)	0,55400(6405)	0,57236(3651)
O(1) (2d)	z	0,20226(766)	0,17899(501)	0,17454(397)	0,15899(299)
O(2) (6g)	x	0,44665(356)	0,45746(239)	0,45924(192)	0,46076(124)
	y	0,29443(250)	0,30261(188)	0,30680(152)	0,30262(112)
	z	0,32391(342)	0,32464(255)	0,32077(213)	0,33627(136)
O(3) (6g)	x	0,21927(247)	0,21879(184)	0,22104(159)	0,22410(109)
	y	0,08658(178)	0,08634(136)	0,08645(115)	0,10221(95)
	z	0,75195(493)	0,75593(425)	0,75619(289)	0,76047(199)
B <sub>O</sub>		1,45527(31827)	1,32326(24169)	1,00975(19263)	1,67620(14058)
Skalierungsfkt.		0,14145(130)×10 <sup>-4</sup>	0,11476(169)×10 <sup>-4</sup>	0,10880(69)×10 <sup>-4</sup>	0,13437(98)×10 <sup>-4</sup>
Nullpunkt		-0,0055(30)	0,0199(16)	0,0219(11)	0,0682(5)
FWHM	u	0,03007(657)	0,03783(280)	0,02310(129)	0,01164(35)
	v	0,00894(565)	-0,01509(256)	-0,00970(129)	-0,01568(52)
	w	0,01061(118)	0,01188(60)	0,00835(32)	0,01149(19)
η <sub>0</sub> / n <sub>a</sub>		0,2789(342)	0,4690(270)	0,5249(230)	0,4079(60)
x / n <sub>b</sub>		0,0068(8)	0,0010(6)	-0,0015(6)	nicht verfeinert
Asym.-Par. 1		0,09830(1757)	0,18340(871)	0,15836(853)	0,24587(337)
Asym.-Par. 2		0,05504(191)	0,01902(141)	0,05717()	0,04004(108)
Textur (March – Doll.)		nicht verfeinert	nicht verfeinert	nicht verfeinert	nicht verfeinert
Meßbereich [°2θ]		20 – 140	20 – 140	20 – 140	10 – 140
Reflexzahl		247	258	258	261
R <sub>Bragg</sub>		8,603	6,500	4,583	3,983
R <sub>WP</sub>		9,26	8,61	6,25	8,29
R <sub>exp.</sub>		4,72	5,49	4,93	6,91
GoF		1,96	1,57	1,27	1,20

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle A-8a				
Probe / Messg.	X14L	X16L	X32L	X73Lb
Bemerkungen	Untergrund berechnet: 331,63(118) -36,714(5219) -43,756(10861) 139,88(3781) 498,41(2195) -613,64(5987)	Untergrund berechnet: 236,07(78) -0,16177(353692) -37,088(7350) 167,52(2532) 345,58(1487) -541,12(4009)	Untergrund berechnet: 319,58(70) -2,9632(32114) -56,855(6730) 179,62(2285) 344,16(1357) -548,83(3606)	—

Tabelle A-8b Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase SrGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> bei Langasiten mit unvollständigem Chromeinbau

Probe / Messg.		X73Lb			
Formel		SrGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub>			
Raumgruppe		P 321 (150)	Sr	x	0,3280 (fix)
a (Rietveld)		11,349902(482)	(3e)	B <sub>Sr</sub>	1,76746(49697)
c (Rietveld)		4,756893(337)	Ge(2) (2d)	z	0,1076 (fix)
Skalierungsfaktor		0,23302(800) × 10 <sup>-6</sup>	Ge(3) (3f)	x	0,8209 (fix)
FWHM	u	0,06492(1602)	Ge(4)	x	0,4908 (fix)
	v	-0,06435(1353)	(6g)	y	0,3410 (fix)
	w	0,02293(276)		z	0,3990 (fix)
η <sub>0</sub> / n <sub>a</sub>		0,2708(804)	B <sub>Ge</sub>		1,43134(27941)
Asym.-Par. 1		0,27575(2622)	O(1) (3f)	x	0,5112 (fix)
Asym.-Par. 2		0,05462(1153)	O(2)	x	0,6022 (fix)
Reflexzahl		434	(6g)	y	0,4222 (fix)
R <sub>Bragg</sub>		13,07		z	0,1245 (fix)
Bemerkungen	Nebenphase; Ge(1) nicht explizit aufgeführt, da spezielle Lage (1a; 0, 0, 0); die Angaben für Nullpunkt, Meßbereich [°2θ], R <sub>WP</sub> , R <sub>exp.</sub> und GoF sind bei der Langasitphase der zugehörigen Messung aufgeführt	O(3)	x	0,1546 (fix)	
		(6g)	y	0,0616 (fix)	
			z	0,7636 (fix)	
		O(4)	x	0,3255 (fix)	
		(6g)	y	0,2145 (fix)	
			z	0,2949 (fix)	
		O(5)	x	0,5102 (fix)	
		(6g)	y	0,2496 (fix)	
			z	0,6722 (fix)	
		B <sub>O</sub>		0,99377(100000)	

Tabelle A-8c Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase Rh el. bei Langasiten mit unvollständigem Rhodiumeinbau

Probe / Messg.	X14L	X16L
Formel	Rh el.	Rh el.
Raumgruppe	F 4/m $\bar{3}$ 2/m (225)	F 4/m $\bar{3}$ 2/m (225)
a (Rietveld)	3,806257(146)	3,805707(108)
B <sub>Rh</sub>	-0,16146(14335)	-0,68969(13053)
Fortsetzung auf der nächsten Seite		

Fortsetzung von Tabelle A-8c			
Skalierungsfaktor		$0,38154 \times 10^{-8}$	$0,22927 \times 10^{-8}$
FWHM	u	0,01216(737)	0,01498(467)
	v	-0,00317(1311)	-0,010852(778)
	w	0,00954(438)	0,00992(265)
$\eta_0 / n_a$		0,3860(1046)	0,5154(900)
$x / n_b$		nicht verfeinert	nicht verfeinert
Asym.-Par. 1		-0,14554(5521)	0,24715(4533)
Asym.-Par. 2		0,05499(1977)	0,03968(1824)
Reflexzahl		8	8
$R_{\text{Bragg}}$		9,884	9,014
Bemerkungen		Nebenphase; die Angaben für Nullpkt., Meßber. [ $^{\circ}2\theta$ ], $R_{\text{WP}}$ , $R_{\text{exp}}$ . und GoF sind bei den Langasitphasen der zugehörigen Messung aufgeführt	

Tabelle A-8d Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase  $\text{PrCr}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{O}_3$  bei Langasiten mit unvollständigem Chromeinbau

Probe / Messg.		X32L			
Formel		$\text{Pr}(\text{Cr}_{0,5}\text{Ga}_{0,5})\text{O}_3$			
Raumgruppe		$P 2_1/n 2_1/m 2_1/a (62)$	Pr (4c)	x	-0,02792(123)
a (Rietveld)		5,463056(693)		z	-0,01025(236)
b (Rietveld)		7,711283(653)		$B_{\text{Pr}}$	0,08318(13698)
c (Rietveld)		5,455006(490)	CrGa (4b)	$B_{\text{iso}}$	0,53572(20095)
Skalierungsfaktor		$0,64794(1200) \times 10^{-6}$	O(1) (4c)	x	0,49694(1322)
FWHM	u	0,05808(1300)		z	0,08756(2398)
	v	-0,02289(1179)	O(2) (8d)	x	0,19941(1450)
	w	0,01147(249)		y	0,02019(987)
$\eta_0 / n_a$	0,4678(408)	z		0,80193(1940)	
Asym.-Par. 1		0,12628(2124)	$B_{\text{O}}$		-1,38624(70773)
Asym.-Par. 2		0,03585(713)	Bemerkungen	Nebenphase; die Angaben für Nullpkt., Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ], $R_{\text{WP}}$ , $R_{\text{exp}}$ . und GoF sind bei der Langasitphase der zugehörigen Messg. aufgeführt	
Reflexzahl		233			
$R_{\text{Bragg}}$		8,239			

Tabelle A-9b Struktur- und Profilparameter des mitverfeinerten Al-Probensträgers beim Langasit  $\text{Sr}_3\text{InAlGe}_4\text{O}_{14}$

Probe / Messg.		srinalge			
Formel		Al el.			
Raumgruppe		$F 4/m \bar{3} 2/m (225)$	$B_{\text{Al}}$	1,78153(27340)	
a (Rietveld)		4,054333(261)	Asym.-Par. 1	0,19501(4600)	
Skalierungsfaktor		$0,33278(2000) \times 10^{-7}$	Asym.-Par. 2	-0,05382(1602)	
FWHM	u	0,03568(5123)	Reflexzahl	6	
	v	-0,01359(5956)	$R_{\text{Bragg}}$	4,569	
	w	0,01454(1533)	Bemerkungen	Nebenphase; die Angaben für Nullpkt., Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ], $R_{\text{WP}}$ , $R_{\text{exp}}$ . und GoF sind bei der Langasitphase der zugehörigen Messg. aufgeführt	
$\eta_0 / n_a$	0,3376(741)				
Textur (Rietveld-Toraya)	-1,50302(5886)				

Tabelle A-9a Struktur- und Profilparameter von Strukturverfeinerungen der Langasite  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_3\text{InAlGe}_4\text{O}_{14}$ ,  $\text{Sr}_3\text{MgGe}_5\text{O}_{14}$ ,  $\text{Pr}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$  und  $\text{Nd}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$ 

Probe / Messg.	SAGL	srinalge	SMG2L	PTG L	NTG L	
Formel	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$	$\text{Sr}_3\text{InAlGe}_4\text{O}_{14}$	$\text{Sr}_3\text{MgGe}_5\text{O}_{14}$	$\text{Pr}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$	$\text{Nd}_3\text{TiGa}_5\text{O}_{14}$	
a (Guinier, Si)	8,230169(328)	8,287295(236)	8,2295(2)	8,1432(2)	8,1116(1)	
a (Rietveld)	8,232924(49)	8,288576(145)	8,229457(46)	8,141176(54)	8,111614(59)	
c (Guinier, Si)	4,985432(317)	5,159797(240)	5,1550(2)	5,0892(2)	5,0848(1)	
c (Rietveld)	4,987921(34)	5,161027(105)	5,154535(35)	5,088281(41)	5,084301(43)	
$M^{\text{VIII}}$ (3e)	Occ.	Sr	Sr	Sr	Pr	Nd
	x	0,42226(13)	0,42537(29)	0,41715(15)	0,42238(13)	0,42223(15)
	$B_{M^{\text{VIII}}}$	0,60611(2141)	0,66267(6887)	0,54217(2003)	0,63919(2237)	0,07098(2660)
$M^{\text{VI}}$ (1a)	Occ.	$\text{Al}_{0,4}\text{Ge}_{0,6}$	$\text{In}_{0,7}\text{Al}_{0,3}$	Mg	$\text{Ti}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}$	Ti
	$B_{M^{\text{VI}}}$	0,51916(5039)	0,73664(10585)	0,24986(10867)	0,57278(9889)	-0,88845(10444)
T(1) (2d)	Occ.	$\text{Al}_{0,4}\text{Ge}_{1,6}$	$\text{Al}_{0,35}\text{Ge}_{1,65}$	Ge	Ga	Ga
	z	0,51572(69)	0,51615(153)	0,51274(79)	0,52921(111)	0,53194(107)
	$B_{T(1)}$	0,31832(3496)	0,44907(9911)	0,39175(3380)	0,74593(7477)	-0,21356(7705)
T(2) (3f)	Occ.	$\text{Al}_{1,2}\text{Ge}_{1,8}$	$\text{Al}_{0,35}\text{Ge}_{2,65}$	Ge	Ga	Ga
	x	0,76185(22)	0,75947(40)	0,75844(17)	0,76189(31)	0,76343(35)
	$B_{T(2)}$	0,55593(3442)	0,37684(8103)	0,46019(2574)	0,82424(5064)	0,22956(5713)
O(1) (2d)	z	0,17001(206)	0,17158(464)	0,17512(206)	0,17034(336)	0,17098(317)
O(2) (6g)	x	0,45949(88)	0,46677(141)	0,46522(106)	0,45782(204)	0,46069(199)
	y	0,30207(78)	0,31568(140)	0,31240(93)	0,31598(134)	0,32274(134)
	z	0,33432(110)	0,33078(264)	0,33521(107)	0,30215(163)	0,29738(161)
O(3) (6g)	x	0,21170(79)	0,23749(111)	0,22691(99)	0,21945(143)	0,22206(140)
	y	0,09105(70)	0,09725(145)	0,09744(90)	0,07306(113)	0,07421(117)
	z	0,76616(172)	0,74739(313)	0,74737(103)	0,76137(168)	0,76320(168)
$B_{\text{O}}$	0,83446(8523)	1,73733(24974)	0,71715(9178)	1,01204(15797)	-0,64043(14728)	
Skalierungsfkt.	$0,15162(58) \times 10^{-4}$	$0,51480(470) \times 10^{-5}$	$0,12764(48) \times 10^{-4}$	$0,79870(400) \times 10^{-5}$	$0,80090(440) \times 10^{-5}$	
Nullpunkt	0,0857(7)	0,0338(11)	0,0300(7)	-0,0278(6)	-0,0169(7)	
FWHM	u	0,01451(52)	0,03138(441)	0,00903(40)	0,01546(56)	0,01706(59)
	v	-0,00727(65)	-0,00829(355)	-0,00581(57)	-0,01407(71)	-0,01862(73)
	w	0,00847(19)	0,01074(70)	0,00879(19)	0,01154(23)	0,01256(24)
$\eta_0 / n_a$	0,4405(116)	-0,0352(237)	0,4839(111)	0,4005(153)	0,3835(175)	
$x / n_b$	0,0015(2)	0,0122(6)	0,0017(2)	0,0002(3)	0,0009(4)	
Asym.-Par. 1	0,12424(644)	0,17141(636)	0,11764(593)	0,18574(467)	0,20395(445)	
Asym.-Par. 2	0,04273(97)	-0,01221(168)	0,02858(100)	0,00547(114)	0,00922(120)	
Textur (March-D.)	0,98223(188)	nicht verfeinert	0,99126(202)	0,99697(216)	0,98046(222)	
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	20 – 140	10 – 100	10 – 140	10 – 140	10 – 140	
Schrittweite [ $^{\circ}2\theta$ ]	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
Reflexzahl	251	153	262	248	252	
$R_{\text{Bragg}}$	2,551	5,095	2,801	4,361	6,755	
$R_{\text{WP}}$	11,3	17,6	12,3	6,25	4,32	
$R_{\text{exp.}}$	9,64	14,0	9,64	5,60	3,82	
GoF	1,17	1,26	1,28	1,12	1,13	

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle A-9a					
Bemerkungen	Untergr. berechnet: 28,267(215) 14,950(1061) -20,223(2275) 77,679(7878) 206,01(483) 276,63(1284)	Al-Träger, als Nebenph. mitverf.; Untergr. berechnet: 13,191(248) 6,4614(16579) 18,425(5231) 84,456(31957) 62,749(67433) 8,1674(414431)	Untergrund von Hand	Untergr. von Hand; Probe enthält sehr geringfüg. Mengen an Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und mindestens einer weiteren Neben- phase (TiO <sub>2</sub> ), die nicht mitverfeinert werden konnten.	Untergrund von Hand

Tabelle A-10a Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerung von Cd<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> und des nur unvollständig chromsubstituierten Granats Y<sub>3</sub>(Cr<sub>0,75</sub>Ga<sub>0,25</sub>)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

Probe / Messg.	IV7hgL (Hauptphase)		IX6L (Hauptphase)
Formel	Cd <sub>3</sub> Rh <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> O <sub>12</sub>		Y <sub>3</sub> (Cr <sub>0,75</sub> Ga <sub>0,25</sub> ) <sub>2</sub> Ga <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
Raumgruppe	I 4 <sub>1</sub> /a $\bar{3}$ 2/d		
a (Guinier/D500, Si)	12,276153(304)		12,271751(369)
a (Rietveld)	12,275089(70)		12,270929(55)
M <sup>VIII</sup> (24c) (1/8, 0, 1/4)	Occ.	Cd	Y
	B <sub>MVIII</sub>	0,45998(2341)	0,20651(2915)
M <sup>VI</sup> (16a) (0, 0, 0)	Occ.	Rh	Cr <sub>12,00000(4441)</sub> Ga <sub>4,00000(4441)</sub>
	B <sub>MVI</sub>	0,24253(2207)	0,28149(4480)
T (24d) (3/8, 0, 1/4)	Occ.	Ge	Ga
	B <sub>T</sub>	0,20146(3435)	0,33066(3909)
O (96h)	x	-0,03301(36)	-0,02810(30)
	y	0,05473(42)	0,05481(30)
	x	0,15510(46)	0,15045(36)
	B <sub>O</sub>	0,83432(13852)	0,50606(11088)
Skalierungsfaktor	0,48933×10 <sup>-9</sup>		0,71048×10 <sup>-9</sup>
Nullpunkt	0,0151(7)		0,0066(7)
FWHM	u	0,02495(72)	0,00634(29)
	v	-0,01940(104)	-0,00525(49)
	w	0,01739(35)	0,00875(18)
η <sub>0</sub> / n <sub>a</sub>	0,2967(125)		0,3100(143)
x / n <sub>b</sub>	0,0018(2)		0,0029(3)
Asym.-Par. 1	0,18310(508)		0,16047(713)
Asym.-Par. 2	-0,02826(142)		0,04127(131)
Meßbereich [°2θ]	15 – 140		15 – 140
Reflexzahl	152		152
R <sub>Bragg</sub>	3,580		2,780
R <sub>WP</sub>	12,2		7,03
R <sub>exp.</sub>	9,56		6,73
GoF	1,28		1,04
Bemerkungen	Nebenphasen CdRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> und Rh el. mitverfeinert. Wenige, sehr schwache nicht identifizierbare Fremdreﬂexe. Untergrund von Hand;		Nebenphase YCr <sub>0,85</sub> Ga <sub>0,15</sub> O <sub>3</sub> mitverfeinert. Untergrund berechnet: 162,25(37); -10,704(1753); -25,082(3614); 120,50(1149); 164,66(693); -337,54(1696)

Tabelle A-10b Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase CdRh<sub>2</sub>O<sub>4</sub> des Granats Cd<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

Probe / Messg.		IV7hgL (Nebenphase)		
ZnRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>		CdRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Spinell, RG. F 4 <sub>1</sub> /d $\bar{3}$ 2/m, Nr. 227)		
a (Rietveld)	8,756350(335)	FWHM	u	0,05219(1177)
Cd <sup>IV</sup> B <sub>Cd</sub>	0,69861(20472)		v	-0,03089(1373)
Rh <sup>VI</sup> B <sub>Rh</sub>	0,59528(15799)		w	0,02400(370)
O	x <sub>O</sub> (u-0,125)	η <sub>0</sub> / n <sub>a</sub>		0,2096(683)
	B <sub>O</sub>	-0,49009(87322)	Asym.-Par. 1	
Reflexzahl	45	Asym.-Par. 2		0,00466(127)
R <sub>Bragg</sub>	10,56	Skalierungsfkt.		0,35450×10 <sup>-10</sup>
Bemerkungen	Die Angaben für Nullpunkt, Meßbereich [°2θ], R <sub>WP</sub> , R <sub>exp.</sub> und GoF sind bei der Granatphase der zugehörigen Messung aufgeführt. Untergrund von Hand			

Tabelle A-10c Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase Rh el. des Granats Cd<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

Probe / Messg.		IV7hgL		
Formel		Rh el.		
Raumgruppe		F 4/m $\bar{3}$ 2/m (225)	B <sub>Rh</sub>	0,91546(56713)
a (Rietveld)	3,807217(281)	η <sub>0</sub> / n <sub>a</sub>		-0,3502(5644)
FWHM	u	0,00247(526)	Reflexzahl	8
	v	nicht verfeinert	R <sub>Bragg</sub>	7,809
	w	0,01602(352)	Skalierungsfaktor	0,22638×10 <sup>-9</sup>
Bemerkungen	Nebenphase; die Angaben für Nullpkt., Meßbereich [°2θ], RWP, Rexp. und GoF sind bei der Granatphase der zugehörigen Messg. aufgeführt			

Tabelle A-10d Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase YCr<sub>0,85</sub>Ga<sub>0,15</sub>O<sub>3</sub> des Granats Y<sub>3</sub>(Cr<sub>0,75</sub>Ga<sub>0,25</sub>)<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

Probe / Messg.		IX6L		
Formel		Y(Cr <sub>0,85</sub> Ga <sub>0,15</sub> )O <sub>3</sub>		
Raumgruppe		P 2 <sub>1</sub> /n 2 <sub>1</sub> /m 2 <sub>1</sub> /a (62)	Y	x
a (Rietveld)	5,518839(434)	(4c)	z	0,98052(232)
b (Rietveld)	7,537072(569)		B <sub>Y</sub>	0,00227(24817)
c (Rietveld)	5,248951(378)	CrGa	Occ.	Cr <sub>3,4</sub> Ga <sub>0,6</sub>
Skalierungsfaktor	0,60964(2000)×10 <sup>-6</sup>		(4b)	B <sub>iso</sub>
FWHM	u	0,04226(1792)	O(1)	x
	v	-0,00913(1650)	(4c)	z
	w	0,00863(352)	O(2)	x
η <sub>0</sub> / n <sub>a</sub>	0,3430(603)	(8d)		y
Asym.-Par. 1	0,15455(3055)			z
Asym.-Par. 2	0,04697(1003)	B <sub>O</sub>		0,49940(91160)
Reflexzahl	227	Bemerkungen	Nebenphase; die Angaben für Nullpkt., Meßber. [°2θ], R <sub>WP</sub> , R <sub>exp.</sub> und GoF sind bei der Granatphase der zugehörigen Messg. aufgeführt	
R <sub>Bragg</sub>	17,31			

Tabelle A-11a Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerung von Ba<sub>3</sub>Rh<sub>0,8</sub>Ti<sub>2,2</sub>O<sub>9</sub>

Probe / Messg.		XIV17LSi (Hauptphase)		
Formel		Ba <sub>3</sub> Rh <sub>0,825</sub> Ti <sub>2,175</sub> O <sub>9</sub>		
Raumgruppe		P 6 <sub>3</sub> /m 2/m 2/c (Nr. 194)	Ba(1) (2b)	spezielle Lage (fix)
a (D500, Si)		5,714888(22)	Ba(2) (4f)	z
a (Rietveld)		5,715063(87)	B <sub>Ba</sub>	
c (D500, Si)		14,041890(87)	M(1) <sup>VI</sup>	Occ.
c (Rietveld)		14,043221(331)	(2a)	B <sub>M(1)VI</sub>
Skalierungsfaktor		0,72324(300) × 10 <sup>-6</sup>	M(2) <sup>VI</sup>	z
Nullpunkt		0,0064(13)	(4f)	Occ.
FWHM	u	0,09903(535)	B <sub>M(2)VI</sub>	
	v	-0,05563(491)	O(1)	x
	w	0,03098(117)	(6h)	y (=2x)
η <sub>0</sub> / n <sub>a</sub>		0,6668(213)	O(2)	x
x / n <sub>b</sub>		-0,0012(5)	(12k)	y (=2x)
Asym.-Par. 1		0,12725(602)	z	
Asym.-Par. 2		0,03366(134)	B <sub>O</sub>	
R <sub>Bragg</sub>		6,803	Meßbereich [°2θ]	
R <sub>WP</sub>		4,84	Reflexzahl	
R <sub>exp.</sub>		2,44	Bemerkungen	
GoF		1,98	Untergrund von Hand; Nebenphasen Si und Rh mitverfeinert	

Tabelle A-11b Struktur- und Profilparameter untergeordneter, aber mitverfeinerter Nebenphasen (Rh, Si) von hexagonalem Ba<sub>3</sub>Rh<sub>0,8</sub>Ti<sub>2,2</sub>O<sub>9</sub>

Probe / Messg.		XIV17LSi (Nebenphasen)	
Formel		Si el.	Rh el.
Raumgruppe		F 4 <sub>1</sub> /d $\bar{3}$ 2/m (227)	F 4/m $\bar{3}$ 2/m (225)
a (Rietveld)		5,431005(61)	3,811567(364)
Pos.		8a (fix)	4a (fix)
B <sub>iso</sub>		0,60345(3509)	0,3 (fix)
Skalierungsfaktor		0,20326(200) × 10 <sup>-6</sup>	0,27254 × 10 <sup>-8</sup>
FWHM	u	0,01465(141)	0,04578(991)
	v	-0,00686(190)	nicht verfeinert
	w	0,01415(61)	nicht verfeinert
η <sub>0</sub> / n <sub>a</sub>		0,5557(269)	nicht verfeinert
x / n <sub>b</sub>		-0,0018(6)	nicht verfeinert
Asym.-Par. 1		0,17568(710)	nicht verfeinert
Asym.-Par. 2		0,03589(171)	nicht verfeinert
Reflexzahl		14	8
R <sub>Bragg</sub>		2,736	5,419
Bemerkungen		Nebenphasen; die Angaben für Nullpunkt, Meßbereich [°2θ], R <sub>WP</sub> , R <sub>exp.</sub> und GoF sind bei der Hauptphase der zugehörigen Messung aufgeführt	



Tabelle A-12a Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerung von  $\text{PbCr}_{5,8}\text{Ga}_{6,2}\text{O}_{19}$ 

Probe	XVII 1			
Formel	$\text{PbCr}_{5,8}\text{Ga}_{6,2}\text{O}_{19}$			
Raumgruppe	$P 6_3/m 2/m 2/c$ (Nr. 194)	$M^{XII}$	Occ.	$\text{Pb}_2$
a (Rietveld)	5,799239(51)	(2d)	$B_{M^{XII}}$	1,59695(4505)
c (Rietveld)	22,747223(226)	$M(1)^{VI}$	Occ.	$\text{Cr}_{1,4}\text{Ga}_{0,6}$
Skalierungsfaktor	$0,15711(100) \times 10^{-6}$	(2a)	$B_{M(1)^{VI}}$	0,51491(13036)
Nullpunkt	-0,0056(6)	$M(2)^{VI}$	Occ.	$\text{Cr}_{2,2}\text{Ga}_{1,8}$
FWHM	u	(4f)	z	0,19140(14)
	v		$B_{M(2)^{VI}}$	0,52016(7795)
	w		0,01354(44)	
$\eta_0 / n_a$	0,5492(187)	$M(3)^{VI}$	Occ.	$\text{Cr}_8\text{Ga}_4$
$x / n_b$	-0,0020(4)	(12k)	x	0,16725(61)
Asym.-Par. 1	0,04808(576)		z	-0,10770(8)
Asym.-Par. 2	0,01393(144)		$B_{M(3)^{VI}}$	0,52553(4678)
Textur	0,79972(194)	$M(4)^V$	Occ.	$\text{Ga}_2$ (nur halb besetzt)
Meßbereich [ $^\circ 2\theta$ ]	10 – 140	(4e)	z	0,25823(44)
Reflexzahl	287		$B_{M(4)^V}$	0,00049(19490)
$R_{\text{Bragg}}$	5,430	T	Occ.	$\text{Ga}_4$
$R_{\text{WP}}$	7,67	(4f)	z	0,02769(13)
$R_{\text{exp.}}$	5,14		$B_T$	0,16266(6227)
GoF	1,49	O(1) (4e)	z	0,15099(53)
Bemerkungen	Untergrund von Hand; Nebenphasen $\text{Cr}_2\text{O}_3$ und $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$ mitverfeinert;	O(2) (4f)	z	-0,05387(48)
		O(3) (6h)	x	0,17646(303)
		O(4) (12k)	x	0,16076(221)
			z	0,05232(26)
		O(5) (12k)	x	0,50174(182)
			z	0,14871(32)
		$B_O$		0,18865(9906)

Tabelle A-12b Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  von  $\text{PbCr}_{5,8}\text{Ga}_{6,2}\text{O}_{19}$ 

Probe	XVII 1 (Nebenphase)			
Formel	$\text{Cr}_2\text{O}_3$			
Raumgruppe	$R \bar{3} c$ (Nr. 167, hex. Aufst.)	Skalierungsfaktor	$0,19691(200) \times 10^{-6}$	
a (Rietveld)	4,959642(62)	FWHM	u	0,01760(160)
c (Rietveld)	13,589166(252)		v	-0,00774(216)
Cr (12c)	z		0,34764(14)	w
	$B_{\text{Cr}}$	0,14916(3646)	$\eta_0 / n_a$	0,4890(188)
O (18e)	x	0,30899(105)	Reflexzahl	67
	$B_O$	0,57135(12445)	$R_{\text{Bragg}}$	4,793
Bemerkungen	Nebenphase; die Angaben für Nullpunkt, Meßbereich [ $^\circ 2\theta$ ], $R_{\text{WP}}$ , $R_{\text{exp.}}$ und GoF sind bei der Hauptphase der zugehörigen Messung aufgeführt			

Tabelle A-12c Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase  $\text{Pb}_2\text{CrO}_5$  von  $\text{PbCr}_{5,8}\text{Ga}_{6,2}\text{O}_{19}$ 

Probe		XVIII1 (Nebenphase)			
Formel		$\text{Pb}_2\text{CrO}_5$			
Raumgruppe		C 12/m 1 (Nr. 12)	Pb(1) (4i)	x	0,14350 (nicht verfeinert)
a (Rietveld)		14,0012494(2027)		z	0,10750 (nicht verfeinert)
b (Rietveld)		5,682154(743)		$B_{\text{Pb}(1)}$	0,80000 (nicht verfeinert)
c (Rietveld)		7,144090(639)	Pb(2) (4i)	x	0,52350 (nicht verfeinert)
$\beta$ (Rietveld)		115,179794(12952)		z	0,26600 (nicht verfeinert)
Skalierungsfaktor		$0,26684(300)\times 10^{-6}$		$B_{\text{Pb}(2)}$	0,80000 (nicht verfeinert)
FWHM	u	0,37197(8626)	Cr (4i)	x	0,17150 (nicht verfeinert)
	v	-0,00005(5116)		z	0,65300 (nicht verfeinert)
	w	0,01574(772)		$B_{\text{Cr}}$	0,40000 (nicht verfeinert)
$\eta_0 / n_a$		0,9435(330)	O(1) (4i)	x	0,07180 (nicht verfeinert)
Reflexzahl		540		z	0,42070 (nicht verfeinert)
$R_{\text{Bragg}}$		11,10	O(2) (4i)	x	0,28380 (nicht verfeinert)
Bemerkungen		Nebenphase; die Angaben für Nullpunkt, Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ], $R_{\text{WP}}$ , $R_{\text{exp}}$ und GoF sind bei der Hauptphase der zugehörigen Messung aufgeführt		z	0,62970 (nicht verfeinert)
			O(3) (8j)	x	0,16520 (nicht verfeinert)
				y	0,23740 (nicht verfeinert)
				z	0,78090 (nicht verfeinert)
			O(4) (4g)	fix	
		$B_{\text{O}}$	1,00000 (nicht verfeinert)		

Tabelle A-13b Struktur- und Profilparameter der untergeordneten, aber mitverfeinerten Nebenphase  $\text{SrTm}_2\text{O}_4$  von  $\text{Sr}_3\text{TmRhO}_6$ 

Probe		XVIII11 (Nebenphase)			
Formel		$\text{SrTm}_2\text{O}_4$			
Raumgruppe		P n m a (Nr. 62)	Sr (4c)	x	0,75400 (nicht verfeinert)
a (Guinier; Si)		10,008210(699)		z	0,34880 (nicht verfeinert)
a (Rietveld)		10,015454(935)		$B_{\text{Sr}}$	3,78324(68245)
b (Guinier; Si)		3,377978(257)	Tm(1) (4c)	x	0,42160 (nicht verfeinert)
b (Rietveld)		3,374169(290)		z	0,89080 (nicht verfeinert)
c (Guinier; Si)		11,815180(738)		$B_{\text{Tm}(1)}$	1,68029(31132)
c (Rietveld)		11,805972(1155)	Tm(1) (4c)	x	0,42530 (nicht verfeinert)
Skalierungsfaktor		$0,39566(1100)\times 10^{-6}$		z	0,38790 (nicht verfeinert)
FWHM		0,10264(2852)		$B_{\text{Tm}(2)}$	-0,29657(46175)
FWHM	u	0,10264(2852)	O(1) (4c)	x	0,20800 (nicht verfeinert)
	v	-0,04597(2362)		z	0,82300 (nicht verfeinert)
	w	0,01794(458)		O(2) (4c)	x
$\eta_0 / n_a$		0,5000 (nicht verfeinert)	z		0,51700 (nicht verfeinert)
Reflexzahl		445	O(3) (4c)	x	0,51900 (nicht verfeinert)
$R_{\text{Bragg}}$		17,73		z	0,21900 (nicht verfeinert)
Bemerkungen		Nebenphase; die Angaben für Nullpunkt, Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ], $R_{\text{WP}}$ , $R_{\text{exp}}$ und GoF sind bei der Hauptphase der zugehörigen Messung aufgeführt	O(4) (4c)	x	0,41900 (nicht verfeinert)
				z	0,57500 (nicht verfeinert)
			$B_{\text{O}}$	0,56042(1,00000)	

Tabelle A-13a Struktur- und Profilparameter der Strukturverfeinerungen von Verbindungen des Formel-Typs  $\text{Sr}_3\text{LnRhO}_6$  mit  $\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Tm und Lu}$ 

Probe / Messg.	XVIII2_2	XVIII1_2	XVIII11	XVIII3	
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 167, hexagonale Aufstellung)				
Formel	$\text{Sr}_3\text{NdRhO}_6$	$\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$	$\text{Sr}_3\text{TmRhO}_6$	$\text{Sr}_3\text{LuRhO}_6$	
a (Guinier, Si)	—	9,777561(160)	—	—	
a (Rietveld)	9,767322(185)	9,775818(166)	9,744865(349)	9,732965(323)	
c (Guinier, Si)	—	11,411010(311)	—	—	
c (Rietveld)	11,595750(261)	11,406098(213)	11,296499(449)	11,227720(397)	
$\text{M}^{\text{VIII}}$ (18e)	Occ.	Sr	Sr	Sr	
	x	0,36999(25)	0,36934(14)	0,36905(25)	0,36881(29)
	$B_{\text{M}^{\text{VIII}}}$	0,51783(6568)	0,80586(3381)	0,88831(4861)	0,50271(4893)
$\text{M}^{\text{VI}}(1)$ (6a)	Occ.	$\text{Nd}_{4,237(31)}\text{Sr}_{1,763(31)}$	Gd	Tm	Lu
	$B_{\text{M}^{\text{VI}}(1)}$	0,38540(10772)	0,80533(5150)	0,77796(7086)	0,71722(7124)
$\text{M}^{\text{VI}}(2)$ (6b)	Occ.	Rh	Rh	Rh	Rh
	$B_{\text{M}^{\text{VI}}(2)}$	0,47441(10282)	0,46295(5388)	0,82425(8348)	0,00116(7863)
O (36f)	x	0,18914(141)	0,18121(66)	0,17693(103)	0,17339(144)
	y	0,02344(177)	0,02278(88)	0,02132(135)	0,01747(180)
	z	0,10110(116)	0,11112(62)	0,11149(95)	0,11094(150)
	$B_{\text{O}}$	3,55405(35833)	2,02483(17119)	0,16968(23679)	2,10687(35245)
Skalierungsfkt.	$0,21194 \times 10^{-7}$	$0,23729 \times 10^{-7}$	$0,27101 \times 10^{-7}$	$0,20894 \times 10^{-7}$	
Nullpunkt	0,0186(15)	0,0230(11)	-0,0270(28)	-0,0471(11)	
FWHM	u	0,02659(263)	0,11854(425)	0,11234(1075)	0,14273(901)
	v	-0,01495(252)	-0,04939(329)	0,03939(915)	-0,00223(691)
	w	0,01085(65)	0,01908(67)	0,00932(176)	0,00622(124)
$\eta_0 / n_a$	0,6931(370)	0,6372(239)	0,7339(143)	0,6956(146)	
$x / n_b$	0,0011(8)	-0,0051(5)	nicht verfeinert	nicht verfeinert	
Asym.-Par. 1	0,13976(919)	0,13067(524)	0,03222(1076)	nicht verfeinert	
Asym.-Par. 2	0,00881(202)	0,00984(115)	-0,01055(189)	nicht verfeinert	
Textur	nicht verfeinert	nicht verfeinert	nicht verfeinert	nicht verfeinert	
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	15 – 140	15 – 140	15 – 140	15 – 140	
Reflexzahl	218	214	211	210	
$R_{\text{Bragg}}$	18,71	6,603	10,41	14,39	
$R_{\text{WP}}$	9,29	4,06	19,5	25,4	
$R_{\text{exp.}}$	4,18	3,60	6,97	7,89	
GoF	2,23	1,13	2,80	3,22	
Bemerkungen	Nicht identifizierbare Fremdphasen in erheblicher Menge	—	Nebenphase $\text{SrTm}_2\text{O}_4$ mitverfeinert; mind. eine weitere, nicht identifizierbare Fremdphase	Nicht identifizierbare Fremdphasen in erheblicher Menge	

Tabelle A-14 Struktur- und Profilparameter der Strukturbestimmung von  $\text{Cu}_{0,958}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$ 

Probe / Messg.	GXII8Lb	Cu (4a)	Occ.	0,958(5)
Formel	$\text{Cu}_{0,958}\text{Bi}_{0,016}\text{Rh}_2\text{O}_4$		x	0,4699(27)
Raumgruppe	$P 2_1 2_1 2_1$ (Nr. 19)		y	0,5008(3)
a (Guinier, Si)	3,076(1)		z	0,8265(2)
a (Rietveld)	3,07622(4)		$B_{\text{iso}}$	0,77(7) (gekoppelt mit Bi)
b (Guinier, Si)	9,0949(2)	Bi (4a)	Occ.	0,016 (fix)
b (Rietveld)	9.0924(1)		x	0,2438(76)
c (Guinier, Si)	10,5733(3)		y	-0,0087(29)
c (Rietveld)	10,5771(1)		z	0,6719(23)
Skalierungsfaktor	$0,974853 \times 10^{-4}$		$B_{\text{iso}}$	0,77(7) (gekoppelt mit Cu)
Nullpunkt	0,01586	Rh(1) (4a)	Occ.	1,0 (fix)
Untergrund	-80,7205		x	0,0001(24)
	98,0206		y	0,8533(1)
	-21.4463		z	0,4065(1)
	10.6345	$B_{\text{iso}}$	0,99(3)	
One_on_x	6419,72176	Rh(2) (4a)	Occ.	1,0 (fix)
Kristallitgröße	5297,79191		x	0,9987(23)
Strain	0,21306		y	0,7903(1)
MS	0,01664		z	0,8803(1)
Meßbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]	10 - 140		$B_{\text{iso}}$	1,01(3)
Reflexzahl	364	O(1) (4a)	Occ.	1,0 (fix)
$R_{\text{Bragg}}$	2,55		x	-0,0588(82)
$R_{\text{WP}}$	11,815		y	0,1681(10)
$R_{\text{exp.}}$	8,609		z	0,7839(8)
GoF	1,372		$B_{\text{iso}}$	1,1(3)
Bemerkungen	Strukturbestimmung anhand von Pulverdaten mit dem Programm TOPAS V2.0 (BRUKER AXS, 2000)	O(2) (4a)	Occ.	1,0 (fix)
			x	0,5217(196)
			y	0,6630(10)
			z	0,9366(9)
			$B_{\text{iso}}$	0,9(2)
		O(3) (4a)	Occ.	1,0 (fix)
			x	0,5078(181)
			y	0,9259(10)
			z	0,8382(8)
			$B_{\text{iso}}$	0,5(2)
		O(4) (4a)	Occ.	1,0 (fix)
			x	-0,0163(182)
			y	0,1410(10)
			z	0,0353(8)
			$B_{\text{iso}}$	0,8(2)

Tabelle A-15 Struktur- und Profilparameter der Strukturbestimmung von Bi<sub>6</sub>Rh<sub>12</sub>O<sub>29</sub>

Probe / Messg.		XII20 3LG			
Formel		Bi <sub>6</sub> Rh <sub>12</sub> O <sub>29</sub>			
Raumgruppe		I 12/m1 (Nr.19)			
a (Guinier, Si)	20,8979(10)	Meßbereich [°2θ]	18 - 140		
a (Rietveld)	20,89960(12)	Reflexzahl	2286		
b (Guinier, Si)	12,2450(6)	R <sub>Bragg</sub>	2,312		
b (Rietveld)	12,24448(7)	R <sub>WP</sub>	8,217		
c (Guinier, Si)	9,5223(4)	R <sub>exp.</sub>	4,426		
c (Rietveld)	9,52357(5)	GoF	1,857		
β (Guinier, Si)	109,569(4)	Bemerkungen	Strukturbestimmung anhand von Pulverdaten mit dem Programm TOPAS V2.0 (BRUKER AXS, 2000)		
β (Rietveld)	109,58234(40)				
Skalierungsfaktor	0,39172(666) × 10 <sup>-5</sup>				
Nullpunkt	-0,00184				
Sample displacement	-0,11948(40)				
Untergrund	-919,138245				
	809,824734				
	-127,180403				
One on x	125828,69053				
Bi(1) (8j)	x				0,58694(8)
	y	0,83323(17)	y	0,83764(18)	
	z	0,73387(17)	z	0,09212(18)	
	B <sub>iso</sub>	2,4425(788)	B <sub>iso</sub>	2,5643(817)	
Bi(3) (4i)	x	0,89404(13)	Bi(4) (4i)	x	0,57285(14)
	y	0		y	0
	z	0,70928(28)		z	0,40014(29)
	B <sub>iso</sub>	2,5210(871)		B <sub>iso</sub>	2,3576(882)
Rh(1) (8j)	x	0,26642(15)	Rh(2) (4i)	x	0,36487(50)
	y	0,12582(26)		y	0
	z	0,54129(32)		z	0,87657(99)
Rh(3) (4h)	x	0	Rh(4) (8j)	x	0,36730(16)
	y	0,12125(75)		y	0,74894(28)
	z	0,5		z	0,87223(33)
Rh(5) (8j)	x	0,23715(16)	Rh(6) (4h)	x	0,5
	y	0,87509(27)		y	0,87390(38)
	z	0,96612(33)		z	0
Rh(7) (4i)	x	0,13395(25)	Rh(8) (4f)	x	0,25
	y	0		y	0,25
	z	0,63985(53)		z	0,25
Rh(9) (4i)	x	0,25392(48)	O(1) (4i)	x	0,18955(155)
	y	0		y	0
	z	0,25644(103)		z	0,03374(361)
O(2) (4i)	x	0,42432(355)	O(3) (4i)	x	0,03220(166)
	y	0		y	0
	z	0,31482(731)		z	0,66858(355)

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung von Tabelle A-15					
O(4) (4i)	x	0,27931(340)	O(5) (4i)	x	0,21692(173)
	y	0		y	0
	z	0,91819(744)		z	0,58943(408)
O(6) (8j)	x	0,03698(119)	O(7) (8j)	x	0,22554(124)
	y	0,24514(182)		y	0,73229(165)
	z	0,63141(259)		z	0,58969(279)
O(8) (8j)	x	0,69539(103)	O(9) (8j)	x	0,05396(104)
	y	0,87638(187)		y	0,13227(191)
	z	0,79511(223)		z	0,15008(218)
O(10) (8j)	x	0,41444(114)	O(11) (8j)	x	0,29105(106)
	y	0,87497(189)		y	0,62788(190)
	z	0,02276(228)		z	0,17200(224)
O(12) (8j)	x	0,15812(109)	O(13) (8j)	x	0,33972(101)
	y	0,87810(172)		y	0,86858(177)
	z	0,77583(229)		z	0,73521(222)
O(14) (8j)	x	0,90658(109)	O(15) (8j)	x	0,69115(111)
	y	0,87481(180)		y	0,74659(179)
	z	0,50911(241)		z	0,51562(251)
O(16) (8j)	x	0,06054(98)	O(17) (4i)	x	0,53828(175)
	y	0,67677(223)		y	0
	z	0,94763(215)		z	0,14297(383)
O(18) (4i)	x	0,30159(341)	Occ. (Bi; Rh, O)		1 (fix)
	y	0	B <sub>Rh</sub>		1,7740(720)
	z	0,46457(720)	B <sub>O</sub>		1,8155(1233)

## B Röntgenpulverdatensätze für die ICDD-Datenbank

Auf den folgenden Seiten sind alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstellten Röntgenpulverdatensätze zusammengestellt. Diese wurden zur Veröffentlichung in der ICDD-Datenbank (ICDD-PDF) eingereicht. Die Datensätze sind chronologisch in der Reihenfolge ihres Erscheinens in der Datenbank, d.h. nach ihren laufenden Nummern, geordnet und soweit diese nicht vorliegen in der Reihenfolge ihrer Einreichung. Es wurden Datensätze für folgende Verbindungen erstellt:

Tabelle B-1	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (ICDD-PDF 43-0007)
Tabelle B-2	$\beta\text{-Rh}_2\text{O}_3$ (ICDD-PDF 43-0009)
Tabelle B-3	$\text{PrSr}_2\text{Fe}_3\text{Ge}_3\text{O}_{14}$ (ICDD-PDF 43-0214)
Tabelle B-4	$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (ICDD-PDF 43-0215)
Tabelle B-5	$\text{Cd}_3\text{Rh}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (ICDD-PDF 43-0465)
Tabelle B-6	$\text{Sr}_3\text{RhAlGe}_4\text{O}_{14}$ (ICDD-PDF 43-0466)
Tabelle B-7	$\text{Sr}_3\text{RhGaGe}_4\text{O}_{14}$ (ICDD-PDF 43-0467)
Tabelle B-8	$\text{Sr}_3\text{RhFeGe}_4\text{O}_{14}$ (ICDD-PDF 44-0186)
Tabelle B-9	$\text{Sr}_3\text{CrFeGe}_4\text{O}_{14}$ (ICDD-PDF 44-0315)
Tabelle B-10	$\text{Ba}_3\text{RhGaGe}_4\text{O}_{14}$ (ICDD-PDF 45-0659)
Tabelle B-11	$\text{Sr}_3\text{TiGa}_2\text{Ge}_3\text{O}_{14}$ (ICDD-PDF 48-0063)
Tabelle B-12	$\text{Ba}_3\text{RhTi}_2\text{O}_9$ (eingereicht)
Tabelle B-13	$\text{Cu}_{0,996}\text{Bi}_{0,011}\text{Rh}_{1,992}\text{O}_4$ (eingereicht)
Tabelle B-14	$\text{SrTm}_2\text{O}_4$ (eingereicht)
Tabelle B-15	$\text{Sr}_3\text{GdRhO}_6$ (eingereicht)

Tabelle B-1 Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (ICDD-PDF 43-0007)

## 43-7



Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub>				d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Strontium Iron Germanium Oxide				7.16	2	100	1.5761	7	113
				5.112	1	001	1.5688	7	312
				4.160	3	101	1.5643	25	321
				4.134	4	110	1.5633	18	410
				3.581	3	200	1.5393	10	203
<b>Rad.</b> CuKα <sub>1</sub> λ 1.540598 <b>Filter</b> Mono. <b>d-sp</b> Guinier				<b>3.215</b>	90	111	1.4947	8	411
<b>Cut off</b> <b>Int.</b> Diffractometer <b>I/I<sub>cor.</sub></b> 3.31				<b>2.933</b>	100	201	1.4670	4	402
<b>Ref.</b> Renkenberger, C., Eysel, W., Mineral.-Petrogr. Institut der Universität Heidelberg, Germany, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1991)				<b>2.707</b>	35	210	1.4425	6	213
<b>Sys.</b> Hexagonal <b>S.G.</b> P321 (150)				2.556	20	002	1.4328	2	500
<b>a</b> 8.2707(4) <b>b</b> <b>c</b> 5.1141(4) <b>A</b> <b>C</b> 0.6183				2.407	5	102	1.3873	1	303
<b>α</b> <b>β</b> <b>γ</b> <b>Z</b> 1 <b>mp</b>				2.391	30	211	1.3790	6	501.330
<b>Ref.</b> Ibid.				2.387	25	300	1.3537	1	420
<b>D<sub>x</sub></b> 4.872 <b>D<sub>m</sub></b> <b>SS/FOM</b> F <sub>30</sub> =73(.013.32)				2.175	2	112	1.3336	4	412
				2.163	4	301	1.3304	2	331
				2.080	6	202	1.3087	4	421
<b>Color</b> Ochre				2.067	8	220	1.2938	6	313
Pattern taken at 20 C. Synthesized by sintering a stoichiometric mixture of SrCO <sub>3</sub> (purum p.a., Fluka), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (reinst. Fluka), GeO <sub>2</sub> (puriss., Ventron) in a corundum crucible for 7 weeks at 1000 C with several intermediate grindings. Isostructural with Sr <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub> . Silicon used as internal standard. PSC: hP23. Structure reference: Kaminskii, A. et al., <i>Phys. Status Solidi A</i> , <b>86</b> 345 (1984).				1.985	16	310	1.2864	2	510
				1.9163	3	221	1.2786	3	004
				1.8582	35	212	1.2498	5	502
				1.8505	20	311	1.2476	5	511
				1.7899	2	400	1.2139	5	332
				1.7448	16	302	1.1966	2	422
				1.7038	1	003	1.1834	6	323
				1.6435	1	320	1.1562	5	214
				1.6081	6	222	1.1523	3	413
See following card									

Tabelle B-1 (Forts.)

## 43-7a



Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub>				d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Strontium Iron Germanium Oxide				1.1492	2	512			
				1.1471	4	431,520			
				1.1270	3	304			
				1.1190	3	521			
				1.0969	2	503			
				1.0925	1	610			
<b>Rad.</b> λ <b>Filter</b> <b>d-sp</b>									
<b>Cut off</b> <b>Int.</b> <b>I/I<sub>cor.</sub></b>									
<b>Ref.</b>									
<b>Sys.</b> <b>S.G.</b>									
<b>a</b> <b>b</b> <b>c</b> <b>A</b> <b>C</b>									
<b>α</b> <b>β</b> <b>γ</b> <b>Z</b> <b>mp</b>									
<b>Ref.</b>									
<b>D<sub>x</sub></b> <b>D<sub>m</sub></b> <b>SS/FOM</b>									
See preceding card									



Tabelle B-2  $\beta$ -Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD-PDF 43-0009)

## 43-9



$\beta$ -Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Rhodium Oxide	3.671	10	004	1.4780	<1	135
	3.621	8	111	1.4293	<1	315
	2.716	30	020	1.4000	<1	029
	2.673	2	021	1.3361	<1	219
	<b>2.619</b>	100	114	1.3258	1	137
<b>Rad.</b> CuK $\alpha_1$ $\lambda$ 1.540598 <b>Filter</b> Mono. <b>d-sp</b> Guinier	<b>2.573</b>	50	200	1.3098	4	043,228
<b>Cut off</b> <b>Int.</b> Diffractometer <b>I/I<sub>cor.</sub></b> 4.03	2.378	1	023	1.2869	4	400
<b>Ref.</b> Renkenberger, C., Eysel, W., Mineral.-Petrogr. Institut der Universitaet Heidelberg, Germany, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1991)	2.299	1	211	1.2412	1	331
<b>Sys.</b> Orthorhombic <b>S.G.</b>	2.284	<1	122	1.2284	<1	332
<b>a</b> 5.1472(4) <b>b</b> 5.4379(4) <b>c</b> 14.691(1) <b>A</b> <b>C</b>	2.218	1	212	1.2244	1	0012
<b><math>\alpha</math></b> <b><math>\beta</math></b> <b><math>\gamma</math></b> <b>Z</b> 8 <b>mp</b>	2.210	2	106	1.2221	2	318
<b>Ref.</b> Ibid.	2.186	<1	024	1.2144	<1	404
<b>D<sub>x</sub></b> 8.200 <b>D<sub>m</sub></b> <b>SS/FOM</b> F <sub>30</sub> =15(.014,136)	2.108	3	204	1.1885	<1	046
<b>Color</b> Dark gray	1.869	35	220	1.1863	1	242
<b>Pattern</b> taken at 20 C. Sample obtained by annealing Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (anhydrous, 81.1% Rh, Heraeus) at 1000 C for 1 week in a corun- dum crucible, subsequently quenched. Pattern contains five uniden- tified weak reflections at d=3.7318, 1.9926, 1.3124, 1.2203 and 1.2014. High temperature form. C.D. Cell: a=5.438, b=14.691, c=5.147, a/b=0.3702, c/b=0.3504. Silicon used as internal standard. To replace 16-311. Structure reference: Biesterbos, J., Hornstra, J., J. <i>Less-Common Met.</i> , <b>30</b> 121 (1973).	1.8545	2	221	1.1800	2	334
	1.8357	9	008	1.1673	1	1211,243
	1.7468	4	223	1.1632	7	1112,420
	1.6978	6	131	1.1474	<1	335
	1.6659	4	224,132	1.1317	<1	423
	1.6486	8	118	1.1165	<1	0212
	1.6258	<1	311	1.1056	2	2012
	1.5773	<1	225			
	1.5497	7	134			
	1.5219	4	028			
	<b>1.4942</b>	40	208,314			

Tabelle B-3 PrSr<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>14</sub> (ICDD-PDF 43-0214)

## 43-214



Sr <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> PrGe <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Strontium Iron Praseodymium Germanium Oxide	4.164	3	101	1.5658	7	312
	4.116	4	110	1.5583	18	321
	3.567	4	200	1.5560	10	410
	<b>3.210</b>	70	111	1.5413	10	203
<b>Rad.</b> CuK $\alpha_1$ $\lambda$ 1.540598 <b>Filter</b> Mono. <b>d-sp</b> Guinier	<b>2.927</b>	100	201	1.4889	10	411
<b>Cut off</b> <b>Int.</b> Diffractometer <b>I/I<sub>cor.</sub></b> 2.48	2.6950	25	210	1.4634	4	402
<b>Ref.</b> Renkenberger, C., Eysel, W., Mineral.-Petrogr. Institut der Universitaet Heidelberg, Germany, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1991)	2.5639	12	002	1.4434	7	213
<b>Sys.</b> Hexagonal <b>S.G.</b> P321 (150)	2.4130	5	102	1.4260	3	500
<b>a</b> 8.2332(3) <b>b</b> <b>c</b> 5.1275(2) <b>A</b> <b>C</b> 0.6228	2.3854	20	211	1.3879	2	303
<b><math>\alpha</math></b> <b><math>\beta</math></b> <b><math>\gamma</math></b> <b>Z</b> 1 <b>mp</b>	2.3767	10	300	1.3785	2	322
<b>Ref.</b> Ibid.	2.1768	2	112	1.3739	3	501
<b>D<sub>x</sub></b> 5.105 <b>D<sub>m</sub></b> <b>SS/FOM</b> F <sub>30</sub> =143(.006,33)	2.1567	2	301	1.3720	4	330
<b>Color</b> Brown	2.0820	8	202	1.3478	2	420
<b>Peak height</b> intensities. Pattern taken at 20 C. Synthesized by sinter- ing a stoichiometric mixture of Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (99.9%, Ventron), SrCO <sub>3</sub> (purum p.a., Fluka), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (reinst. Fluka) and GeO <sub>2</sub> (puriss., Ven- tron) in a corundum crucible for 3 weeks at 1000 C and for 2 weeks at 1200 C with several intermediate grindings. Isostructural with Sr <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub> . Silicon used as internal standard. PSC: hP23. Struc- ture reference: Kaminskii, A. et al., <i>Phys. Status Solidi A</i> , <b>86</b> 345 (1984).	2.0582	6	220	1.3302	3	412
	1.9772	18	310	1.3254	2	331
	1.9102	3	221	1.3035	4	421
	<b>1.8579</b>	30	212	1.2933	5	313
	1.8453	16	311	1.2817	3	004
	1.7831	3	400	1.2808	3	510
	1.7430	10	302	1.2614	2	104
	1.7084	2	003	1.2459	6	502
	1.6625	2	103	1.2425	4	511
	1.6353	3	320	1.2336	1	403
	1.6051	4	222	1.2099	4	332
	1.5786	8	113	1.2061	3	204
See following card						

Tabelle B-3 (Forts.)

## 43-214a



<b>Sr<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>PrGe<sub>3</sub>O<sub>14</sub></b>				<b>d Å</b>	<b>Int</b>	<b>hkl</b>	<b>d Å</b>	<b>Int</b>	<b>hkl</b>
Strontium Iron Praseodymium Germanium Oxide				1.1928	3	422			
				1.1819	3	323			
				1.1575	5	601,214			
				1.1506	2	413			
				1.1456	<1	512			
				1.1417	4	520			
				1.1286	1	304			
				1.1145	2	521			
				1.0952	2	503			
				1.0878	1	224			
<b>Rad.</b>	<b>λ</b>	<b>Filter</b>	<b>d-sp</b>						
<b>Cut off</b>	<b>Int.</b>		<b>I/I<sub>cor.</sub></b>						
<b>Ref.</b>									
<b>Sys.</b>		<b>S.G.</b>							
<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>A</b>	<b>C</b>					
<b>α</b>	<b>β</b>	<b>γ</b>	<b>Z</b>	<b>mp</b>					
<b>Ref.</b>									
<b>D<sub>x</sub></b>	<b>D<sub>m</sub></b>	<b>SS/FOM</b>							
See preceding card									

Tabelle B-4 Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (ICDD-PDF 43-0215)

## 43-215



<b>Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub></b>				<b>d Å</b>	<b>Int</b>	<b>hkl</b>	<b>d Å</b>	<b>Int</b>	<b>hkl</b>
Strontium Aluminum Germanium Oxide				4.115	5	110	1.5490	14	312
				4.080	<1	101	1.5415	8	113
				3.562	3	200	1.5064	10	203
				<b>3.174</b>	90	111	1.4850	8	411
				<b>2.897</b>	100	201	1.4498	3	402
				<b>2.692</b>	30	210	1.4257	2	500
				2.492	14	002	1.4148	5	213
				2.374	18	300	1.3718	4	330
				2.370	25	211	1.3708	6	501
				2.352	6	102	1.3676	3	322
				2.145	4	301	1.3617	<1	303
				2.132	1	112	1.3470	1	420
				2.0572	7	220	1.3226	1	331
				2.0425	7	202	1.3198	3	412
				1.9764	18	310	1.3004	3	421
				1.9018	2	221	1.2803	1	510
				1.8376	18	311	1.2722	5	313
				1.8297	30	212	1.2459	2	004
				1.7819	2	400	1.2399	3	511
				1.7201	14	302	1.2375	5	502
				1.6786	1	401	1.2017	2	332
				1.6358	1	320	1.1850	2	422
				1.6182	<1	103	1.1765	<1	204
				1.5870	5	222	1.1653	5	323
				1.5551	20	410	1.1553	1	601
See following card									

Tabelle B-4 (Forts.)

## 43-215a



<b>Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub></b>				<b>d Å</b>	<b>Int</b>	<b>hkl</b>	<b>d Å</b>	<b>Int</b>	<b>hkl</b>
Strontium Aluminum Germanium Oxide				1.1409	3	520,431			
				1.1386	2	512			
				1.1354	2	413			
				1.1311	3	214			
				1.1126	2	521			
				1.1040	1	304			
<b>Rad.</b>	<b>λ</b>	<b>Filter</b>	<b>d-sp</b>						
<b>Cut off</b>	<b>Int.</b>		<b>I/I<sub>cor.</sub></b>						
<b>Ref.</b>									
<b>Sys.</b>	<b>S.G.</b>								
<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>A</b>	<b>C</b>					
<b>α</b>	<b>β</b>	<b>γ</b>	<b>Z</b>	<b>mp</b>					
<b>Ref.</b>									
<b>D<sub>x</sub></b>	<b>D<sub>m</sub></b>	<b>SS/FOM</b>							
See preceding card									

Tabelle B-5 Cd<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (ICDD-PDF 43-0465)

## 43-465



<b>Cd<sub>3</sub>Rh<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>				<b>d Å</b>	<b>Int</b>	<b>hkl</b>	<b>d Å</b>	<b>Int</b>	<b>hkl</b>
Cadmium Rhodium Germanium Oxide				5.012	4	211	1.1704	<1	1031
				4.342	1	220	1.1397	10	864
				3.283	3	321	1.1301	8	1033
				<b>3.070</b>	45	400	1.1206	<1	<u>1042</u>
				<b>2.746</b>	100	420			
<b>Rad.</b> CuKα <sub>1</sub>	<b>λ</b> 1.540598	<b>Filter</b> Mono.	<b>d-sp</b> Guinier						
<b>Cut off</b>	<b>Int.</b> Diffractometer		<b>I/I<sub>cor.</sub></b> 6.56						
<b>Ref.</b> Eysel, W., Renkenberger, C., Mineral.-Petrogr. Institut der Universitaet Heidelberg, Germany, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1992)				2.617	<1	332			
				<b>2.5063</b>	70	422			
				2.4080	2	431			
				2.2413	5	521			
				1.9916	7	532			
				1.9410	1	620			
				1.8103	<1	631			
				1.7719	8	444			
				1.7026	25	640			
				1.6705	1	552			
				1.6406	45	642			
				1.5590	<1	651			
				1.5347	12	800			
				1.3726	10	840			
				1.3396	14	842			
				1.3238	<1	655			
				1.3087	7	664			
				1.2942	<1	851			
				1.2659	<1	763			
				1.2398	<1	941			
<b>D<sub>x</sub></b> 6.841 <b>D<sub>m</sub></b> <b>SS/FOM</b> F <sub>29</sub> =96(.007,44)									
<b>Color</b> Ochre									
Pattern taken at 20 C. Synthesized by sintering a stoichiometric mixture of CdO (99.9%, Alfa), Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ventron), GeO <sub>2</sub> (puriss., Ventron) with a 13% excess of CdO in a corundum crucible for 20 hours at 1050 C with several intermediate grindings. Small amounts of CdRh <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (41-242) and an unknown phase are present. Silicon used as internal standard. PSC: cI160.									

Tabelle B-6 Sr<sub>3</sub>RhAlGe<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (ICDD-PDF 43-0466)

## 43-466



Sr <sub>3</sub> AlRhGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Strontium Aluminum Rhodium Germanium Oxide		7.11	6	100	1.5637	3	312
		4.165	2	101	1.5535	18	321
		4.101	6	110	1.5507	12	410
		3.551	7	200	1.5433	10	203
		3.202	70	111	1.4842	4	411
<b>Rad.</b> CuKα <sub>1</sub> λ 1.540598 <b>Filter</b> Ge Mono. <b>d-sp</b> Diff.		<b>2.921</b>	100	201	1.4616	4	402
<b>Cut off</b> Int. Diffractometer <b>I/I<sub>cor.</sub></b> 2.92		<b>2.684</b>	30	210	1.4444	5	213
<b>Ref.</b> Eysel, W., Renkenberger, C., Mineral.-Petrogr. Institut der Universitaet Heidelberg, Germany, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1992)		2.569	16	002	1.4210	3	500
<b>Sys.</b> Hexagonal <b>S.G.</b> P321 (150)		2.416	3	102	1.3877	<1	303
<b>a</b> 8.2030(3) <b>b</b> <b>c</b> 5.1399(3) <b>A</b> <b>C</b> 0.6266		2.379	30	211	1.3765	<1	322
<b>α</b> <b>β</b> <b>γ</b> <b>Z</b> 1 <b>mp</b>		2.368	18	300	1.3690	4	501
<b>Ref.</b> Ibid.		2.1776	<1	112	1.3673	4	330
<b>D<sub>x</sub></b> 5.029 <b>D<sub>m</sub></b> <b>SS/FOM</b> F <sub>30</sub> =95(.010,33)		2.1504	3	301	1.3430	<1	420
<b>Color</b> Greenish yellow		2.0831	7	202	1.3275	4	412
<b>Pattern</b> taken at 20 C. Synthesized by sintering a stoichiometric mixture of SrCO <sub>3</sub> (pulum p.a., Fluka), Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ventron), Al(OH) <sub>3</sub> (re-inst., Merck) and GeO <sub>2</sub> (puriss., Ventron) in a corundum crucible for 12 days at 1000 C, for 9 days at 1050 C and for 7 days at 1080 C with several intermediate grindings. Small amounts of an unknown phase are present. Structure determination of isostructural Sr <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub> by Kaminskii, A. et al., <i>Phys. Stat. Sol.</i> , <b>86</b> 345 (1984). Silicon used as internal standard. PSC: hP23.		2.0511	8	220	1.3151	<1	223
		1.9708	14	310	1.2989	3	421
		1.9046	4	221	1.2930	3	313
		1.8569	20	212	1.2848	1	004
		1.8399	14	311	1.2756	1	510
		1.7770	3	400	1.2641	<1	104
		1.7415	14	302	1.2432	3	502
		1.6657	<1	103	1.2381	4	511
		1.6300	2	320	1.2071	2	332
		1.6028	4	222	1.1895	1	422
		1.5806	4	113	1.1811	4	323
See following card							

Tabelle B-6 (Forts.)

## 43-466a



Sr <sub>3</sub> AlRhGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Strontium Aluminum Rhodium Germanium Oxide		1.1677	<1	430			
		1.1591	2	214			
		1.1492	1	413			
		1.1377	3	520			
<b>Rad.</b> λ <b>Filter</b> <b>d-sp</b>		1.1296	1	304			
<b>Cut off</b> Int. <b>I/I<sub>cor.</sub></b>		1.1105	3	521			
<b>Ref.</b>		1.0939	1	503			
<b>Sys.</b> <b>S.G.</b>							
<b>a</b> <b>b</b> <b>c</b> <b>A</b> <b>C</b>							
<b>α</b> <b>β</b> <b>γ</b> <b>Z</b> <b>mp</b>							
<b>Ref.</b>							
<b>D<sub>x</sub></b> <b>D<sub>m</sub></b> <b>SS/FOM</b>							
See preceding card							

Tabelle B-7 Sr<sub>3</sub>RhGaGe<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (ICDD-PDF 43-0467)

## 43-467



Sr <sub>3</sub> GaRhGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Strontium Gallium Rhodium Germanium Oxide	7.131	5	100	1.5579	18	321
	4.181	2	101	1.5545	9	410
	4.113	8	110	1.5495	7	203
<b>Rad.</b> CuKα <sub>1</sub> λ 1.540598 <b>Filter</b> Ge Mono. <b>d-sp</b> Diff. <b>Cut off</b> <b>Int.</b> Diffractometer <b>I/I<sub>cor.</sub></b> 3.6	3.562	4	200	1.4884	5	411
	<b>3.216</b>	70	111	1.4655	4	402
<b>Ref.</b> Eysel, W., Renkenberger, C., Mineral.-Petrogr. Institut der Universität Heidelberg, Germany, <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1992)	<b>2.931</b>	100	201	1.4498	4	213
	2.693	25	210	1.4246	2	500
<b>Sys.</b> Hexagonal <b>S.G.</b> P321 (150) <b>a</b> 8.2243(3) <b>b</b> <b>c</b> 5.1618(3) <b>A</b> <b>C</b> 0.6276 <b>α</b> <b>β</b> <b>γ</b> <b>Z</b> 1 <b>mp</b>	2.582	12	002	1.3936	<1	303
	<b>2.3869</b>	2	102	1.3804	<1	322
<b>Ref.</b> Ibid.	2.3744	15	300	1.3729	3	501
	2.1866	<1	112	1.3458	1	420
<b>D<sub>x</sub></b> 5.216 <b>D<sub>m</sub></b> <b>SS/FOM</b> F <sub>30</sub> =111(.008,34)	2.1573	3	301	1.3312	4	412
	2.0896	5	202	1.3023	3	421
<b>Color</b> Greenish yellow Pattern taken at 20 C. Synthesized by sintering a stoichiometric mixture of SrCO <sub>3</sub> (purum p.a., Fluka), Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ventron), Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.99%, Heraeus), GeO <sub>2</sub> (puriss., Ventron) in a corundum crucible for 12 days at 1000 C, for 9 days at 1050 C and for 7 days at 1080 C with several intermediate grindings. Small amounts of an unknown phase are present. Structure determination of isostructural Sr <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub> by Kaminskii, A. et al., <i>Phys. Stat. Sol.</i> , <b>86</b> 345 (1984). Silicon used as internal standard. PSC: hP23.	2.0563	6	220	1.2973	3	313
	1.9757	10	310	1.2905	1	004
	1.9108	3	221	1.2794	<1	510
	1.8628	20	212	1.2468	6	502
	1.8450	11	311	1.2415	3	511
	1.7809	3	400	1.2104	2	332
	1.7468	12	302	1.1931	1	422
	1.6343	3	320	1.1848	4	323
	1.6081	4	222	1.1637	2	214
	1.5873	3	113	1.1536	<1	413
	1.5685	3	312	1.1463	<1	512
	See following card					

Tabelle B-7 (Forts.)

## 43-467a



Sr <sub>3</sub> GaRhGe <sub>4</sub> O <sub>14</sub>	d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Strontium Gallium Rhodium Germanium Oxide	1.1408	2	520			
	1.1339	1	304			
	1.1137	2	521			
<b>Rad.</b> λ <b>Filter</b> <b>d-sp</b> <b>Cut off</b> <b>Int.</b> <b>I/I<sub>cor.</sub></b>	1.0971	<1	503			
	1.0930	<1	224			
<b>Sys.</b> <b>S.G.</b> <b>a</b> <b>b</b> <b>c</b> <b>A</b> <b>C</b> <b>α</b> <b>β</b> <b>γ</b> <b>Z</b> <b>mp</b>						
	<b>Ref.</b>					
<b>D<sub>x</sub></b> <b>D<sub>m</sub></b> <b>SS/FOM</b>						
See preceding card						

Tabelle B-8 Sr<sub>3</sub>RhFeGe<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (ICDD-PDF 44-0186)

d	2.94	3.22	2.39	I	7.14	Formula	X	d A	I/I0	h k l
				I		Sr <sub>3</sub> Fe Rh Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub>				
I/I				I		Name				
Il	100	70	30	I	5	Strontium Iron Rhodium Germanium Oxide				
								1.2905	2	0 0 4C
Rad.	Lambda	Filter	X	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l	
		Mon.								
CuKa1	1.5405981	Type:		Hexagonal	P321	150				
		Ni								
							7.140	5	1 0 0C	1.1959
							5.165	1L	0 0 1C	1.1865
Intensities	d values			a 8.2470(2)	b	c 5.1628(2)	4.184	2	1 0 1C	1.1644
							4.124	7	1 1 0C	1.1552
Diffractom.	X	Diff.	X	A	B	C	3.572	5	2 0 0C	1.1486
Densitom.		Guinier								
Visual		Debye		A	C	0.62602	3.222	70	1 1 1C	1.1452
Calc.		Calc.					2.937	100	2 0 1C	1.1437
							2.700	25	2 1 0C	1.1347
							2.5824	18	0 0 2C	1.1164
d value std.	Lattice			4.07	5.111		2.4278	3	1 0 2C	1.0991
	Parameters									
	of standard									
Internal	X	Si	Z	D exp.	Dia.		2.3930	30	2 1 1C	1.0940
External		a=5.43088 A	1				2.3812	16	3 0 0C	
		NBS SRM 640					2.1879	1	1 1 2C	
							2.1623	2	3 0 1C	
							2.0925	6	2 0 2C	
Reference (Powder Data)										
Renkenberger, C. and Eysel, W. Mineralogisch-Petrographisches							2.0616	7	2 2 0C	
Institut der Universitaet Heidelberg, FRG							1.9809	10	3 1 0C	
ICDD Grant-in-Aid Report 1992							1.9151	12	2 2 1C	
							1.8660	25	2 1 2C	
Reference (Crystal Data)							1.8497	12	3 1 1C	
Ibid.										
							1.7859	2	4 0 0C	
Preparation & Chemistry							1.7501	16	3 0 2C	
Synthesized by sintering a stoichiometric mixture of SrCO <sub>3</sub> (purum							1.6391	6	3 2 0C	
p.a., Fluka), Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.9%, Ventron), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (reinst, Fluka), GeO <sub>2</sub>							1.6113	4	2 2 2C	
(puriss., Ventron) in a corundum crucible for 24 days at 1000 C							1.5883	5	1 1 3C	
and for 18 days at 1080 C with several intermediate grindings.										
Additional Comments							1.5715	4	3 1 2C	
							1.5618	18	3 2 1C	
							1.5584	16	4 1 0C	
Structure determination of isostructural Sr <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub> by							1.5504	10	2 0 3C	
Kaminskii, A.A. et al., Phys. stat. sol. (a) 86, 345-362 (1984).							1.4922	4	4 1 1C	
Pattern at 20 C.										
Small amounts of an unknown phase present.							1.4686	4	4 0 2C	
Color: brown							1.4513	6	2 1 3C	
F(30)=139.7(0.0065, 33)							1.4282	2	5 0 0C	
Si used as internal standard.							1.3835	1	3 2 2C	
							1.3765	3	5 0 1C	
							1.3743	4	3 3 0C	
							1.3494	1L	4 2 0C	
							1.3340	4	4 1 2C	
							1.3056	3	4 2 1C	
							1.2991	3	3 1 3C	

Tabelle B-9 Sr<sub>3</sub>CrFeGe<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (ICDD-PDF 44-0315)

						X						
d	3.21	2.93	2.71	I 7.16	Formula	d A	I/I0	h k l				
Sr <sub>3</sub> Cr Fe Ge <sub>4</sub> O <sub>14</sub>												
Name												
Strontium Chromium Iron Germanium Oxide												
Rad.	Lambda	Filter	X	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l	1.2915	8	3 1 3C
CuKα1	1.5405981	Ni	-	Hexagonal	P321	150				1.2858	3	5 1 0C
										1.2753	3	0 0 4C
										1.2485	7	5 0 2C
										1.2466	10	5 1 1C
							7.158	1L	1 0 0C	1.2121	4	3 3 2C
							5.097	1	0 0 1C	1.1950	5	4 2 2C
							4.149	3	1 0 1C	1.1811	9	3 2 3C
							4.132	5	1 1 0C	1.1617	1L	6 0 1C
							3.580	2	2 0 0C	1.1533	5	2 1 4C
							2.930	100	2 0 1C	1.1480	3	5 1 2C
							2.706	45	2 1 0C	1.1463	5	5 2 0
							2.550	20	0 0 2C	1.1245	2	3 0 4C
							2.402	5	1 0 2C	1.1184	3	5 2 1C
							2.389	35	2 1 1	1.0952	2	5 0 3C
							2.386	30	3 0 0	1.0918	2	6 1 0C
							2.1692	1L	1 1 2C			
							2.1606	4	3 0 1C			
							2.0771	6	2 0 2C			
							2.0662	9	2 2 0C			
							1.9857	20	3 1 0C			
							1.8557	40	2 1 2C			
							1.8508	40	3 1 1C			
							1.7898	3	4 0 0C			
							1.7425	20	3 0 2C			
							1.6885	1	4 0 1C			
							1.6545	1L	1 0 3C			
							1.6419	2	3 2 0C			
							1.6052	6	2 2 2C			
							1.5721	10	1 1 3C			
							1.5665	10	3 1 2C			
							1.5630	35	3 2 1			
							1.5356	16	2 0 3C			
							1.4936	12	4 1 1C			
							1.4649	4	4 0 2C			
							1.4395	7	2 1 3C			
							1.4316	4	5 0 0C			
							1.3847	1	3 0 3C			
							1.3808	2	3 2 2C			
							1.3776	9	3 3 0			
							1.3528	2	4 2 0C			
							1.3322	6	4 1 2C			
							1.3300	1	3 3 1C			
							1.3075	5	4 2 1C			





Tabelle B-11 Sr<sub>3</sub>TiGa<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>14</sub> (ICDD-PDF 48-0063)

I										X		
d	2.94	3.13	1.86	I	7.18	Formula Sr <sub>3</sub> Ga <sub>2</sub> Ge <sub>3</sub> Ti O <sub>14</sub>				d A	I/I0	h k l
Name Strontium Gallium Germanium Titanium Oxide												
Rad.	Lambda	Filter	X	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l	1.2330	1L	4 0 3C
CuKα1	1.5405981	Monochromator	-	Hexagonal	P321	150				1.2141	4	3 3 2C
		Type:								1.1988	1L	2 0 4C
										1.1971	3	4 2 2, 6 0 0M
										1.1816	5	3 2 3C
							7.180	1L	1 0 0C	1.1804	2L	4 3 0C
							5.087	1	0 0 1C	1.1652	1L	6 0 1C
							4.145	6	1 1 0C	1.1514	5	2 1 4C
							3.591	2	2 0 0C	1.1506	6	4 1 3, 5 1 2M
							3.215	90	1 1 1C	1.1498	7	5 2 0C
							2.935	100	2 0 1C	1.1232	1	3 0 4C
							2.715	40	2 1 0C	1.1216	3	5 2 1C
							2.5448	16	0 0 2C	1.0959	1	5 0 3C
							2.3949	35	2 1 1	1.0952	2	6 1 0C
							2.1686	2	1 1 2C	1.0839	1L	2 2 4C
							2.1657	4	3 0 1C	1.0720	2	3 1 4C
							2.0764	6	2 0 2C	1.0713	2	3 3 3C
							2.0729	10	2 2 0C	1.0707	2	6 1 1C
							1.9915	16	3 1 0C	1.0595	1	4 2 3C
							1.8558	40	2 1 2C	1.0478	4	5 2 2C
							1.8543	35	3 1 1C	1.0377	1L	4 0 4C
							1.7950	3	4 0 0C	1.0364	1	4 4 0C
							1.7432	14	3 0 2C	1.0267	1	5 1 3C
							1.6953	1L	0 0 3C	1.0257	1	5 3 0C
							1.6934	1L	4 0 1C	1.0156	3	4 4 1C
							1.6502	1	1 0 3C	1.0068	1L	3 2 4C
							1.6469	2	3 2 0C	1.0057	4	7 0 1
							1.6069	5	2 2 2C	.9958	2	6 2 0C
							1.5697	12	1 1 3C	.9883	1	1 1 5C
							1.5672	35	3 2 1	.9875	2	4 1 4C
							1.5336	10	2 0 3C	.9790	2	2 0 5C
							1.4974	10	4 1 1C	.9776	1	6 0 3C
							1.4667	4	4 0 2C	.9772	1	6 2 1C
							1.4383	6	2 1 3C	.9690	1L	4 3 3C
							1.4360	5	5 0 0C			
							1.3829	4	3 2 2			
							1.3820	8	3 3 0			
							1.3339	5	4 1 2			
							1.3333	3	3 3 1			
							1.3122	2	2 2 3C			
							1.3111	5	4 2 1C			
							1.2911	5	3 1 3C			
							1.2893	3	5 1 0C			
							1.2718	2	0 0 4C			
							1.2503	9	5 1 1C			

Tabelle B-12 Ba<sub>3</sub>RhTi<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (eingereicht)

I						Formula			*		
d	2.86	1.65	2.02	I	7.02	Ba <sub>3</sub> Rh Ti <sub>2</sub> O <sub>9</sub>			d A	I/I0	h k l
Name						Barium Rhodium Titanium Oxide					
I/I	100	32	28	I	1						
Crystal Sys.						Hexagonal			1.2784 7 3 1 4C		
Space Group						P63/mmc			1.2361 1L 1 0 11C		
S.G. #						194			1.2333 2 3 1 5C		
d A						7.015 1L 0 0 2C			1.2213 2 2 0 10C		
I/I0						4.947 1L 1 0 0C			1.2195 4 2 2 6C		
h k l						4.666 1L 1 0 1C			1.2185 2 4 0 2C		
Intensities						4.044 6 1 0 2C			1.2021 1 3 0 8C		
d values						3.5096 1 0 0 4C			1.1982 2 2 1 9C		
a 5.7151 b c 14.0424						3.3999 19 1 0 3C			1.1962 2 4 0 3C		
( .0001 ) ( .0003 )						2.8629 86 1 0 4C			1.1702 1L 0 0 12C		
Diffraction X						2.8570 100 1 1 0C			1.1670 3 4 0 4C		
Densitom. X						2.6464 1L 1 1 2C			1.1346 1 2 0 11C		
Visual -						2.4423 5 1 0 5C			1.1329 3 3 1 7C		
Calc. -						2.4369 3 2 0 1C			1.1323 3 4 0 5C		
I/I cor.						2.4302 6 0 0 6C			1.1230 1L 2 1 10C		
D calc.						2.3402 6 0 0 6C			1.1209 1L 3 2 2C		
mp						2.3338 12 2 0 2C			1.1081 8 2 2 8C		
d value std.						2.2160 3 1 1 4C			1.1034 1 3 2 3C		
Lattice parameter of standard						2.1876 19 2 0 3C			1.0829 2 1 1 12C		
Internal X						2.0226 28 2 0 4C			1.0813 7 3 1 8C		
External -						1.8591 8 1 0 7C			1.0803 9 3 2 4M		
a=5.43088 A						1.8567 8 2 0 5C			1.0800 8 4 1 0M		
NBS SRM 640						1.8106 3 1 1 6C			1.0553 1 1 0 13C		
Z						1.8076 3 2 1 2C			1.0544 1 2 1 11C		
D exp.						1.7553 1L 0 0 8C			1.0531 2 4 0 7M		
DIA.						1.7371 6 2 1 3C			1.0526 2 3 2 5M		
Reference (Powder Data)						1.6509 32 2 1 4M			1.0322 1 4 1 4C		
Renkenberger, C., Eysel, W., Mineralogisches Institut der						1.6498 28 3 0 0M			1.0306 1 3 1 9C		
Universitaet Heidelberg, FRG, JCPDS Grant-in-Aid Report (1998)						1.5583 7 2 0 7C			1.0113 1L 4 0 8C		
Reference (Crystal Data)						1.5569 7 2 1 5M			.9899 1L 2 0 13M		
Renkenberger, C., Eysel, W., Mineralogisches Institut der						1.4956 2 1 1 8C			.9881 2 3 2 7C		
Universitaet Heidelberg, FRG, JCPDS Grant-in-Aid Report (1998)						1.4931 3 3 0 4C			.9816 1 3 1 10C		
Preparation & Chemistry						1.4880 2 1 0 9C			.9806 1 4 1 6C		
Stoichiometric mixture of BaCO <sub>3</sub> (Fluka, puriss. p.a.), TiO <sub>2</sub>						1.4317 5 2 0 8C			.9695 1 4 0 9C		
(Aldrich, 99.9%) and Rhodium (Heraeus, 99.9%) annealed in an open						1.4287 14 2 2 0C			.9684 1L 3 2 3C		
corundum crucible at 1000 C for 40 hours and at 1100 C for 90						1.3681 4 2 1 7C			.9545 2 3 0 12C		
hours.						1.3509 1 1 0 10C			.9534 3 3 2 8C		
Additional Comments						1.3484 2 3 0 6C			.9527 4 5 0 4M		
hexagonal Barium Titanate structure						1.3472 2 3 1 2C			.9525 3 3 3 0M		
Position of peaks taken from Rietveld refinement because of strong						1.3233 2 2 2 4C			.9464 1L 1 1 14C		
overlap of peaks.						1.3198 3 2 0 9C			.9354 1L 2 1 13M		
Small peaks of Rh present at 2.2006, 1.9071, 1.3455 and 1.1489.						1.3172 3 3 1 3C			.9348 1 3 1 11C		
Color: black						1.2800 5 2 1 8C			.9336 1L 5 0 5C		
F(30)=264.4(.0030, 38)									.9283 1L 4 0 10C		
Si used as internal standard.									.9271 1L 4 2 2C		
PSC: hP 30.00											

Tabelle B-13  $\text{Cu}_{0,996}\text{Bi}_{0,011}\text{Rh}_{1,992}\text{O}_4$  (eingereicht)

d	2.55	2.63	2.64	I	5.29	Formula		d A	I/I0	h k l
				I		$\text{Cu}_{0.996} \text{Bi}_{0.011} \text{Rh}_{1.992} \text{O}_4$				
I/I				I		Name				
II	100	81	37	I	2	Copper Bismuth Rhodium Oxide				
				I				1.6268	11	1 2 5C
								1.6232	20	1 4 3C
								1.6167	2	0 5 3C
								1.5488	9	1 5 1, 0 4 5M
								1.5381	16	2 0 0C
Rad.	Lambda	Filter	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l		
CuK $\alpha$	1.5406	Ge	Orthorhombic	P212121	19					
						5.288	2	0 0 2C	1.5238	3
						4.566	13	0 1 2C	1.5158	3
						4.546	17	0 2 0C	1.5079	10
						4.176	4	0 2 1C	1.5038	12
						3.448	12	0 2 2C	1.5015	9
Intensities	d values		a 3.0767	b 9.0949	c 10.5733					
			(.0001)	(.0002)	(.0003)					
Diffractom.	X	Diff.	A	B	C					
Densitom.		Guinier								
Visual		Debye	A	C						
Calc.		Calc.								
			I/I cor.	D calc.	mp	2.954	5	1 0 1C	1.4984	4
						2.914	19	0 3 1M	1.4902	3
						2.786	6	0 2 3C	1.4580	3
						2.644	37	0 0 4C	1.4569	3
d value std.	Lattice parameter of standard			7.508						
						2.630	81	0 3 2C	1.4494	6
Internal	X	Si	Z	D exp.	DIA.	2.551	100	1 1 2M	1.4335	2
External		a=5.43088 A				2.539	14	0 1 4C	1.4311	7
		NBS SRM 640	4			2.4770	37	1 2 1C	1.4048	1L
						2.3179	4	1 0 3C	1.3935	7
Reference (Powder Data)										
Renkenberger, C., Eysel, W., Mineralogisches Institut der						2.2997	5	0 3 3M	1.3926	9
Univesitaet Heidelberg, FRG, JCPDS Grant-in-Aid Report (1998)						2.2962	9	1 2 2M	1.3833	1L
						2.2863	8	0 2 4C	1.3790	2
						2.2466	3	1 1 3C	1.3651	2
Reference (Crystal Data)						2.1157	1	1 3 1C	1.3603	3
						2.0889	7	0 4 2C	1.3557	2
Preparation & Chemistry						2.0653	1	1 2 3C	1.3484	3
Stoichiometric mixture of CuO (Heraeus, 99.99%), Bi2O3 (Heraeus,						2.0597	1L	0 1 5C	1.3473	3
99.999%) and Rh2O3 (Heraeus, 99.9%) annealed in an open gold						1.9994	4	1 3 2C	1.3466	3
crucible at 700 C for 5 days and at 750 C for 4 weeks.						1.9925	1L	0 3 4C	1.3411	1L
Additional Comments						1.9583	9	1 1 4C	1.3299	6
						1.8420	2	1 3 3C	1.3279	13
						1.8347	20	1 2 4C	1.3156	2
Structure to be published						1.8290	14	1 4 0C	1.3149	2
Small unown peaks present at d= 4.8696, 3.3422, 3.2524, 3.1168						1.8017	2	1 4 1C	1.3082	2
and 2.4246.										
Color: black						1.7927	8	0 5 1C	1.2785	1L
C.D. cell  a= 9.095,b= 10.573,c= 3.077,A= 90.00,B= 90.00,						1.7626	1L	0 0 6C	1.2760	2
C= 90.00,S.G.=P212121 ,A= .860,C= .291						1.7430	1	1 0 5C	1.2690	5
F(30)= 99.7 (.0073, 41)						1.7343	6	0 3 5C	1.2682	4
Si used as internal standard.						1.7300	4	0 1 6C	1.2658	2
PSC: oP 28.00										
						1.7279	2	1 4 2C	1.2616	1
						1.7204	1	0 5 2C	1.2585	1L
						1.7117	5	1 1 5C	1.2389	1
						1.6726	1L	1 3 4C	1.2378	2
						1.6434	6	0 2 6C	1.2321	1L

Tabelle B-14 SrTm<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (eingereicht)

d	2.91	2.81	2.80	I	5.91	Formula				d A	I/I0	h k l	
				I		Sr Tm <sub>2</sub> O <sub>4</sub>							
I/I				I		Name							
Il	100	88	55	I	2	Strontium Thulium Oxide							
				I						1.5452	2	2 2 2C	
										1.5311	1L	4 5 1C	
										1.5150	1L	3 6 1C	
										1.4941	2	3 1 2M	
										1.4773	3	0 8 0C	
Rad.	Lambda	Filter	X	Crystal Sys.	Space Group	S.G. #	d A	I/I0	h k l				
CuKα	1.5406	Mon. Ni		Orthorhombic	Pnam	62							
		Type:					5.911	2	0 2 0C	1.4658	10	0 4 2C	
							5.088	11	1 2 0C	1.4601	23	3 2 2M	
							5.008	14	2 0 0C	1.4523	11	6 4 0C	
							3.819	6	2 2 0C	1.4164	1L	2 8 0C	
							3.247	5	0 1 1C	1.4071	4	4 6 1M	
Intensities	d values	a	10.008	b	11.815	c	3.378						
		(.001)		(.001)		(.001)							
Diffractom.	X	Diff.	X	A	B	C							
Densitom.		Guinier					2.954	51	0 4 0C	1.3757	1	3 7 1C	
Visual		Debye		A	.84706	C	.28591	3.090	5	1 1 1M	1.4039	3	5 6 0C
Calc.		Calc.						2.905	100	3 2 0C	1.3618	1L	4 2 2M
							2.814	88	1 2 1C	1.3503	1L	3 8 0C	
d value std.	Lattice parameter of standard	I/I cor.	2.84	D calc.	8.140	mp	2.801	55	2 0 1C	1.3419	2	3 4 2M	
							2.724	3	2 1 1C	1.3086	1L	7 1 1C	
Internal	X	Si	Z	D exp.	DIA.		2.543	4	2 4 0M	1.3067	3	2 8 1C	
External		a=5.43088 Å					2.531	3	2 2 1C	1.2962	3	5 6 1C	
		NBS SRM 640	4				2.484	13	1 3 1C	1.2850	5	7 2 1C	
							2.448	1	4 1 0C	1.2726	1	6 6 0M	
Reference (Powder Data)							2.327	6	3 1 1C	1.2612	2	5 2 2C	
Renkenberger, C., Eysel, W., Mineralogisches Institut der Universität Heidelberg, FRG, JCPDS Grant-in-Aid Report (1998)							2.303	3	4 2 0C	1.1966	6	3 6 2C	
							2.281	3	2 3 1C	1.1871	5	6 0 2M	
Reference (Crystal Data)							2.203	2	3 2 1C	1.1731	1	8 0 1M	
							2.1705	8	1 4 1C	1.1504	2	7 5 1C	
Preparation & Chemistry							2.0322	38	2 4 1M	1.1486	2	3 9 1C	
Stoichiometric mixture of SrCO <sub>3</sub> (Heraeus, 99.999%) and Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Heraeus, 99.9%) annealed in an open corundum crucible at 1100 °C for 2 days.							2.0101	22	4 0 1C	1.1409	1	4 6 2C	
							1.9817	4	4 1 1C				
							1.9690	2	0 6 0C				
							1.9358	3	0 5 1C				
Additional Comments							1.9313	3	1 6 0C				
							1.9041	2	4 2 1C				
							1.8964	3	5 2 0C				
CaFe(III)2O <sub>4</sub> -Type							1.8510	1	3 4 1C				
Small peaks of Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> present at d= 3.0273, 2.6213.							1.8325	6	2 6 0C				
Color: white													
F(30)= 64.3( .0097, 48)							1.8053	2	2 5 1C				
Si used as internal standard.							1.6963	15	3 6 0C				
PSC: oP 28.00							1.6893	17	0 0 2C				
							1.6777	16	1 6 1C				
							1.6675	14	6 0 0C				
							1.6623	22	4 4 1C				
							1.6535	15	5 2 1C				
							1.6111	5	2 6 1C				
							1.6008	2	2 0 2M				
							1.5780	2	5 3 1C				





**Erklärung:**

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorgelegte Dissertation selbst verfaßt und mich dabei keiner anderen als den von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfsmittel bedient habe. Weiterhin erkläre ich, daß ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den