

# **Amalgame der Alkalimetalle**

**Beiträge zu: Phasenanalyse, Bindungsverhältnisse und Strukturchemie**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Erik Biehl**

aus Stuttgart

eingereicht beim Fachbereich 8  
der Universität-Gesamthochschule Siegen

Siegen 1998

Berichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Deiseroth

Prof. Dr. H. D. Lutz

Tag der mündlichen Prüfung: 19.06.1997

Berichte aus der Chemie

**Erik Biehl**

**Amalgame der Alkalimetalle**

Beiträge zu: Phasenanalyse, Bindungsverhältnisse  
und Strukturchemie

Shaker Verlag  
Aachen 1999

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

*Biehl, Erik:*

Amalgame der Alkalimetalle : Beiträge zu: Phasenanalyse,  
Bindungsverhältnisse und Strukturchemie/Erik Biehl.

- Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 1999

(Berichte aus der Chemie)

Zugl.: Siegen, Univ., Diss., 1998

ISBN3-8265-4949-X

Copyright Shaker Verlag 1999

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen  
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-  
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-4949-X

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1994 bis September 1994 an der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart und von Oktober 1994 bis Juni 1998 in der Anorganischen Chemie, Fachbereich 8, Universität-GH-Siegen unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. J. Deiseroth angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. J. Deiseroth, für die Freiheit, die er mir bei der Wahl des Themas und der Bearbeitung der vorliegenden Arbeit einräumte. Weiterhin danke ich ihm, daß er mich in meinen wissenschaftlichen Aktivitäten stets ermunterte und unterstützte.

Mein besonderen Dank gilt Herrn Dr. A. Pfitzner für die zahlreichen Diskussionen und die stete Unterstützung beim Fortgang dieser Arbeit.

Bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Anorganischen Chemie der Universität-GH-Siegen möchte ich mich für die Zusammenarbeit bedanken. Dieser Dank gilt besonders Dipl.-Chem. M. Baitinger, cand. chem. H. Hirt, Dr. H. Kerber, Dr. H. Müller, Dipl.-Chem. G. Pracht, Dipl.-Chem. V. Schellenschläger, cand. chem. J. Schmidt und Dr. K. Unterderweide für die stete Hilfsbereitschaft, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug. Für die technische Hilfestellung in allen Lebenslagen danke ich besonders Herrn Dipl.-Ing. W. Büdenbender.

Der Anorganischen Chemie der Universität Stuttgart, insbesondere Herrn Dr. H. Thurn, bin ich für die großzügige Überlassung von Meßzeit am Pulverdiffraktometer zu großem Dank verpflichtet.

Für zahlreiche magnetische Messungen bin ich dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, insbesondere Herrn Dr. R. Kremer und Frau E. Brücher zu besonderem Dank verpflichtet.

Bei Herrn Dipl.-Chem. S. Uttich, Analytische Chemie, Universität-GH-Siegen, bedanke ich mich für die ICP-AES-Messungen.

Für das zahlreiche Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit bedanke ich mich bei meiner Schwester B. Biehl sowie Dr. E. Freudenthaler und A. Schuller.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, die mich auch in schwierigen Situationen unablässig unterstützte und ohne deren Hilfe dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 EINFÜHRUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>2 PROBLEMSTELLUNG</b> .....	<b>3</b>
<b>3 EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>4</b>
3.1 Präparationsmethode .....	4
3.2 Thermische Analyse.....	5
3.3 Röntgenpulververfahren.....	6
3.4 Einkristallstrukturanalyse .....	7
3.5 Rasterelektronenmikroskopie .....	7
3.6 Magnetische Messungen .....	7
3.7 ICP-AES.....	8
3.8 Bandstrukturrechnungen.....	8
3.8.1 Extended-Hückel-Rechnung .....	8
3.8.2 LMTO-Rechnung .....	8
<b>4 STRUKTURCHEMISCHES UMFELD</b> .....	<b>9</b>
4.1 Netzstrukturen.....	16
<b>5 DAS SYSTEM KALIUM-QUECKSILBER</b> .....	<b>19</b>
5.1 Stand der Forschung .....	19
5.2 Die Phasen $\text{KHg}$ und $\text{K}_5\text{Hg}_7$ .....	24
5.2.1 Die Verbindung $\text{KHg}$ .....	24
5.2.2 Die Verbindung $\text{K}_5\text{Hg}_7$ .....	26
5.3 Phasenanalytische Untersuchungen .....	28
5.3.1 Vorbemerkungen.....	28
5.3.2 Der Bereich 0 At% (elementares Quecksilber) bis 8,33 At% Kalium ( $\text{KHg}_{11}$ ).....	29
5.3.3 Der Bereich 8,33 At% ( $\text{KHg}_{11}$ ) bis 14,3 At% Kalium ( $\text{KHg}_6$ ).....	30
5.3.4 Der Bereich 14,28 At% ( $\text{KHg}_6$ ) bis 18,42 At% Kalium ( $\text{K}_7\text{Hg}_{31}$ ).....	34
5.3.5 Der Bereich 18,42 At% ( $\text{K}_7\text{Hg}_{31}$ ) bis 22,22 At% Kalium ( $\text{K}_2\text{Hg}_7$ ) .....	36
5.3.6 Der Bereich 22,22 At% ( $\text{K}_2\text{Hg}_7$ ) bis 33,33 At% Kalium ( $\text{KHg}_2$ ) .....	39
5.3.7 Das Dystektikum der Verbindung $\text{KHg}_2$ .....	40
5.3.8 Der Bereich 33,33 At% ( $\text{KHg}_2$ ) bis 50 At% Kalium ( $\text{KHg}$ ).....	41
5.3.9 Der Bereich 50 At% bis 100 At% Kalium ( $\text{KHg} - \text{K}$ ).....	42
5.4 Das Phasendiagramm .....	43
<b>6 <math>\text{KHg}_{11}</math> UND DIE <math>\text{MHg}_{11}</math>-STRUKTURFAMILIE</b> .....	<b>46</b>
6.1 Einleitung.....	46
6.2 Thermisches Verhalten.....	47
6.2.1 Thermische Analyse der intermetallischen Verbindung $\text{KHg}_{11}$ .....	47
6.2.2 Thermische Analyse der intermetallischen Verbindung $\text{RbHg}_{11}$ .....	48

6.2.3 Thermische Analyse der intermetallischen Verbindung $\text{SrHg}_{11}$ .....	49
6.2.4 Thermische Analyse der intermetallischen Verbindung $\text{BaHg}_{11}$ .....	51
6.2.5 Zusammenfassung der thermischen Effekte aller $\text{MHg}_{11}$ -Verbindungen.....	52
6.3 Pulveruntersuchungen.....	53
6.4 Röntgenstrukturanalyse.....	56
6.4.1 Einkristallstrukturanalyse von $\text{KHg}_{11}$ .....	56
6.4.2 Einkristallstrukturanalyse von $\text{RbHg}_{11}$ .....	59
6.4.3 Rietveldfeinerung von $\text{BaHg}_{11}$ .....	62
6.4.4 Vergleich der kristallographischen Lagen von $\text{MHg}_{11}$ (M = K, Rb, Sr, Ba) ...	66
6.5 Strukturbeschreibung .....	67
6.5.1 Koordinationspolyeder der einzelnen Atome .....	67
6.5.2 Das Strukturprinzip der hierarchischen Ordnung - $[\text{MHg}_{20}]_3[\text{HgHg}_{12}] = \text{Cu}_3\text{Au}$ .....	70
6.5.3 Schalenaufbau .....	72
6.5.4 Aufbau der intermetallischen Verbindungen $\text{MHg}_{11}$ aus für Amalgame typischen Strukturelementen.....	74
6.5.5 Strukturverwandtschaft zur $\alpha$ -Quecksilberstruktur.....	76
6.6 Mischkristallbildung.....	79
6.6.1 Die Mischkristallreihe $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Hg}_{11}$ .....	80
6.7 Magnetische Eigenschaften.....	83
6.7.1 Einleitung .....	83
6.7.2 Eine Einführung in die magnetische Suszeptibilität von Metallen und Legierungen.....	85
6.7.3 Magnetische Messungen der Verbindungen $\text{KHg}_{11}$ und $\text{RbHg}_{11}$ .....	88
6.7.4 Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus?.....	91
6.8 Supraleitung der Verbindungsklasse $\text{MHg}_{11}$ .....	92
6.8.1 Der Supraleitende Zustand - Theorie .....	92
6.8.2 Supraleitung von $\text{KHg}_{11}$ und $\text{RbHg}_{11}$ .....	94
<b>7 DIE VERBINDUNGEN <math>\text{K}_7\text{HG}_{31}</math> UND <math>\text{Ba}_7\text{HG}_{31}</math> .....</b>	<b>96</b>
7.1 Einleitung.....	96
7.2 Thermische Analyse.....	96
7.3 Überstruktur des Verbindungstyps $\text{K}_7\text{Hg}_{31}$ .....	97
7.4 Untersuchung an mikrokristallinen Proben .....	100
7.5 Strukturdiskussion .....	103
7.5.1 Koordinationspolyeder.....	103
7.5.2 Das Prinzip der hierarchischen Ordnung - $\text{K}_7\text{Hg}_{31}$ als „Derivat“ des $\text{CaCu}_5$ - Typ .....	106
7.5.3 Beschreibung als Schichtstruktur.....	108
<b>8 <math>\text{K}_2\text{HG}_7</math> UND <math>\text{RB}_2\text{HG}_7</math> - ZWEI VERTRETER EINES NEUEN STRUKTURTYPUS .....</b>	<b>110</b>
8.1 Einleitung.....	110
8.2 Thermoanalytische Untersuchung der Verbindung $\text{K}_2\text{Hg}_7$ .....	110
8.3 Strukturanalyse.....	112



8.3.1 Ab-initio Strukturlösung anhand von pulverdiffraktometrischen Untersuchungen.....	112
8.3.2 Rietveldverfeinerung von $K_2Hg_7$ .....	115
8.3.3 Rietveldverfeinerung von $Rb_2Hg_7$ .....	118
8.4 Strukturdiskussion .....	122
8.4.1 Koordinationspolyeder .....	122
8.4.2 „Geordnete Auffüllungsvariante“ einer hcp -Packung .....	125
8.4.3 Aufbau von $M_2Hg_7$ aus für Amalgame typischen Baueinheiten.....	130
8.4.4 Gruppe-Untergruppebeziehung.....	131
<b>9 KHG<sub>2</sub> UND KHGSN - ZWEI VERBINDUNGEN MIT 3D4C-NETZSTRUKTUR .....</b>	<b>135</b>
9.1 Einleitung.....	135
9.2 Experimentelles .....	136
9.2.1 Präparation der Verbindung KHgSn.....	136
9.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Phase KHg <sub>2</sub> .....	136
9.2.3 Röntgenographische Untersuchungen an polykristallinen Proben .....	138
9.2.4 Einkristallstrukturanalyse.....	140
9.3 Strukturdiskussion .....	144
9.3.1 Allgemeine Ableitung der KHg <sub>2</sub> und KHgSn-Struktur.....	144
9.3.2 Strukturelle Aspekte der Verbindung KHg <sub>2</sub> .....	146
9.3.3 Strukturelle Aspekte der intermetallischen Phase KHgSn .....	149
<b>10 NAK<sub>29</sub>HG<sub>48</sub> - EINE ZINTL-PHASE MIT EINEM ELEMENT DER 12. GRUPPE? .....</b>	<b>156</b>
10.1 Einleitung.....	156
10.2 Entdeckung .....	157
10.3 Thermoanalytische Untersuchung .....	157
10.4 „Naßchemische Analyse“ - ICP-AES-Messung .....	159
10.5 Untersuchungen mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie .....	160
10.6 Röntgenographische Untersuchungen an einer mikrokristallinen Probe.....	162
10.7 Einkristallstrukturanalyse .....	163
10.8 Einbau von Natrium .....	167
10.9 Strukturbeschreibung .....	168
10.9.1 Quecksilberpolyeder sowie Koordinationsverhältnisse .....	168
10.9.2 Hierarchische Ordnung I - Cr <sub>3</sub> Si-Struktur .....	174
10.9.3 Hierarchische Ordnung II - Clathrat I - Struktur .....	177
10.9.4 Schalenartiger Aufbau - Metallfulleran .....	179
10.10 Läßt sich $NaK_{29}Hg_{48}$ als Zintl-Phase beschreiben? .....	184
10.11 Magnetische Untersuchungen.....	186
10.11.1 Magnetische Eigenschaften.....	186
10.11.2 Supraleitung.....	189
<b>11 RB<sub>5</sub>HG<sub>19</sub> - EINE DEFEKTVARIANTE DER BAAL<sub>4</sub>-STRUKTUR .....</b>	<b>191</b>
11.1 Einleitung.....	191

---

11.2 Thermische Analyse.....	191
11.3 Untersuchung an einer mikrokristallinen Probe .....	192
11.4 Einkristallstrukturanalyse .....	194
11.5 Rietveldverfeinerung .....	197
11.6 Strukturbeschreibung .....	201
11.6.1 Gruppe-Untergruppebeziehung .....	215
11.6.2 Klassifizierung der BaAl <sub>4</sub> -Varianten .....	218
<b>12 Mn<sub>2</sub>Hg<sub>5</sub> - EIN ÜBERGANGSMETALLAMALGAM.....</b>	<b>221</b>
12.1 Einleitung.....	221
12.2 Präparation .....	221
12.3 Thermoanalytische Untersuchung .....	222
12.4 Elektronenmikroskopische Untersuchung .....	223
12.5 Rietveldverfeinerung .....	226
12.6 Strukturdiskussion .....	230
12.7 Bandstrukturrechnungen an Mn <sub>2</sub> Hg <sub>5</sub> .....	234
<b>13 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>238</b>
<b>14 LITERATUR .....</b>	<b>242</b>
<b>ANHANG.....</b>	<b>250</b>